

Appunti di Geochimica Applicata

1. Procedure Analitiche

Luigi Marini

Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse, Università degli Studi di Genova, Corso Europa 26, 16132 Genova, Italia

Tel 0039-10-3538307

Fax 0039-10352169

e-mail luigi@ugo.dipteris.unige.it

Genova, Marzo 2001

1. La prospezione geochimica: il campionamento ed i materiali.

Ogni prospezione geochimica è costituita da tre parti:

- 1) campionamento
- 2) analisi
- 3) interpretazione.

Poiché ciascuna di queste parti è dipendente dalle altre, se non si esegue correttamente la raccolta dei campioni si rischia di vanificare il lavoro analitico e l'interpretazione dei dati.

Il campionamento è la parte più dispendiosa delle prospezioni geochimiche, in termini sia di tempo richiesto sia di costi. Ciò è particolarmente vero per le aree remote. Va notato che anche l'analisi è decisamente costosa, ma in caso di dubbi è possibile analizzare nuovamente i campioni, almeno in parte (sempre che siano ancora disponibili e ben conservati), mentre programmare un nuovo campionamento è decisamente molto oneroso. L'interpretazione poi è un esercizio che può essere ripetuto molte volte impiegando tecniche differenti, essenzialmente dipendenti dall'esperienza degli operatori.

La prospezione geochimica è nata con l'esplorazione mineraria. L'ipotesi di base di questo tipo di prospezione geochimica è che la raccolta e l'analisi sistematica di materiali naturali può rivelare alcune anomalie che sono in grado di segnalarci la presenza di mineralizzazioni di potenziale interesse economico. Più recentemente la prospezione geochimica è stata rivolta alla conoscenza ed alla gestione del territorio.

Il tipo di materiale e la densità di campionamento dipendono molto dall'obiettivo dell'investigazione geochimica. Per esempio, se la campagna geochimica è finalizzata all'esplorazione mineraria converrà scegliere tipo o dimensione del materiale in modo da avere il massimo contrasto fra aree mineralizzate ed aree non mineralizzate, in modo da aumentare la probabilità di trovare il deposito minerario che si va cercando. Al contrario, nel caso in cui la prospezione geochimica è volta alla creazione di carte conoscitive del territorio (*geochemical mapping*), sarà necessario scegliere dei materiali ampiamente diffusi, specie se si tratta di un progetto a scala globale.

Fra i materiali potenzialmente interessanti per la prospezione geochimica citiamo: il suolo, i sedimenti di *overbank* e di pianura alluvionale, gli *stream sediments*, i sedimenti lacustri, il materiale morenico e l'acqua; un discorso a parte merita il campionamento biogeochimico.

1.1. Il suolo

Il suolo, sia residuale sia trasportato, è il materiale più facilmente disponibile alla superficie terrestre e di grande importanza per la vita.

Le campagne geochimiche più estese sono basate su campioni di suolo, attraverso l'utilizzo sia di tecniche convenzionali di prelievo ed analisi di laboratorio, sia della spettrometria a raggi γ con l'impiego di sensori aviotrasportati. Quest'ultima tecnica è in grado di fornire dati coerenti su aree estese, almeno per ciò che riguarda la distribuzione di U, Th e K. I risultati ottenuti mediante i due approcci si sono rivelati confrontabili nel caso del contenuto di K nel suolo degli U.S.A., grazie ai lavori di Shacklette e Boerngen (1984), Duval (1990) e Gustavsson (1994).

La spettrometria a raggi γ può essere applicata anche nel corso delle prospezioni a terra, mediante l'uso di scintillometri portatili, che permettono di effettuare misure in situ.

1.2. I sedimenti di overbank e di pianura alluvionale

Si ricorda che con il termine di sedimenti di *overbank* si definisce il materiale alluvionale accumulato nelle vicinanze dei corsi d'acqua di basso ordine, mentre i sedimenti delle piane alluvionali sono tipici dei grandi fiumi. Pertanto, dal punto di vista dell'investigazione geochimica, i primi sono rappresentativi di piccoli bacini, mentre i secondi sono rappresentativi

di bacini molto più grandi. Ne consegue che i primi sono di interesse per campagne a scala relativamente piccola, mentre i secondi sono rilevanti per campagne a grande scala, anche globale.

Questi materiali, analogamente ai sedimenti lacustri, permettono di investigare la fenomenologia in studio anche da un punto di vista temporale, ammesso di eseguire il campionamento a differenti profondità. Tuttavia la storia di questi depositi può essere molto complessa e, pertanto, non è facile effettuare una dettagliata ricostruzione cronologica degli eventi che hanno determinato la deposizione di questi materiali in un sito specifico.

1.3. Gli stream sediments

I sedimenti fluviali rappresentano il materiale preferito nella investigazione mineraria a scala di riconoscimento. In effetti, i sedimenti fluviali, se raccolti in maniera opportuna, sono ben rappresentativi delle rocce affioranti nel bacino, a monte del sito di raccolta.

Questo materiale è molto efficace per individuare anomalie di molti metalli pesanti, mentre è stato un po' trascurato negli studi per finalità ambientali.

1.4. I sedimenti lacustri

L'uso di questo materiale nella prospezione geochemica è efficace solo nelle regioni interessate da glaciazioni recenti con drenaggio scarsamente sviluppato (es. Scudo Canadese). Altrove i laghi non sono così numerosi da permettere una copertura regionale rappresentativa.

I sedimenti lacustri hanno il vantaggio che, se campionati mediante opportuni carotieri, permettono di rilevare variazioni a lungo termine della loro composizione, ossia di studiare i fenomeni in chiave temporale. Valgono le stesse limitazioni già ricordate per i sedimenti di *overbank* e di pianura alluvionale.

1.5. Il materiale morenico

Anche il materiale morenico può essere utilizzato solamente in zone soggette a glaciazioni recenti, quali la Scandinavia, dove in effetti è stato spesso il materiale principale della prospezione geochemica.

1.6. L'acqua

L'acqua è il materiale di interesse dell'idrogeochemica e deve la sua mineralizzazione all'interazione con suolo e rocce. Essa è pertanto rappresentativa non del sito di prelievo in sé, ma dei materiali con cui ha interagito prima di arrivarvi, degli scambi con i serbatoi gassosi, della presenza di esseri viventi, ecc.

1.7. Il campionamento biogeochimico

Per comprendere l'utilizzabilità delle parti vegetali a fini di prospezione geochemica va tenuto conto che:

- (1) in genere le specie vegetali assimilano in maniera selettiva i differenti elementi chimici;
- (2) solo un numero limitato di specie ha un'ampia distribuzione geografica;
- (3) è nota una variabilità stagionale nel contenuto di elementi in traccia;
- (4) è necessaria una buona conoscenza botanica per effettuare le operazioni di prelievo.

Ne consegue che il campionamento biogeochimico è utile nella esplorazione mineraria e in studi a piccola scala, mentre la sua applicabilità a grande scala è incerta.

E' considerato invece di utilità generale, la raccolta e l'analisi dell'humus, perchè esso deriva da un insieme di specie vegetali e fornisce pertanto valide indicazioni sulla biodisponibilità degli elementi nel sito di prelievo.

1.8. La scelta del metodo

La scelta del metodo di prospezione geochimica è critica nella esplorazione mineraria e dipende da:

- caratteri mineralogici e geochimici dell'obbiettivo, che condizionano la dispersione (meccanica e/o chimica) dell'elemento o degli elementi di interesse;
- la disposizione dell'obbiettivo, che può essere affiorante, parzialmente affiorante o sepolto da coperture differenti.

1.9. La densità del campionamento

La densità di campionamento è determinata da considerazioni sia teoriche sia pratiche (essenzialmente economiche). E' evidente che la maglia di campionamento deve essere tale da permettere la individuazione della fenomenologia cercata.

Se ammettiamo di dover localizzare un deposito minerario che determina alla superficie un'anomalia geochimica (un gruppo di campioni caratterizzati da valori statisticamente anomali di uno o più elementi) dell'estensione di 1 km^2 , è evidente che quanto più la densità di campionamento (N campioni/ km^2) è superiore ad 1 tanto più cresce la probabilità di localizzare l'anomalia e viceversa. D'altro lato al crescere di N crescono anche i costi.

Per questo motivo è necessario programmare differenti livelli di intervento, da un livello regionale, volto al riconoscimento di *mineral belts*, ad un livello estremo dettaglio, finalizzato alla localizzazione dei singoli corpi mineralizzati.

Va infine notato che la geochimica è in genere una delle differenti discipline implicate nella esplorazione ed è necessario integrare la geochimica nella strategia globale.

2. Idrogeochimica: prelievi ed analisi

2.1. Il prelievo dei campioni

E' buona norma minimizzare le operazioni di terreno, sia per semplificare la logistica, sia per ridurre i costi. Tuttavia, i parametri fisici e le concentrazioni delle specie chimiche intrinsecamente instabili devono essere determinate sul terreno oppure preservate mediante opportuni trattamenti, quali filtrazione, acidificazione e diluizione.

La filtrazione deve essere effettuata per rimuovere le particelle sospese, in particolare le alghe, per evitare la loro crescita. Le alghe potrebbero rimuovere alcuni costituenti disciolti, quali NH_3 e SO_4 , oppure determinare la occlusione di parti di strumenti durante l'analisi di laboratorio. La filtrazione è abitualmente effettuata mediante l'utilizzo di membrane con pori del diametro di $0.45\ \mu\text{m}$, sebbene l'utilizzo di queste dimensioni non assicuri la rimozione completa dei solidi sospesi; per esempio è stato riscontrato che alcuni ossi-idrossidi di Al possono passare attraverso filtri con diametro dei pori di $0.45\ \mu\text{m}$ (Kennedy e Zellweger, 1974; Laxen e Chandler, 1982).

L'acidificazione è necessaria per preservare le concentrazioni dei cationi delle acque di alta temperatura, che diventano sovrassature in seguito al raffreddamento, e per prevenire la precipitazione di metalli in traccia, a seguito di altri effetti, in acque sia di alta sia di bassa temperatura. Il raggiungimento di condizioni di sovrassaturazione non è determinato solamente da variazioni di temperatura, ma anche da perdita di CO_2 (che determina precipitazione di calcite), aumenti di Eh per ingresso di O_2 atmosferico (che può causare separazione di ossi-idrossidi di Fe), ed altro. L'acidificazione è generalmente effettuata mediante aggiunta o di HCl (per esempio, 1 ml HCl 1:1 [$\sim 6\ \text{N}$] a 50 ml di campione) o HNO_3 (per esempio, 0.5 ml HNO_3 1:3 [$\sim 4\ \text{N}$] a 50 ml of campione). Per evitare la dissoluzione di solidi sospesi, acidificare solamente acque precedentemente filtrate !

Le acque geotermiche di alta temperatura diventano sovrassature rispetto alla SiO_2 amorfa a seguito del raffreddamento conduttivo e/o adiabatico. Poiché la precipitazione di SiO_2 amorfa può avvenire anche a bassi pH, prossimi a 1.5, è necessario diluire una porzione di campione (per l'analisi della silice), precedentemente filtrato o filtrato ed acidificato.

In base alle osservazioni precedenti, è bene raccogliere le seguenti aliquote di campione:

- una aliquota filtrata per l'analisi di anioni, dei rapporti isotopici $\text{D}/^1\text{H}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e della attività ^3H ;
- una aliquota filtrata-acidificata per la determinazione dei cationi;
- una aliquota filtrata (o filtrata-acidificata) e poi diluita 1:10 per la determinazione della silice (solamente per acque geotermiche di alta temperatura).

Altre aliquote devono essere raccolte per esigenze specifiche. Per esempio la complessazione con 8-idrossi-chinolina e la estrazione in metil-isobutil-chetone è necessaria per la determinazione dello Al monometrico.

La quantità d'acqua dipende dal numero di costituenti da determinare e soprattutto dal tipo di strumentazione disponibile in laboratorio. In genere, grandi volumi d'acqua sono necessari per la determinazione del tritio e qualora l'analisi di elementi in traccia venga effettuata dopo un passo di pre-concentrazione. Abitualmente le bottiglie di polietilene sono da preferirsi alle bottiglie di vetro, a causa della fragilità di queste ultime. Tuttavia a volte è necessario raccogliere i campioni in bottiglie di vetro, previamente lavate con acido, per esempio per l'analisi del mercurio.

Sul terreno vengono generalmente misurati i seguenti parametri:

- la temperatura, mediante un termometro digitale; termometri a mercurio normali sono necessari per controllare la calibrazione dei termometri digitali, mentre termometri a mercurio a massima sono utili per misurare la temperatura in sorgenti calde a cui è difficile avvicinarsi;

- il pH, mediante un mV-metro portatile equipaggiato di elettrodo a vetro e, eventualmente, di sonda termometrica per la compensazione automatica della temperatura;
- l'Eh, mediante mV-metro portatile equipaggiato di elettrodo di Pt;
- la conducibilità elettrica, mediante conduttivimetro portatile digitale equipaggiato di una cella con costante di cella che permetta di operare nell'intervallo 0.1-100,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- l'alcalinità, per titolazione acidimetrica con HCl 0.1 N utilizzando il metilarancio come indicatore; l'uso di un microdosimetro (volume minimo di HCl aggiunto 0.5 μL) permette di operare con 200-1000 μL di campione.

La portata delle sorgenti può essere grossolanamente valutata, misurando il tempo necessario perché un piccolo oggetto galleggiante (per esempio una foglia o un rametto) percorra una distanza nota lungo il canale di flusso. Il rapporto distanza/tempo rappresenta la velocità media dell'acqua. La portata viene ottenuta moltiplicando la velocità media dell'acqua per l'area della sezione media del canale. Ovviamente bisogna stare attenti alle unità di misura.

Il numero del campione ed altri dettagli devono essere scritti sulle bottiglie usando pennarelli indelebili. I risultati delle analisi di terreno ed altri dettagli relativi al sito di campionamento devono essere annotati in un quaderno di campagna.

2.1.1. Il prelievo di campioni da falde idriche

Nel caso si debbano campionare pozzi esistenti di piccola profondità è necessario, per ottenere campioni rappresentativi della falda idrica nelle vicinanze dei pozzi e non dell'acqua stagnante al loro interno, emungere i pozzi per un tempo sufficientemente lungo, tanto maggiore quanto maggiore è il diametro e la profondità dei pozzi stessi. D'altro lato, un pompaggio eccessivo potrebbe richiamare acqua da acquiferi differenti e indurre miscelazione.

Nel caso i pozzi siano sprovvisti di pompa funzionante è conveniente calare nei pozzi una pompa portatile alimentata da un gruppo elettrogeno portatile. La pompa dovrebbe essere localizzata subito sotto l'interfaccia acqua-aria per ottimizzare lo spurgo (Robin e Gillham, 1987).

Per valutare l'efficacia dello spurgo è buona norma misurare ripetutamente alcuni parametri (per esempio temperatura, pH, E_h , conducibilità elettrica), mediante gli strumenti portatili disponibili.

Nel caso si debba campionare un pozzo appena completato, lo spurgo dovrà essere molto accurato e protratto nel tempo, per essere sicuri della eliminazione di tutti i materiali introdotti nell'acquifero nel corso delle operazioni di perforazione.

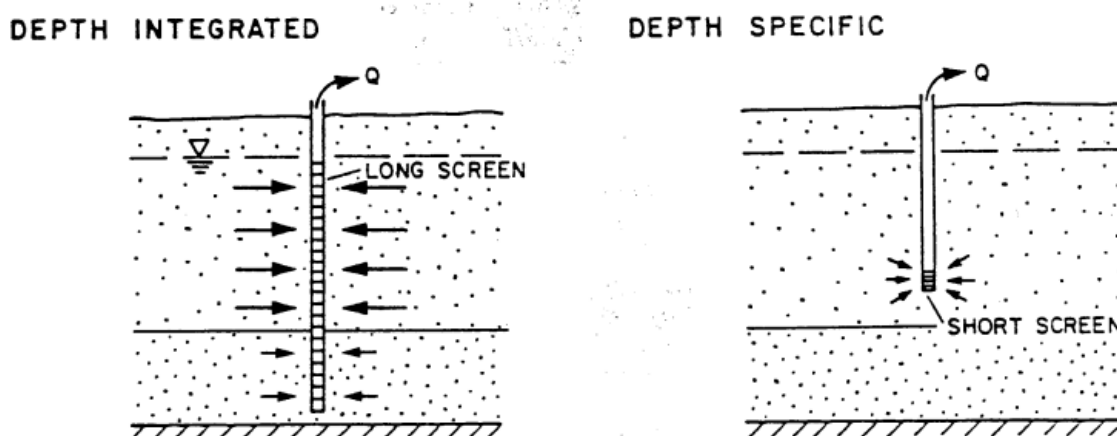


Figura 2.1. Campionamento a profondità integrata (a sinistra) e a profondità specifica (a destra). Il puntinato più raffittito rappresenta sabbie fini, mentre il puntinato meno raffittito si riferisce a sabbie grossolane. La dimensione delle frecce è direttamente proporzionale alla portata (da Cherry, 1983 e Appelo e Postma, 1996).

In genere i pozzi sono forniti di filtri di diversi metri di lunghezza (Fig. 2.1, parte sinistra della figura). Di conseguenza la composizione chimica si riferisce ad un campione integrato e dipende dalla permeabilità della formazione. Nell'esempio di Fig. 2.1 (a sinistra) il livello di sabbie grossolane darà un contributo maggiore di quello delle sabbie fini sottostanti. I campioni raccolti in questa maniera possono talora essere miscele di acque con caratteristiche chimiche differenti e non si può escludere, in questi casi, che avvengano importanti reazioni chimiche nel corso della miscelazione.

Il campionamento a profondità specifica (Fig. 2.1, parte destra) è necessario qualora si vogliano studiare in dettaglio i processi chimici che hanno luogo nell'acquifero. In Fig. 2.2 sono mostrati i profili verticali delle concentrazioni di O_2 e Fe^{2+} , in un acquifero sabbioso, evidentemente caratterizzato da una zona ossica poco profonda (< 22-23 m) e da una zona anossica a profondità > 24 m circa.

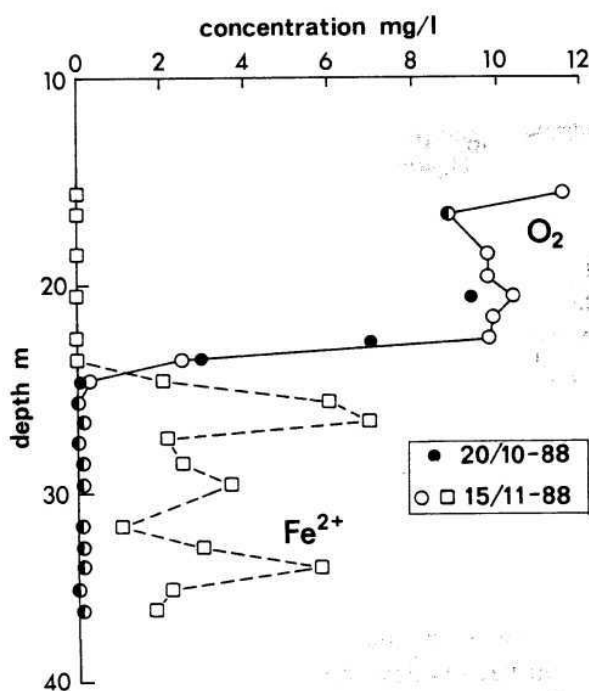


Figura 2.2. Profili verticali delle concentrazioni di O_2 e Fe^{2+} in un acquifero sabbioso (da Appelo e Postma, 1996).

Se venisse installato un filtro che drena da entrambe le zone, l'acqua contenente O_2 reagirebbe con quella contenente Fe^{2+} e verrebbero alterate, non solo le concentrazioni di O_2 e Fe^{2+} , ma anche il pH e l'alcalinità, a causa della reazione seguente:



La composizione del campione miscelato dipenderà dal grado di miscelazione e dal grado di reazione, ma comunque non sarà rappresentativa delle condizioni presenti nell'acquifero.

Da questo semplice esempio si evince l'importanza di capire se i dati che si cerca di interpretare sono stati ottenuti mediante un campionamento a profondità specifica o a profondità integrata e di valutare in che misura le procedure di campionamento possono influenzare la qualità delle acque naturali.

Esistono diverse soluzioni tecniche per poter effettuare il campionamento a profondità specifica, alcune delle quali sono schematizzate in Fig. 2.3.

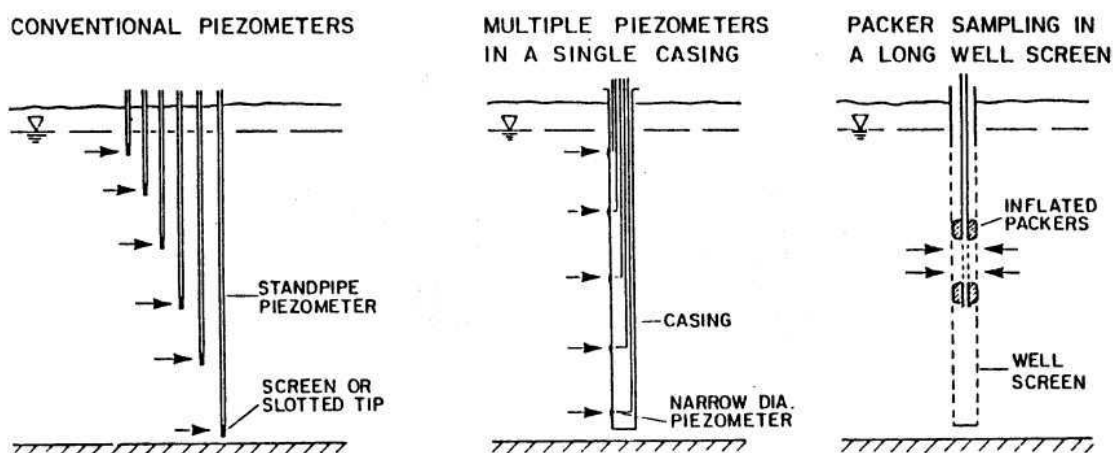


Figura 2.3. Alcuni schemi costruttivi che permettono di effettuare il campionamento a profondità specifica (da Cherry, 1983 e Appelo e Postma, 1996).

La aspirazione del campione è la tecnica più semplice per profondità della tavola d'acqua inferiori a 9 m circa, ma l'applicazione del vuoto può indurre degassamento della soluzione acquosa e determinare risultati erranei per gas disciolti, sostanze organiche volatili e pH. Per evitare questi inconvenienti si può operare mediante una sorta di siringa connessa con una linea pressurizzata mediante un gas inerte.

2.2. Il pH

La strumentazione comunemente utilizzata per la misura del pH, sia in laboratorio che sul terreno, è costituita da un mV-metro, un elettrodo a vetro ed una sonda termometrica (utilizzata per la compensazione automatica della temperatura).

2.2.1. L'elettrodo a vetro

Quando una membrana sottile di un vetro particolare (sensibile al pH) separa due soluzioni, si stabilisce una differenza di potenziale elettrico fra le due superfici della membrana, che è proporzionale idealmente al logaritmo del rapporto delle attività degli ioni idrogeno nelle due soluzioni:

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_1^+}}{a_{H_2^+}} = 0.05917 \cdot (pH_2 - pH_1) \quad (2.2)$$

dove R è la costante universale dei gas, $8.314472 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T è la temperatura assoluta ed F è la costante di Faraday, $96485.3415 \text{ C mole}^{-1}$. Da notare che la 'pendenza' $2.303 RT/F$ vale 59.17 mV alla temperatura di 25°C, ma varia con la temperatura. Se l'attività dello ione idrogeno in una delle due soluzioni è nota e viene mantenuta costante, la differenza di potenziale misurata dipende solamente dal pH dell'altra soluzione. Questo è il principio di funzionamento degli elettrodi a vetro. Modificando opportunamente la composizione della membrana di vetro sono stati sviluppati elettrodi selettivi nei confronti di altri cationi, ma limitiamoci a considerare quelli che rispondono agli ioni H^+ .

L'elettrodo a vetro è schematicamente mostrato in Fig. 2.4. Il corpo dell'elettrodo è una specie di provetta che termina in un bulbo a parete sottile costituito da un vetro sensibile al pH. Il corpo dell'elettrodo è riempito con una soluzione diluita di HCl, ed al suo interno è posizionato un filo

di Ag coperto da uno strato di AgCl. Il tubo è sigillato nella parte superiore. Questo elettrodo a vetro viene immerso nella soluzione acquosa di cui si vuole determinare il pH, assieme al ponte salino (in genere un gel saturato da KCl) dell'elettrodo di riferimento del tipo Ag, AgCl o a calomelano (Hg in contatto con Hg₂Cl₂). La cella risultante può essere rappresentata come segue:



Questa funzione come una cella a concentrazione. In generale, le celle a concentrazione sono costituite da due elettrodi immersi in due soluzioni di elettroliti di differente composizione.

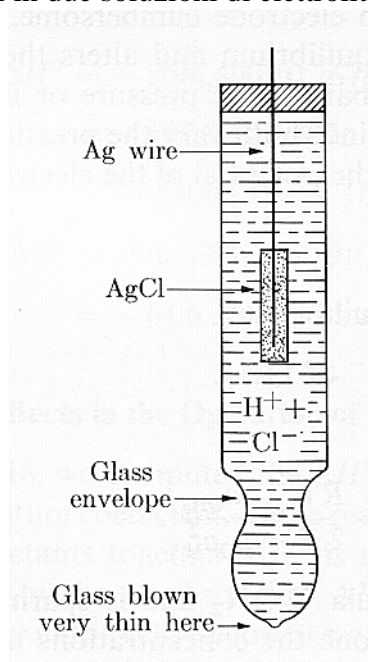


Figura 2.4. L'elettrodo a vetro (da Castellan, 1971)

Il potenziale elettrico della cella descritta dalla (2.3), E_{cella} , è una funzione lineare del pH della soluzione in cui l'elettrodo a vetro è immerso, come descritto dalla equazione:

$$E_{cella} = E' - 0.05917 \text{ pH} \quad (2.4)$$

Il termine E' è una costante che dipende dal potenziale dell'elettrodo di riferimento e dalle caratteristiche di ogni particolare elettrodo a vetro. In particolare sono presenti anche dei piccoli potenziali spuri, potenziali asimmetrici, che derivano probabilmente da *strains* ineguali nella membrana di vetro.

A causa dell'altissima resistenza della membrana di vetro, la misura della forza elettromotrice della cella è molto delicata, anche se oggi molti problemi strumentali sono stati superati grazie ai notevoli progressi delle apparecchiature elettroniche, anche portatili.

2.2.2. Influenza della temperatura e misure ad alta temperatura

Tutte le isoterme $E = f(\text{pH})$ definite dalla (2.4) hanno un punto in comune. Esiste cioè un potenziale (isopotenziale), indipendente dalla temperatura, che è il punto di incontro di tutte le isoterme. Il punto isopotenziale teorico è 0 V, pH 7, tuttavia nella maggior parte degli elettrodi reali il punto di intersezione delle isoterme $E = f(\text{pH})$ non è a 0 V, pH 7. Quindi la compensazione automatica della temperatura effettuata basandosi su tale presupposto può portare ad errori anche grossolani.

Già da alcuni anni sono stati costruiti elettrodi a vetro con un riferimento interno tale che il punto isopotenziale è effettivamente molto vicino a 0 V, pH 7 (sistema Equithal della INGOLD).

Per effettuare misure di pH ad alte temperature, sono stati realizzati elettrodi a vetro che possono lavorare fino a temperature di 130 °C per periodi di tempo prolungati.

Ricercatori del CISE (Ferrari et al., 1988) hanno progettato e collaudato in autoclave sonde per la misura del pH a temperature ancora più elevate, fino a circa 250 °C. Tali sonde sono costituite “da una provetta di zirconia stabilizzata con ittria (8%) e contenente, sul suo fondo, per un tratto di circa 25 mm, l’elemento elettroattivo dell’elettrodo di riferimento interno”. L’elettrodo di riferimento che ha dato i migliori risultati è costituito da Pt/Al₂O₃/gel di silice.

2.2.3. Calibrazione dello strumento

Nel caso in cui si voglia misurare il pH di acque naturali o comunque di soluzioni acquose nell’intervallo di pH da 3 a 9 e con forza ionica $I < 0.1$ M, si utilizzano in genere due soluzioni tampone (generalmente pH = 4 e pH = 7) per la calibrazione strumentale.

Nel caso in cui si voglia misurare il pH dell’acqua di mare, che è caratterizzata da composizione quasi costante e I prossima a 0.7 moli/kg, è più conveniente standardizzare lo strumento utilizzando soluzioni di acido forte (esempio HCl) di concentrazioni note, alle quali viene aggiunto NaCl per fissare la forza ionica al valore desiderato. Altri approcci per la misura del pH in acqua di mare sono stati proposti da vari autori e sono riassunti da Stumm e Morgan (1996), pagine 343-344.

Per capire le precauzioni da seguire nella standardizzazione strumentale è utile richiamare il concetto di soluzione tampone. Le soluzioni tampone hanno la proprietà di mantenere praticamente costante il loro pH nel caso in cui si aggiungano moderate quantità di acidi forti o basi forti. Ciò si verifica grazie alla azione tamponante di un equilibrio acido-base quale quello che si stabilisce in una soluzione di acido acetico e ioni acetato.

L’equilibrio principale in questa soluzione è:



Tale equilibrio è regolato dalla costante di dissociazione:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (2.6)$$

Se la soluzione è sufficientemente diluita le attività sono numericamente simili alle concentrazioni molali. Per semplicità, ammettiamo che ciò sia valido nel caso in esame. Risolvendo la (2.6) rispetto alla attività dello H^+ e passando ai logaritmi si ottiene:

$$\text{pH} = -\log K - \log \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} \quad (2.7)$$

Preparando una soluzione equimolare in CH_3COOH ed in ioni CH_3COO^- (per esempio sciogliendo acetato di sodio in acido acetico), il rapporto $m_{\text{CH}_3\text{COOH}} / m_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ è uguale a 1 e:

$$\text{pH} = -\log K = \text{pK} \quad (2.8)$$

A 25 °C la costante di dissociazione dell'acido acetico è $1.8 \cdot 10^{-5}$ ed il pH di questa soluzione sarà 4.74. Se a questa soluzione si aggiunge una piccola quantità di acido forte, parte dello ione acetato viene convertito in acido acetico, mentre se si aggiunge una modesta quantità di base forte parte dell'acido acetico la neutralizza e si converte in ione acetato. In entrambe i casi il rapporto $m_{CH_3COOH} / m_{CH_3COO^-}$ non si allontana significativamente da 1 ed il pH si mantiene prossimo a 4.74.

In generale, ogni soluzione costituita da un acido debole e da un suo sale, ovvero da una base debole e da un suo sale, agisce come tampone. Bisogna sottolineare che per soluzioni tampone equimolari, il tamponamento del pH è efficace nell'intorno del pK dell'acido o per pH prossimi a $pK_w - pK$ della base (K_w è la costante di dissociazione dell'acqua).

Poiché le costanti di dissociazione di basi ed acidi deboli variano al variare della temperatura, anche il pH delle soluzioni tampone varia con la temperatura. Per ogni soluzione tampone è necessario conoscere come varia il pH con la temperatura e tenere conto di tali variazioni quando si calibra lo strumento.

Le caratteristiche delle soluzioni tampone standard del National Bureau of Standard degli U.S.A., NBS, sono riportate in Tabella 2.1 (Bates, 1964). Lo NBS fornisce i materiali puri necessari per la preparazione di tali standard.

| <i>Solution (m = molality)</i> | <i>Temperature, °C</i> | | | |
|---|------------------------|-------|-------|-------|
| | 20 | 25 | 30 | 38 |
| Potassium hydrogen tartrate (saturated at 25°C) | | 3.557 | 3.552 | 3.548 |
| 0.05 m Potassium hydrogen phthalate | 4.002 | 4.008 | 4.015 | 4.030 |
| 0.025 m Potassium dihydrogen phosphate and 0.025 m disodium hydrogen phosphate | 6.881 | 6.865 | 6.853 | 6.840 |
| 0.008695 m Potassium dihydrogen phosphate and 0.03043 m disodium hydrogen phosphate | 7.429 | 7.413 | 7.400 | 7.384 |
| 0.01 m Borax | 9.225 | 9.180 | 9.139 | 9.081 |

Tabella 2.1. Valori di pH di soluzioni tampone standard dello NBS a differenti temperature (da Bates, 1964)

E' buona norma lavare molto accuratamente con acqua distillata l'elettrodo a vetro quando si passa dalla prima soluzione tampone alla seconda, per evitare di inquinare quest'ultima, fatto che porterebbe ad un suo deterioramento.

2.2.4. Accorgimenti pratici

Nel corso della misura di laboratorio è agevole mantenere la soluzione in agitazione costante mediante l'uso di ancorotta magnetica ed agitatore elettrico. D'altronde non ha alcun senso misurare il pH delle acque naturali solamente in laboratorio. Il pH deve essere assolutamente misurato anche sul terreno all'atto del prelievo. Per ridurre gli effetti di polarizzazione, è conveniente agitare dolcemente l'elettrodo. Si consiglia di annotare i valori di pH letti ad intervalli di tempo fissati (per esempio ogni 30 secondi) in modo da accertarsi della avvenuta stabilizzazione.

L'elettrodo a vetro viene normalmente immagazzinato per lunghi periodi in una soluzione di KCl concentrato. Peraltro, quando si eseguono frequenti misure di pH nel corso di investigazioni di campagna è bene conservare l'elettrodo in acqua distillata (anziché in KCl concentrato) fra una misura e la successiva.

Poiché spesso non è agevole portare sul terreno grandi volumi di acqua distillata può essere conveniente effettuare le operazioni di calibrazione dello strumento una volta al giorno, presso il laboratorio di appoggio, sempre che la deriva strumentale sia contenuta.

Se si osserva una risposta lenta è bene immergere per un tempo limitato l'elettrodo a vetro in acido forte.

2.2.5. Acque geotermiche che hanno separato vapore

Nel caso di soluzioni acquose geotermiche che hanno subito separazione di vapore e conseguente perdita di CO₂ ed H₂S è bene precisare che il pH si riferisce a quel particolare momento in cui esso viene misurato (Giggenbach e Goguel, 1989).

Il solo modo per risalire al pH originariamente presente in profondità, prima della separazione di vapore, è basato sulla ricombinazione dei componenti presenti nelle fasi vapore e liquida che si sono separate. Queste procedure di calcolo presuppongono la disponibilità di dati accurati ed internamente coerenti relativi alla composizione dei fluidi separati a condizioni note di P,T. Uno dei principali passi nella ricostruzione della chimica dei fluidi profondi consiste nella valutazione dettagliata dei fenomeni di speciazione in fase liquida, ed in particolare del grado di ionizzazione degli acidi deboli, quali H₂CO₃, HCO₃⁻, H₄SiO₄, HS⁻, H₃BO₃, NH₄⁺.

Le concentrazioni di queste specie dipendono ovviamente dal pH. La coerenza interna richiede che il pH utilizzato nei calcoli sia quello misurato (a temperatura nota) durante la determinazione delle specie carbonatiche (H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻), che rappresentano il principale sistema soluto che governa il pH della soluzione.

Il pH misurato nella fase liquida a condizioni di separazione (P,T note) è in genere ricalcolato mediante opportune routines, ma è comunque utile per controllare l'attendibilità di questi calcoli.

2.3. Il potenziale ossido-riduttivo

Il potenziale ossido-riduttivo (redox) è convenzionalmente riferito all'elettrodo standard ad H₂ (SHE, Fig. 2.5) ed è generalmente indicato con l'acronimo E_h , dove il suffisso "h" sta ad indicare che questo potenziale è appunto riferito allo SHE. La relazione termodinamica che lega l' E_h alla composizione della soluzione è nota come equazione di Nernst:

$$E_h = E_h^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{\prod a_{ox}^{v_i}}{\prod a_{red}^{v_j}} \quad (2.9)$$

dove con a_{ox} e a_{red} si identificano le attività delle specie ossidate e ridotte, rispettivamente, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico, v_i e v_j , rispettivamente. Come già visto per il pH (vedi sopra), R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta, F la costante di Faraday, mentre n rappresenta il numero di elettroni scambiati nel processo redox; E_h^0 è il potenziale standard, ossia per attività unitarie di tutte le specie implicate nella reazione ed è legato alla energia libera di Gibbs standard, ΔG^0 , ed alla costante di equilibrio termodinamico, K , dalla seguente relazione:

$$E_h^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = 2.303 \frac{RT}{nF} \log K \quad (2.10)$$

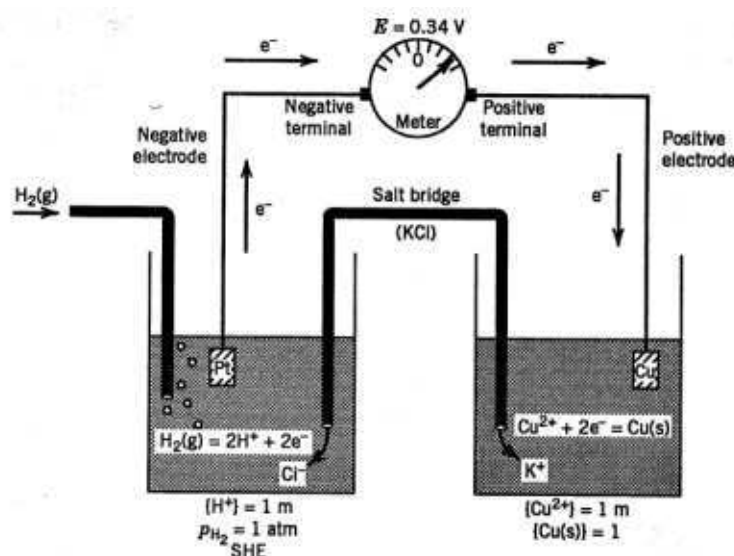


Figura 2.5. Cella elettrochimica costituita da un elettrodo standard a idrogeno (SHE), a sinistra, e da un elettrodo Cu/Cu^{2+} , a destra. Per convenzione il polo negativo è l'anodo, dove avviene l'ossidazione (in questo caso l'SHE) mentre il polo positivo è il catodo, dove avviene la riduzione. Nello SHE, l' H_2 gassoso alla pressione di 1 atm viene fatto gorgogliare in prossimità dell'elettrodo a Pt, mentre l'attività dello ione H^+ nella soluzione acquosa è unitaria. Le frecce in prossimità del circuito esterno indicano la direzione in cui fluiscono gli elettroni. Il voltmetro misura un potenziale di +0.34 V, che corrisponde, per convenzione, al potenziale standard della coppia Cu/Cu^{2+} (da Pankow, 1991 e Stumm e Morgan, 1996).

Alcuni autori preferiscono utilizzare, al posto dell' E_h , il parametro $p\varepsilon$, definito come il logaritmo della attività dello elettrone in soluzione acquosa, ossia:

$$p\varepsilon = -\log [e^-]. \quad (2.11)$$

La relazione che lega $p\varepsilon$ ed E_h è (Stumm e Morgan, 1996):

$$p\varepsilon = \frac{F}{2.303RT} E_h \quad (2.12)$$

A questo proposito va ricordato (Ottonello, 1991) che, per convenzione, si assume che l'energia libera di formazione dell'ipotetico elettrone nella soluzione acquosa è zero, a tutte le condizioni di T, P e molalità, ossia:

$$\bar{G}_{f,e^-} = \bar{G}_{f,e^-}^0 = 0. \quad (2.13)$$

La logica conseguenza di questa assunzione è che l'attività dell'ipotetico elettrone acquoso è sempre unitaria, a tutte le condizioni di T, P e molalità, e non viene pertanto mai espressa nelle relazioni di Nernst, quali la (2.9). Invece, come fa notare Wolery (1983), la (2.12) implica che l'energia libera di formazione dell'ipotetico elettrone nella soluzione acquosa non è sempre zero, ma è data dalla seguente relazione:

$$\overline{G}_{f,e^{-}(acquoso)} = \frac{1}{2} \overline{G}_{H_2(gas)} - \overline{G}_{H^{+}(acquoso)}. \quad (2.14)$$

In sintesi, il pE è una sorta di trasposizione dello E_h , come suggerisce la (2.12), ma il suo uso è sconsigliato a causa della incongruenza fra le relazioni (2.13) e (2.14).

2.3.1. La misura dell' E_h

La misura dell' E_h viene generalmente effettuata inserendo, nella soluzione di interesse, un elettrodo costituito da un filo di Pt o di Au, accoppiato con un elettrodo di riferimento a calomelano o Ag/AgCl, opportunamente collegato ad un mV-metro (vedi Langmuir, 1971 per maggiori dettagli). Per come è definito l' E_h , quello che vogliamo è una misura di potenziale elettrico riferita allo SHE. Tuttavia, poiché non è agevole portare sul terreno uno SHE (si pensi ai problemi legati al trasporto di una bombola di H_2), viene generalmente usato un elettrodo di riferimento di potenziale noto ed i potenziali misurati, E_{mis} , sono poi corretti mediante la seguente relazione:

$$E_h = E_{mis} - E_{rif} \quad (2.15)$$

dove E_{rif} identifica il potenziale dell'elettrodo di riferimento rispetto allo SHE, che nel caso dell'elettrodo a calomelano ($KCl_{(sat)}, Hg_2Cl_{2(s)} : Hg_{(l)}$) è 0.2444 mV, a 25°C.

La misura dell' E_h comporta alcune difficoltà analitiche (si veda ad esempio Stumm e Morgan, 1996), quali la mancanza di elettro-attività alla superficie del Pt (ad esempio per l' O_2) e l'avvelenamento dell'elettrodo. Ad esempio, sull'elettrodo di Pt possono formarsi pellicole di ossidi (PtO o PtO_2), in ambienti aerobici, e di PtS in acque a solfuri. In acque anossiche ricche di Fe^{2+} si può verificare precipitazione di $FeOOH$ sulla superficie del Pt, per reazione con l' O_2 adsorbito sulla superficie dell'elettrodo (Doyle, 1968).

2.3.2. La significatività della misura di E_h

Nel caso di una soluzione, preparata in laboratorio, che contiene una particolare coppia ossido-riduttiva (esempio Fe^{3+}/Fe^{2+} o NO_3^-/NH_4^+ o SO_4^{2-}/HS^-), il concetto di potenziale redox è chiaramente definito, poichè si fa riferimento a reazioni specifiche, quali:



Nelle acque naturali sono generalmente presenti varie coppie redox. Da un punto di vista teorico, l' E_h dovrebbe prendere in considerazione tutte queste coppie redox simultaneamente presenti nelle soluzioni acquose naturali, analogamente al pH, che tiene conto della distribuzione di tutte le specie chimiche che partecipano agli equilibri acido-base. Purtroppo, contrariamente al pH, la misura di E_h nelle soluzioni acquose naturali è spesso ambigua. Questo fatto è illustrato nella Fig. 2.6, dove i valori di E_h misurati sul terreno sono confrontati con quelli calcolati mediante la relazione di Nernst, a partire dai dati analitici relativi a diverse coppie redox. Le differenze fra i diversi E_h calcolati e fra questi e quelli misurati sono enormi. Differenti potenziali redox apparenti (calcolati in base alle concentrazioni di ciascuno dei membri implicati in differenti

coppie redox) coesistono nello stesso ambiente: questa situazione comune se non ubiquitaria viene denominata disequilibrio redox.

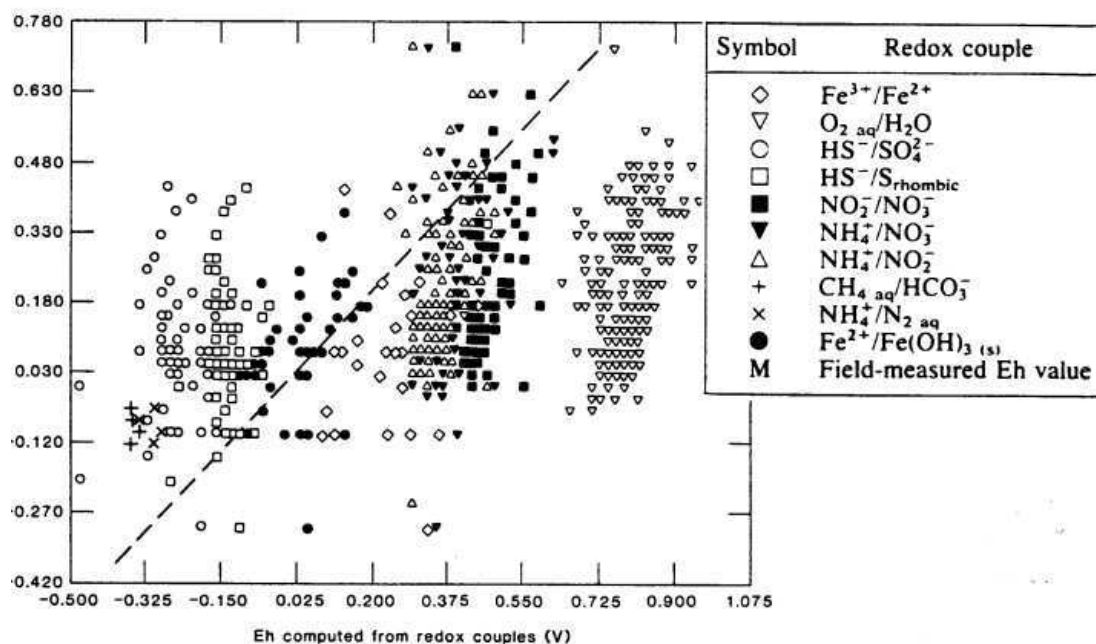
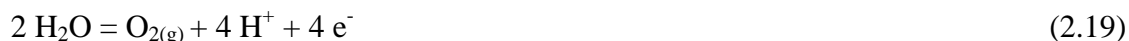


Figura 2.6. Confronto fra valori di E_h misurati sul terreno e valori di E_h calcolati in base ai dati analitici relativi a diverse coppie redox (da Lindberg e Runnells, 1984 e Appelo e Postma, 1996)

La figura 2.6 mostra, fra l'altro, che l'elettrodo di Pt è praticamente insensibile alla reazione:



che ovviamente ha luogo in tutte le acque in contatto con l'atmosfera. Le ragioni delle discrepanze di Fig. 2.6 sono in parte di tipo analitico (vedi sopra) ed in parte da ricercarsi nella mancanza di equilibrio fra le diverse coppie redox nella stessa soluzione acquosa (Lindberg e Runnells, 1984). Tale fatto è dovuto alla bassa velocità di interconversione fra le due specie di alcune coppie redox (ad esempio si citano i sistemi redox O₂/H₂O, SO₄²⁻/HS⁻, CO₂/CH₄, NO₃⁻/N₂, N₂/NH₄⁺ e quasi tutte le reazioni che coinvolgono fasi solide) e/o alla mediazione biologica di molte di queste reazioni ossidoriduttive, cosicché l'avvicinamento all'equilibrio dipende fortemente dalla attività biologica. La significatività della misura dell' E_h è anche minata dal fatto che esso non corrisponde necessariamente ad un unico processo redox, ma può essere un potenziale "misto", ossia la somma del contributo di due o più processi.

Per tutte queste ragioni, l'interpretazione del valore di E_h misurato nelle acque naturali è spesso aleatoria. Tuttavia una promettente applicazione delle misure di E_h è nel campo dello *acid mine drainage*, dove il potenziale dell'elettrodo di Pt è controllato dalle alte concentrazioni di Fe²⁺ e Fe³⁺ (Nordstrom et al., 1979). Inoltre risultati incoraggianti sono stati ottenuti anche da Macalady et al. (1990) in condizioni di pH più elevati.

2.4. Alcalinità, bicarbonato e carbonato

La alcalinità totale di una soluzione acquosa, Alk_T, è definita come la somma delle concentrazioni, in eq/kg, di tutte le basi presenti nella soluzione acquosa, meno la concentrazione dello ione idrogeno. Indicando con m_i la molalità della generica specie i , avremo:

$$Alk_T = m_{HCO_3^-} + 2 \cdot m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-} + m_{H_2BO_3^-} + m_{H_3SiO_4^-} + m_{NH_3} + \dots - m_{H^+} \quad (2.20)$$

L'alcalinità carbonatica è invece definita come la somma delle concentrazioni, in eq/kg, dello ione bicarbonato e dello ione carbonato:

$$Alk_C = m_{HCO_3^-} + 2 \cdot m_{CO_3^{2-}} \quad (2.21)$$

Nella maggior parte delle acque naturali l'alcalinità totale è praticamente uguale alla alcalinità carbonatica o meglio alla concentrazione dello ione bicarbonato. A 25 °C e pH < 8.35, infatti, la concentrazione molale del carbonato è meno di 1/100 di quella del bicarbonato. Per sincerarci di ciò, scriviamo la costante di dissociazione del bicarbonato:

$$K_{HCO_3^-} = \frac{a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HCO_3^-}} = 10^{-10.33} \quad (T=25^\circ C) \quad (2.22)$$

Ricordando che $a_{H^+} = 10^{-pH}$ ed ipotizzando che i coefficienti di attività ionica individuali degli ioni bicarbonato e carbonato siano prossimi ad 1, potremo scrivere:

$$\frac{m_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-}} = \frac{10^{-10.33}}{10^{-pH}} \quad (2.23)$$

quindi per pH = 8.35, il rapporto fra le concentrazioni molali di carbonato e bicarbonato sarà in effetti prossimo a 1/100.

Solamente in ambienti particolari (alcune acque geotermiche, laghi salati localizzati in bacini endoreici, ...) altre basi, quali $H_2BO_3^-$, $H_3SiO_4^-$ e NH_3 , possono essere presenti in quantità paragonabili o addirittura superiori alle specie carbonatiche e possono fornire un contributo significativo, o al limite preponderante, alla alcalinità totale.

Un caso altrettanto particolare è quello delle acque a Ca-OH, che presentano valori di pH di 10.5-12, e si trovano tipicamente associate con rocce ultramafiche più o meno serpentinite (Barnes et al., 1967, 1972, 1978; Barnes and O'Neil, 1969; Pfeifer, 1977). In tali acque la alcalinità totale è dominata dall' OH^- , e la determinazione della alcalinità totale è praticamente equivalente ad una misura di pH. Ne discende che per valutare le concentrazioni delle specie del carbonio, H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} , è necessario effettuare la determinazione del carbonio totale disciolto.

Nel caso più generale, il metodo analitico di laboratorio per determinare le concentrazioni di carbonato e bicarbonato in presenza di altre basi deboli consiste nella esecuzione delle seguenti operazioni (Giggenbach e Goguel, 1989):

- (1) prelievo di un volume noto della soluzione acquosa (V_s) e travaso in un beaker disposto su agitatore magnetico; misura del pH iniziale (pH_i) mediante elettrodo a pH, precedentemente calibrato utilizzando soluzioni tampone a pH 4 e a pH 9;
- (2) titolazione acidimetrica con HCl da pH_i a pH 8.3, se $pH_i > 8.3$ ($V_{HCl} = A$); in questo modo tutto il CO_3^{2-} viene convertito in HCO_3^- ;
- (3) titolazione acidimetrica fino a pH 3.8 ($V_{HCl} = B$), in modo da convertire tutte le specie carbonatiche in H_2CO_3 ;
- (4) eliminazione dell' H_2CO_3 come CO_2 per gorgogliamento di N_2 ;

(5) retro-titolazione della soluzione priva di CO_2 con NaOH in modo da riconvertire tutte le specie non carbonatiche nello stato di ionizzazione iniziale; questa retro-titolazione viene eseguita fino a pH_i , se $\text{pH}_i < 8.3$ ($V_{\text{NaOH}} = C$), oppure a $\text{pH } 8.3$, se $\text{pH}_i > 8.3$; in quest'ultimo caso occorre eseguire un ulteriore passo di retro-titolazione da $\text{pH } 8.3$ a pH_i ($V_{\text{NaOH}} = D$). Le concentrazioni molali di carbonato e bicarbonato si calcolano come segue:

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot A - N_{\text{NaOH}} \cdot D}{V_s} \quad (2.24)$$

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot B - N_{\text{NaOH}} \cdot C}{V_s} - m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (2.25)$$

dove con N_{HCl} e N_{NaOH} si indicano le normalità dei reagenti.

A titolo di esempio la distribuzione delle specie carbonatiche è data in Fig. 2.7 (Giggenbach e Goguel, 1989) come funzione del pH a 20°C , per una salinità ionica totale inferiore a 0.1 eq/kg (le attività delle specie disciolte dipendono ovviamente dalla forza ionica del mezzo); si considerano presenti 25 mg/kg di B e 600 mg/kg di SiO_2 .

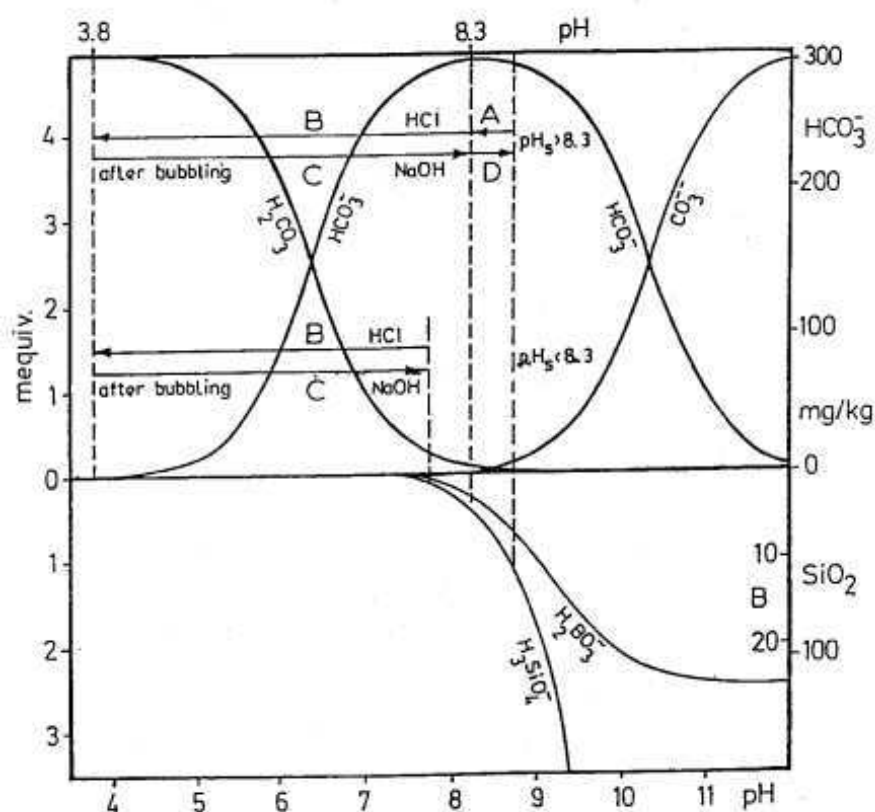


Figura 2.7. Distribuzione delle specie carbonatiche in funzione del pH a 20°C , per una salinità ionica totale inferiore a 0.1 eq/kg ; si considerano presenti 25 mg/kg di B e 600 mg/kg di SiO_2 . (da Giggenbach e Goguel, 1989)

Nonostante l'eleganza del metodo analitico sopra riportato, la alcalinità carbonatica può essere ottenuta conoscendo il pH, l'alcalinità totale, la temperatura e le concentrazioni totali delle specie

interferenti (B_T , $SiO_{2,T}$, $NH_{3,T}$) mediante semplici calcoli di speciazione. Per calcolare correttamente i coefficienti di attività delle specie solute ioniche e neutre è necessario conoscere anche la composizione completa della soluzione in esame.

Poichè l'alcalinità non è una variabile conservativa, qualora si verifichi perdita di gas e/o precipitazione di carbonati e/o silice, è più opportuno determinare l'alcalinità totale direttamente all'atto del prelievo e calcolare poi le concentrazioni di bicarbonato e carbonato effettivamente presenti.

L'analisi di terreno è convenientemente effettuata mediante un microdosimetro che permette di apprezzare 0.5 μL di soluzione titolante aggiunta (HCl 0.1 N o 0.01 N) e di titolare pertanto piccoli volumi di soluzione acquosa (generalmente 200-2000 μl) fino al viraggio del metilarancio. Si ricorda che per il prelievo di soluzioni con temperatura superiore a circa 30 °C è bene servirsi di pipette di vetro anziché di pipette automatiche a cuscino d'aria.

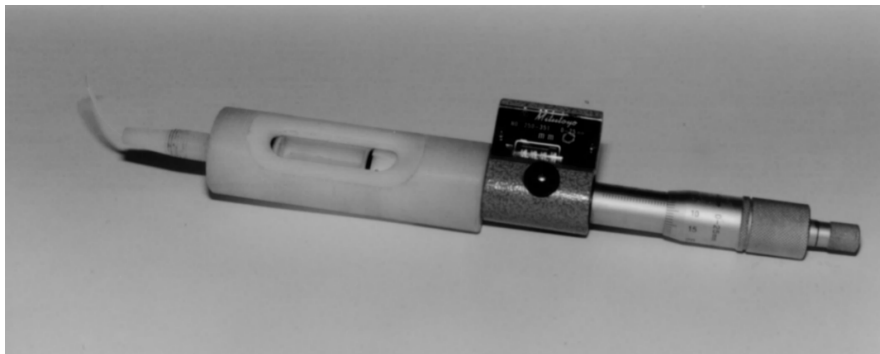


Figura 2.8. Microdosimetro della AF Geoscience and Technology Consulting
(dal sito web <http://www.afgtec.com>)

Supponiamo di avere misurato il pH, la temperatura e la alcalinità totale sul terreno $[Alk]_T$ e di conoscere concentrazioni molali totali delle presunte specie interferenti $m_{B,T}$, $m_{SiO_{2,T}}$, $m_{NH_{3,T}}$. Ammettiamo per semplicità che i coefficienti di attività siano uguali a 1. Nel caso del B, in base alla costante di dissociazione dell'acido borico:

$$K_{H_3BO_3} = \frac{m_{H_2BO_3^-} a_{H^+}}{m_{H_3BO_3}} \quad (2.26)$$

ed al bilancio di massa:

$$m_{B,T} = m_{H_2BO_3^-} + m_{H_3BO_3} \quad (2.27)$$

si può calcolare la concentrazione molale della base $H_2BO_3^-$:

$$m_{H_2BO_3^-} = \frac{m_{B,T}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H_3BO_3}}} \quad (2.28)$$

Analogamente, per la silice avremo:

$$m_{H_3SiO_4^-} = \frac{m_{SiO_2,T}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H_4SiO_4}}} \quad (2.29)$$

e per lo ione ammonio:

$$m_{NH_3} = \frac{m_{NH_3,T}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{NH_4^+}}} \quad (2.30)$$

Avremo inoltre:

$$m_{OH^-} = \frac{K_w}{10^{-pH}} \quad (2.31)$$

In base alle definizioni di alcalinità totale ed alcalinità carbonatica si ottiene la seguente relazione, che permette di calcolare la seconda in base alla prima, al pH ed alle concentrazioni molali totali di B, SiO₂ e N ammoniacale:

$$Alk_C = Alk_T - \frac{m_{B,T}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H_3BO_3}}} - \frac{m_{SiO_2,T}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{H_4SiO_4}}} - \frac{m_{NH_3,T}}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_{NH_4^+}}} - \frac{K_w}{10^{-pH}}. \quad (2.32)$$

Finalmente, considerando la costante di dissociazione dello ione bicarbonato ed il bilancio di massa (2.21), che definisce la alcalinità carbonatica, si ottiene:

$$m_{HCO_3^-} = \frac{Alk_C}{1 + \frac{2 \cdot K_{HCO_3^-}}{10^{-pH}}} \quad (2.33)$$

$$m_{CO_3^{2-}} = \frac{1}{2} \times (Alk_C - m_{HCO_3^-}) \quad (2.34)$$

2.5. La spettrofotometria UV-VIS

2.5.1. L'assorbimento delle radiazioni visibili ed ultraviolette

Lo spettro dell'energia radiante è convenzionalmente diviso in una serie di regioni, caratterizzate da differenti intervalli di lunghezze d'onda, λ , e di frequenze, ν (Tabella 2.2). Si ricorda che λ e ν sono legate dalla relazione

$$c = \nu \lambda, \quad (2.35)$$

dove c , la velocità di propagazione dell'energia radiante, è pari a circa 3.0×10^8 m/s, per l'esattezza 299,792,458 m/s nel vuoto. Oltre a ν e λ , viene usato anche il numero d'onda, λ^{-1} , che è il numero di onde per centimetro ed è espresso in cm^{-1} , o *kaiser* (K).

E' utile ricordare anche che il contenuto energetico delle onde elettromagnetiche è direttamente proporzionale alla frequenza:

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \lambda^{-1} \quad (2.36)$$

dove h è la costante di Planck, pari a $6.62606876 \times 10^{-27}$ erg s.

Fra le diverse regioni dello spettro elettromagnetico prendiamo in considerazione, per il momento:

- l'ultravioletto (UV) lontano; si tratta di radiazioni la cui lunghezza d'onda è di 10-200 nm;
- l'UV vicino, che comprende le radiazioni con lunghezza d'onda di 200-400 nm;
- il visibile (VIS), che include le radiazioni con lunghezza d'onda di 400-750 nm.

La differenziazione in regioni spettrali è in certa misura arbitraria o dettata da considerazioni sperimentali. Tuttavia essa ha anche un riscontro nel differente tipo di transizioni atomiche controllanti l'emissione di energia radiante, le quali coinvolgono gli elettroni degli strati intermedi, per l'UV lontano, e gli elettroni di valenza, per l'UV vicino ed il VIS.

Tabella 2.2. Regioni dello spettro elettromagnetico (da Ewing, 1969)

| Banda spettrale | Intervallo di λ | Intervallo di ν (*) Hz | Intervallo di numeri d'onda, cm^{-1} (*) |
|-----------------|-------------------------|---|--|
| Raggi X | 0.01-100 Å | 10^{20} - 10^{16} | |
| UV lontano | 10-200 nm | 10^{16} - 10^{15} | |
| UV vicino | 200-400 nm | 10^{15} - 7.5×10^{14} | |
| Visibile | 400-750 nm | 7.5×10^{14} - 4.0×10^{14} | 25,000-13,000 |
| IR vicino | 0.75-2.5 μm | 4.0×10^{14} - 1.2×10^{14} | 13,000-4000 |
| IR medio | 2.5-50 μm | 1.2×10^{14} - 6.0×10^{12} | 4000-200 |
| IR lontano | 50-1000 μm | 6.0×10^{12} - 10^{11} | 200-10 |
| Microonde | 0.1-100 cm | 10^{11} - 10^8 | 10-0.01 |
| Onde radio | 1-1000 m | 10^8 - 10^5 | |

Consideriamo un raggio di luce bianca che passa attraverso una cuvetta di vetro piena di un liquido ed ammettiamo che i fenomeni di riflessione alle superfici e la dispersione (dovuta alla presenza di particelle sospese) siano del tutto trascurabili.

Mediante opportuni rilevatori (vedremo quali) si osserverà che la radiazione emergente avrà una potenza (energia/tempo) minore di quella entrante, a causa del fenomeno noto come *assorbimento* della energia radiante da parte del liquido. In genere il grado di assorbimento della energia luminosa sarà maggiore per alcune lunghezze d'onda o frequenze o colori costituenti la luce bianca, cosicché i raggi luminosi emergenti saranno colorati. La soluzione avrà un colore apparente che è il colore complementare di quello assorbito (Tabella 2.3). Quest'ultimo è caratteristico della sostanza che assorbe la luce.

2.5.2. La legge di Lambert-Beer

Il fenomeno dell'assorbimento della energia radiante da parte della materia è descritto dalla legge di Lambert-Beer (o di Beer o di Beer-Bouguer).

Consideriamo un contenitore trasparente a facce piane e parallele attraversato da una radiazione monocromatica (ossia di una unica lunghezza d'onda) ed ammettiamo che le perdite di energia

radiante, sia per riflessione che per assorbimento da parte del materiale che costituisce il contenitore, sia totalmente trascurabile.

Se il contenitore è pieno di un liquido assorbente (una sostanza liquida pura, una soluzione acquosa contenente sostanze disciolte, ...), la potenza della radiazione diminuirà progressivamente nel corso del suo passaggio attraverso la soluzione (ossia lungo il cammino ottico) e questa diminuzione sarà tanto maggiore quanto maggiore è il materiale assorbente. La diminuzione di potenza della radiazione sarà cioè proporzionale al numero di particelle assorbenti (molecole se la sostanza assorbente è molecolare, ioni se essa è ionizzata, ...) presenti lungo il cammino ottico.

Tabella 2.3. Colori della radiazione visibile (da Ewing, 1969)

| <i>Intervallo di λ (nm)</i> | <i>Colore</i> | <i>Colore complementare</i> |
|--|--------------------|-----------------------------|
| 400-465 | Violetto | Giallo-verde |
| 465-482 | Blu | Giallo |
| 482-487 | Blu verdastro | Arancio |
| 487-493 | Blu-verde | Rosso-arancio |
| 493-498 | Verde-bluastro | Rosso |
| 498-530 | Verde | Rosso-indaco |
| 530-559 | Verde-giallastro | Indaco-rossastro |
| 559-571 | Giallo-verde | Indaco |
| 571-576 | Giallo verdastro | Violetto |
| 576-580 | Giallo | Blu |
| 580-587 | Arancio-giallastro | Blu |
| 587-597 | Arancio | Blu verdastro |
| 597-617 | Arancio-rossastro | Blu-verde |
| 617-780 | Rosso | Blu-verde |

La legge di Lambert-Beer può essere enunciata anche nella forma seguente: incrementi successivi ed identici nel numero delle particelle assorbenti lungo la traiettoria della radiazione monocromatica assorbono frazioni uguali della sua energia radiante. Questa si presta meglio alla trasposizione matematica:

$$\frac{dP}{P} = -k \cdot dn \quad (2.37)$$

dove dP è la potenza assorbita a causa di un incremento dn nel numero di molecole assorbenti quando la radiazione ha potenza P ; k è una costante di proporzionalità. Per integrazione della (2.37) fra i limiti specificati nella (2.38):

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -k \cdot \int_0^N dn \quad (2.38)$$

si ottiene:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k \cdot N \quad (2.39)$$

dove, a rigore, P_0 è la potenza del raggio proveniente dalla sorgente, prima che vada ad incidere sulla cuvetta, mentre P è la potenza della radiazione trasmessa, ossia quella che esce dalla cuvetta. Nella pratica analitica P_0 è la potenza trasmessa attraverso una cuvetta (identica a quella del campione) contenente il materiale di riferimento o "bianco".

N è il numero di particelle assorbenti lungo il cammino ottico. Nel caso di una soluzione acquosa, caratterizzata da una concentrazione c di una sostanza disciolta assorbente, N è dato dal prodotto di c per il cammino ottico, b : $N = b \cdot c$. Ponendo:

$$a = \frac{k}{\ln 10} \quad (2.40)$$

si può riscrivere la (2.39) come segue:

$$\log \frac{P}{P_0} = -a \cdot b \cdot c \quad (2.41)$$

da cui:

$$\log \frac{P_0}{P} = A = a \cdot b \cdot c \quad (2.42)$$

A è chiamata assorbanza o estinzione, mentre a è definita assorbività o coefficiente di estinzione. Teoricamente la potenza trasmessa P varia fra P_0 e 0, per cui l'assorbanza A varia fra 0 e $+\infty$. Nella pratica assorbanze maggiori di 2 o 3 non sono utilizzabili e la precisione analitica sarà adeguata in un intervallo ancora più ristretto.

La trasmittanza percentuale, $T = 100 P/P_0$, è una variabile conveniente se si vuole determinare la radiazione trasmessa piuttosto che la natura chimica del materiale assorbente.

La legge di Lambert-Beer indica che la assorbività a è una costante indipendente dalla concentrazione, dalla lunghezza del cammino ottico e dalla intensità della radiazione incidente.

La legge non fornisce nessuna indicazione circa i possibili effetti di temperatura, natura del solvente e lunghezza d'onda. Nella maggior parte dei casi pratici l'influenza della temperatura è trascurabile. L'effetto dovuto alla natura del solvente, a parità di soluto, non è facilmente prevedibile; da notare che molti solventi comuni non sono trasparenti all'UV. Anche se la legge di Lambert-Beer è rispettata per radiazioni di differente lunghezza d'onda, l'assorbanza varia con la lunghezza d'onda; inoltre l'ampiezza della banda spettrale impiegata può influenzare il valore della assorbività.

2.5.3. Analisi colorimetriche

Se la assorbanza A è diagrammata contro la concentrazione, si dovrebbe osservare una linea retta passante per l'origine, se fosse rispettata la legge di Lambert-Beer (Fig. 2.9). Deviazioni dalla legge vengono designate positive o negative, a seconda che la curva osservata in un diagramma di questo tipo sia concava verso l'alto o verso il basso. Comunque la conformità alla legge di Lambert-Beer non è necessaria affinché un sistema assorbente sia analizzabile quantitativamente. In effetti, è sufficiente costruire una curva assorbanza-concentrazione specifica per il sistema in esame, o curva di calibrazione; la concentrazione di un campione incognito può allora essere

letta dalla curva una volta che la sua assorbanza è stata determinata sperimentalmente. Questo tipo di analisi è denominata colorimetrica o spettrofotometrica.

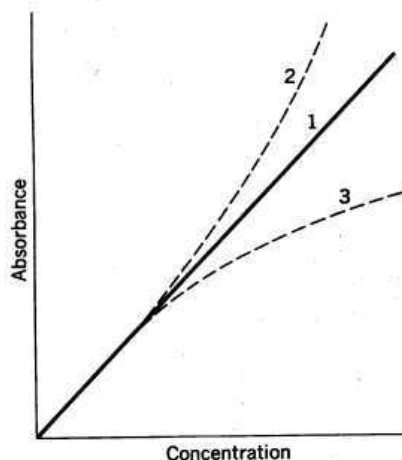


Figura 2.9. Diagramma di correlazione fra assorbanza e concentrazione, nel quale si osservano tre diversi comportamenti: (1) rispetto della legge di Lambert-Beer, (2) deviazioni positive e (3) deviazioni negative (da Ewing, 1969).

Per ottimizzare la accuratezza della misura di assorbanza, l'aumento ΔA , che corrisponde alla variazione ΔP di potenza, deve essere la frazione più piccola possibile della assorbanza A ; ossia la quantità $\Delta A/A$ deve essere minima. Si può dimostrare, differenziando due volte la legge di Lambert-Beer e ponendo a 0 il risultato della seconda differenziazione, che tale condizione è soddisfatta per:

$$A = 1 / \ln 10 = 0.4343 \quad (2.43)$$

che corrisponde ad una trasmittanza percentuale $T = 36.8 \%$. La variazione dell'errore percentuale al variare della trasmittanza percentuale è mostrata in Fig. 2.10.

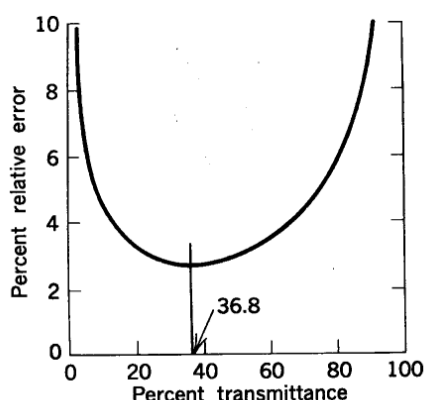


Figura 2.10. Variazione dell'errore percentuale al variare della trasmittanza percentuale (da Ewing, 1969)

Come abbiamo visto, per fini analitici, la curva di calibrazione viene convenzionalmente costruita diagrammando l'assorbanza contro la concentrazione, anche se tale grafico non dà nessuna indicazione sulla precisione relativa per differenti valori di assorbanza.

Un altro metodo interessante consiste nel diagrammare la trasmittanza percentuale contro il logaritmo della concentrazione (Fig. 2.11, sinistra), mentre il diagramma trasmittanza percentuale - concentrazione è scarsamente significativo per fini analitici (Fig. 2.11, destra).

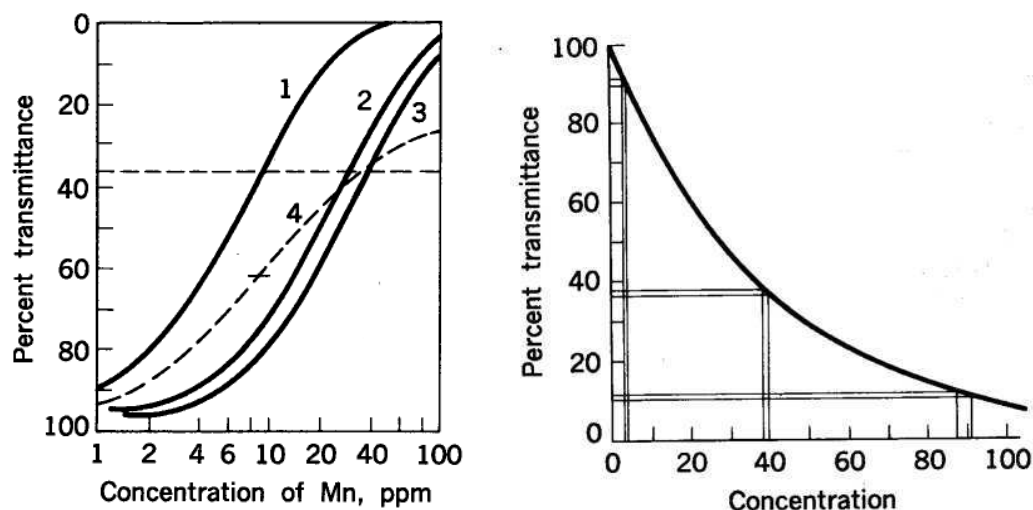


Figura 2.11. Diagramma di correlazione fra trasmittanza percentuale e logaritmo della concentrazione (sinistra). Si noti che il diagramma trasmittanza percentuale - concentrazione (destra) è invece di scarso interesse analitico (da Ewing, 1969).

Tornando ad esaminare la parte sinistra della Fig. 2.11, si osserva che, se l'intervallo di concentrazione è sufficientemente ampio, si ottiene una curva a forma di S, nota come curva di Ringbom. Se il sistema segue la legge di Lambert-Beer, il punto di inflessione è in corrispondenza del 36.8 % di trasmittanza, altrimenti l'inflessione si collocherà ad un differente valore di trasmittanza, anche se la curva avrà la stessa forma. La curva di Ringbom approssima una linea retta in un ampio tratto, che indica l'intervallo ottimale di concentrazioni per quella particolare analisi colorimetrica. Inoltre, la precisione della analisi sarà tanto maggiore quanto maggiore è la pendenza della curva.

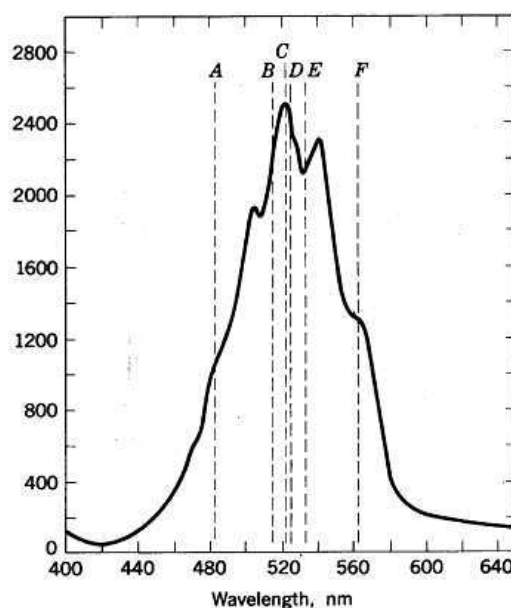


Figura 2.12. Spettro di assorbimento di una soluzione acquosa di permanganato di potassio; sull'asse delle ordinate è riportata l'assorbanza (da Ewing, 1969)

In alcuni casi, alcuni campioni da analizzare potranno avere concentrazioni maggiori di quelle della porzione rettilinea del diagramma T vs $\log c$. In questi casi si potrà farli rientrare nell'intervallo analitico ottimale per semplice diluizione oppure effettuare le analisi ad una lunghezza d'onda differente. Per esempio, il diagramma di sinistra di Fig. 2.11, mostra le differenti curve di calibrazione, per l'analisi dello ione permanganato, ottenute mediante uno spettrofotometro alle lunghezze d'onda di (1) 526 nm, (2) 480 nm e (3) 580 nm, e (4) mediante un fotometro a filtro con un filtro centrato a 430 nm. La maggiore sensibilità si ottiene con la curva (1), poiché la lunghezza d'onda di lavoro è molto vicina, in questo caso, al massimo nello spettro di assorbimento (Fig. 2.12), ossia alla massima assorbanza. Le curve (2) e (3) sono simili perché alle lunghezze d'onda implicate la assorbanza è confrontabile.

In genere le analisi colorimetriche sono eseguite dopo aver regolato: (1) lo zero strumentale, impedendo a qualsiasi raggio luminoso di raggiungere il rilevatore (si inserisce un corpo opaco lungo il cammino ottico) e (2) il 100 % di trasmittanza, ponendo il solvente puro lungo il cammino ottico. Se il sistema obbedisce alla legge di Lambert-Beer, a questo punto si possono eseguire due misure di trasmittanza, una per lo standard ed una per il campione. Si cercherà di fare in modo che le concentrazioni dello standard e del campione non siano molto differenti, specie se si sospetta che vi sia una certa deviazione dalla legge di Lambert-Beer. Si tratta del cosiddetto metodo convenzionale o procedura standard.

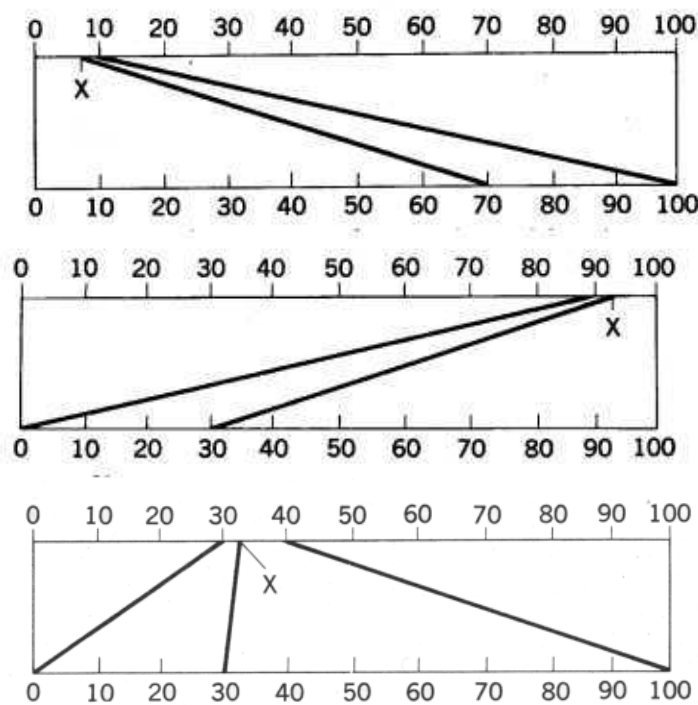


Figura 2.13. Differenti metodi di espansione di scala. Dall'alto verso il basso: (1) per soluzioni di bassa trasmittanza; (2) per soluzioni di alta trasmittanza; e (3) metodo di massima precisione (da Ewing, 1969).

Tuttavia questa procedura standard non assicura una elevata precisione quando si opera con soluzioni di trasmittanza molto bassa o molto alta rispetto a quella del solvente puro. per aumentare la precisione analitica è possibile operare come segue.

(a) Per soluzioni di bassa trasmittanza si può regolare lo strumento al 100 % di trasmittanza ponendo una soluzione standard, invece del solvente puro, lungo il cammino ottico (Fig. 2.13, in

alto). La scala superiore mostra la posizione dello standard ($T = 10\%$) e del campione ($T = 7\%$) per il metodo convenzionale. La trasmittanza del campione diventa del 70% quando lo strumento è stato regolato al 100% di trasmittanza mediante la soluzione standard, come mostrato dalla scala inferiore. La precisione analitica aumenta di 10 volte.

(b) per soluzioni di alta trasmittanza (soluzioni molto diluite) si può definire lo 0 mediante una soluzione di riferimento invece che mediante il corpo opaco (Fig. 2.13, nel mezzo). Supponiamo che lo standard ed il campione abbiano una trasmittanza del 90% e del 93% , rispettivamente (scala superiore). Definendo lo 0 con lo standard, la trasmittanza del campione sarà del 30% e si avrà, di nuovo, un aumento della precisione analitica di 10 volte. Purtroppo non tutti gli strumenti permettono di operare un *offset* dello zero come richiesto da questo metodo.

(c) la massima precisione si può raggiungere combinando gli espedienti di cui ai punti (a) e (b), ossia regolando i due limiti di scala con opportune soluzioni di riferimento, una un po' più concentrata ed una un po' più diluita del campione (Fig. 2.13, in basso). La massima precisione verrà raggiunta, riducendo al massimo le differenze di concentrazione fra soluzioni standard e campione. Al limite la principale fonte di errore non è più di tipo strumentale, ma diventa la accuratezza nella preparazione delle soluzioni standard.

2.5.4. Strumenti per le analisi colorimetriche o spettrofotometriche UV-VIS

Gli strumenti per la determinazione dell'assorbimento selettivo delle radiazioni UV-VIS sono denominati *colorimetri* o *spettrofotometri*.

In genere gli spettrofotometri sono dotati di un monocromatore (un oggetto che rende la luce monocromatica effettuando una dispersione geometrica della luce policromatica), che permette di impiegare una banda spettrale sufficientemente ristretta. Con il termine colorimetri si designano gli strumenti meno dotati tecnicamente (mancanti di un monocromatore e/o di un sistema di rilevazione strumentale), che lavorano nel VIS. La distinzione è, almeno in parte, arbitraria. Gli strumenti di analisi sono generalmente dotati dei seguenti componenti, anche se alcuni possono mancare nelle apparecchiature più semplici.

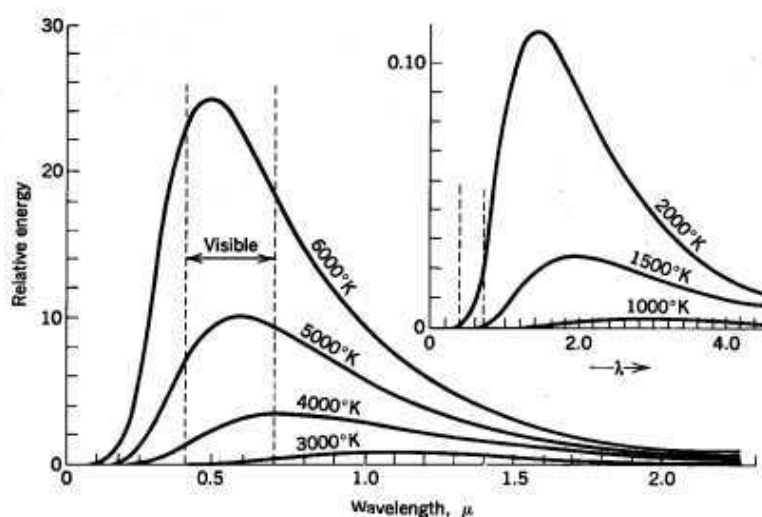


Figura 2.14. Energia radiante emessa da un corpo nero a differenti T (da Ewing, 1969).

Sorgente delle radiazioni. Può essere costituita da una lampada ad incandescenza, da una lampada ad arco ad idrogeno o deuterio, oppure dalla luce solare.

Le sorgenti di luce più familiari sono basate sul principio della incandescenza. Qualunque sostanza a temperatura superiore a 0 K emette radiazioni, che sono teoricamente descritte dall'emettitore ideale o corpo nero (Fig. 2.14).

Secondo tale teoria, la massima energia aumenta e si sposta verso lunghezze d'onda progressivamente minori all'aumentare della temperatura. Ne deriva che le sorgenti ad incandescenza sono fattibili per l'infrarosso (IR) ed il VIS, ma dovrebbero operare a temperature troppo elevate per l'UV.

Per l'IR vicino ed il VIS si usano normalmente lampade a filamento di tungsteno con bulbo di vetro o silice. La loro vita ad alte temperature può essere estesa includendo una piccola pressione di vapore di iodio.

Per avere sorgenti continue nell'UV si fa generalmente ricorso a scariche elettriche in gas a pressioni relativamente elevate. Una scarica elettrica entro un gas produce uno spettro a linee; se la pressione è bassa, ciascuna linea approssima una singola lunghezza d'onda, ma se la pressione è elevata le linee si allargano; a pressione sufficientemente alta si ha coalescenza di linee adiacenti e si ottiene uno spettro continuo. Nel caso di idrogeno e deuterio si ha uno spettro continuo a pressioni di soli 10 mmHg. La lampada ad arco ad idrogeno è relativamente economica e produce lunghezze d'onda inferiori a circa 375 nm. La luce della lampada a deuterio ha caratteristiche spettrali analoghe, ma ha una intensità maggiore, una vita media maggiore ed un costo circa doppio.

Controllo di intensità luminosa. Si realizza generalmente con una fenditura ad ampiezza variabile o un reostato nel circuito della lampada.

Controllo della lunghezza d'onda. In genere è conveniente utilizzare sorgenti continue (vedi sopra) e selezionare una banda di lunghezze d'onda opportuna. Ciò può essere realizzato o usando dei filtri colorati o effettuando una dispersione geometrica della luce policromatica mediante prismi o reticoli di diffrazione (monocromatori).

I filtri, generalmente realizzati in vetro, trasmettono radiazioni di alcune lunghezze d'onda ma assorbono interamente o parzialmente le altre. Le curve di trasmissione di una serie di filtri della Corning Glass Works sono mostrate in Fig. 2.15.

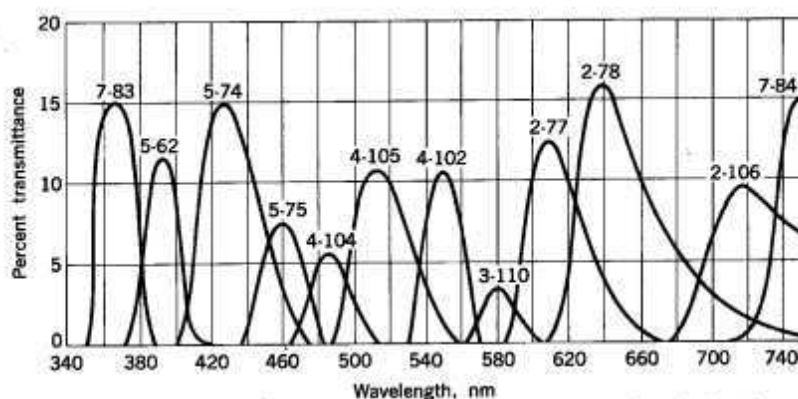


Figura 2.15. Spettri di trasmissione per alcuni filtri di vetro (da Ewing, 1969).

In genere, nel VIS, si tratta di vetri colorati. Altri filtri, chiamati filtri interferenziali, lavorano sul principio della interferenza. Essi sono costituiti da uno strato di materiale trasparente (es. MgF_2) rivestito su ambedue i lati con una pellicola sottile di argento (Fig. 2.16). I differenti raggi emergenti si rafforzano per quelle lunghezze d'onda che sono esattamente multipli pari della distanza che separa le pellicole di argento, mentre i raggi di lunghezze d'onda che non soddisfano questa condizione interferiscono distruttivamente. La banda spettrale isolata è molto più stretta e la trasmittanza molto maggiore rispetto ai filtri colorati (confronta Fig. 2.16 con Fig. 2.15).

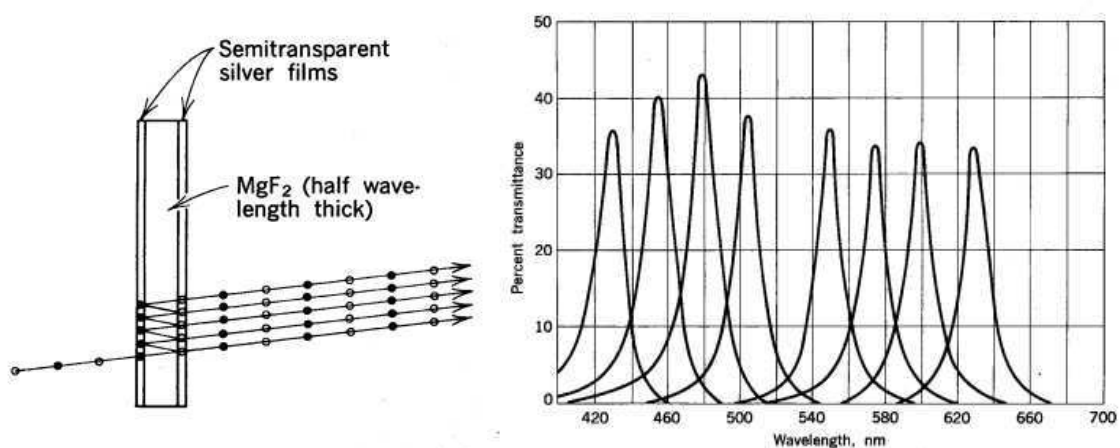


Figura 2.16. Schema di funzionamento di un filtro interferenziale (a sinistra) e spettri di trasmissione per alcuni filtri interferenziali (a destra) (da Ewing, 1969).

I monocromatori, rispetto ai filtri, permettono di isolare una banda spettrale molto più ristretta e di selezionare la lunghezza d'onda desiderata in un intervallo molto più ampio. Il monocromatore consiste di un elemento disperdente (un prisma o un reticolo di diffrazione) assieme a due fenditure che servono come porta d'ingresso e di uscita della radiazione (Fig. 2.17).

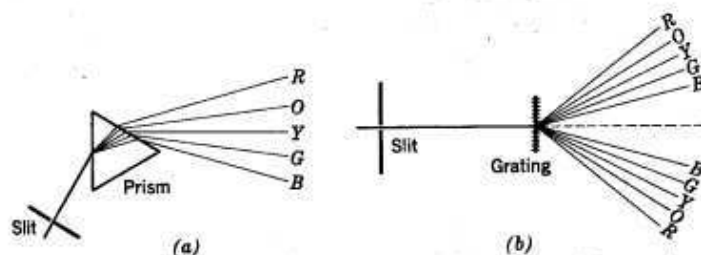


Figura 2.17. Dispersione della luce bianca da parte di (a) un prisma e (b) un reticolo a trasmissione (da Ewing, 1969).

I prismi. Nell'UV gli unici materiali con trasparenza adeguata permanente sono la silice e l'allumina. Nel VIS si possono usare la silice, lo zaffiro o il vetro ottico; quest'ultimo ha una dispersione superiore ai precedenti. Nell'IR, al di sopra di 3 μm , i prismi sono generalmente costituiti di alogenuri alcalini (NaCl, KBr, CsBr).

L'uso del quarzo è complicato dal fatto che oltre ad essere birifrangente è anche otticamente attivo. Per superare questa difficoltà sono stati elaborati differenti schemi costruttivi, fra cui quello di Littrow si distingue per eleganza (Fig. 2.18).

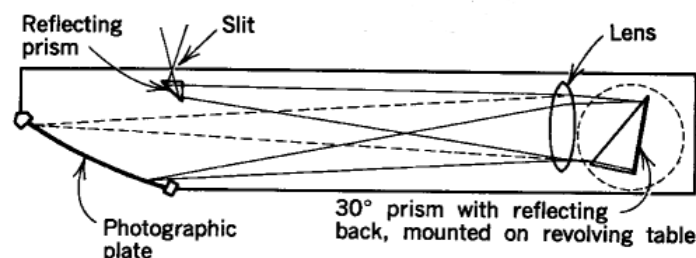


Figura 2.18. Utilizzo del prisma di Littrow in uno spettrografo. Il prisma è montato su una tavola, che può essere ruotata in modo da variare l'intervallo di lunghezze d'onda che raggiungono la lastra fotografica (da Ewing, 1969).

La radiazione entra attraverso una fenditura, è collimata da una lente di quarzo, ed è dispersa da un prisma di quarzo, con la superficie posteriore riflettente. I raggi dispersi sono focalizzati dalla stessa lente di quarzo sul rivelatore (una lastra fotografica, nell'esempio riportato in Fig. 2.18). Il passaggio della radiazione attraverso la stessa ottica di quarzo, prima in una direzione e poi nell'altra, elimina gli effetti di polarizzazione.

I reticoli. Un raggio di luce monocromatica, passando attraverso una lastra trasparente sulla quale sono state tracciate un grande numero di linee parallele sottilissime, viene diviso in una serie di raggi differenti. Uno procede dritto, come se non ci fosse nessuna linea sulla lastra, mentre gli altri emergono secondo angoli che dipendono dalla spaziatura delle linee e dalla lunghezza d'onda della radiazione. Questo fenomeno è una conseguenza del principio di Huygens, secondo cui ciascuna porzione fra le linee, quando è retro-illuminata, agisce come una sorgente che emana in tutte le direzioni antistanti.

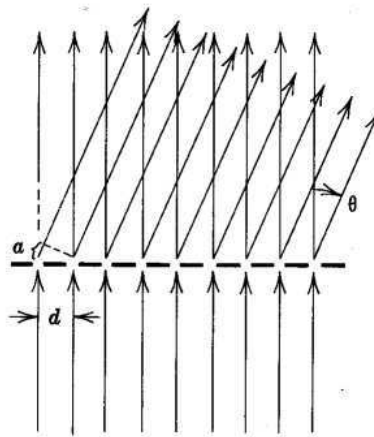


Figura 2.19. Diffrazione causata da un reticolo piano(da Ewing, 1969).

La maggior parte dei raggi emessi da queste sorgenti secondarie interferisce distruttivamente, mentre quelli che obbediscono alla relazione seguente si rinforzano (Fig. 2.19):

$$d \sin \theta = n \lambda \quad (2.44)$$

dove d è la distanza fra linee adiacenti, θ è l'angolo di deviazione, λ è la lunghezza d'onda ed n è un numero intero qualunque 0, 1, 2, 3..., chiamato ordine.

Ne consegue che se un raggio policromatico passa attraverso un reticolo esso viene disperso in una serie di spettri localizzati simmetricamente sui due lati della normale al reticolo stesso (Fig. 2.20). Il fatto che spettri di ordine differente si sovrappongono non dà molto fastidio; in effetti, nel VIS i diversi ordini non si sovrappongono, mentre la eventuale sovrapposizione può essere ridotta o eliminata mettendo un prisma davanti al reticolo o utilizzando dei filtri opportuni che assorbono la banda spettrale indesiderata.

Il reticolo discusso fin qui è del tipo a trasmissione. Nella maggior parte degli strumenti si usano invece reticoli a riflessione, nei quali le linee sono incise sulla superficie di uno specchio (una lastra metallica o una lastra di vetro sulla quale è stata depositato un film metallico sottile). Il principio di funzionamento è ovviamente identico. Solo gli strumenti di precisione usano reticoli originali, a causa del loro alto costo. La maggior parte degli apparati utilizza repliche, preparate applicando materiale plastico sul reticolo originale, staccandolo e montandolo su un supporto rigido.

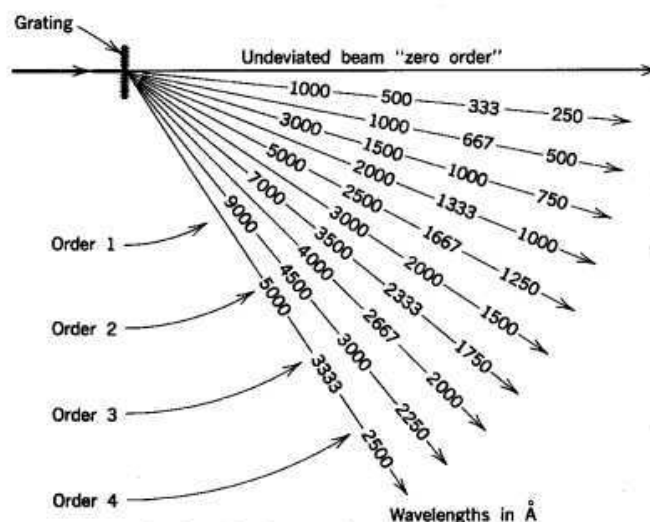


Figura 2.20. Sovrapposizione di spettri di ordine differente (da Ewing, 1969).

Contenitore del campione. Generalmente una cuvetta o provetta.

Rilevatore: Fototubi, fotomoltiplicatori, fotocellule o occhio umano.

Fototubi (o tubi fotoemissivi). Come noto, l'effetto fotoelettrico consiste nel fatto che i fotoni con contenuto energetico maggiore di una soglia critica, quando incidono su una superficie metallica, causano la emissione di elettroni. La soglia fotoelettrica è nell'UV o nel campo dei raggi X per la maggior parte dei metalli; fanno eccezione i metalli alcalini per i quali, a causa del basso potenziale di ionizzazione, questa soglia si localizza nel VIS. Il principio è sfruttato nei tubi fotoemissivi (Fig. 2.21).

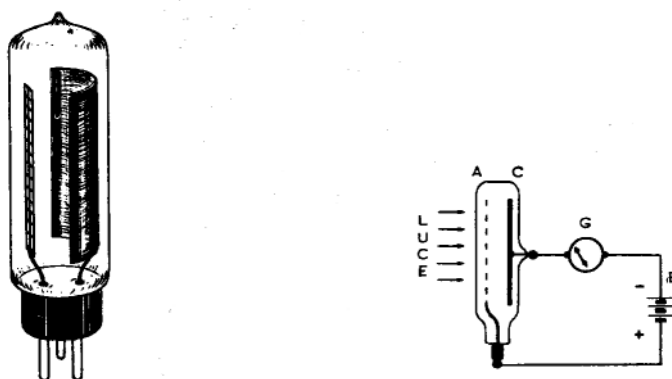


Figura 2.21. Tubo fotoemissivo e schema di funzionamento (da Amandola e Terreni, 1970).

Essi consistono di due elettrodi e di un contenitore trasparente. Il catodo C è una lamina metallica ricoperta da uno strato di materiale che perde facilmente elettroni se viene colpito da energia radiante. L'anodo A è una griglia a maglie molto larghe. Il circuito elettrico consta anche di una batteria B di alcune decine di V e di un galvanometro G. Nell'oscurità il circuito è interrotto fra C ed A, per cui il galvanometro non registra passaggio di corrente. Quando al catodo giunge un segnale luminoso ha luogo emissione fotoelettrica. Gli elettroni espulsi dal catodo vengono raccolti dall'anodo e nel circuito si avrà passaggio di corrente, la cui intensità è proporzionale alla potenza della radiazione incidente.

Il tubo fotoemissivo può essere considerato un resistore variabile, la cui resistenza varia da 250 MΩ nell'oscurità a pochi MΩ nella luce brillante.

Esistono sia fototubi a vuoto (o fotocelle a vuoto) che fotocelle a gas, nelle quali viene introdotto un gas inerte, in genere Ar, a pressioni di ~ 0.2 mmHg. Gli ioni gassosi che si scaricano al catodo determinano un incremento nella intensità di corrente, ma si ha una perdita di proporzionalità fra intensità della luce incidente e corrente prodotta.

Tubi fotomoltiplicatori. Il fotomoltiplicatore è un tipo di fototubo a vuoto disegnato in modo da amplificare il segnale elettrico di diverse milioni di volte. Ciò si realizza sfruttando il fenomeno della emissione secondaria (Fig. 2.22). Gli elettroni che lasciano il catodo per effetto fotoelettrico (come nel fototubo) vanno a colpire una seconda superficie sensibile, il dinodo, ad un potenziale più positivo. Qui, l'impatto di ogni elettrone causa il rilascio di diversi elettroni secondari. Questi, a loro volta, sono accelerati e vanno a colpire un altro dinodo, e così via. Il processo viene ripetuto 10-15 volte. In ciascun passaggio, il fattore di moltiplicazione dipende dalla differenza di potenziale applicata (che deve essere rigorosamente stabile) ed è tipicamente di 2-3; ne consegue una amplificazione di $2^{10} - 3^{10}$ per 10 passaggi. Mentre un fototubo ha tipicamente un segnale di uscita dell'ordine di alcune decine di micro-ampère per lumen di radiazione, il tubo fotomoltiplicatore dà segnali dell'ordine di qualche ampère per lumen.

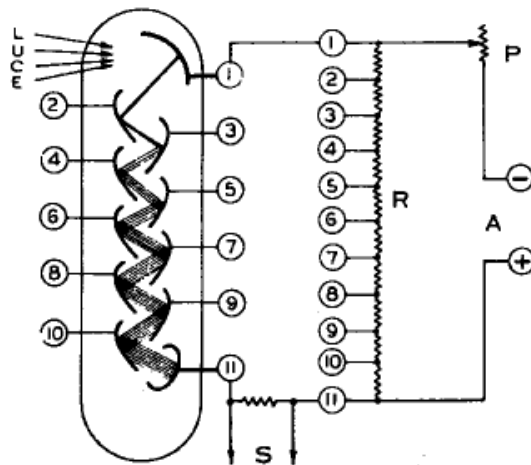


Fig. 2.22. Schema di principio di un tubo fotomoltiplicatore (da Amandola e Terreni, 1970).

Fotocellule a semiconduttore. Un semiconduttore è una sostanza cristallina che ha caratteristiche intermedie fra i conduttori metallici e gli isolanti. L'energia con cui gli elettroni di legame sono trattenuti negli orbitali dei cristalli semiconduttori è tale per cui essi possono essere spostati con relativa facilità da radiazioni incidenti. Gli elettroni, una volta spostati, sono liberi di muoversi entro il reticolo cristallino. I "buchi" lasciati dagli elettroni si comportano come entità dotate di carica positiva. Sotto l'influenza di un campo elettrico applicato, sia gli elettroni che i buchi si muovono, in direzioni opposte, determinando il passaggio di corrente elettrica. Lo strumento basato su questo effetto è detto cellula fotoconduttiva.

Una tipica cella a CdS ha una resistenza di circa $25\text{ M}\Omega$ o più nel buio e attorno ai $500\ \Omega$ alla luce solare. Vi è una relazione pressochè lineare fra logaritmo della resistenza e logaritmo della illuminazione.

Supponiamo di interfacciare un semiconduttore ed un elettrodo metallico; gli elettroni migrano facilmente dal semiconduttore al metallo, mentre il passaggio opposto è estremamente difficile. Poichè l'illuminazione determina un aumento della concentrazione di elettroni nel semiconduttore, si verifica un flusso di elettroni, che si manifesta in un potenziale negativo

sull'elettrodo metallico rispetto alla giunzione. Una fotocellula che sfrutta questo principio è chiamata cellula fotovoltaica.

Esse tipicamente producono una corrente sufficiente per essere misurata da un microamperometro senza necessità di amplificazione elettronica.

La sensibilità spettrale copre il VIS con un massimo nel verde.

Strumenti monoraggio e a doppio raggio. I differenti strumenti in commercio, sia colorimetri sia spettrofotometri, possono essere distinti nelle due grandi categorie di strumenti monoraggio e strumenti a doppio raggio.

Lo schema di uno spettrofotometro monoraggio è riportato in Fig. 2.23.

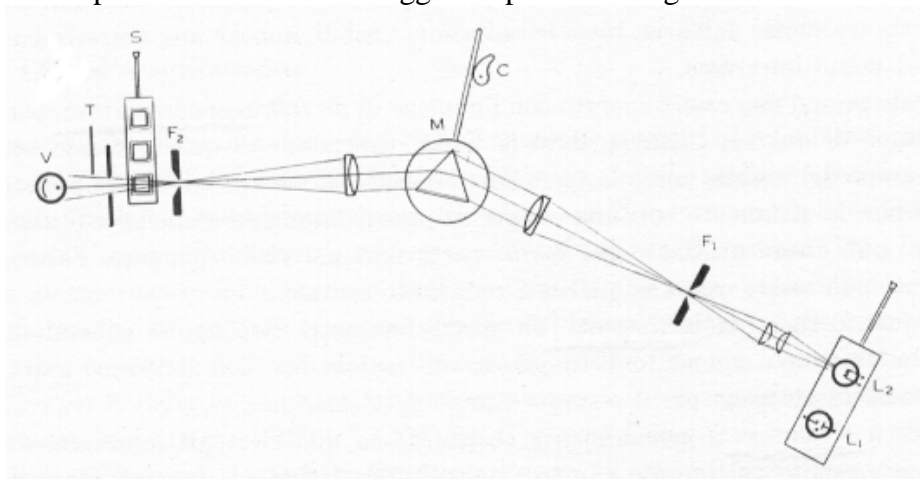


Figura 2.23. Schema di uno spettrofotometro a raggio singolo (da Amandola e Terreni, 1970).

Si notano due lampade, una a idrogeno ed una a tungsteno, che possono essere portate nella posizione di lavoro agendo su un comando a slitta. Il monocromatore a prisma M è guidato da una camma C per la selezione della lunghezza d'onda. La slitta S permette di posizionare sul cammino ottico la cuvetta da analizzare. A monte della fotocella V, vi è un otturatore T, usato per la taratura.

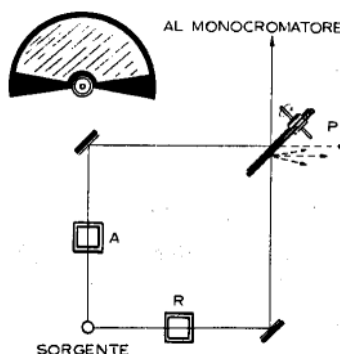


Figura 2.24a. Disco a settori per la modulazione e lo sdoppiamento del raggio, *chopper* (da Amandola e Terreni, 1970).

Gli spettrofotometro a doppio raggio sono dotati di sistemi di sdoppiamento del raggio luminoso, detto *chopper* (Fig. 2.24a), consistente in un disco rotante di cui metà superficie è trasparente, mentre l'altra metà è riflettente. Nel semiperiodo in cui la parte speculare si trova lungo il percorso ottico, il raggio A viene riflesso verso il monocromatore ed il raggio R viene disperso. Durante l'altro semiperiodo, il raggio R attraversa il disco e va al monocromatore, mentre A viene eliminato. Alla fotocella giunge così una rapida successione di segnali, provenienti

alternativamente dalla cella analitica e da quella di riferimento, i quali verranno opportunamente confrontati e misurati.

Lo schema di principio dell'intero strumento a doppio raggio è mostrato in Fig. 2.24b.

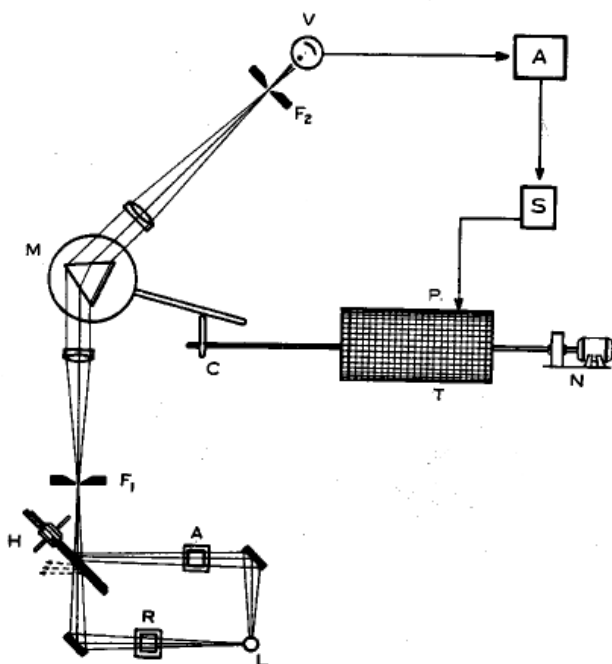


Figura 2.24b. Schema di uno spettrofotometro a doppio raggio (da Amandola e Terreni, 1970).

2.6. Spettrofotometria in assorbimento atomico

2.6.1. Emissione atomica ed assorbimento atomico

Ogni elemento ha un numero specifico di elettroni associati con il suo nucleo. La configurazione elettronica normale e più stabile di un atomo è detta stato fondamentale (*ground state*). Fornendo energia ad un atomo, essa viene assorbita ed un elettrone dello strato esterno passa ad una configurazione meno stabile, nota come stato eccitato (*excited state*). Poiché questo stato è instabile, l'atomo ritorna immediatamente alla condizione di stato fondamentale, rilasciando energia luminosa. La transizione dallo stato fondamentale allo stato eccitato è detta eccitazione, mentre la transizione inversa è detta decadimento (Fig. 2.25).

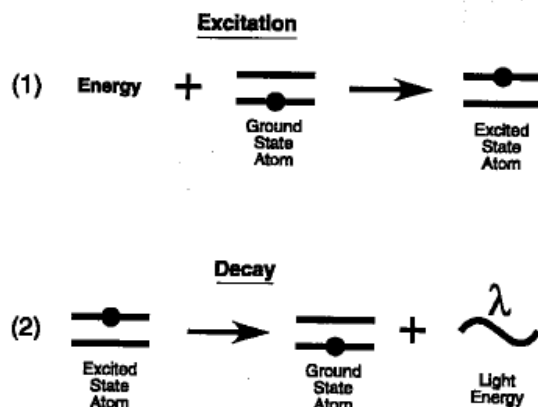


Figura 2.25. Processi di eccitazione e decadimento (da Perkin-Elmer, 1994).

Entrambi i processi sono implicati nella **emissione atomica**. Il campione viene immerso in un ambiente ad alta energia termica, in modo da produrre atomi nello stato eccitato. Questo ambiente può essere fornito da una fiamma (o da un plasma, ma per il momento ci occupiamo della fiamma). La luce emessa nel successivo decadimento consiste di una serie di lunghezze d'onda, chiamate linee di emissione, che costituiscono nel loro insieme lo spettro di emissione. L'intensità di una linea di emissione aumenta all'aumentare del numero degli atomi eccitati. L'intensità della luce emessa può essere pertanto messa in relazione alla concentrazione dell'elemento di interesse nella soluzione-campione.

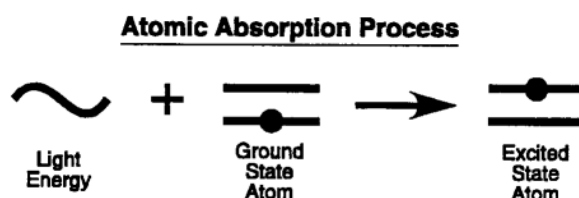


Figura 2.26. Processo di assorbimento atomico (da *Perkin-Elmer*, 1994).

Il processo di **assorbimento atomico** è schematizzato in Fig. 2.26. Nella transizione dallo stato fondamentale allo stato eccitato, un determinato atomo assorbe energia luminosa di una lunghezza d'onda specifica. Se aumenta il numero di atomi presenti lungo il percorso della radiazione luminosa, si verifica un aumento della quantità di luce assorbita. Si può pertanto effettuare una determinazione quantitativa di quella particolare specie atomica, misurando la quantità di luce assorbita. Ciò viene realizzato utilizzando sorgenti luminose speciali ed effettuando una accurata selezione delle lunghezze d'onda.

Ci sono alcune differenze basilari fra emissione atomica ed assorbimento atomico. Nella emissione atomica, la fiamma ha il duplice scopo di convertire l'aerosol-campione in un vapore atomico e successivamente di portare gli atomi allo stato eccitato. Nell'assorbimento atomico, invece, la sola funzione della fiamma è quella di convertire l'aerosol-campione in un vapore atomico, il quale può poi assorbire la luce emessa dalla sorgente di luce.

2.6.2. Strumentazione

Un tipico spettrofotometro per assorbimento atomico è costituito da 5 componenti fondamentali:

- (1) la sorgente luminosa, che emette lo spettro dell'elemento di interesse;
- (2) una "cella", dove avviene il processo di atomizzazione, che può essere costituita dalla fiamma, dal fornello di grafite, dalla cella MHS (*Mercury Hydride System*), dalla cella FIAS (*Flow Injection Analysis System*), o altri apparati opportuni;
- (3) un monocromatore, per eliminare le lunghezze d'onda indesiderate;
- (4) un rivelatore (*detector*), che misura la intensità della luce ed amplifica il segnale elettrico;
- (5) un *display*, che mostra la lettura dopo che il segnale elettrico è stato processato dalla strumentazione elettronica.

Analogamente a quanto visto per la spettroscopia UV-VIS, anche per l'assorbimento atomico vi sono due tipi fondamentali di strumenti, quelli a raggio singolo e quelli a doppio raggio. Nei primi (Fig. 2.27) la luce emessa dalla sorgente (una lampada a catodo cavo o una lampada con eccitazione a radiofrequenze) passa attraverso la cella prima ed il monocromatore poi. La luce della sorgente viene modulata o elettronicamente o meccanicamente (mediante un *chopper*) per distinguere la luce della sorgente dalla emissione proveniente dalla cella. Il monocromatore permette il passaggio della lunghezza d'onda specifica dell'elemento in esame al *detector*, in genere un tubo fotomoltiplicatore, dove viene prodotta una corrente elettrica la cui intensità dipende dalla intensità della luce che raggiunge il *detector*. La corrente elettrica viene processata

dalla parte elettronica dello strumento che misura l'attenuazione della intensità luminosa che avviene nella cella e converte questo segnale in concentrazione. Nella configurazione a singolo raggio è necessario attendere che la lampada si riscaldi e si stabilizzi prima di iniziare le analisi.

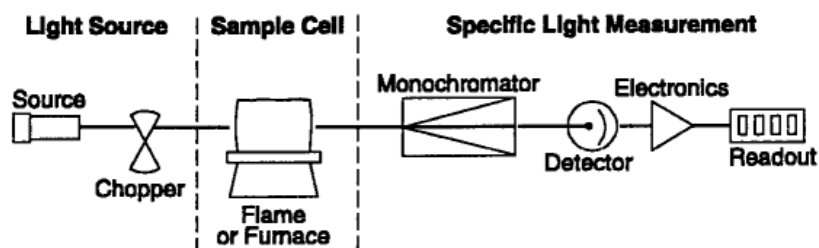


Figura 2.27. Schema di uno spettrofotometro per assorbimento atomico a raggio singolo (da Perkin-Elmer, 1994).

Nella configurazione a doppio raggio (Fig. 2.28), la luce proveniente dalla sorgente è divisa in un raggio campione, che passa attraverso la cella, ed in un raggio di riferimento, che viene deviato attorno alla cella e riallineato poi al raggio campione. In questa configurazione viene misurato il rapporto delle intensità luminose dei due raggi. Pertanto, possibili fluttuazioni della intensità luminosa della sorgente vengono cancellate, innalzando la stabilità della misura. Inoltre, non è richiesto nessun periodo di stabilizzazione (*warm-up*) della lampada.

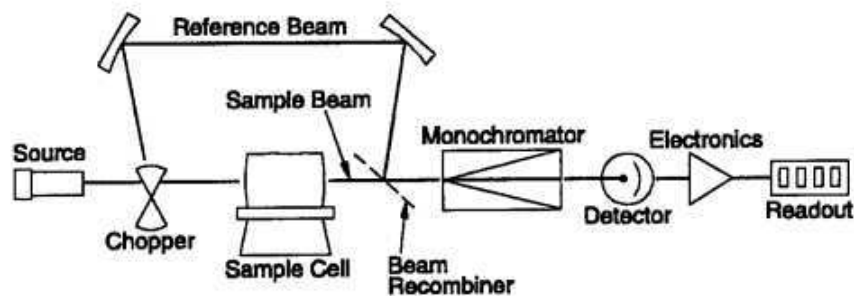


Figura 2.28. Schema di uno spettrofotometro per assorbimento atomico a doppio raggio (da Perkin-Elmer, 1994).

2.6.3. Sorgenti luminose

Poiché gli atomi di ciascun elemento assorbono luce di lunghezza d'onda specifica, è necessario utilizzare una sorgente che emette le linee spettrali dell'elemento di interesse. I due tipi di sorgente generalmente utilizzati sono la lampada a catodo cavo (*hollow cathode lamp, HCL*) o la lampada con eccitazione a radiofrequenze (*electrodeless discharge lamp, EDL*).

La HCL è una sorgente lineare, stabile per la maggior parte degli elementi, tranne che per quelli volatili, per i quali l'HCL avrebbe bassa intensità e vita breve. Per questi elementi è conveniente usare le EDL.

2.6.3.1. Lampade a catodo cavo

Il catodo delle HCL (Fig. 2.29) è un cilindro costituito dell'elemento di interesse. L'anodo ed il catodo sono racchiusi entro un cilindro di vetro, dotato di una finestra di quarzo o di vetro UV per la trasmissione ottimale della radiazione emessa. Il cilindro è riempito di un gas (in genere neon o argon) a bassa pressione (tipicamente alcuni mmHg) che viene scelto in modo da avere la migliore intensità luminosa e di evitare interferenze spettrali da parte del gas stesso.

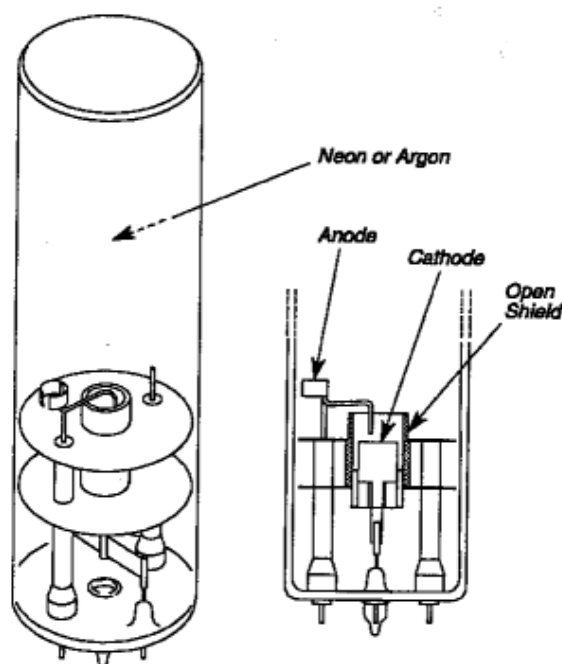


Figura 2.29. Schema di una lampada a catodo cavo (da Perkin-Elmer, 1994).

Quando viene applicato un potenziale elettrico fra anodo e catodo, alcuni atomi del gas di riempimento vengono ionizzati. Gli ioni carichi positivamente vanno a collidere con il catodo (carico negativamente) e determinano l'espulsione di atomi dell'elemento di cui è costituito il catodo stesso (Fig. 2.30, 1). Il processo è noto come *sputtering* atomico. Gli atomi espulsi dal catodo vengono eccitati per impatto con le particelle del gas di riempimento (Fig. 2.30, 2). Segue il decadimento e l'emissione di luce (Fig. 2.30, 3).

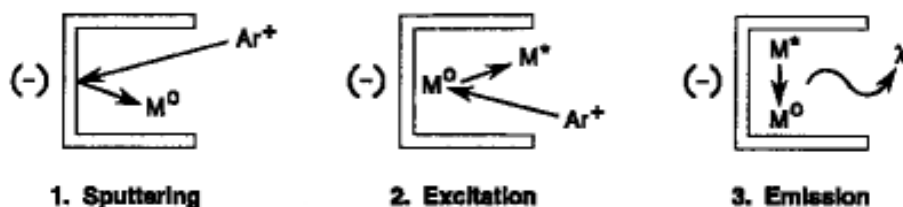


Figura 2.30. Processo di emissione nelle lampade a catodo cavo (da Perkin-Elmer, 1994).

A causa delle basse pressioni e basse temperature del gas di riempimento e delle piccole correnti in gioco, l'allargamento delle righe dello spettro di emissione dell'elemento di interesse è molto modesto e comunque nettamente minore della ampiezza della banda di assorbimento dello stesso elemento nella fiamma (Fig. 2.31).

La vita delle HCL è limitata da:

- (1) rimozione di atomi dal catodo proprio a causa dello *sputtering* atomico,
- (2) assorbimento del gas di riempimento, principalmente sulle pareti di vetro,
- (3) uso improprio, per esempio applicazione di una corrente troppo elevata, che aumenta la velocità dei processi precedenti.

Le lampade a catodo cavo sono disponibili per più di 60 elementi. Esistono anche lampade multi-elemento, il cui catodo è costituito da una miscela o lega dei diversi metalli.

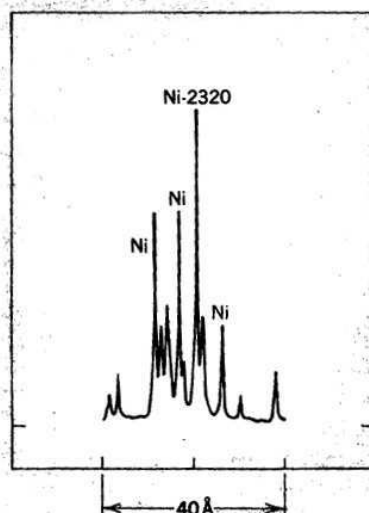


Figura 2.31. Spettro di emissione di una lampada a catodo cavo di Ni. Solamente la linea a 2320 Å viene assorbita dagli atomi di Ni in fiamma (da Ewing, 1969)

2.6.3.2. Lampade con eccitazione a radiofrequenze (*electrodeless discharge lamp, EDL*)

In queste lampade (Fig. 2.32), una piccola quantità del metallo o di un sale dell'elemento di interesse viene sigillata entro un bulbo di quarzo. Questo bulbo è piazzato entro un piccolo generatore di radiofrequenze (*driver*). Quando viene applicata tensione al *driver* viene generato un campo di radiofrequenze, che determina la vaporizzazione e la eccitazione degli atomi contenuti nel bulbo, con conseguente emissione del loro spettro caratteristico.

Le EDL danno tipicamente una intensità luminosa molto maggiore di quella delle HCL; ne risultano vantaggi analitici in termini di maggior precisione e minori limiti di rilevabilità. Inoltre le EDL hanno una vita media molto maggiore delle HCL, a parità di elemento.

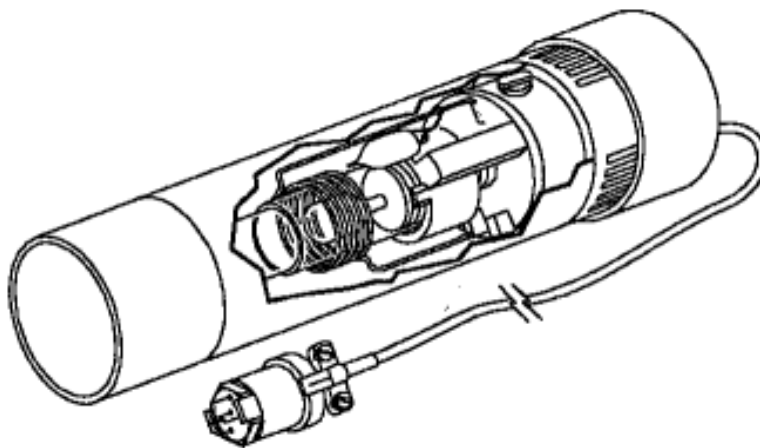


Figura 2.32. Schema di una lampada con eccitazione a radiofrequenze (da Perkin-Elmer, 1994).

2.6.4. Fiamme e bruciatori

La temperatura della fiamma deve essere abbastanza elevata per completare il processo di vaporizzazione atomica. D'altra parte se la temperatura della fiamma è troppo elevata viene favorita la ionizzazione degli atomi dell'elemento da misurare, soprattutto quando questo ha un basso potenziale di ionizzazione; poiché gli ioni non partecipano al processo di assorbimento si possono verificare errori analitici.

Per ottenere la temperatura desiderata della fiamma si possono utilizzare differenti gas combustibili e comburenti. La fiamma aria-acetilene (temperatura circa 2300 °C) permette di analizzare circa 35 elementi. Quando sono necessarie temperature più alte si possono usare ossigeno-acetilene oppure ossido di azoto-acetilene oppure ossido di diazoto-acetilene. La fiamma ossigeno-acetilene presenta i maggiori pericoli di esplosione, poiché la sua velocità di combustione molto alta favorisce i ritorni di fiamma. Impiegando quali comburenti l'ossido di diazoto o l'ossido di azoto si ottengono temperature analoghe a quelle che si hanno con l'ossigeno (circa 2900 °C) e viene garantita una maggiore sicurezza. L'inconveniente maggiore dell'ossido di azoto è il suo alto potere corrosivo, mentre con l'ossido di diazoto si ha l'emissione di intense bande spettrali ad alcune lunghezze d'onda, che danno problemi analitici.

Per avere risultati riproducibili, il fascio luminoso di misura deve seguire un percorso costante e ottimale. Poiché le diverse zone della fiamma hanno differenti caratteristiche, la stabilità della fiamma è fondamentale per garantire la qualità analitica. Per evitare che la fiamma si muova è necessario un opportuno disegno dei bruciatori ed una portata costante di gas.

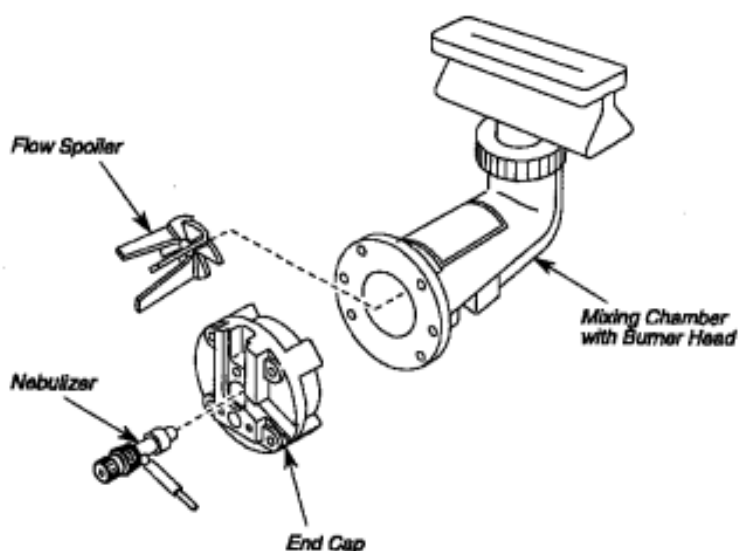


Figura 2.33. Schema di un bruciatore a premiscelazione (da *Perkin-Elmer*, 1994).

I bruciatori a premiscelazione o a flusso laminare (Fig. 2.33) sono costituiti da un nebulizzatore, una camera di miscelazione e dal bruciatore vero e proprio (*burner head*). Nel nebulizzatore il gas comburente aspira la soluzione attraverso un capillare; nella camera di miscelazione combustibile-comburente si separa la maggior parte delle gocce (la separazione è favorita dal *flow spoiler*), mentre solo quelle più piccine (il 10% circa) raggiungono il bruciatore vero e proprio. Quest'ultimo è generalmente costruito in titanio puro, che resiste bene alla corrosione ed è privo della maggior parte degli elementi comunemente analizzati in assorbimento atomico. Il bruciatore vero e proprio è provvisto di tre aggiustamenti ortogonali di posizione e può essere rotato di 90°, in modo da variare la lunghezza del percorso ottico e quindi l'intervallo di misura.

2.6.5. Calibrazione strumentale

Le determinazioni quantitative in assorbimento atomico sono basate sulla legge di Lambert-Beer, ossia sulla relazione lineare fra assorbanza e concentrazione. E' noto, d'altra parte, che per molti elementi, particolarmente ad elevate concentrazioni, la relazione fra assorbanza e concentrazione non è lineare, ossia si verifica una deviazione dalla legge di Lambert-Beer. Ciò è dovuto a differenti cause, fra cui disomogeneità di temperatura nella fiamma, allargamento delle linee spettrali, assorbimento di linee vicine.

Per ovviare a possibili deviazioni dalla legge di Lambert-Beer è bene lavorare con un numero adeguato di standards. E' inoltre consigliabile diluire i campioni troppo concentrati in modo da rimanere all'interno dell'intervallo di concentrazione degli standards.

Negli strumenti moderni, dotati di microprocessori, è possibile calcolare le concentrazioni in base a curve di calibrazione lineari e nonlineari, gestite in modo automatico.

2.6.6. Concentrazione caratteristica e concentrazione caratteristica di controllo.

In assorbimento atomico, la *concentrazione caratteristica*, C_c , o *sensibilità* è definita come la concentrazione di un elemento (in genere in mg/L) richiesta per produrre un segnale di 0.0044 unità di assorbanza. Quando è rispettata la legge di Lambert-Beer, la C_c può essere determinata leggendo l'assorbanza A_i corrispondente ad una concentrazione nota C_i e applicando la relazione:

$$C_c / 0.0044 = C_i / A_i \quad (2.45)$$

da cui:

$$C_c = (C_i 0.0044) / A_i \quad (2.46)$$

Viceversa, conoscendo la concentrazione caratteristica si può valutare l'intervallo di assorbanza corrispondente ad un determinato intervallo di concentrazione dell'elemento di interesse.

La concentrazione caratteristica di controllo (*characteristic concentration check value*) è invece la concentrazione dell'elemento (in mg/L) che produce un segnale di circa 0.2 unità di assorbanza, in condizioni ottimali, alla lunghezza d'onda operativa. In base alla concentrazione caratteristica di controllo l'operatore può accertarsi della ottimizzazione dei parametri strumentali e se lo strumento sta lavorando bene.

2.6.7. Il limite di rilevabilità

Il limite di rilevabilità (*detection limit*) è definito come la concentrazione che corrisponde ad un rapporto segnale/rumore pari a 3. Nella definizione di limite di rilevabilità si considera pertanto sia l'ampiezza del segnale sia il rumore della linea di base. Il limite di rilevabilità è quindi la concentrazione minima che può essere distinta da zero in modo chiaro.

Per determinare il limite di rilevabilità in assorbimento atomico si utilizza la procedura standard delineata di seguito.

Si preparano due soluzioni standard di concentrazione differente (pari a 5 e 10 volte il limite di rilevabilità stimato), usando diverse vetrerie per ridurre il rischio di contaminazione. Vengono poi analizzate in sequenza bianco, standard 1, bianco, standard 2, ... compiendo almeno 10 cicli di analisi. Si eseguono poi i seguenti calcoli:

- (1) calcolare la media del bianco analizzato prima e dopo ciascuno standard e sottrarre questo valore medio da quello dello standard;
- (2) calcolare la media μ e la deviazione standard σ sia per lo standard 1 sia per lo standard 2;
- (3) confrontare il rapporto delle medie μ_1/μ_2 con il rapporto delle concentrazioni nominali C_1/C_2 ; se non vi è corrispondenza entro l'errore statistico i dati non sono attendibili e occorre ripetere la prova;
- (4) in caso contrario, calcolare il limite di rilevabilità (det.lim.) mediante la seguente equazione:

$$\text{det.lim.} = \frac{C \times 3 \times \sigma}{\mu} \quad (2.47)$$

il calcolo va eseguito sia per lo standard 1 che per lo standard 2. Il limite di rilevabilità è la media dei due risultati.

E' difficile eseguire analisi di routine per concentrazioni prossime al limite di rilevabilità perché, per definizione, il rumore rappresenta una percentuale significativa del segnale totale. Per definizione, la precisione analitica per il limite di rilevabilità è $\pm 33 \%$. Anche se in prossimità del limite di rilevabilità le concentrazioni dell'elemento di interesse sono significativamente diverse da zero, per avere una buona precisione è necessario eseguire le analisi di routine per concentrazioni decisamente maggiori del limite di rilevabilità.

Come mostrato in Fig. 2.34, è possibile che due diversi elementi abbiano la stessa concentrazione caratteristica ma differenti valori del limite di rilevabilità.

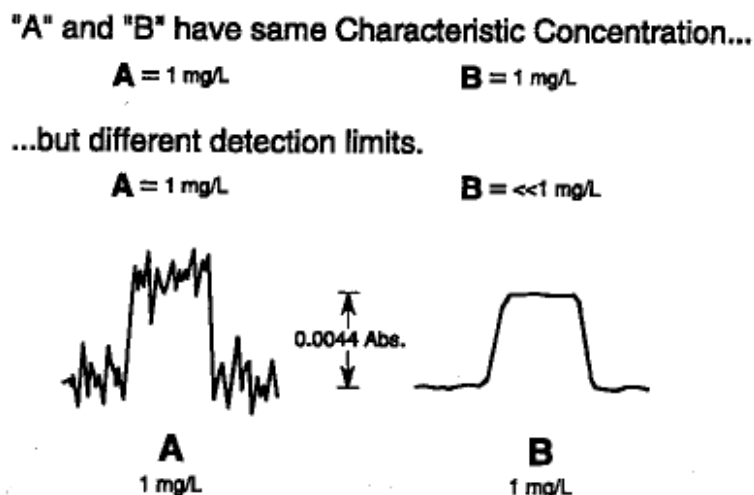


Figura 2.34. Limite di rilevabilità e concentrazione caratteristica (da Perkin-Elmer, 1994).

2.6.8. Interferenze

Le interferenze che possono perturbare le analisi in assorbimento atomico sono di sei tipi: interferenze chimiche, interferenze di ionizzazione, interferenze di matrice, interferenze di emissione, interferenze spettrali ed assorbimento di fondo.

2.6.8.1. Interferenze chimiche

L'interferenza chimica si verifica quando il campione contiene un composto termicamente stabile dell'elemento di interesse. Si tratta cioè di un composto che non viene decomposto in maniera totale dall'energia della fiamma. Ne consegue una riduzione, nella fiamma, del numero di atomi dell'elemento di interesse in grado di assorbire luce.

Le interferenze chimiche normalmente possono essere eliminate o ridotte in due modi: l'uso di una fiamma di temperatura più elevata o l'aggiunta di una specie complessante (*releasing agent*) alle soluzioni da analizzare. La fiamma di maggior temperatura fornisce energia addizionale e può distruggere il composto stabile nella fiamma di minore temperatura. Il complessante aggiunto reagisce in maniera preferenziale con la specie interferente rilasciando l'elemento da analizzare.

Un esempio è l'interferenza del fosfato sulla analisi del calcio (Fig. 2.35). Quando si usa la fiamma aria-acetilene il $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ non si dissocia completamente. Aumentando la concentrazione del fosfato l'assorbanza del calcio diminuisce. Per eliminare questa interferenza chimica si può aggiungere una grande concentrazione di lantanio oppure utilizzare la fiamma ossido nitroso-acetilene.

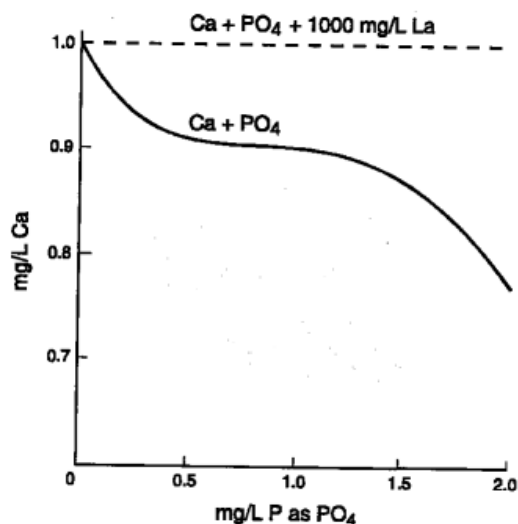


Figura 2.35. Interferenza del fosfato sul calcio (da *Perkin-Elmer*, 1994).

Quando si aggiunge il lantanio, esso si lega al fosfato e viene così liberato il calcio, cosicché la assorbanza dovuta al calcio è indipendente dalla quantità di fosfato presente.

Se si utilizza la fiamma ossido nitroso-acetilene (di temperatura maggiore di quella della fiamma aria-acetilene, come già detto) non si osserva questa interferenza chimica e non è necessario aggiungere lantanio.

Interferenze di ionizzazione

Le interferenze di ionizzazione si verificano quando la fiamma di alta temperatura ha abbastanza energia da causare la rimozione di un elettrone dall'atomo, creando uno ione. Poiché la ionizzazione determina una diminuzione degli atomi nello stato fondamentale, anche l'assorbimento atomico viene ridotto.

Queste interferenze possono essere controllate aggiungendo un eccesso di un elemento facilmente ionizzabile (generalmente un metallo alcalino) al bianco, agli standards ed ai campioni.

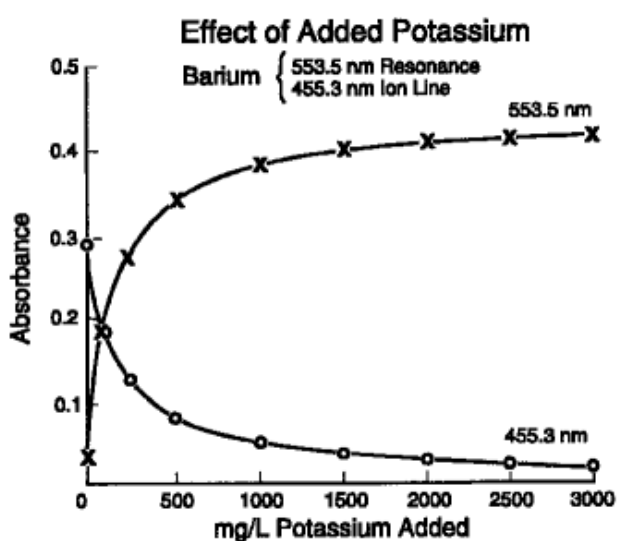


Figura 2.36. Soppressione della interferenza per ionizzazione mediante addizione di potassio (da *Perkin-Elmer*, 1994).

Come esempio si cita la soppressione della ionizzazione per aggiunta di un eccesso di potassio nella analisi del bario (Fig. 2.36).

Anche una fiamma di minore temperatura può eliminare le interferenze di ionizzazione, ma possono verificarsi interferenze chimiche.

Interferenze di matrice

Le interferenze di matrice si verificano quando le caratteristiche fisiche (viscosità, tensione superficiale, ...) dei campioni e degli standard sono notevolmente differenti. Ciò può essere dovuto alla presenza di alte concentrazioni di sali disciolti o acidi nei campioni, ma non negli standard, oppure al fatto che campioni e standard sono a temperature molto diverse. In questo secondo caso è sufficiente portare campioni e standard alla stessa temperatura prima della analisi. Nel primo caso, per ridurre le interferenze di matrice, è necessario far sì che nei campioni, negli standard e nel bianco siano presenti gli stessi componenti in proporzioni simili. Ogni reagente aggiunto ai campioni durante la preparazione dovrebbe pertanto essere aggiunto anche agli standards ed al bianco.

Interferenze di emissione

Per alte concentrazioni di elementi particolarmente emissivi, l'analisi in assorbimento atomico mostra talvolta scarsa precisione. Ciò può essere dovuto al fatto che il segnale di emissione si sovrappone alla riga analitica.

Questo fatto si verifica, ad esempio, per il bario utilizzando la fiamma ossido nitroso-acetilene.

Per compensare questa interferenza si può diminuire l'ampiezza della fenditura (ossia ridurre l'ampiezza della riga analitica), aumentare la corrente della lampada (ossia l'intensità del fascio luminoso), diluire il campione o usare una fiamma di minore temperatura.

Interferenze spettrali

Una interferenza spettrale si verifica quando nel campione è presente un elemento estraneo che assorbe ad una lunghezza d'onda che si sovrappone alla riga analitica dell'elemento di interesse. I risultati della determinazione saranno erroneamente elevati a causa del contributo dell'elemento interferente al segnale di assorbimento atomico.

Questa interferenza può essere eliminata riducendo l'ampiezza della fenditura o selezionando una diversa lunghezza d'onda.

Assorbimento di fondo (background absorption)

L'assorbimento di fondo può essere causato o dalla dispersione della luce operata da particelle presenti nella fiamma o dall'assorbimento della luce da parte di molecole indissociate presenti nella fiamma e riconducibili a matrici particolari.

Per compensare questo problema è necessario misurare l'assorbimento di fondo e sottrarlo dall'assorbimento totale misurato. Fortunatamente l'assorbimento di fondo può essere distinto dall'assorbimento dovuto all'elemento di interesse, poiché quest'ultimo assorbe solo la stretta linea emessa dalla sorgente, mentre l'assorbimento di fondo è meno specifico e si estende in una ampia banda spettrale.

Per compensare l'assorbimento di fondo si può usare un correttore di fondo, che utilizza una sorgente continua, quale una lampada ad arco a deuterio nell'UV o una lampada a incandescenza a tungsteno-iodio nel VIS. La luce dalla sorgente primaria (la HCL o la EDL) e la luce della sorgente continua passano alternativamente nella fiamma. L'elemento analizzato assorbe la luce della sorgente primaria solamente, mentre l'assorbimento di fondo avviene nei due raggi. Misurando il rapporto della intensità dei due raggi si può pertanto eliminare l'effetto dello assorbimento di fondo, ottenendo il vero segnale di assorbimento atomico.

2.6.9. Il metodo delle aggiunte standard

Questa tecnica analitica permette spesso di lavorare in presenza di interferenza di matrice, senza eliminare l'interferenza stessa, costruendo una opportuna curva di calibrazione.

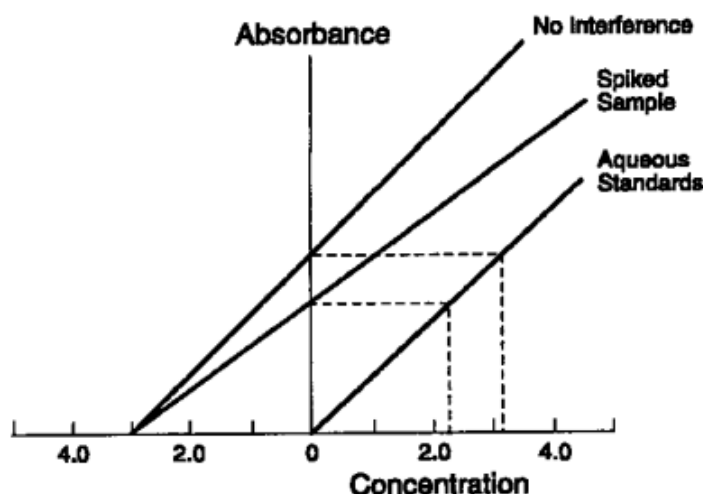


Figura 2.37. Metodo delle aggiunte standard (da Perkin-Elmer, 1994).

Facciamo riferimento al diagramma assorbanza vs concentrazione (Fig. 2.37), nel quale è riportata, per riferimento, una curva di calibrazione tipica, rappresentata dalla linea passante per l'origine.

Immaginiamo di prendere tre aliquote uguali di un campione. Alla prima non aggiungiamo nulla; alla seconda aggiungiamo una quantità nota di standard, in modo da raddoppiare approssimativamente la concentrazione dell'elemento di interesse; alla terza aggiungiamo una quantità nota di standard, in modo da triplicare approssimativamente la concentrazione dell'elemento di interesse. Infine portiamo allo stesso volume con il solvente, in modo che le concentrazioni finali dei costituenti presenti nel campione originale (a parte quella dell'elemento di interesse) siano le stesse in ognuno dei tre casi. E' necessario che le assorbanze di tutte le soluzioni cadano nella porzione lineare della curva di calibrazione.

Se nessuna interferenza è presente nel campione si ottiene, in Fig. 2.37, una linea parallela alla curva di calibrazione tipica, traslata di un certo valore di assorbanza, riconducibile alla concentrazione dell'elemento originariamente presente nel campione. Se nel campione è invece presente del materiale che causa interferenza di matrice, si ottiene di nuovo una linea retta, ma di pendenza differente. Estrapolando questa retta fino ad intersecare l'asse delle concentrazioni, si otterrà la concentrazione desiderata. Perché?

(1) Ammettiamo che non vi sia interferenza. Possiamo usare il valore di assorbanza corrispondente a $C = 0$ (campione puro) per leggere la concentrazione del campione direttamente sulla retta di calibrazione (*Aqueous Standards* in Fig. 2.37); questo ovvio esercizio ci permette di verificare che il segmento sull'asse delle concentrazioni è uguale a quello ottenuto estrapolando ad $A = 0$ la retta *No interference*.

(2) Notiamo che la retta *Spiked Sample* devia sempre di più dalla retta *No interference*, al crescere della concentrazione, proprio perché l'interferenza aumenta con C . In questo caso, a causa della interferenza, non possiamo usare il valore di assorbanza corrispondente a $C = 0$ (campione puro) per leggere la concentrazione del campione sulla retta di calibrazione. Invece, se estrapoliamo ad $A = 0$ la retta *Spiked Sample* "annulliamo" l'effetto della interferenza ed otteniamo la concentrazione cercata.

Bisogna sottolineare che se è vero che il metodo delle aggiunte standards permette spesso di lavorare in presenza di interferenza di matrice, è altrettanto vero che esso non è in grado di compensare per assorbimento di fondo, interferenze spettrali, interferenze chimiche e interferenze di ionizzazione. Pertanto, è meglio cercare di eliminare le interferenze scegliendo le condizioni analitiche o trattando chimicamente il campione (vedi sopra), piuttosto che usare il metodo delle aggiunte standards.

Tabella 2.4.

Standard Conditions and Characteristic Concentration Checks for Atomic Absorption

| Elem | WL (nm) | SBW (nm) | Flame Gases | Char Conc. Check | Notes (a) | Elem | WL (nm) | SBW (nm) | Flame Gases | Char Conc. Check | Notes (a) |
|------|------------|-------------|----------------|------------------------|--------------|------|------------|-------------|----------------|------------------------|--------------|
| Ag | 328.1 | 0.7 | A-Ac | 2.5 | (e) | Ni | 232.0 | 0.2 | A-Ac | 7.0 | (e) |
| Al | 309.3 | 0.7 | N-Ac | 50.0 | (b) | Os | 290.9 | 0.2 | N-Ac | 45.0 | |
| As | 193.7 | 0.7 | A-Ac | 45.0 | (e) | P | 213.6 | 0.2 | N-Ac | 14,000.0 | |
| Au | 242.8 | 0.7 | A-Ac | 15.0 | (e) | Pb | 283.3 | 0.7 | A-Ac | 20.0 | (e) |
| B | 249.7 | 0.7 | N-Ac | 600.0 | | Pd | 244.8 | 0.2 | A-Ac | 10.0 | (e) |
| Ba | 553.6 | 0.2 | N-Ac | 20.0 | (b) | Pr | 495.1 | 0.2 | N-Ac | 2,000.0 | (b) |
| Be | 234.9 | 0.7 | N-Ac | 1.5 | | Pt | 265.9 | 0.7 | A-Ac | 100.0 | (e) |
| Bi | 223.1 | 0.2 | A-Ac | 20.0 | (e) | Rb | 780.0 | 0.7 | A-Ac | 50.0 | (b,e) |
| Ca | 422.7 | 0.7 | A-Ac | 4.0 | | Re | 346.0 | 0.2 | N-Ac | 650.0 | |
| Cd | 228.8 | 0.7 | A-Ac | 1.5 | (e) | Rh | 343.5 | 0.2 | A-Ac | 9.0 | (e) |
| Co | 240.7 | 0.2 | A-Ac | 7.0 | (e) | Ru | 349.9 | 0.2 | A-Ac | 30.0 | (d) |
| Cr | 357.9 | 0.7 | A-Ac | 4.0 | (e) | Sb | 217.6 | 0.2 | A-Ac | 25.0 | (e) |
| Cs | 852.1 | 0.7 | A-Ac | 10.0 | (b,e) | Sc | 391.2 | 0.2 | N-Ac | 15.0 | (b) |
| Cu | 324.8 | 0.7 | A-Ac | 4.0 | (e) | Se | 196.0 | 0.7 | A-Ac | 30.0 | (e) |
| Dy | 404.6 | 0.2 | N-Ac | 45.0 | (b) | Si | 251.6 | 0.2 | N-Ac | 100.0 | |
| Er | 400.8 | 0.2 | N-Ac | 30.0 | (b) | Sm | 429.7 | 0.2 | N-Ac | 300.0 | (b) |
| Eu | 459.4 | 0.4 | N-Ac | 30.0 | (b) | Sn | 286.3 | 0.7 | N-Ac | 150.0 | |
| Fe | 248.3 | 0.2 | A-Ac | 5.0 | (e) | Sr | 460.7 | 0.4 | N-Ac | 5.0 | (b) |
| Ga | 287.4 | 0.7 | N-Ac | 60.0 | (b) | Ta | 271.5 | 0.2 | N-Ac | 550.0 | (c) |
| Gd | 368.4 | 0.2 | N-Ac | 850.0 | (b) | Th | 432.6 | 0.2 | N-Ac | 300.0 | (b) |
| Ge | 265.1 | 0.2 | N-Ac | 100.0 | | Tc | 261.4 | 0.2 | A-Ac | 100.0 | (e) |
| Hf | 286.6 | 0.2 | N-Ac | 450.0 | (c) | Te | 214.3 | 0.2 | A-Ac | 20.0 | |
| Hg | 253.7 | 0.7 | A-Ac | 200.0 | (e) | Ti | 364.3 | 0.2 | N-Ac | 80.0 | |
| Ho | 410.4 | 0.2 | N-Ac | 40.0 | (b) | Tl | 276.8 | 0.7 | A-Ac | 30.0 | (e) |
| In | 303.9 | 0.7 | A-Ac | 35.0 | (e) | Tm | 371.8 | 0.2 | N-Ac | 20.0 | (b) |
| Ir | 264.0 | 0.2 | A-Ac | 500.0 | (e) | U | 351.5 | 0.2 | N-Ac | 5,500.0 | (b) |
| K | 766.5 | 0.7 | A-Ac | 2.0 | (b,e) | V | 318.4 | 0.7 | N-Ac | 90.0 | (b) |
| La | 550.0 | 0.2 | N-Ac | 2,500.0 | (b) | W | 255.1 | 0.2 | N-Ac | 450.0 | |
| Li | 670.8 | 0.7 | A-Ac | 2.0 | (e) | Y | 410.2 | 0.2 | N-Ac | 80.0 | (b) |
| Lu | 336.0 | 0.2 | N-Ac | 250.0 | (b) | Yb | 398.8 | 0.2 | N-Ac | 5.0 | (b) |
| Mg | 285.2 | 0.7 | A-Ac | 0.3 | (e) | Zn | 213.9 | 0.7 | A-Ac | 1.0 | (e) |
| Mn | 279.5 | 0.2 | A-Ac | 2.5 | (e) | Zr | 360.1 | 0.2 | N-Ac | 300.0 | (c) |
| Mo | 313.3 | 0.7 | N-Ac | 30.0 | | | | | | | |
| Na | 589.0 | 0.2 | A-Ac | 0.5 | (b,e) | | | | | | |
| Nb | 334.4 | 0.2 | N-Ac | 700.0 | (c) | | | | | | |
| Nd | 492.4 | 0.2 | N-Ac | 350.0 | (b) | | | | | | |

A-Ac = Air-Acetylene
N-Ac = Nitrous Oxide-Acetylene

- (a) Metal concentration (mg/L) in aqueous solution which will give a reading of approximately 0.2 absorbance units.
- (b) Addition of an alkali salt (e.g., K, La, or Cs as chloride) recommended to control ionization.
- (c) 0.2% Al and 1.0% HF added to improve linearity and sensitivity.
- (d) 0.1% La added to improve sensitivity.
- (e) The use of the impact bead will improve sensitivity by about 2x.

2.6.10. Condizioni standard

La Tabella 2.4 riporta le condizioni standard per gli elementi analizzabili in assorbimento atomico, ottenute utilizzando uno strumento Perkin-Elmer con il bruciatore di Fig. 2.33 equipaggiato con un nebulizzatore standard ed un *flow spoiler*. Vengono elencate per ciascun elemento: la lunghezza d'onda primaria (WL), la ampiezza della fenditura ottimale (SBW), il tipo di fiamma (flame gases) e la concentrazione caratteristica di controllo (Car. Conc. Check).

2.7. Cromatografia ionica

2.7.1. Dalla cromatografia di scambio ionico 'tradizionale' alla cromatografia ionica

Tradizionalmente, per cromatografia di scambio ionico si intende la separazione di sostanze basata sulla loro migrazione differenziale lungo una colonna a scambio ionico.

Gli ioni della soluzione campione sono trascinati lungo la colonna mediante una soluzione eluente. Questa migrazione differenziale è il risultato della competizione fra ioni dello eluente e ioni del campione, che reagiscono con i gruppi funzionali dello scambiatore di ioni. Le reazioni sono reversibili, cosicché ciascuno ione della soluzione campione, nel corso della migrazione lungo la colonna, si 'appiccicherà' e si 'staccherà' numerose volte. La abilità di uno ione della soluzione campione di competere con gli ioni dell'eluente dipende dalle caratteristiche dello scambiatore di ioni e dalle caratteristiche chimico-fisiche proprie di ciascuna specie ionica. La affinità di ciascuno ione per un particolare scambiatore è una caratteristica peculiare di ciascuno ione: su questo fatto è basata la separazione di miscele di ioni.

Le proprietà di scambio ionico di materiali inorganici quali le zeoliti sono note da tempo. Però solo negli anni '40, dopo la sintesi di scambiatori polimerici, si cominciò ad utilizzare questi materiali per separazioni di tipo cromatografico.

Per passare dalle separazioni agli utilizzi di tipo analitico si dovette attendere una serie di sviluppi di tipo metodologico, essenzialmente la messa a punto di:

- (1) resine a scambio ionico e colonne più efficienti;
- (2) rilevatori (*detectors*) idonei per la determinazione automatica quantitativa delle sostanze separate.

A tutt'oggi esistono due tecniche principali di cromatografia ionica, che si differenziano per l'impiego o meno di un apparato di soppressione.

Nella *cromatografia ionica a soppressione*, dapprima gli ioni, per esempio gli anioni, sono separati mediante una colonna di separazione che contiene una resina a scambio anionico di bassa capacità. Una soluzione diluita di una base, quale una soluzione di sodio carbonato-sodio bicarbonato o di sodio idrossido, è utilizzata come eluente. Immediatamente a valle della colonna vi è una unità a scambio cationico (il soppressore), che converte l'eluente in acidi deboli di bassa conducibilità ed il campione in acidi forti dissociati, ossia ioni H^+ ed anioni. Ciò che esce dal soppressore viene inviato ad un opportuno rilevatore, il tipo più semplice è quello a conducibilità. Se le coppie ioniche del campione sono sufficientemente dissociate (ionizzate), la conducibilità, dovuta agli anioni (e agli H^+) del campione, può essere misurata dal rilevatore.

Le unità di soppressione comunemente impiegate sono fibre cave o membrane stratiformi costituite da polimeri sulfonati.

Un sistema similare, ma opposto, permette un'efficiente separazione di differenti cationi. La colonna di separazione dei cationi contiene una resina a scambio cationico di bassa capacità, mentre l'unità di soppressione è uno scambiatore anionico.

Nella *cromatografia ionica a colonna singola* vengono impiegati eluenti a bassa conducibilità di fondo (sali sodici o potassici degli acidi benzoico e ftalico, acidi carbossilici per la separazione degli anioni; soluzioni diluite di acido nitrico per la separazione dei cationi monovalenti,

soluzioni di sali di etilene diammonio per la separazione dei cationi bivalenti) in modo che non è necessario utilizzare una unità di soppressione.

Anche se il rilevatore a conducibilità è quello più comunemente usato nella cromatografia ionica a colonna singola, altri rilevatori di tipo spettrofotometrico o elettrochimico vengono pure impiegati. Questi rilevatori sono talora utilizzati dopo che l'effluente della colonna è stato fatto reagire in un reattore.

2.7.2. La cromatografia ionica a soppressione per la determinazione degli anioni

Un cromatografo ionico a soppressione consiste di (Fig. 2.38):

- (1) un serbatoio di soluzione eluente;
- (2) una pompa che permette di avere un flusso costante di eluente;
- (3) una valvola di iniezione, preceduta da una valvola di innesco e da uno smorzatore di impulsi;
- (4) una colonna di separazione, eventualmente preceduta da una precolonna;
- (5) una unità di soppressione;
- (6) un rilevatore conduttimetrico;
- (7) un registratore o un integratore.

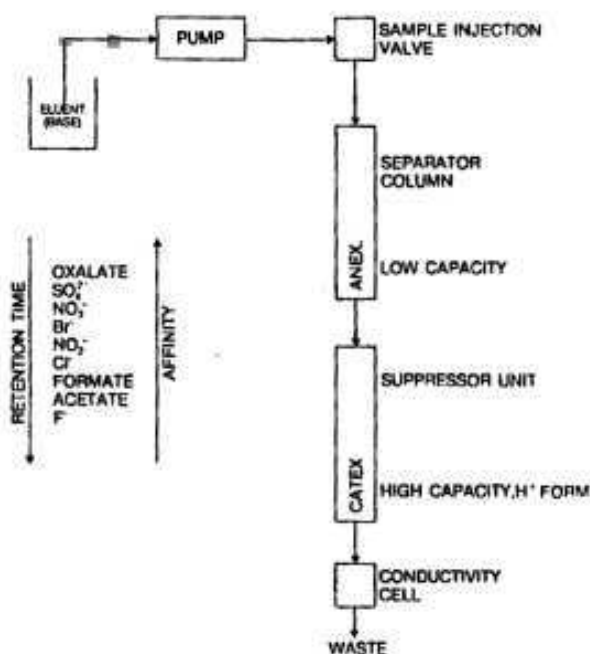


Figura 2.38. Rappresentazione schematica di un cromatografo ionico a soppressione (da Gjerde e Fritz, 1987).

Il percorso dello eluente parte da una bottiglia pressurizzata per arrivare all'ingresso della pompa. Quest'ultima lo spinge attraverso il corpo della valvola di innesco, lo smorzatore di impulsi e la valvola di iniezione. Il campione viene caricato nella valvola d'iniezione in un *loop* a volume fisso e quindi introdotto nel flusso cromatografico. A questo punto il liquido attraversa la precolonna, la colonna e il soppressore chimico ed infine la cella del rivelatore.

Il rigenerante del soppressore entra in circolo in due modi differenti: può essere pompato da un sistema esterno, detto *Autoregen*, oppure può provenire da una bottiglia pressurizzata posta esternamente allo strumento. Il rigenerante va dall'ingresso del rigenerante del soppressore alla relativa uscita e quindi di nuovo all'*Autoregen* o allo scarico.

La valvola di iniezione opera in modo pneumatico e richiede per la sua operatività un gas (azoto sufficientemente puro) con una pressione di 120 psi pari a 8.166 atm (fattore di conversione 6.805×10^{-2}).

La cella conduttimetrica a flusso ha un volume attivo molto piccolo, dell'ordine di 1 μl . Il materiale che costituisce il corpo della cella è di natura polimerica e contiene due elettrodi passivati in acciaio 316. La temperatura del liquido all'interno della cella viene misurata da una termoresistenza; tale misura è utilizzata per la compensazione automatica della temperatura. Per la maggior parte degli eluenti il valore della compensazione della temperatura è 1.7 $\%/^{\circ}\text{C}$.

La resine a scambio anionico comprendono:

- un nucleo, costituito da un copolimero stirene-divinilbenzene;
- uno strato sulfonato;
- uno strato di resina a scambio anionico.

L'ordine di affinità dei vari anioni dipende non solo dalla natura dei gruppi scambiatori della resina, ma anche da fattori quali il diametro dello ione idratato, la basicità, la carica e la struttura sia del campione che dell'eluente.

Un tipico **cromatogramma** è mostrato in Fig. 2.39. Come in qualsiasi altra tecnica di analisi cromatografica, ciascun picco si riferisce ad un analita separato e la posizione del picco nel cromatogramma ne consente la identificazione. Ciò si basa sul fatto che il **tempo di ritenzione**, ossia il tempo impiegato da ogni analita per percorrere la colonna, è specifico dello analita stesso ed è una costante, a parità di condizioni analitiche che, nella cromatografia ionica riguardano: tipo di colonna, composizione dello eluente, flusso dello eluente, Inoltre l'area e, entro certi limiti, l'altezza del picco è proporzionale alla concentrazione dell'analita, permettendo di effettuare l'analisi quantitativa dello stesso.

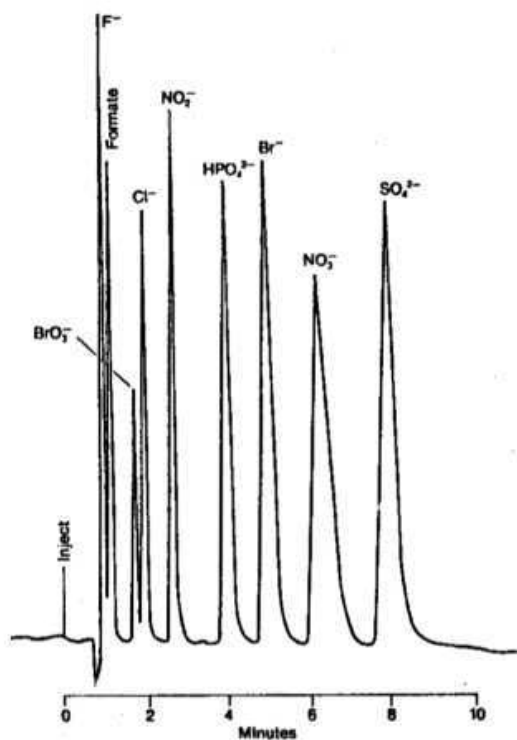
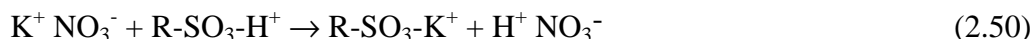
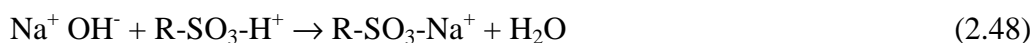


Figura 2.39. Separazione di 9 anioni in una soluzione standard mediante colonna HPIC-AS4 della Dionex Co. ed utilizzando una soluzione eluente 0.0028 M NaHCO_3 e 0.0022 M Na_2CO_3 (da Gjerde e Fritz, 1987).

Per illustrare il processo di soppressione, consideriamo un sistema in cui una soluzione diluita di NaOH è pompata attraverso la colonna di separazione. Ammettiamo che una soluzione campione contenente cloruro e nitrato di potassio venga iniettata alla testa della colonna di separazione. Gli ioni del campione vengono separati dalla resina a scambio ionico ed escono in tempi differenti dalla colonna in un *background* di eluente (NaOH). Questa miscela di ioni ed eluente entra nella

colonna di soppressione (che è costituita da una resina a scambio cationico) dove avvengono le seguenti reazioni, per quanto riguarda l'eluente e gli ioni della soluzione campione, rispettivamente:



Alla cella conduttimetrica del rilevatore giungono pertanto gli acidi degli anioni, in forma fortemente dissociata (e conduttiva) in un *background* di acqua.

In pratica l'anione idrossido ha un modesto potere eluente ed è pertanto sostituito da una soluzione di bicarbonato e carbonato di sodio, dotata di un forte potere eluente. Questo eluente è convertito in acido carbonico (acido poco dissociato di debole conducibilità elettrica) dall'unità di soppressione.

Va sottolineata l'importanza delle reazioni che hanno luogo nella colonna di soppressione nel determinare l'efficacia della misura di conducibilità da parte dell'apparato di rilevazione. La conversione degli anioni dell'eluente nella loro forma acida non-ionizzata (o debolmente ionizzata) è un processo di estrema importanza, perchè esso abbassa il segnale di conducibilità di *background*. Per contro, gli anioni del campione sono convertiti in acidi forti, dissociati, di alta conducibilità dal soppressore.

Il grado di ionizzazione di un acido generico dipende dalla costante di dissociazione e dalla concentrazione totale dell'acido in soluzione. A parità di concentrazione, il differente comportamento degli anioni dell'eluente, rispetto agli anioni del campione, può essere dedotto in base alle costanti di dissociazione degli acidi riportate in Tabella 2.5.

Tabella 2.5. Costante di ionizzazione di alcuni acidi deboli

| <u>Acido</u> | <u>$K_a(I=0)$</u> | <u>Acido</u> | <u>$K_a(I=0)$</u> |
|----------------|------------------------------|----------------|------------------------------|
| Acetico | 1.74×10^{-5} | Formico | 1.70×10^{-4} |
| Arsenico | | Fosforico | |
| K ₁ | 6.5×10^{-3} | K ₁ | 7.5×10^{-3} |
| K ₂ | 1.3×10^{-7} | K ₂ | 6.2×10^{-8} |
| K ₃ | 3.2×10^{-12} | K ₃ | 4.8×10^{-13} |
| Benzoico | 6.3×10^{-5} | o-Ftalico | |
| Borico | 5.9×10^{-10} | K ₁ | 1.20×10^{-3} |
| Carbonico | | K ₂ | 3.9×10^{-7} |
| K ₁ | 4.3×10^{-7} | Nitroso | 5.1×10^{-4} |
| K ₂ | 4.8×10^{-11} | Ossalico | |
| Cianidrico | 4.9×10^{-10} | K ₁ | 8.8×10^{-2} |
| Fenolo | 1.4×10^{-10} | K ₂ | 5.1×10^{-5} |
| Fluoridrico | 6.75×10^{-4} | Propionico | 1.34×10^{-5} |

I sali dell'acido carbonico, dell'acido borico e del fenolo sono buoni eluenti perchè essi sono debolmente ionizzati dopo il passaggio attraverso la colonna di soppressione. Solo gli anioni i cui acidi hanno $K_a > 10^{-7}$ possono essere analizzati in cromatografia ionica a soppressione. Per esempio, questo è il caso di acetato e nitrito, ma non di cianuro e borato.

Nella applicazione pratica si pone il problema della rigenerazione della resina a scambio cationico. Le unità di soppressione lavorano sul principio della rigenerazione continua. Nel soppressore a fibre, l'effluente dalla colonna di separazione passa attraverso un gruppo di 8 fibre cave, costituite da polietilene sulfonato a bassa densità, contenute dentro una guaina (Fig. 2.40). Una soluzione diluita (0.02 N) di acido solforico (soluzione rigenerante) fluisce attraverso questa guaina. Gli anioni carbonato e bicarbonato della soluzione eluente e gli anioni della soluzione campione non permeano le pareti delle fibre, a causa delle forze di esclusione di Donnan, mentre i cationi passano attraverso queste pareti. E' a causa di questo fenomeno che il carbonato di sodio viene convertito in acido carbonico debolmente conduttivo, il cloruro di sodio viene convertito in HCl fortemente conduttivo, ecc. La soluzione rigenerante di acido solforico viene convertita in solfato di sodio e rimpiazzata continuamente da nuovo acido solforico.

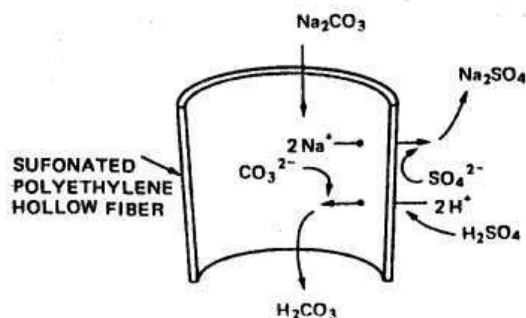


Figura 2.40. Schema operativo del soppressore a fibre (da Gjerde e Fritz, 1987).

Sperimentalmente, è stato accertato che mediante questa tecnica il soppressore può operare per lunghi periodi di tempo (svariate ore) senza cambi apprezzabili di comportamento, fatto essenziale per ottenere una buona riproducibilità analitica.

Il soppressore AMMS della Dionex è costituito invece da due membrane con un flusso di rigenerante su entrambi i lati dell'unità (Fig. 2.41). Questa unità permette la soppressione di eluenti concentrati, quali l'idrossido di sodio 0.1 M, ad una conducibilità di fondo minore di 20 μS , pur essendo caratterizzata da un volume totale vuoto minore di 50 μl .

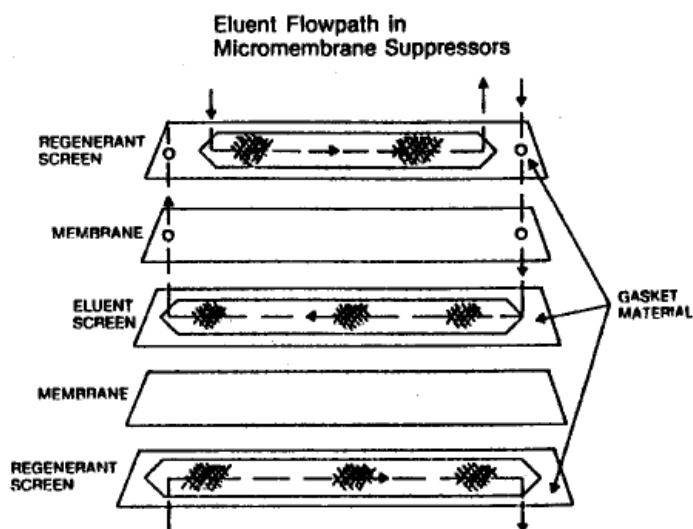


Figura 2.41. Schema operativo del soppressore a membrana AMMS della Dionex (da Gjerde e Fritz, 1987).

Questo soppressore consente di operare eluizione a gradiente per effettuare separazioni di anioni monovalenti e polivalenti. Il cromatogramma di Fig. 2.42 si riferisce alla separazione di anioni

monovalenti (A = F⁻, B = Cl⁻, C = NO₂⁻, D = Br⁻, E = NO₃⁻), divalenti (F = SO₄²⁻, G = HPO₄²⁻), tetravalenti (H = P₂O₇⁴⁻) e pentavalenti (J = P₃O₁₀⁵⁻). Questa separazione è stata effettuata operando con una colonna 25 cm × 4 mm HPIC-AS5, utilizzando soluzioni di NaOH come fase mobile, con gradiente lineare di concentrazione da 10 mM a 80 mM

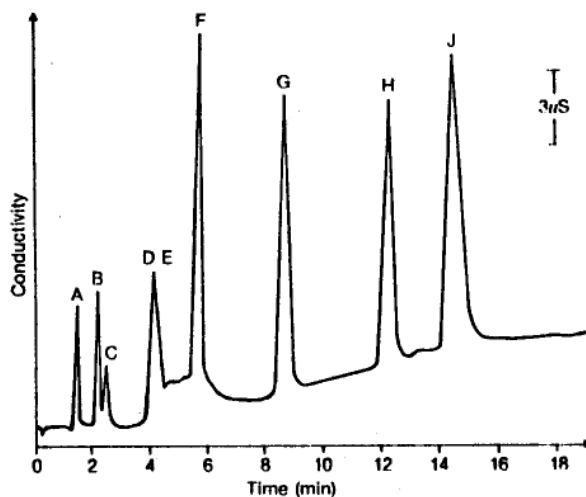


Figura 2.42. Eluizione a gradiente di anioni monovalenti, divalenti, tetravalenti e pentavalenti mediante cromatografo ionico dotato di soppressore a membrana (da Gjerde e Fritz, 1987).

2.7.2.1. Accorgimenti analitici

Per eliminare fenomeni di intasamento nel sistema, gli eluenti devono essere esenti da particelle superiori a 0.2 µm.

Bisogna ricordare che molte soluzioni eluenti favoriscono la crescita dei batteri. Se si verifica tale fenomeno, i batteri si raccolgono alla testa della colonna di separazione causando aumenti di contropressione dell'eluente. La crescita di batteri si può verificare anche durante lo stoccaggio della colonna fra due cicli analitici.

Una delle principali cause di deterioramento della colonna è la contaminazione dei gruppi funzionali della resina a causa del contatto con soluzioni contenenti specie contaminanti, quali:

- anioni con alte affinità per la resina, come ad esempio ClO₄⁻ e Fe(CN)₆⁴⁻.
- sostanze organiche aromatiche
- sostanze organiche alifatiche quali i tensioattivi
- acidi humici
- metalli di transizione

Gli agenti ossidanti, per esempio il bicromato, il permanganato, il cloro, ..., possono attaccare il substrato polimerico e danneggiare la colonna.

Una delle maniere più efficaci per proteggere la colonna di separazione consiste nell'uso di una precolonna a monte della colonna stessa.

E' indispensabile utilizzare acqua deionizzata per la preparazione degli eluenti e per il lavaggio dello strumento. Il tipo di acqua richiesto è ASTM II (1 µS) o migliore. Quanto maggiore è la purezza dell'acqua pura, tanto più vengono ridotte le eventuali interferenze. Tale riduzione è molto importante per una utilizzazione razionale dello strumento ed è indispensabile per analisi in tracce. Tutte le specifiche Dionex si basano sull'utilizzazione di acqua tipo ASTM I con una conducibilità di 0.06 µS.

Alcuni autori suggeriscono di passare gli standards almeno all'inizio, a metà ed alla fine di ogni giorno per assicurare un controllo della deriva strumentale. Esperienze dirette consigliano di passare tutti gli standards (tutti quelli necessari per la costruzione della curva di calibrazione) sia

all'inizio che alla fine di ogni giorno e di passare un numero limitato di standards (2-3), opportunamente scelti, ogni 3-4 campioni, per avere un controllo più preciso delle derive strumentali.

Per quanto riguarda la preparazione delle soluzioni standard si sottolinea quanto segue:

(1) le soluzioni madri (1000 mg/l) dovrebbero essere preparate per pesata, a partire da sali di alta purezza, oppure per diluizione di fiale tipo NORMEX-Carlo Erba; queste soluzioni sono stabili per diversi mesi;

(2) le soluzioni standard da 1-10 mg/l, preparate per diluizione delle soluzioni madri, non sono stabili e dovrebbero essere preparate giornalmente.

Campionare il campione in bottiglie di polietilene ad alta densità precedentemente lavate con acqua deionizzata. Ricordarsi di non pulire le bottiglie con acidi forti o con detergenti che potrebbero lasciare tracce di inquinanti ionici sulle pareti dei contenitori; che possono interferire con le analisi.

La presenza di batteri provoca, nel tempo, la variazione della concentrazione di alcuni ioni, per cui si consiglia di filtrare i campioni, se non analizzati nell'arco di 24 ore, su filtro da 0.45 µm immediatamente dopo il campionamento. Il raffreddamento a -5 °C minimizza l'azione dei batteri ma non li elimina.

I campioni contenenti nitriti e solfiti devono essere analizzati immediatamente. I nitriti si ossidano facilmente a nitrati ed i solfiti a solfati. La maggior parte dei campioni possono essere conservati per una settimana in frigo senza particolari problemi.

Analizzare campioni di acqua potabile e piogge acide senza alcun pretrattamento (eccettuata la filtrazione se necessaria). Filtrare i campioni di acqua di falda e di scarico con filtri da 0.45 µm. Se il campione contiene un alto contenuto di organici filtrare il campione attraverso i filtri atti alla eliminazione di tali sostanze.

La concentrazione degli analiti varia da campione a campione. In generale la concentrazione degli analiti nelle acque potabili non richiede alcuna diluizione. Per diluire i campioni bisogna utilizzare acqua deionizzata, ma è preferibile diluire con lo stesso eluente eliminando il fenomeno del picco negativo dell'acqua che appare sul volume morto del cromatogramma. Se viene utilizzato l'eluente per la diluizione bisogna utilizzare lo stesso per la preparazione degli standard. Questo è molto importante per la determinazione dei fluoruri e dei cloruri, anioni che appaiono vicini al picco negativo dell'acqua. La accuratezza nell'analisi dei fluoruri a concentrazioni inferiori a 0.5 mg/l si ottiene diluendo il campione con l'eluente o aggiungendo una quantità nota di eluente concentrato. Ad esempio, per 100 ml di campione aggiungere 1 ml di eluente concentrato (180 mM carbonato e 170 mM bicarbonato).

2.7.3. La cromatografia ionica a colonna singola

La cromatografia ionica a soppressione ha acquisito un'importanza fondamentale come tecnica di analisi degli anioni inorganici. Tuttavia la necessità di un'unità di soppressione rende più complesso lo strumento, permette di usare solo alcuni eluenti e limita anche la abilità di separazione del metodo.

Da un certo punto di vista sarebbe vantaggioso connettere il rilevatore a conduttività direttamente alla colonna di separazione a scambio ionico, facendo a meno della unità di soppressione. Questa soluzione sarebbe realizzabile se venisse usato un eluente di bassa concentrazione, caratterizzato da una bassa conducibilità di fondo. Purtroppo, le resine a scambio ionico ordinarie hanno un'alta concentrazione di gruppi funzionali e richiedono pertanto soluzioni eluenti di alta concentrazione per separare gli ioni contenuti nelle soluzioni da analizzare.

Il salto di qualità è avvenuto nel 1978, grazie:

(1) all'uso di una speciale resina a scambio ionico, di bassissima capacità (0.007 - 0.040 meq/g)

(2) alla adozione di eluenti di bassissima conducibilità elettrica; si trattava di soluzioni da 1×10^{-4} a 5×10^{-4} M di benzoato, ftalato, o o-sulfobenzoato di Na, K o NH_4 .

Un altro fattore che ha contribuito alla riuscita del metodo è la selezione di eluenti con anioni che sono fortemente trattenuti dalla resina. All'aumentare della affinità della resina per l'anione dello eluente, diminuisce la concentrazione di eluente necessaria per eluire gli anioni dei campioni. Ovviamente basse concentrazioni della soluzione eluente riducono il segnale di fondo e facilitano la misura dei picchi del campione. Tuttavia se l'affinità è troppo grande si verifica adsorbimento irreversibile invece dello scambio ionico.

Questo sistema di cromatografia ionica è chiamato cromatografia ionica a colonna singola e l'apparato che permette di applicare questa tecnica è costituito da (Fig. 2.43):

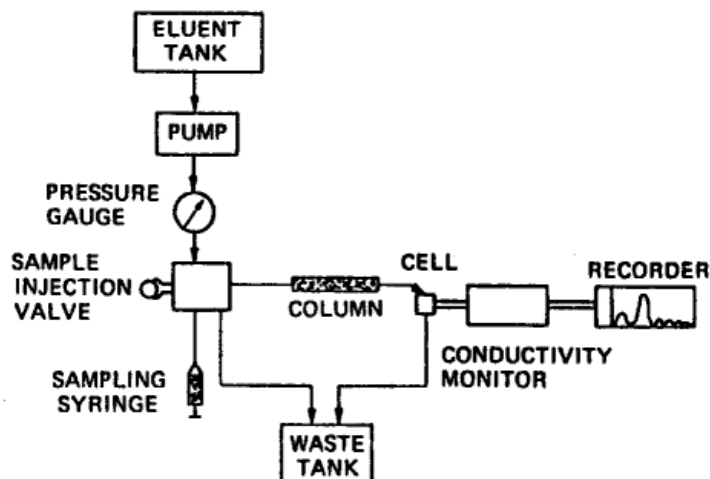


Figura 2.43. Rappresentazione schematica di un cromatografo ionico a colonna singola (da Gjerde e Fritz, 1987).

(1) una pompa che spinge la soluzione eluente attraverso il loop di campionamento, la colonna e la cella a conduttività; i flussi sono tipicamente compresi fra 0.5 e 4.0 mL/minuto e dipendono dalle dimensioni e dalle caratteristiche della colonna;

(2) una valvola di iniezione, che utilizza un loop di campionamento di volume generalmente compreso fra 50 e 100 μL , anche se volumi di 500-1000 μL sono stati talora utilizzati;

(3) una colonna di separazione impaccata con una resina a scambio anionico con particelle uniformi e di piccolo diametro. Le dimensioni della colonna dipendono dal tipo di resina e dalla difficoltà di separazione; la colonna ha tipicamente un diametro interno di 2.0-4.6 mm ed una lunghezza di 10-50 cm, ma colonne di 5 cm di lunghezza sono state usate per separazioni rapide;

(4) un rilevatore a conduttività elettrica (dotato di una cella di piccolo volume), per misurare in continuo la conducibilità dell'effluente dalla colonna;

(5) un registratore a carta, per ottenere un tracciato grafico del segnale proveniente rilevatore a conduttività elettrica.

La colonna ed il rilevatore devono essere mantenuti a temperatura costante, per evitare derive della linea di base e variazioni della sensibilità del rilevatore.

Sviluppi relativamente recenti nei rilevatori a conduttività hanno permesso di usare resine a maggiore capacità di scambio (fino a 0.2 meq/g) ed eluenti più concentrati (fino a 2×10^{-2} M).

Il cromatogramma di Fig. 2.44 (a sinistra) si riferisce alla separazione di solfato (2.75-13.75 mg/kg) da cloruro e nitrato. La resina impiegata è la XAD-1, 44-57 μm , 0.04 meq/g. Come eluente è stata usata una soluzione 5×10^{-4} M di ftalato di potassio con pH di 6.2.

Una applicazione più recente è mostrata nella parte destra di Fig. 2.44; essa si riferisce alla separazione di diversi anioni inorganici, presenti in concentrazioni di 10-20 mg/kg, realizzata

impiegando una soluzione 4 mM di acido idrossibenzoico (pH = 8.5) come eluente (flusso 1.5 mL/minuto) ed una resina Wescan 269-029 PS-DVB; dimensioni della colonna 4.1×250 mm. In entrambi i cromatogrammi è ben visibile un picco iniziale, chiamato pseudopicco o picco di matrice, che precede i picchi degli anioni.

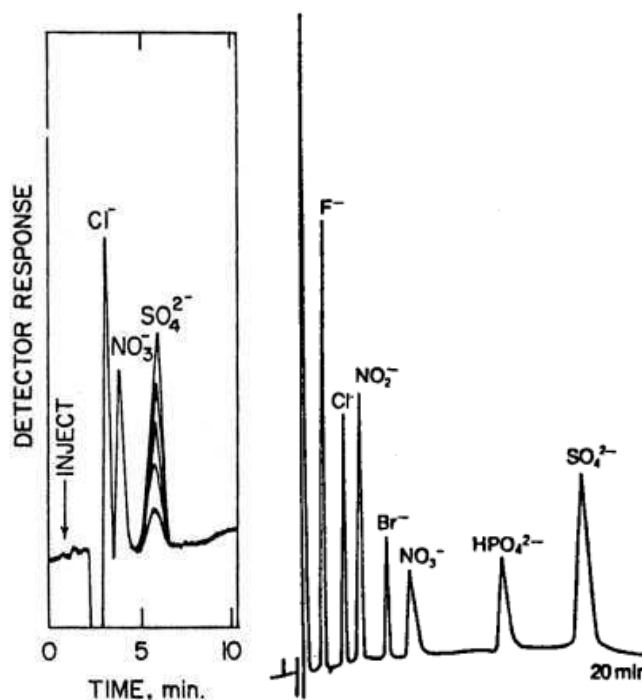


Figura 2.44. Separazioni realizzate in cromatografia ionica a colonna singola (da Gjerde e Fritz, 1987).

Lo pseudopicco è dovuto al passaggio della "zona campione", contenente i cationi presenti nel campione ed una concentrazione di anioni dello eluente equivalente a quella degli anioni del campione. Ciò è dovuto al fatto che gli anioni del campione vengono presi dalla resina e scambiati con una quantità equivalente di anioni dello eluente. Se la conducibilità dei cationi e degli anioni nella "zona campione" è maggiore di quella dello eluente apparirà un picco positivo (Fig. 2.44, a destra), mentre se la conducibilità degli ioni presenti in questa zona è minore di quella dell'eluente, il risultato sarà un picco negativo. Da notare che nel cromatogramma di destra di Fig. 2.44, lo pseudopicco è prima negativo e poi positivo. Comunque lo pseudopicco non pone problemi analitici, ammesso che gli anioni del campione vengano eluiti dopo che è passato lo pseudopicco stesso.

Va sottolineato che la concentrazione totale degli ioni in soluzione entro la colonna è fissata dalla concentrazione dell'eluente, poiché un anione del soluto può entrare in soluzione solamente in sostituzione di un numero equivalente di anioni dello eluente. Pertanto, la variazione di conducibilità che si registra al rilevatore è il risultato da questa sostituzione, sebbene la concentrazione totale degli ioni in soluzione rimanga costante. Questa variazione è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione e alla differenza fra la conduttanza equivalente dell'anione dell'eluente e dell'anione del campione.

Bibliografia

- Amandola G. e Terreni V. (1970) *Analisi chimica strumentale e tecnica*. Tamburini, Milano.
- Appelo C.A.J. e Postma D. (1996) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Barnes I., LaMarche V.C. Jr, Himmelberg G. (1967) Geochemical evidence of present-day serpentinization. *Science* **156**: 830-832.
- Barnes I. e O'Neil J.R. (1969) The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. *Geol. Soc. Am. Bull.* **80**: 1947-1960.
- Barnes I, Rapp J.B., O'Neil J.R., Sheppard R.A., Gude A.J. (1972) Metamorphic assemblages and the direction of flow of metamorphic fluids in four instances of serpentinization. *Contrib. Mineral. Petrol.* **35**: 263-276.
- Barnes I, O'Neil J.R., Trescases J.J. (1978) Present-day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**: 144-145.
- Bates R.G. (1964) *Determination of pH: theory and practice*. Wiley, New York.
- Castellan G. W. (1971) *Physical chemistry*. 2nd Ed. Addison-Wesley. Menlo Park.
- Cherry J.A. (1983) Piezometers and other permanently-installed devices for groundwater quality monitoring. *Proc. Conf. on Groundwater and Petroleum Hydrocarbons: Protection, Detection and Restoration*, **IV**, 1-39.
- Doyle R.W. (1968) The origin of the ferrous ion-ferric oxide Nernst potential in environments containing ferrous iron. *Am.J.Sci.* **266**, 840-859.
- Duval (1990)
- Ewing G.W. (1969) *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 3d Ed. McGraw Hill, New York.
- Ferrari M., Buzzanca G., Diacci E., Uberti F. (1988) Qualifica in campo di sonde di corrosione e di conducibilità in linea ed in pozzo. Progettazione e prove di laboratorio di sensori di pH per alta temperatura. 2° Seminario Informativo sulle Attività di Ricerca promosse con i Progetti Esecutivi 1984 e 1986, Sottoprogetto Energia Geotermica, PFE, SI-5, 773-796.
- Giggenbach W.F. e Goguel R.L. (1989) *Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges*. DSIR Report CD-2401, 4th Ed.
- Gjerde D.T. e Fritz J.S. (1987) *Ion chromatography*. Springer-Verlag. Berlin, 281 p.
- Gustavsson (1994)
- Kennedy V.C. e Zellweger G.W. (1974) Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water. *Water Resour. Res.* **10**, 785-790.
- Langmuir D. (1971) Eh-pH determination. In R.E. Carver (ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*, Wiley, New York, 597-634.
- Laxen D.P.H. e Chandler I.M. (1982) Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwater. *Anal. Chem.* **54**, 1350-1355.
- Lindberg R.D. e Runnells D.D. (1984) Ground water redox reactions: An analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. *Science* **225**, 925-927.
- Macalady D.L., Langmuir D., Grundl T., Elzerman A. (1990) Use of model-generated Fe³⁺ ion activities to compute Eh and ferric oxyhydroxide solubilities in anaerobic systems. In Melchior D.C. e Basset R.L. (eds.) *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*. ACS Symp. Ser., Am.Chem.Soc. **416**, 350-367.
- Nordstrom D.K., Jenne E.A., Ball J.W. (1979) Redox equilibria of iron in acid mine waters. In Jenne E.A. (ed.), *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. ACS Symp. Ser., Am.Chem.Soc. **93**, 49-79.
- Ottonello G. (1991) *Principi di geochimica*. Zanichelli, Bologna.

- Pankow J.F. (1991) *Aquatic chemistry concepts*. Lewis, Chelsea, MI.
- Perkin Elmer (1994) *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. Manual no. 0303-0152
- Pfeifer H.-R. (1977) A model for fluids in metamorphosed ultramafic rocks. Observations at surface and subsurface conditions (high pH spring waters). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **57**: 361-396.
- Robin M.J.L. e Gillham R.W. (1987) Field evaluation of well purging procedures. *Groundwater Monitoring Review* **7**, 85-93.
- Shacklette e Boerngen (1984)
- Stumm W. e Morgan J.J. (1996) *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3d Ed. Wiley, New York.
- Wolery T.J. (1983) *EQ3NR. A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: user's guide and documentation*. UCRL-53414, Lawrence Livermore Laboratori, Livermore California.

Filename: Appl-Geo-analisi
Directory: C:\Documenti
Template: C:\WINDOWS\Application
Data\Microsoft\Templates\Normal.dot
Title: Il Campionamento
Subject:
Author: G.Marini
Keywords:
Comments:
Creation Date: 06/03/01 10.35
Change Number: 2
Last Saved On: 06/03/01 10.35
Last Saved By: Luigi Marini
Total Editing Time: 0 Minutes
Last Printed On: 06/03/01 10.35
As of Last Complete Printing
Number of Pages: 55
Number of Words: 18,358 (approx.)
Number of Characters: 104,641 (approx.)

APPUNTI DI GEOCHIMICA APPLICATA

2. IL CICLO IDROLOGICO E L'INTERAZIONE ACQUA-ROCCIA

Luigi Marini

Dipartimento per lo Studio del Territorio e delle sue Risorse, Università degli Studi di Genova, Corso Europa 26, 16132 Genova, Italia

Tel 0039-10-3538307

Fax 0039-10352169

e-mail lmarini@hpe35.dipteris.unige.it

Genova, Marzo 2001

3. Il ciclo idrologico

Il comportamento geochimico e le proprietà chimiche ed isotopiche delle acque naturali dipendono dalla loro posizione nella idrosfera, ossia se si tratta di acque di pioggia, acque di superficie (laghi e fiumi), acque di falda, acque marine, ecc. (Langmuir, 1997).

Il ciclo idrologico (Fig. 3.1) considera i trasferimenti dell'acqua liquida e del vapore d'acqua fra i diversi serbatoi della idrosfera, ossia oceani (1400×10^{21} g), ghiacci (43.3×10^{21} g), acque sotterranee (15.3×10^{21} g), laghi e fiumi (0.13×10^{21} g) e atmosfera (0.0155×10^{21} g/anno, Berner e Berner, 1996).

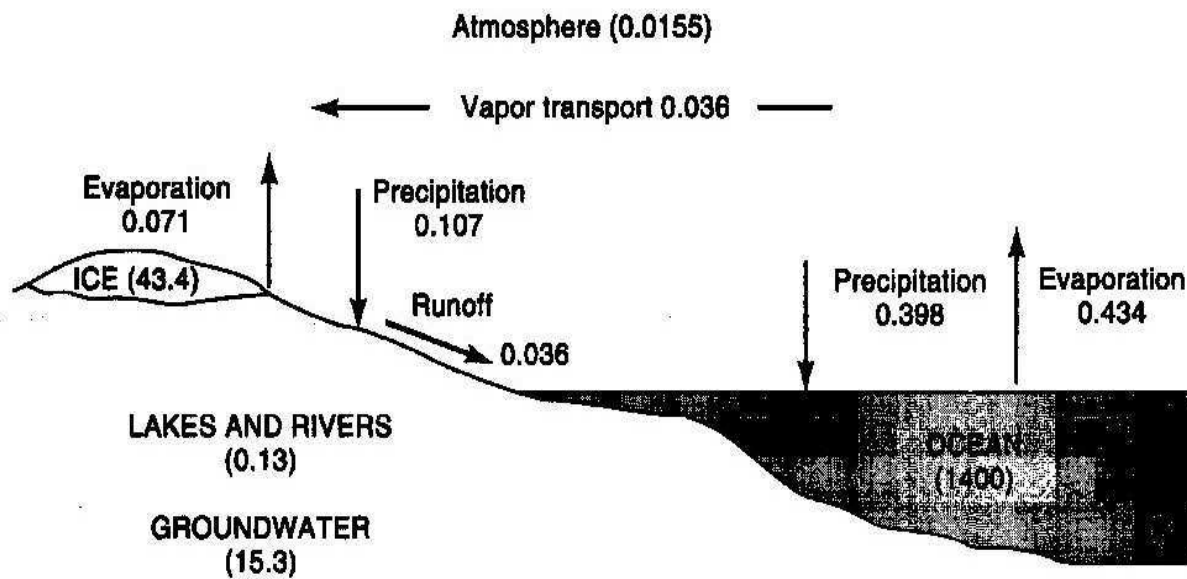


Figura 3.1. Il ciclo idrologico. Le masse d'acqua presenti nei differenti serbatoi sono in 10^{21} g, mentre i flussi sono in 10^{21} g/anno (da Berner e Berner, 1996).

A stato stazionario, il tempo di residenza dell'acqua in ciascuno di questi serbatoi, τ_w , è definito come il rapporto fra la massa d'acqua presente nel serbatoio ed in flusso d'acqua che entra o esce dal serbatoio. Considerando che il flusso d'acqua che esce dagli oceani per evaporazione è di 0.434×10^{21} g/anno, per gli oceani, che contengono il 94% dell'acqua presente sulla terra, si ha:

$$\tau_w = 1400 \times 10^{21} \text{ g} / 0.434 \times 10^{21} \text{ g/anno} = 3200 \text{ anni}$$

Sommando all'evaporazione dagli oceani quella dalle regioni continentali (0.071×10^{21} g/anno), si ha un flusso in ingresso in atmosfera di 0.505×10^{21} g/anno ed un tempo di residenza di:

$$\tau_w = 0.0155 \times 10^{21} \text{ g} / 0.505 \times 10^{21} \text{ g/anno} = 0.0307 \text{ anni}$$

pari a ~11 giorni.

Per comprendere le caratteristiche chimiche delle acque sotterranee e delle acque dei fiumi è necessario conoscere il chimismo delle acque di pioggia (ed eventualmente degli altri tipi di acque) che entrano (ricaricano) in questi serbatoi.

A sua volta per comprendere le caratteristiche chimiche delle acque di pioggia è necessario prendere in considerazione la chimica sia dell'acqua di mare che dell'aria atmosferica. Infatti, la composizione dell'acqua di pioggia è determinata in parte da quella della sorgente principale del vapore acqueo, ossia l'acqua di mare, ed in parte dai processi che avvengono in atmosfera.

3.1. La composizione chimica dell'acqua di mare

I principali costituenti disciolti dell'acqua di mare sono Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- , ossia gli stessi delle acque continentali. Le concentrazioni dei principali costituenti disciolti nell'acqua di mare con salinità pari al valor medio, 35‰, sono riportate in Tabella 3.1

Tabella 3.1. Concentrazioni dei principali costituenti disciolti nell'acqua di mare con salinità del 35‰ (da Berner e Berner, 1996).

| Ion | Concentration | | Percent Free Ion |
|---------------------|---------------|-----------------|---------------------|
| | g/kg | mM ^a | |
| Cl^- | 19.354 | 558 | 100 |
| Na^+ | 10.77 | 479 | 98 |
| Mg^{++} | 1.290 | 54.3 | 89 |
| SO_4^{--} | 2.712 | 28.9 | 39 |
| Ca^{++} | 0.412 | 10.5 | 99 |
| K^+ | 0.399 | 10.4 | 98 |
| HCO_3^{-b} | 0.12 | 2.0 | 80 |

^a mM = millimoles per liter at 25°C.

^b For pH = 8.1, $P = 1$ atm, $T = 25^\circ\text{C}$.

Sources: Wilson 1975; Skirrow 1975; Millero and Schreiber 1982.

In genere, le concentrazioni di questi costituenti presentano oscillazioni di $\pm 10\%$ attorno a questi valori, a causa di cambi di salinità, ma i rapporti relativi variano di meno dell'1% (Wilson, 1975). Solo l' HCO_3^- presenta variazioni di concentrazione del 5-10%.

Ricordiamo inoltre che il pH dell'acqua di mare varia generalmente fra 7.8 e 8.4 ed è controllato dal buffer bicarbonato-carbonato.

L'esame di Tabella 3.1 mostra che gli ioni liberi sono di gran lunga la specie dominante di Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} e K^+ , mentre i fenomeni di associazione sono importanti per Mg^{2+} , HCO_3^- e particolarmente per l' SO_4^{2-} . La concentrazione totale di solfato è la somma di quelle delle seguenti specie: SO_4^{2-} , NaSO_4^- , CaSO_4^0 e MgSO_4^0 . I fenomeni di associazione sono ancora più importanti per CO_3^{2-} (ione libero 15%), HPO_4^{2-} (ione libero 29%) e PO_4^{3-} (ione libero 0.15%), come evidenziato da Millero e Schreiber (1982).

Molti costituenti minori o in traccia mostrano variazioni spaziali ed hanno pertanto un comportamento non conservativo (Tabella 3.2).

Le ragioni per cui un costituente è conservativo o non-conservativo sono:

- (1) la quantità; i costituenti principali sono conservativi perché sono presenti in grosse quantità; ne consegue che il tempo di residenza (Tabella 3.3) è maggiore del tempo di miscelamento (omogeneizzazione che smorza le potenziali fluttuazioni), che è dell'ordine di 1000-2000 anni; l'opposto vale per alcuni costituenti minori ed in traccia (esempio ferro);
- (2) i processi biologici; la fotosintesi è il principale processo biologico che avviene nelle acque poco profonde e determina sottrazione di costituenti nutritivi (es. NO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_2 , Fe) dalle acque; questi costituenti vengono poi trasportati in profondità quando gli organismi muoiono e restituiti all'acqua di mare attraverso fenomeni di decomposizione batterica.

Tabella 3.2. Concentrazioni dei costituenti in traccia nell'acqua di mare (da Berner e Berner, 1996).

| Component | Concentration Range | |
|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| | $\mu\text{g/kg}$ or ppb | μM^a |
| Br^- | 66,000–68,000 ^b | 840–880 |
| H_3BO_3 | 24,000–27,000 ^b | 400–440 |
| Sr^{++} | 7,700–8,100 ^b | 88–92 |
| F^- | 1,000–1,600 ^b | 50–85 |
| CO_3^{--} | 3,000–18,000 | 50–300 |
| O_2 | 320–9,600 | 10–300 |
| N_2 | 9,500–19,000 | 300–600 |
| CO_2 | 440–3,520 | 10–80 |
| Ar | 360–680 | 9–17 |
| H_4SiO_4 - Si | <30–5,000 | <0.5–180 |
| NO_3^- | <60–2,400 | 1–40 |
| NO_2^- | <4–170 | <0.1–4 |
| NH_4^+ | <2–40 | <0.1–2 |
| Orthophosphate ^c | <10–280 | <0.1–3 |
| Organic carbon | 300–2,000 | — |
| Organic nitrogen | 15–200 | — |
| Li^+ | 180–200 | 26–27 |
| Rb^+ | 115–123 ^b | 1.3–1.4 |

^a μM = micromoles per liter.

^b For a salinity of 35‰.

^c Includes PO_4^{3-} , HPO_4^{--} and H_2PO_4^- ; concentrations expressed as $\mu\text{g P/kg}$.

Sources: Wilson 1975; Kester 1975; Spencer 1975; Brewer 1975; Skirrow 1975; Williams 1975.

Tabella 3.3. Tempi di residenza τ_r , per alcuni costituenti disciolti nell'acqua di mare (da Berner e Berner, 1996, modificata).

| Componente | Conc. media fiumi (μM) | Conc. media oceani (μM) | τ_r (anni) |
|--------------------|--|---|--------------------|
| Cl^- | 230 | 558000 | 7.8E+06 |
| Na^+ | 315 | 479000 | 4.9E+06 |
| Mg^{2+} | 150 | 54300 | 1.2E+06 |
| SO_4^{2-} | 120 | 28900 | 7.7E+05 |
| Ca^{2+} | 367 | 10500 | 9.2E+04 |
| K^+ | 36 | 10400 | 9.2E+05 |
| HCO_3^- | 870 | 2000 | 7.4E+03 |
| SiO_2 | 170 | 100 | 1.9E+03 |
| NO_3^- | 10 | 20 | 6.4E+03 |
| PO_4^{3-} | 1.8(*) | 2 | 3.6E+03 |

$\tau_r = (C_{\text{SW}}/C_{\text{RW}}) \times \tau_w$, dove: τ_w = tempo di residenza dell'acqua negli oceani = 3200 anni (vedi sopra), C_i = concentrazione nell'i-esimo serbatoio, SW = acque oceaniche, RW = acque fluviali.

(*) include l'input da solubilizzazione di solidi.

Fonti bibliografiche: vedi Tabelle 3.1 e 3.2 e dati di Meybeck (1979, 1982) per la composizione media mondiale delle acque fluviali

A causa della rapidità di questi processi biologici rispetto alla velocità di miscelamento verticale dell'acqua di mare si vengono a creare forti gradienti di concentrazione di questi costituenti disciolti.

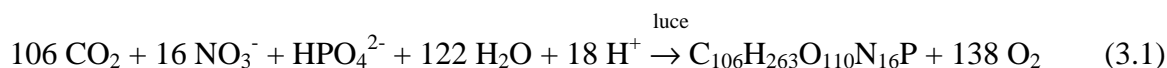
Consideriamo ora più dettagliatamente i principali processi che controllano la chimica dell'acqua di mare.

3.1.1. Il ruolo dei processi biologici nell'acqua di mare

Le reazioni chimiche intimamente associate alla vita negli oceani controllano le concentrazioni di Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_2 , CO_2 , O_2 , NO_3^- , HPO_4^{2-} e di alcuni elementi in traccia quali Cu e Ni. I tre principali processi biologici sono:

- (1) la sintesi di materia organica
- (2) la decomposizione batterica della materia organica dopo la morte degli organismi
- (3) la secrezione delle parti scheletriche.

Quasi tutta la materia organica è sintetizzata per fotosintesi nelle acque di superficie, ossia solo dove può penetrare la luce (poche centinaia di metri di profondità). Gli organismi che operano questo processo costituiscono il fitoplancton, la cui composizione elementale media rispecchia i rapporti C:N:P=106:16:1 (Redfield, 1958). Perciò la reazione di fotosintesi è schematizzabile come segue:



Questa reazione di fotosintesi implica produzione di O_2 e rimozione non solo di CO_2 , ma anche di nutrienti quali NO_3^- e HPO_4^{2-} . Questi costituenti, essendo presenti in quantità minori e variabili, rispetto agli altri reagenti, sono i fattori limitanti del processo. In particolare, poiché NO_3^- e HPO_4^{2-} sono più abbondanti nelle acque profonde (vedi sotto), i processi che portano tali acque verso la superficie (*coastal upwelling* e miscelamenti alle alte latitudini) favoriscono la fotosintesi. Intorno all'Antartide il fattore limitante del processo sembra essere invece il Fe.

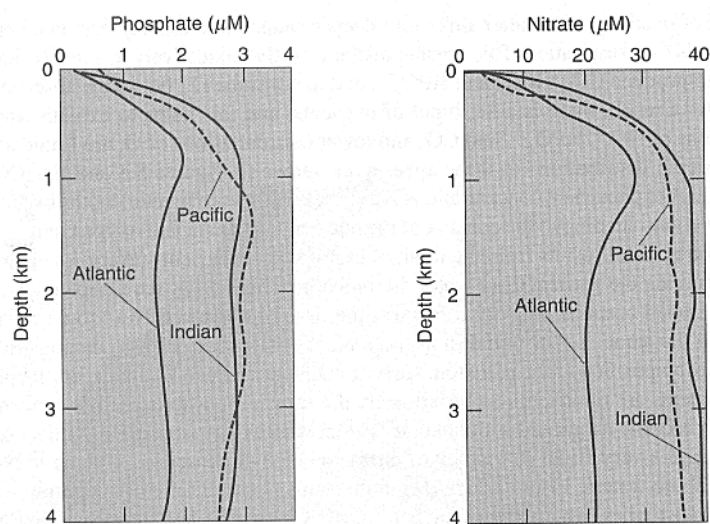


Figura 3.2. Profili medi di fosfato e nitrato disciolti nelle acque degli oceani Pacifico, Indiano ed Atlantico (da Sverdrup et al., 1942 in Berner e Berner, 1996).

La reazione inversa della fotosintesi è la respirazione, che interessa non solo il fitoplancton, ma anche gli altri organismi. Queste due reazioni non sono esattamente bilanciate nelle acque di superficie; vi è cioè un piccolo eccesso di materia organica morta che migra in profondità. I

batteri la decompongono determinando un ingresso di nutrienti nelle acque profonde, come confermato dai profili verticali delle concentrazioni medie di NO_3^- e HPO_4^{2-} (Fig. 3.2). La decomposizione di materia organica in assenza di fotosintesi determina anche produzione di CO_2 e consumo di O_2 , come indicato dai profili di Fig. 3.3. Peraltro al crescere della profondità si può avere aumento di O_2 e diminuzione di fosfato a causa della discesa di masse d'acqua di superficie ricche di O_2 e povere di nutrienti.

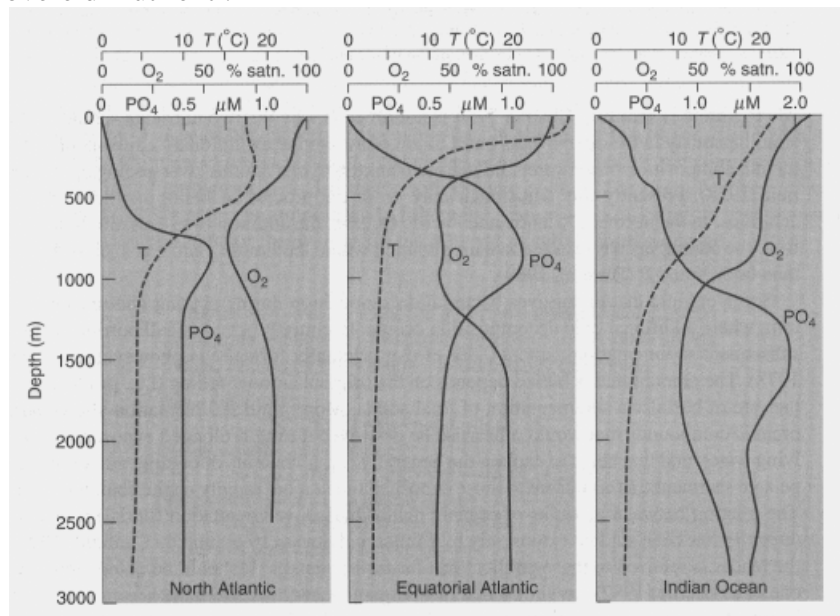


Figura 3.3. Profili verticali di temperatura, fosfato e O_2 nelle acque degli oceani Indiano ed Atlantico. Notare la correlazione inversa fra fosfato e O_2 (da Berner e Berner, 1996).

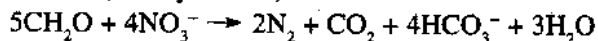
Parte della materia organica raggiunge il fondo oceanico (dove avviene ancora decomposizione in presenza di O_2) e viene poi eventualmente sepolta (si tratta dello 0.3 % circa di quella originariamente prodotta per fotosintesi). La decomposizione in presenza di O_2 generalmente cessa a profondità di alcune decine di cm al di sotto della interfaccia acqua-sedimenti.

Tabella 3.4. Principali processi di decomposizione della materia organica nei sedimenti marini (da Berner e Berner, 1996).

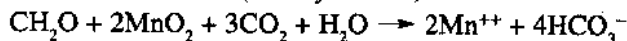
Oxygenation (oxic)



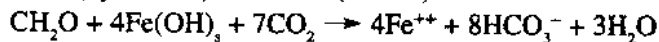
Nitrate reduction (mainly anoxic)



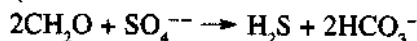
Manganese oxide reduction (mainly anoxic)



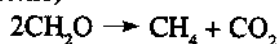
Ferric oxide (hydroxide) reduction (anoxic)



Sulfate reduction (anoxic)



Methane formation (anoxic)



Note: Organic matter schematically represented as CH_2O .

L'ulteriore decomposizione della materia organica ha luogo in condizioni anossiche, ad opera di batteri anaerobi, che usano l'O legato in composti quali NO_3^- , ossidi di Fe e Mn, SO_4^{2-} , e nella materia organica stessa. Queste sostanze vengono così ridotte, mentre il C viene ossidato a CO_2 . Queste reazioni avvengono in maniera sequenziale, in condizioni sempre più riducenti (Tabella 3.4) e fra di esse la riduzione batterica del solfato e quella dominante.

Va sottolineato che nelle reazioni di Tabella 3.4, la materia organica è schematicamente rappresentata mediante la formula CH_2O . Lo stato formale di ossidazione dell'atomo di C nella molecola CH_2O è 0. Tuttavia, se questo processo coinvolge, invece del CH_2O , altri composti organici i cui atomi di C hanno stato di ossidazione formale differenti da 0, le reazioni ossidoriduttive avranno stechiometria differente da quella riportata in Tabella 3.4. In particolare, nel caso della riduzione del solfato, la relazione fra stato formale di ossidazione degli atomi di C e stechiometria di reazione è (Marini et al., 2000):

$$\langle \text{C} \rangle = 4 + 8 (v_{\text{SO}_4}/v_{\text{TIC}}) \quad (3.2)$$

Questa relazione vale per qualunque classe di composti organici e, all'interno di ogni classe si osserva uno spostamento progressivo verso il punto CH_4 al crescere della lunghezza della catena alchilica (Fig. 3.4)

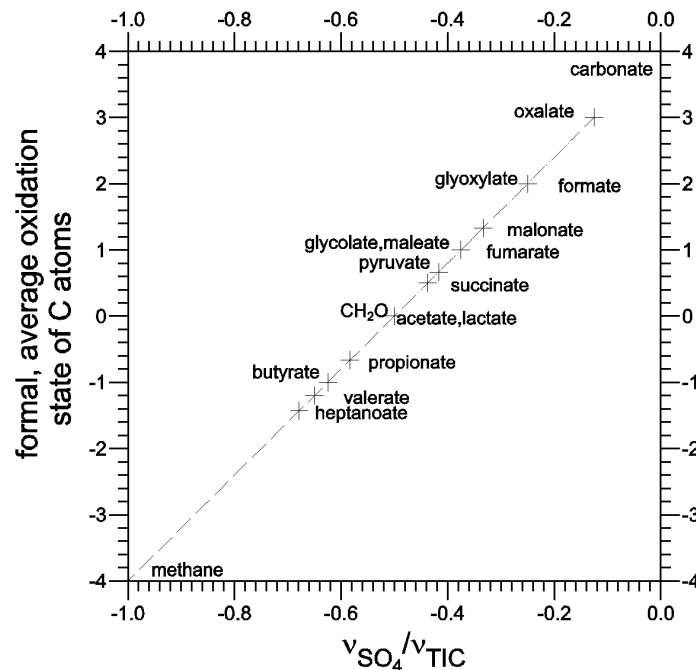


Figura 3.4. Relazione fra stato formale di ossidazione degli atomi di C e stechiometria della reazione di riduzione batterica del solfato (da Marini et al., 2000).

Ritornando a considerare gli effetti della riduzione batterica del solfato, va detto che la maggior parte dell' H_2S gassoso prodotto migra verso l'alto, esce dai sedimenti e rientra nell'acqua di mare, dove viene ossidato a SO_4^{2-} dall' O_2 ivi presente; parte dell' H_2S reagisce con i minerali detritici contenenti Fe per formare vari solfuri di Fe che si trasformano poi in pirite.

La riduzione batterica del solfato è un importante processo di regolazione del SO_4^{2-} disciolto nell'acqua di mare. Il fattore limitante è generalmente la disponibilità di materia organica, come indicato dalla correlazione positiva fra contenuto di pirite e di C organico nei sedimenti marini (Fig. 3.5).

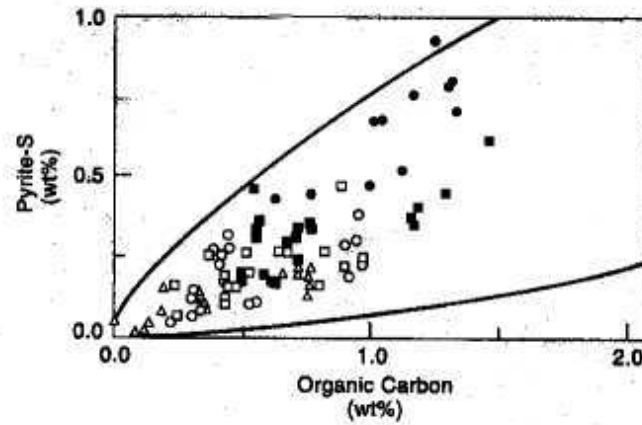


Figura 3.5. Relazione fra concentrazione di zolfo legato nella pirite e carbonio organico dei sedimenti marini (da Lin e Morse, 1991, in Berner e Berner, 1996).

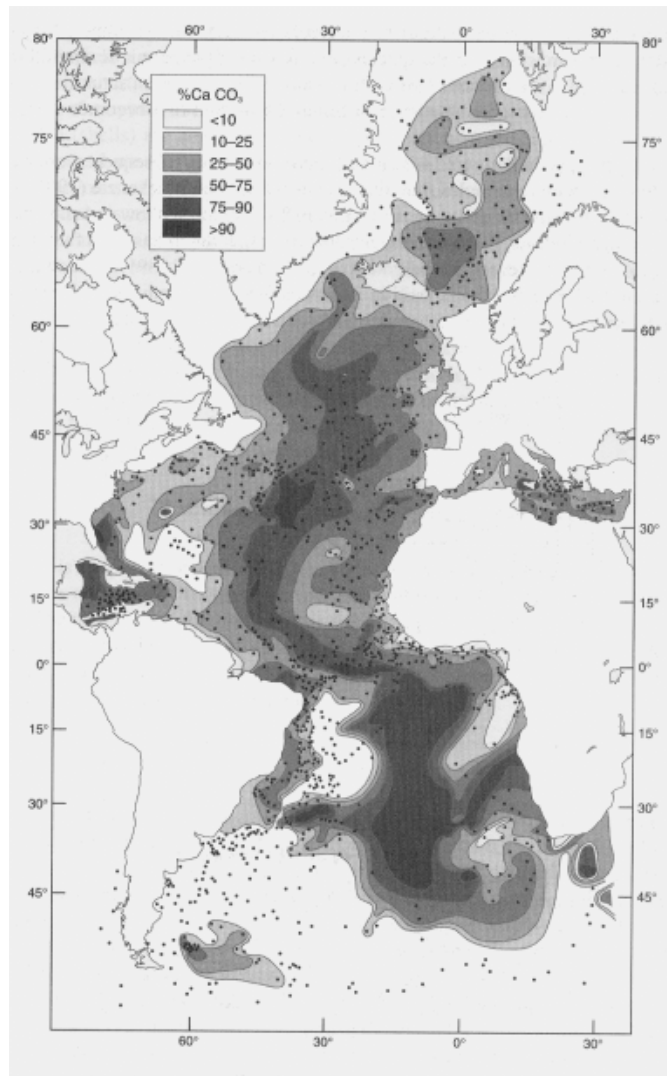


Figura 3.6. Distribuzione del CaCO_3 nei sedimenti di mare profondo dell'oceano Atlantico (da Biscaye et al., 1976 in Berner e Berner, 1996).

Per quanto riguarda il terzo processo biologico sopra accennato, ossia la secrezione delle parti scheletriche, va ricordato che i principali minerali prodotti sono calcite, aragonite, Mg-calcite ed opale.

Quasi tutti gli organismi che producono parti scheletriche vivono nelle acque di superficie (< 200 m) dove avviene la fotosintesi, ossia dove è presente cibo prodotto per tale via.

Negli oceani profondi la maggior parte dei gusci di calcite e quasi tutti quelli di aragonite si sciolgono prima di essere seppelliti, mentre nelle acque di superficie la dissoluzione dei carbonati non avviene o è del tutto marginale. Il CaCO_3 si discioglie nelle acque marine profonde per due ragioni:

(1) la CO_2 prodotta per processi di respirazione non viene eliminata per fotosintesi e si accumula, favorendo la dissoluzione del CaCO_3 ;

(2) la solubilità del CaCO_3 aumenta con l'aumento della pressione; per esempio a 400 bar (profondità media degli oceani) la solubilità del CaCO_3 è doppia rispetto al valore di superficie.

In effetti, la mappa del contenuto di CaCO_3 nei sedimenti di mare profondo mostra che i valori più elevati si riscontrano in corrispondenza delle minori profondità, al di sopra della dorsale medio-oceanica (Fig. 3.6).

Invece l'opale, quando muoiono i radiolari o le diatomee che lo hanno secreto, si dissolve a tutte le profondità, perché l'acqua di mare è sottosatura rispetto all'opale a tutte le profondità.

Pertanto l'accumulo di opale nei sedimenti si verifica solo in condizioni di elevata produzione nelle acque di superficie sovrastanti.

3.2. *L'aria atmosferica*

L'aria consiste di una miscela di gas e particelle sospese e la composizione di questa miscela è stata perturbata dalle attività umane.

I principali gas che costituiscono l'aria atmosferica sono nell'ordine: l'azoto, la cui concentrazione media è pari al 78.084 % in volume, l'ossigeno (20.984 vol. %) e l'argon (0.934 vol. %). Questi tre gas principali costituiscono da soli oltre il 99.9 % del volume totale. Essi, assieme ai gas nobili He, Ne e Kr, che sono chimicamente inerti, sono presenti in rapporti costanti in tutta l'atmosfera, alla scala dei tempi umani, a causa dei loro lunghi tempi di residenza.

Ciò non è vero invece per gli altri costituenti gassosi, a causa delle variazioni dei flussi in ingresso per processi sia naturali che antropici. Le attività dell'uomo hanno determinato importanti perturbazioni, sia localmente che globalmente.

L'esempio principale è rappresentato dall'anidride carbonica, la cui concentrazione nell'aria ha subito un aumento a scala globale, nel corso degli ultimi 100 anni circa, principalmente a causa dell'utilizzo dei combustibili fossili, raggiungendo lo 0.036 vol. % nel 1994.

Oltre alla CO_2 , altri gas meno abbondanti, ma che risentono delle attività umane, sono il metano (CH_4 , ~2 ppmv), l'anidride solforosa ($\text{SO}_2 \leq \sim 1$ ppmv), il monossido di carbonio (CO , ~0.1 ppmv), l'ammoniaca (NH_3 ~0.01 ppmv), l'ossido nitroso o protossido d'azoto (N_2O ~0.3 ppmv) ed altri ossidi di azoto, quali l' NO_2 (diossido d'azoto o anidride nitroso-nitrica o ipoazotide) e l' NO (ossido d'azoto o ossido nitrico), generalmente rappresentati come NO_x .

La CO_2 , il CH_4 e l' N_2O hanno tempi di residenza dell'ordine di diversi anni e hanno pertanto concentrazioni relativamente omogenee in atmosfera.

3.2.1. *L'anidride carbonica ed il ciclo del carbonio*

A partire dal 1958, la concentrazione atmosferica di CO_2 è stata oggetto di monitoraggio allo Osservatorio Mauna Loa delle Hawaii da parte di C.D. Keeling. I dati raccolti (Fig. 3.7) indicano:

(1) una oscillazione annuale di circa 6 ppm, dovuta sia al sequestro di CO_2 da parte delle piante durante la primavera e l'estate, a causa del prevalere della fotosintesi sulla respirazione, sia al

rilascio della CO_2 durante l'autunno e l'inverno, quando la respirazione è preponderante sulla fotosintesi; (2) un aumento del valore medio annuo da 315 ppm nel 1958 a 357 ppm nel 1993.

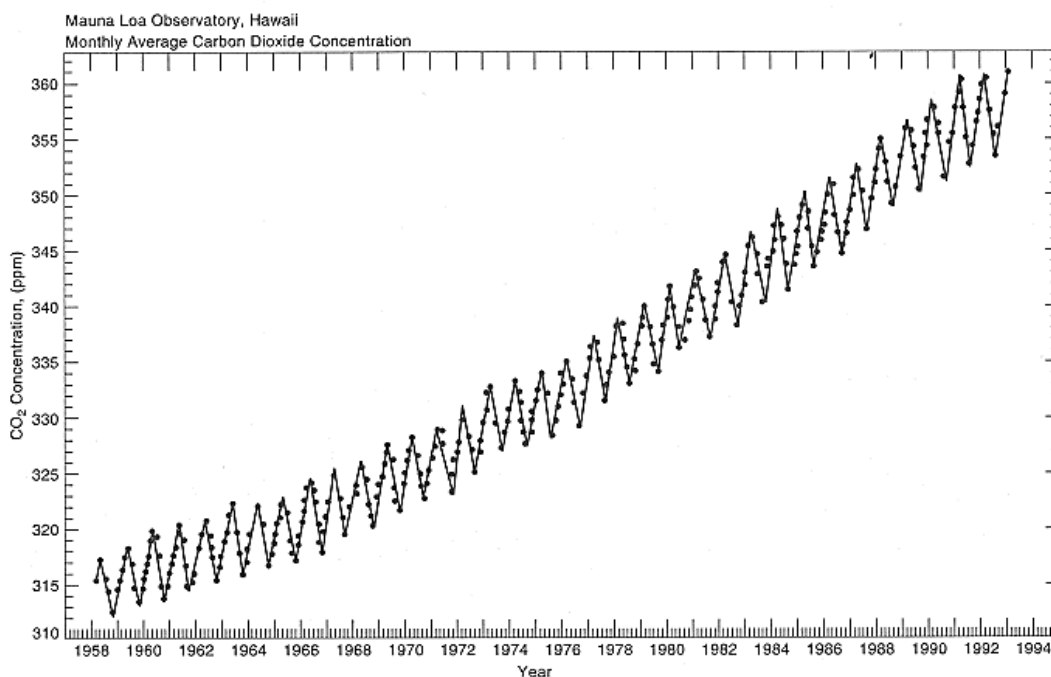


Figura 3.7. Concentrazioni medie mensili di CO_2 atmosferica misurate allo Osservatorio Mauna Loa delle Hawaii da parte di C.D. Keeling (da Berner e Berner, 1996).

Questo aumento della CO_2 atmosferica è stato attribuito principalmente allo utilizzo dei combustibili fossili (carbone e petrolio) e subordinatamente alla produzione di cemento (Fig. 3.8).

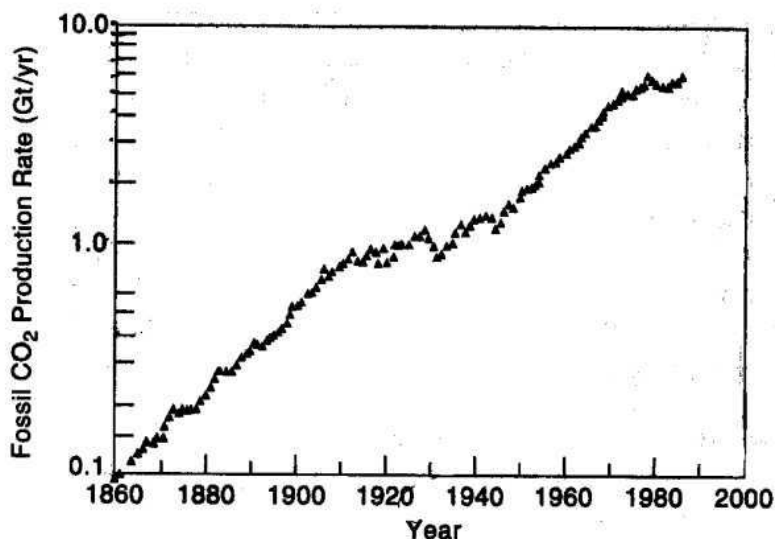


Figura 3.8. Emissioni annuali globali di CO_2 da utilizzo dei combustibili fossili e produzione di cemento, in Gt ($1 \text{ Gt} = 10^9 \text{ t} = 10^{15} \text{ g}$) di carbonio all'anno (da Watson et al., 1990 in Berner e Berner, 1996).

La deforestazione, che determina l'ossidazione del carbonio organico immagazzinato nelle piante, è un'altra sorgente antropica di CO_2 atmosferica, sulla cui importanza non vi è unanimità

di vedute. Questo processo ha luogo principalmente nei paesi tropicali dove le foreste vengono bruciate per ottenere terre da dedicare alla agricoltura.

E' stato calcolato che solamente il 60% circa della CO₂ rilasciata da questi processi di combustione rimane in atmosfera (Boden et al., 1992; Berner e Berner 1996), mentre il resto entra nei due principali serbatoi che fanno parte del ciclo del carbonio: gli oceani e la biosfera terrestre, includendo i suoli.

Secondo Berner e Berner (1996) (vedi Fig. 3.9):

- le acque oceaniche di superficie (< 75 m) contengono 1020 Gt di C inorganico e 3 Gt di C organico, mentre i contenuti nelle acque oceaniche intermedie e profonde sono 38,100 Gt di C inorganico e 700 Gt di C organico;
- le foreste e la biosfera terrestre contengono 550 Gt di C, mentre il contenuto nei suoli e detriti è 1500 Gt di C.

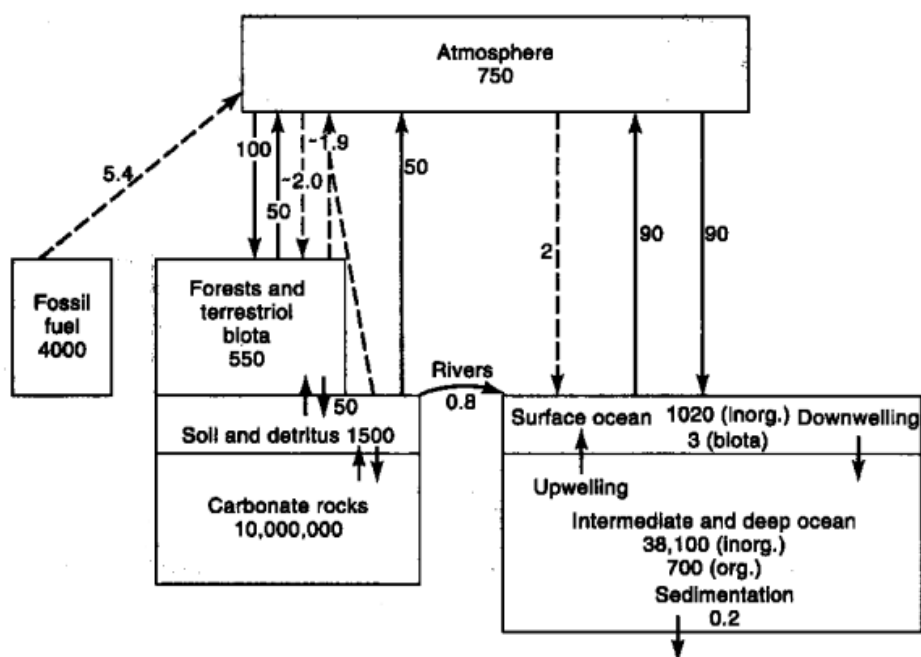


Figure 3.9. Il ciclo del carbonio. Reservoir in Gt C (1 Gt = 10⁹ t = 10¹⁵ g). Flussi in Gt C/anno, tratteggiati se dovuti alle attività umane, a tratto continuo se naturali (da Berner e Berner, 1996).

Entrambi i serbatoi sono molto più grandi della atmosfera (750 Gt C) e scambiano rapidamente con essa su una scala temporale di anni-centinaia di anni, per lo meno la parte meno profonda del serbatoio oceanico.

Va detto che le rocce carbonatiche (10,000,000 Gt C) e la materia organica sepolta (4000 Gt C) rappresentano serbatoi ancora più grandi, ma non sono importanti alla scala temporale dell'uomo (Berner, 1994). La CO₂ viene immagazzinata negli oceani, sia per dissoluzione nella fase acquosa, come indicato dalla reazione:



sia mediante un meccanismo noto come pompa biologica (Sarmiento 1993), attivato dalla fissazione fotosintetica da parte del plancton. Quando il plancton muore, i suoi resti migrano nelle acque profonde dove essi decadono nuovamente a CO₂. Questa CO₂ si discioglie nelle acque profonde, che sono separate dall'atmosfera. Pertanto la pompa biologica trasferisce CO₂ dalla atmosfera alle acque oceaniche profonde. Invece, il seppellimento dei resti degli organismi

marini nei sedimenti non è un importante meccanismo di rimozione della CO₂ antropica (Berner, 1982).

L'altro grande serbatoio di CO₂, rappresentato dalle foreste e dalla biosfera terrestre, più suoli e detriti, è già stato invocato per spiegare le oscillazioni annuali della CO₂ atmosferica, e ciò è dovuto alla rapidità degli scambi tra questo serbatoio e l'atmosfera.

L'ampiezza delle oscillazioni annuali della CO₂ atmosferica sembra aumentare nel corso degli anni, fatto che fa sospettare che la biosfera terrestre possa essere in una fase di crescita, determinata dalla crescente concentrazione di CO₂ atmosferica. In effetti, molte piante si sviluppano più velocemente se esposte ad alti livelli di CO₂ (Bazzaz, 1990).

Va notato che nel bilancio annuale per la CO₂ antropica (che considera l'aumento annuale nella CO₂ atmosferica, l'aggiunta di CO₂ da combustibili fossili e deforestazione e la perdita di CO₂ per immagazzinamento negli oceani) vi è un “*missing sink*”, pari a circa 1.8 ± 1.3 Gt/y. La comprensione di questo termine è oggi motivo di dibattito.

Va infine ricordato che il degassamento terrestre di CO₂, sia attuale che passato, è una parte scarsamente quantificata del ciclo globale del carbonio (Berner e Lasaga, 1989). Alla scala dei tempi geologici (1 milione di anni o più) il tenore di CO₂ atmosferico è controllato dal bilancio fra il flusso di CO₂ verso l'atmosfera, determinato dal degassamento magmatico-metamorfico, e il consumo della CO₂ atmosferica da parte del *weathering* chimico (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983; Kerrick e Caldeira, 1993). In particolare, il degassamento non-vulcanico può fornire flussi di CO₂ significativi alla scala globale (Kerrick et al., 1995; Seward e Kerrick, 1996).

3.2.2. Gli aerosol

Oltre ai costituenti gassosi, l'atmosfera contiene gli *aerosol*, piccole particelle solide o liquide le cui dimensioni variano da gruppi di alcune molecole ad un massimo di circa 20 µm di raggio. Le particelle più grosse non rimangono sospese molto a lungo a causa del loro peso. La composizione chimica dell'acqua di pioggia dipende notevolmente dalla presenza e composizione degli aerosol, perciò è bene fare una breve digressione al riguardo.

Nell'atmosfera sono presenti due tipi principali di aerosol: (1) le particelle principali emesse direttamente nell'atmosfera (sale marino, polvere eolica, frammenti di piante) e (2) le particelle secondarie, formate da condensazione delle emissioni gassose.

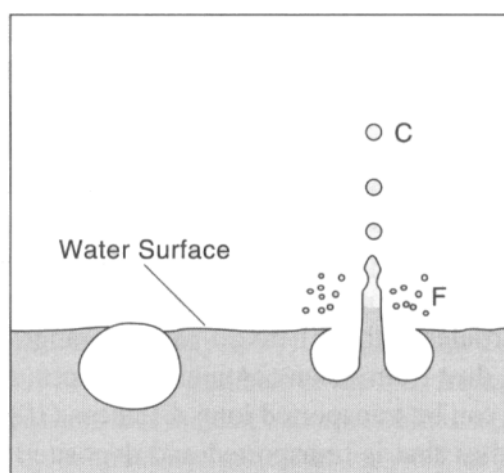


Figura 3.10. Formazione di particelle di sale marino per scoppio di piccole bolle d'aria all'interfaccia atmosfera-acqua di mare (da Junge 1963, in Berner e Berner, 1996).

Il sale marino contribuisce in maniera fondamentale al particolato atmosferico. Le particelle di sale marino si formano principalmente per "scoppio" di piccole bolle d'aria all'interfaccia atmosfera-acqua di mare (Fig. 3.10). Le minute gocce di acqua marina immesse nell'aria vengono poi portate verso l'alto dalle correnti atmosferiche. Successivamente esse evaporano formando delle particelle di sale marino del raggio di 0.1-20 μm . Poiché il tempo medio di residenza in atmosfera di queste particelle è di 3 giorni (Junge, 1972), esse possono essere trasportate per considerevoli distanze verso i continenti ed al loro interno.

Nel corso del processo di formazione delle particelle di sale marino all'interfaccia atmosfera-acqua di mare non si verifica nessun apprezzabile frazionamento chimico rispetto all'acqua di mare di partenza, per lo meno per quanto riguarda i metalli alcalini ed alcalino-terrosi, i cui cationi sono costituenti importanti delle acque di pioggia. Lo stesso vale molto probabilmente anche per solfato e cloruro. Pertanto le concentrazioni di questi costituenti disciolti nelle precipitazioni atmosferiche delle regioni costiere rispecchiano semplice "diluizione" dell'acqua di mare.

Oltre alle particelle di sale marino, gli aerosol sono costituiti anche da polveri eoliche (provenienti soprattutto dai suoli e rappresentate da quarzo, silicati, carbonati, ossidi di Fe, ecc.) e da particelle secondarie che si formano per condensazione di sostanze gassose.

Gli aerosol in parte si depositano direttamente come dry fallout ed in parte rappresentano i nuclei necessari perchè il vapore acqueo atmosferico possa condensare, formando minute goccioline d'acqua liquida, o sublimare, producendo cristalli di ghiaccio, dalla aggregazione delle quali e/o dei quali si originano finalmente le precipitazioni atmosferiche.

3.3. La composizione chimica dell'acqua di pioggia

Le concentrazioni tipiche, dei principali costituenti disciolti nelle piogge continentali e marine, sono riportate in Tabella 3.5, il cui esame mostra che le acque di pioggia sono soluzioni acquose diluite (il TDS medio è di pochi mg/L) e debolmente acide.

Tabella 3.5. Concentrazioni tipiche (in mg/L) dei costituenti principali nelle piogge continentali e marine (da Berner e Berner, 1996).

| Ion | Continental Rain | Marine and Coastal Rain |
|-------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Na ⁺ | 0.2-1 | 1-5 |
| Mg ⁺⁺ | 0.05-0.5 | 0.4-1.5 |
| K ⁺ | 0.1-0.3 ^a | 0.2-0.6 |
| Ca ⁺⁺ | 0.1-3.0 ^a | 0.2-1.5 |
| NH ₄ ⁺ | 0.1-0.5 ^b | 0.01-0.05 |
| H ⁺ | pH = 4-6 | pH = 5-6 |
| Cl ⁻ | 0.2-2 | 1-10 |
| SO ₄ ⁻⁻ | 1-3 ^{2,b} | 1-3 |
| NO ₃ ⁻ | 0.4-1.3 ^b | 0.1-0.5 |

^a In remote continental areas; K⁺ = 0.02-0.07; Ca⁺⁺ = 0.02-0.20; SO₄ = 0.2-0.8

^b In polluted areas; NH₄⁺ = 1-2; SO₄⁻⁻ = 3-8; NO₃⁻ = 1-3.

Il basso TDS è determinato dal processo di evaporazione delle acque di superficie, che comporta la separazione delle molecole d'acqua dai sali disciolti in queste acque. Il vapore acqueo

risultante condensa poi in forma di pioggia ed il processo globale può essere visto come una purificazione per distillazione. Tuttavia l'acqua di pioggia non è affatto acqua pura e la sua composizione riflette quella delle particelle solide e dei gas che reagiscono con l'acqua sia durante la condensazione (processo noto come *rainout*) sia durante la caduta delle gocce di pioggia al suolo (processo chiamato *washout*).

I costituenti che entrano nella pioggia per *rainout* mostrano piccole variazioni di concentrazione nel tempo, mentre quelli che sono apportati da *washout* mostrano una brusca diminuzione di concentrazione nel tempo, che riflette la "pulizia" dell'aria (Junge, 1963). In genere gli scrosci di breve durata sono dominati da *washout*. I contenuti dei costituenti di origine continentale (es. Ca^{2+} , K^+ e NO_3^-), che sono concentrati nella bassa atmosfera in prossimità del suolo, diminuiscono per *washout*. I costituenti che derivano dagli aerosol marini (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+}) sono concentrati nella bassa atmosfera vicino alla costa, dove risentono di *washout*. Poiché gli aerosol marini vengono dispersi nell'atmosfera al di sopra delle aree continentali, in queste zone i costituenti che derivano dagli aerosol marini non risentono di *washout* (Stallard, 1980).

L'insieme di tutti questi processi determina ampie variazioni sia di composizione chimica che di pH nelle piogge. Questi parametri variano spostandosi dagli oceani (dove le piogge hanno composizione tipicamente Cl-Na) verso l'interno delle aree continentali (dove le piogge acquisiscono in genere composizione $\text{SO}_4\text{-Ca}$), e sono condizionate anche da fenomeni localizzati quali emissioni antropiche in atmosfera, presenza di vulcani attivi, ecc.

Secondo Means et al. (1981) e Stallard ed Edmond (1981) si può stabilire la seguente "gerarchia degli ioni", in base alla importanza relativa delle sorgenti marina e continentale (naturali e da inquinamento):

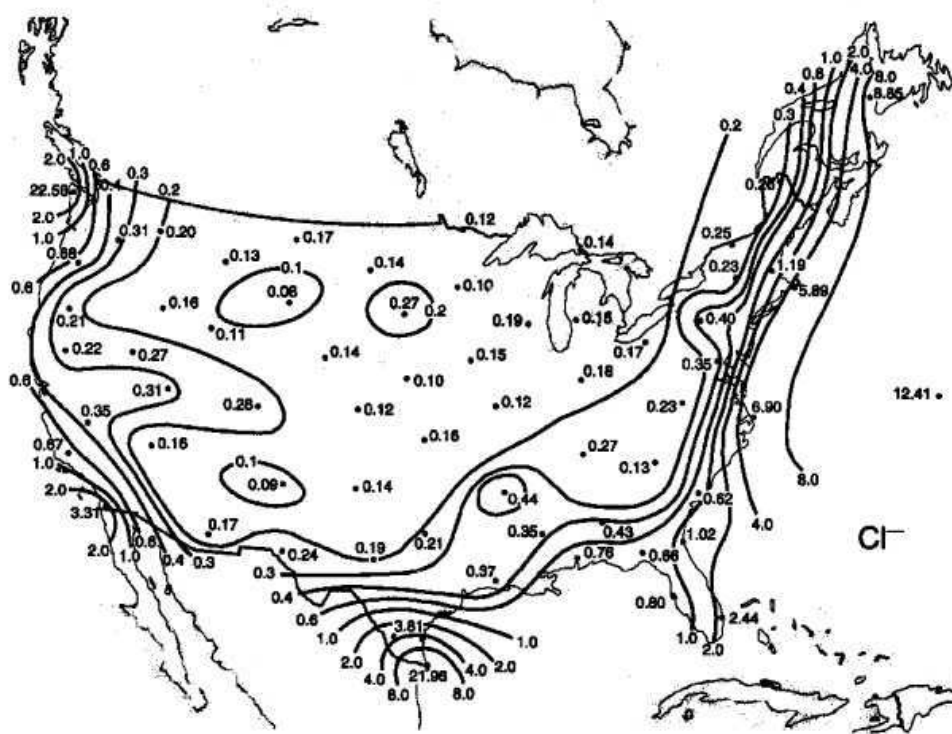
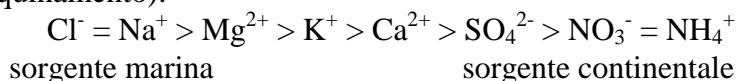


Figura 3.11. Contenuti medi di Cl^- nelle piogge degli USA nel periodo luglio 1955-giugno 1956 (da Junge e Werby, 1958 in Berner e Berner, 1996)

In particolare il contenuto di Cl^- nelle acque di pioggia è mediamente di 10-15 mg/L nelle aree oceaniche, mentre nelle aree continentali le concentrazioni scendono rapidamente entro i 10-20 km dalla costa (Junge, 1963). Negli USA si registrano contenuti quasi costanti di 0.15-0.20 mg/L di Cl^- a circa 600 km di distanza dalla costa (Fig. 3.11). Questa diminuzione del Cl^- è determinata sia dalla rapida deposizione del sale marino nelle precipitazioni costiere sia dalla miscelazione dell'aria. In effetti, il sale marino al di sopra delle aree oceaniche è concentrato nello strato atmosferico inferiore, al di sotto di 0.5 km di quota, mentre quando l'aria proveniente dagli oceani si sposta sopra i continenti, avviene una intensa miscelazione verticale, fino a circa 7 km di quota, della massa d'aria. Pertanto, anche se la massa totale di sale marino nell'aria rimane costante, la sua concentrazione viene notevolmente ridotta.

Anche i gas atmosferici si sciolgono nelle gocce di pioggia sia durante il processo di condensazione (*rainout*) sia durante la caduta delle gocce verso il suolo (*washout*). Il *washout* avviene se la concentrazione del gas nello strato d'aria al di sotto delle nubi è maggiore che nelle nubi stesse o se la dissoluzione nelle nubi è incompleta. La quantità di gas che si scioglie dipende dalla sua pressione parziale (ossia dalla concentrazione in atmosfera) e dalla sua solubilità in acqua (ossia dalla costante di Henry, $K_{H,i}$). Alla temperatura di 25°C: $K_{H,O_2} = 783.3 \text{ atm}/(\text{moli/kg})$; $K_{H,N_2} = 1535 \text{ atm}/(\text{moli/kg})$ e $K_{H,CO_2} = 29.5 \text{ atm}/(\text{moli/kg})$ (Wilhelm et al., 1977). Ricordando che le frazioni molari medie atmosferiche sono $X_{O_2} = 0.20984$; $X_{N_2} = 0.78084$ e $X_{CO_2} = 0.00036$ (vedi sopra), è possibile calcolare le concentrazioni di questi costituenti in una soluzione acquosa in equilibrio con l'aria, fissando la pressione totale, per esempio a 1 atm. Applicando la legge di Henry:

$$K_{H,i} = \frac{P_i}{m_i} = \frac{P_{tot} \cdot X_{i,g}}{m_i}, \quad (3.4)$$

troveremo: $m_{O_2} = 2.68 \cdot 10^{-4}$ (8.57 mg/L), $m_{N_2} = 5.09 \cdot 10^{-4}$ (14.2 mg/L) e $m_{CO_2} = 1.22 \cdot 10^{-5}$ (0.54 mg/L).

Fra i gas atmosferici che si sciolgono nelle piogge, l' SO_2 e gli NO_x sono di particolare rilevanza ambientale perché generano, per ossidazione ed idratazione, acido solforico (H_2SO_4) e acido nitrico (HNO_3).

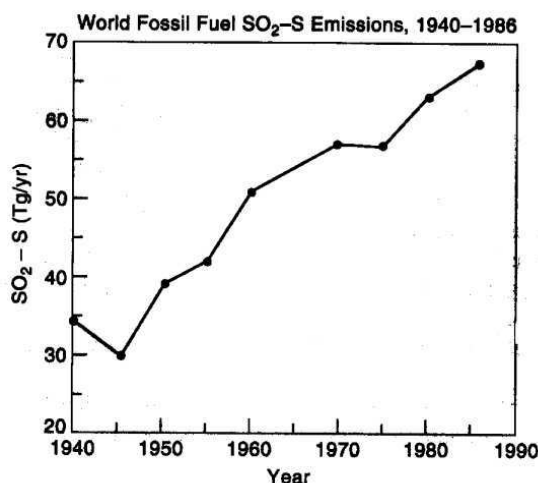


Figura 3.12. Emissione mondiale di SO_2 derivata da uso di combustibili fossili (1 Tg = 10^{12} g). Da Berner e Berner (1996), in base ai dati di Möller (1984) e Hameed e Dignon (1992).

L'acido solforico si forma anche per ossidazione di composti gassosi dello zolfo, sia contenuti nei gas vulcanici (ricchi sia di SO_2 che di H_2S), sia di origine biogenica (H_2S , $(\text{CH})_3\text{S}$, COS , CS_2),

ma la fonte principale è la SO_2 prodotta ed immessa in atmosfera durante la combustione dei combustibili fossili, per ossidazione dei solfuri metallici (principalmente pirite), presenti nel carbone, e dei composti organici dello zolfo contenuti sia nel carbone che nel petrolio e derivati. L'emissione globale di SO_2 derivata dai combustibili fossili (Fig. 3.12) è in crescita continua dal secondo dopo guerra ad oggi ed ammontava, nel 1986, a $67 \cdot 10^{12}$ g di S/anno (Hameed e Dignon, 1992).

L'anidride solforosa ha un tempo medio di residenza in atmosfera di 2-7 giorni, prima che sia rimossa come *dry fallout* o convertita ad acido solforico (Tanaka e Turekian, 1991; Lelieveld, 1993). Inoltre quest'ultimo può permanere in atmosfera, in forma di particolato, per altri 5-12 giorni (Tanaka e Turekian, 1991). In questo periodo di tempo, lo zolfo atmosferico può essere trasportato per distanze considerevoli, prima di entrare nelle precipitazioni (Charlson et al., 1992).

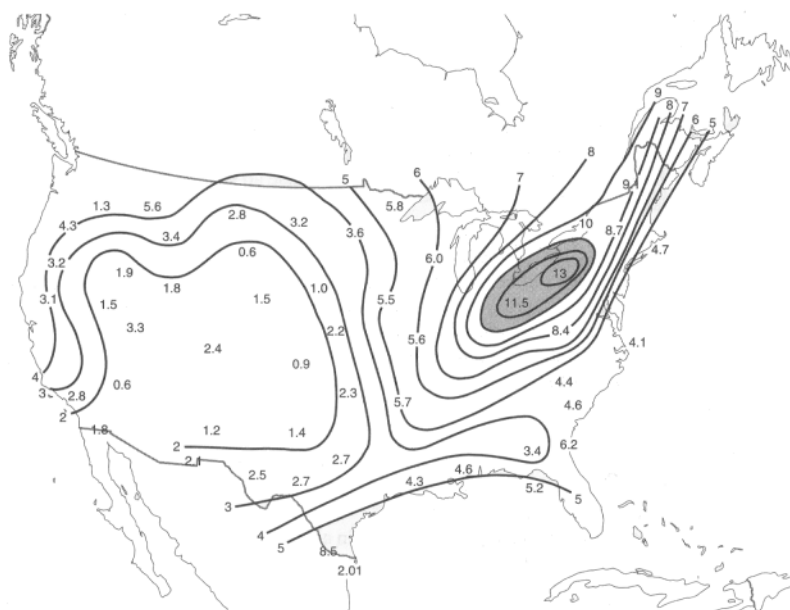


Figura 3.13. Eccesso di solfato nelle precipitazioni degli USA negli anni 1955-1956 in kg S/ha/anno (10 kg S/ha/anno = 1 g $\text{S}/\text{m}^2/\text{anno}$). Da Eriksson (1960) in Berner e Berner (1996).

Conseguentemente, gli effetti della produzione di SO_2 antropica si possono risentire su vaste aree, spesso a distanze di diverse centinaia di km dalla fonte di inquinamento. Per esempio, in Fig. 3.13, viene mostrato l'eccesso di SO_4^{2-} , ossia quello non spiegato dal Cl^- e pertanto non riferibile al sale marino, negli USA negli anni 1955-1956.

Il nitrato è un importante componente delle piogge ed ha origine principalmente per ossidazione di NO_x . Le sorgenti di questi composti gassosi includono i seguenti quattro processi, principalmente naturali: (1) le scariche elettriche in atmosfera; (2) l'ossidazione fotochimica nella stratosfera dello N_2O a NO e NO_2 ; (3) l'ossidazione chimica nell'atmosfera della ammoniaca; (4) la produzione di NO nei suoli attraverso processi microbici. Le sorgenti naturali spiegano, nel loro insieme, solamente il 35 % dell'ingresso di NO_x in atmosfera, e conseguentemente dello NO_3^- nella pioggia, mentre il restante 65 % proviene da due fonti principalmente di natura antropica, ossia l'uso dei combustibili fossili (56 %) e la combustione della biomassa. Analogamente a quanto visto per l' SO_2 derivata dai combustibili fossili, anche la produzione di NO_x legata a questo processo è in crescita pressoché continua dal secondo dopo guerra ad oggi (Fig. 3.14) ed ammontava, nel 1986, a $24.3 \cdot 10^{12}$ g di N/anno (Hameed e Dignon, 1992).

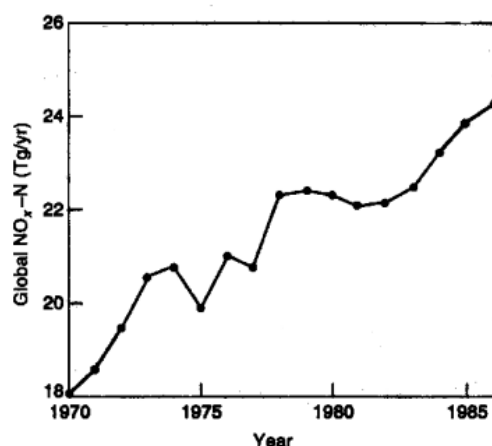


Figura 3.14. Produzione globale di NO_x-N per emissioni da combustibili fossili. (1 Tg = 10¹² g). Da Berner e Berner (1996), in base ai dati di Hameed e Dignon (1992).

L'utilizzo dei combustibili fossili avviene principalmente nelle aree urbane, e conseguentemente vi è una maggiore concentrazione di NO_x nelle aree urbane rispetto a quelle rurali (Logan, 1983). Questo fatto si riflette in maggiori contenuti di NO₃⁻ nelle piogge che cadono nelle aree intensamente urbanizzate, come la regione dei Grandi Laghi negli USA (Fig. 3.15). Questa situazione, già riscontrabile nella mappa che si riferisce al 1955 (Fig. 3.15 a), è ancor più evidente nella mappa relativa al 1980 (Fig. 3.15 b). Nella seconda mappa, le alte concentrazioni di nitrato nelle piogge, legate a input di NO_x in atmosfera, si estendono su vaste aree poiché gli impianti termoelettrici moderni sono stati localizzati in aree più remote e hanno ciminiere più alte. Inoltre la dispersione è resa possibile dal tempo di residenza degli NO_x in atmosfera, prima della loro rimozione come HNO₃, che è di circa 6 giorni (Warneck, 1988). Oltre allo ione NO₃⁻, l'altra specie dell'azoto presente nelle acque di pioggia è l'ammonio, che è in equilibrio con l'ammoniaca acquosa, come indicato dalla reazione:



Poiché il logaritmo della costante di equilibrio di questa reazione vale -9.24 a 25°C e -10.07 a 0°C, l'azoto ammoniacale è prevalentemente presente come NH₄⁺ ai valori di pH tipici delle piogge, sia continentali (4 < pH < 6) sia marine (5 < pH < 6, Tabella 3.5).

A sua volta l'ammoniaca disciolta nella soluzione acquosa è in equilibrio con la specie gassosa, come indicato dalla reazione seguente:



L'ammoniaca è un gas molto solubile, in quanto il logaritmo della costante di equilibrio di questa reazione vale 1.80 a 25°C e 2.37 a 0°C.

In estrema sintesi, le reazioni (3.5) e (3.6) suggeriscono che l'ammoniaca gassosa immessa in atmosfera tenderà a sciogliersi nelle piogge e, una volta entrata nella soluzione acquosa tenderà a consumare ioni H⁺ per trasformarsi in ione ammonio. L'ammoniaca è l'unico gas atmosferico che tende ad innalzare il pH della soluzione acquosa in cui si scioglie, bilanciando in parte gli effetti dei gas acidi SO₂, NO_x e CO₂.

Sono note cinque sorgenti principali di ammoniaca atmosferica: (1) la decomposizione batterica degli escrementi animali ed umani; (2) la decomposizione batterica delle sostanze organiche naturali contenenti azoto, che sono presenti nei suoli; (3) il rilascio dai fertilizzanti; (4) la

combustione del carbone, che contiene composti organici dell'azoto; (5) la combustione della biomassa.

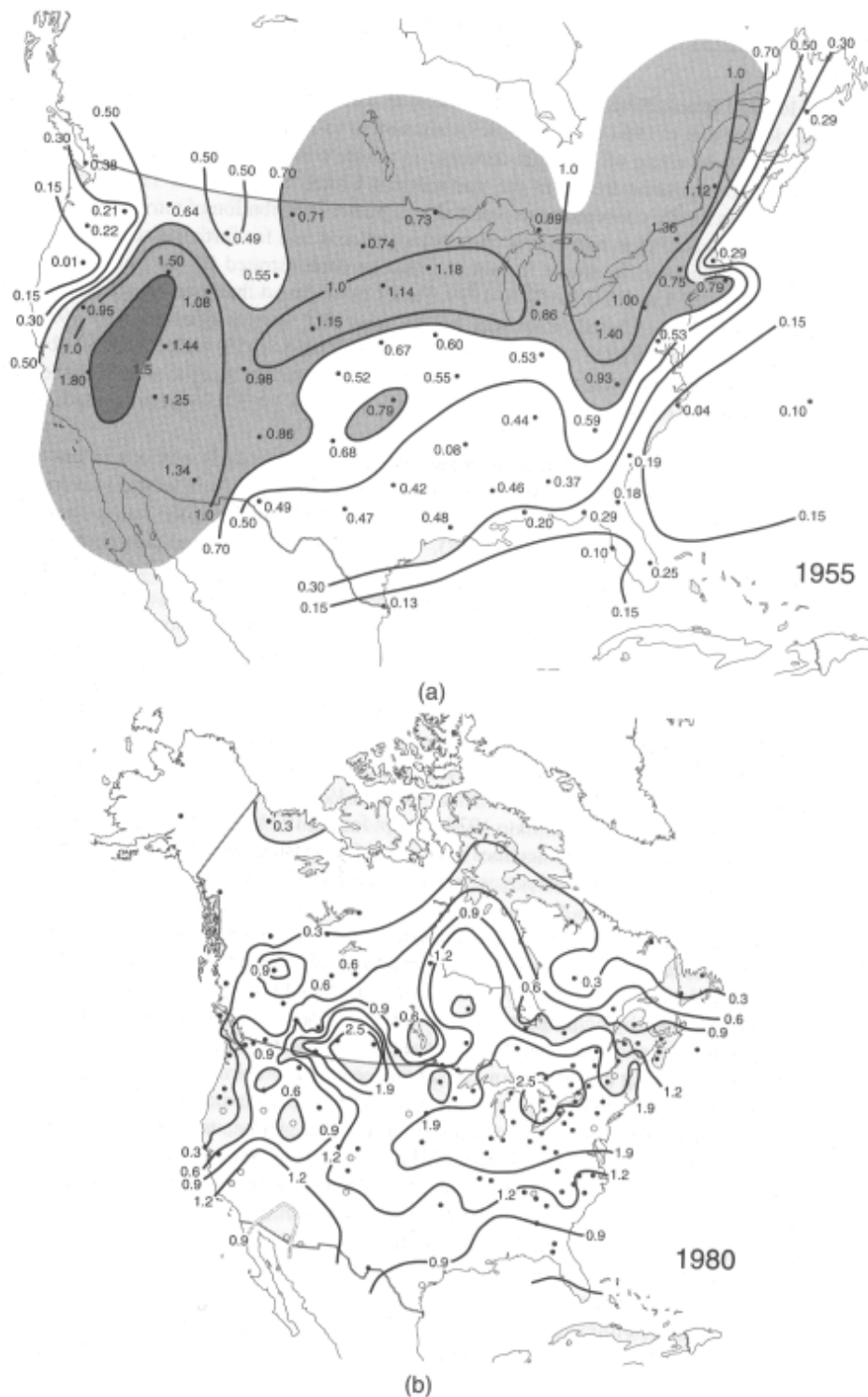


Figura 3.15. Concentrazione media di nitrato disciolto nelle acque di pioggia degli USA (a) nel luglio-settembre 1955 e (b) nel 1980 (da Junge, 1958 e Logan, 1983 in Berner e Berner, 1996).

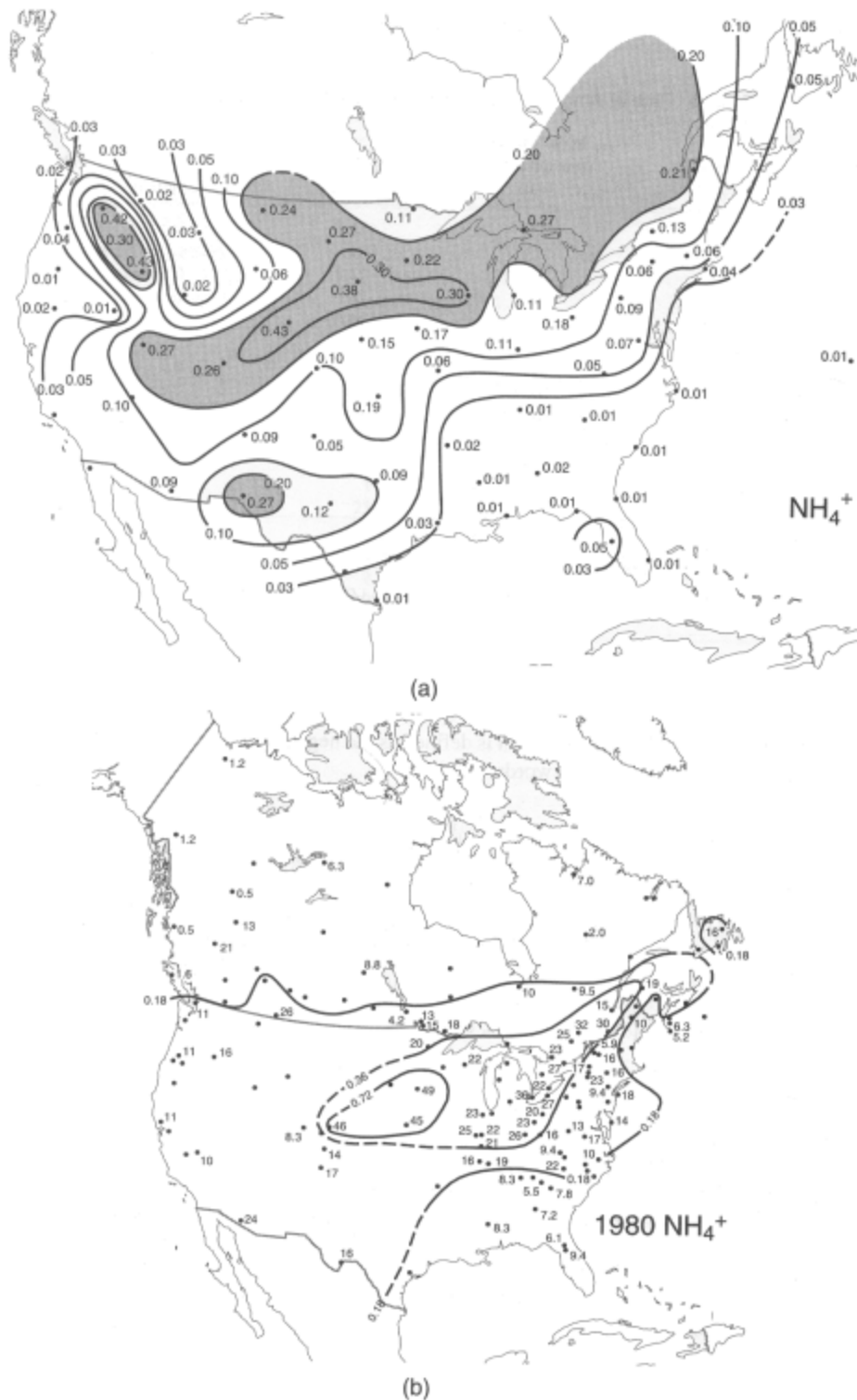
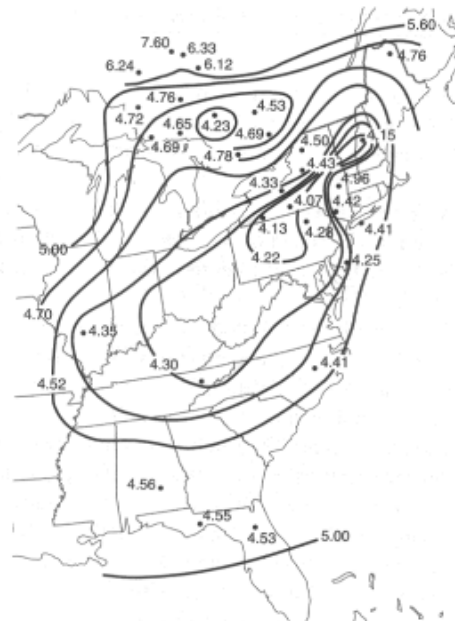


Figura 3.16. Concentrazione media di ammonio nelle piogge degli USA (a) nel luglio-settembre 1955 (tutti i valori sono in mg/L) e (b) nel 1980. In (b), accanto ai singoli punti sono riportate le concentrazioni in $\mu\text{mol/L}$, mentre le isolinee sono in mg/L (da Junge, 1958 e Barrie e Hales, 1984 in Berner e Berner, 1996).

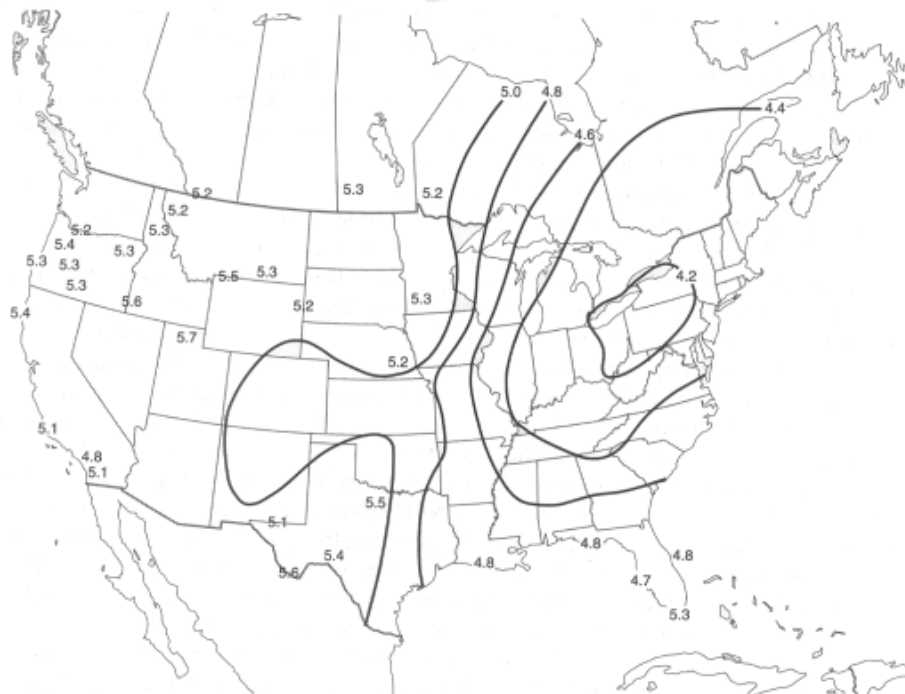
Nel 1955, il contenuto di ione ammonio nelle piogge statunitensi era in genere di 0.1-0.2 mg/L (Junge, 1963; Fig. 3.16 a). L'andamento della mappa relativa al 1980 (Fig. 3.16 b) è analogo a quello del 1955, anche se i massimi sono più pronunciati, ma è differente da quello delle mappe

del solfato e del nitrato nelle piogge. I massimi di ammoniaca si riscontrano, infatti, al di sopra delle pianure settentrionali dove prevale l'uso agricolo del suolo e l'allevamento del bestiame, che attivano le sorgenti (1), (2) e (3) anzidette.

L'ammoniaca presente in atmosfera reagisce con l'acido solforico presente come aerosol liquido, producendo un aerosol liquido/solido di solfato e bisolfato di ammonio. Questo può essere rimosso dalle piogge o come *dry fallout*.



(b) 1972-1973



(c) 1985

Figura 3.17. Valori di pH medio annuale nelle piogge degli USA, negli anni (b) 1972-1973 e (c) 1985 (da Likens, 1976 e World Resources 1988-89 in Berner e Berner, 1996).

3.3.1. Il pH delle acque di pioggia

Il pH di una soluzione acquosa in equilibrio, a P,T conosciute (per esempio 1 atm e 25°C), con aria atmosferica caratterizzata da una X_{CO_2} media di 0.00036, può essere facilmente calcolato considerando (Garrels e Christ, 1965):

(1) la reazione di equilibrio fra acido carbonico e CO_2 gassosa:



la cui costante di equilibrio, K_{H,CO_2} è pari a $10^{1.47}$ atm/(moli/kg) a 25°C, 1 atm (vedi Eqn 3.4), e

(2) la reazione di dissociazione dell'acido carbonico:



la cui costante termodinamica di equilibrio $K_{H_2CO_3}$ vale $10^{-6.35}$ a 25°C, 1 atm. Assumendo che le concentrazioni di ioni HCO_3^- e H^+ prodotti dalla (3.8) siano uguali, si ha:

$$(a_{H^+})^2 = \frac{K_{H_2CO_3}}{K_{H,CO_2}} \cdot P_t \cdot X_{CO_2} = \frac{10^{-6.35}}{10^{1.47}} \cdot 1 \cdot 0.00036 \quad (3.9)$$

da cui, il pH della soluzione acquosa è 5.63. Va notato che nel 1958, quando la X_{CO_2} atmosferica media era 0.000315, il pH della soluzione acquosa era 5.66.

In molti casi il pH dell'acqua di pioggia non contaminata è significativamente minore di 5.6-5.7, a causa della presenza di H_2SO_4 o altri acidi naturali, o significativamente maggiore di questo valore, a causa o della dissoluzione di polveri eoliche contenenti $CaCO_3$ e/o $FeOOH$, o della presenza di ammoniaca.

Valori decisamente inferiori a 5.6-5.7 si riscontrano dove la pioggia è contaminata da SO_2 e NO_x di origine antropica, che (come già detto) si ossidano ed idratano producendo H_2SO_4 e HNO_3 e determinando valori di pH di 4-4.5, ossia le cosiddette piogge acide (Fig. 3.17).

Va sottolineato che le piogge acide sono ovviamente caratterizzate da alti contenuti di ioni nitrato e solfato, come indicato dal confronto fra la Fig. 3.17 e le figure 3.13 e 3.15.

Infine va detto che le piogge acide determinano diverse conseguenze negative, quali la corrosione di metalli, il *weathering* di edifici, l'acidificazione di acque lacustri (specie dove non esiste un efficace tampone naturale) e la lisciviazione di cationi (soprattutto Ca^{2+} , Mg^{2+} ed Al^{3+}) dai suoli, oltre agli effetti avversi sulla vegetazione: lisciviazione dei nutrienti dalle foglie, alterazione della fisiologia e della crescita delle piante.

3.4. Dall'acqua di pioggia all'acqua di falda

L'acqua di pioggia è destinata ad infiltrarsi e raggiungere la falda freatica ed eventualmente penetrare a maggiori profondità. Prima di entrare nel dominio delle acque sotterranee, l'acqua di pioggia subisce l'effetto dei seguenti processi, i quali determinano importanti variazioni chimiche: (1) l'evaporazione e l'evapo-traspirazione, (2) L'*uptake* selettivo da parte della biomassa, (3) il decadimento della materia organica.

3.4.1. L'evaporazione e l'evapo-traspirazione

L'evaporazione e l'evapo-traspirazione causano un aumento di concentrazione proporzionale alla quantità di acqua evaporata. La concentrazione del Cl^- può essere utilizzata per calcolare questi effetti, a causa del comportamento conservativo di questo costituente chimico.

3.4.2. L'*uptake* selettivo da parte della biomassa

L'*uptake* selettivo di ioni da parte della vegetazione (biomassa) è un processo che può determinare effetti importantissimi sulla distribuzione di diversi elementi. A questo proposito, si esamini la Tabella 3.6, nella quale sono riportati i flussi di differenti elementi nello ecosistema dello Hubbard Brook, sviluppato su litotipi gneissici (Likens et al., 1977). Si noti che sia i flussi elementali che entrano nei suoli attraverso le precipitazioni meteoriche sia i flussi elementali che lasciano il sistema come acqua del reticolo idrico superficiale (*streamwater*) sono solamente una frazione dei flussi entro la biomassa. Molti elementi vengono pesantemente riciclati dalla biomassa. Per esempio l'*uptake* di K da parte della vegetazione è di $64 \text{ kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$, mentre il flusso in uscita nell'acqua di fiume è di soli $1.9 \text{ kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$. Il ciclo entro la biomassa è pure importante per l'N ed ancora più importante per il P.

Tabella 3.6. Ecosistema dello Hubbard Brook: confronto fra flussi annuali nella biomassa e flussi controllati da altri processi rilevanti (da Likens et al., 1977; flussi in $\text{kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$).

| Processo | Ca | Mg | Na | K | N | S | P | Cl |
|--------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| Input meteorico globale | 2.2 | 0.6 | 1.6 | 0.9 | 6.5 | 12.7 | 0.04 | 6.2 |
| Output come acqua di fiume | 13.7 | 3.1 | 7.2 | 1.9 | 3.9 | 17.6 | 0.01 | 4.6 |
| <i>Uptake</i> vegetale | 62 | 9 | 35 | 64 | 80 | 25 | 9 | poco |
| Essudati dalle radici | 4 | 0.2 | 34 | 8 | 1 | 2 | 0.2 | 1.8 |
| Rilascio dal <i>weathering</i> | 21 | 4 | 6 | 7 | 0 | 1 | ? | poco |

La vegetazione può anche adsorbire gas dall'atmosfera. Per esempio l' SO_2 , l' NH_3 e l' NO_2 sono parzialmente presi e incorporati nelle piante, mentre il resto entra nelle acque di pioggia (vedi sopra).

Le piante mostrano variazioni stagionali nei fenomeni di *uptake* e di rilascio degli elementi, inoltre le piante giovani incorporano gli elementi chimici in maggior misura delle piante vecchie.

3.4.3. Il decadimento della materia organica

Il decadimento della materia organica è il processo opposto allo *uptake* ed allo immagazzinamento di elementi chimici da parte della vegetazione. Analogamente a quanto visto per l'acqua di mare (vedi sopra), il decadimento della materia organica avviene attraverso una serie di reazioni, per lo più mediate da batteri, che hanno luogo sia nei suoli che negli acquiferi. Inoltre il processo può coinvolgere anche materia organica fossile, ossia torba, lignite, ecc.

Il decadimento della materia organica determina produzione di CO_2 e può essere strettamente connesso ad importanti reazioni, quali la riduzione degli ossidi di Fe e di Mn, del solfato e del nitrato e la formazione di CH_4 (vedi Tabella 3.4).

La CO_2 prodotta influenza la dissoluzione dei carbonati e dei silicati, che rappresenta l'oggetto del prossimo capitolo.

4. La interazione delle acque meteoriche con suoli e rocce

La interazione delle acque meteoriche con suoli e rocce consiste, da un punto di vista molto generale, in una serie di reazioni chimiche, principalmente di neutralizzazione, alle quali partecipano:

- (1) gli acidi che vengono prodotti per lo più dai microorganismi presenti nei suoli e che si disciolgono nelle acque meteoriche (principalmente l'acido carbonico, diversi acidi organici e l'acido solforico);
- (2) i minerali costituenti le rocce, fra i quali i silicati e i carbonati agiscono essenzialmente da basi.

Come già detto, l'acido carbonico viene prodotto per ossidazione, mediata da batteri, della materia organica a CO_2 e per successiva idratazione della CO_2 . Localmente, specie in aree geotermiche e vulcaniche, a questa CO_2 di origine superficiale si viene ad aggiungere della CO_2 di genesi profonda, prodotta per reazioni metamorfiche di carbonati e silicati e/o CO_2 rilasciata per degassamento di masse magmatiche. La CO_2 profonda tipicamente risale verso la superficie lungo faglie e fratture che si estendono anche a profondità rilevante.

L'acido solforico è generato per ossidazione, catalizzata da batteri, dei solfuri metallici contenuti nei suoli; nei suoli presenti su rocce particolarmente ricche di solfuri si possono sviluppare alte concentrazioni di acido solforico e conseguentemente bassi pH.

Gli acidi organici si formano per *breakdown* parziale della materia organica. Fra gli acidi organici, rivestono particolare importanza gli acidi humici e gli acidi fulvici; con questi nomi vengono indicati una congerie di composti ad alto peso molecolare, che impartiscono un caratteristico colore bruno-giallastro alla soluzione acquosa, e che sono in grado di complessare e solubilizzare diversi elementi metallici. Altri acidi, fra cui l'acido ossalico, sono presenti nella secrezione di alcuni organismi vegetali. L'acido ossalico può complessare Fe ed Al e determinare il trasporto in soluzione acquosa di questi elementi, altrimenti scarsamente solubili, almeno fino a che questi complessi Fe-ossalato ed Al-ossalato non sono attaccati da microorganismi. Ciò determina la decomposizione dell'ossalato in CO_2 e HCO_3^- e la conseguente precipitazione di Fe ed Al.

Va sottolineato che le attività dell'uomo hanno localmente determinato una eccedenza di acidi nei suoli e nelle acque di superficie, fra cui l'acido solforico e l'acido nitrico delle piogge acide e l'acido solforico nei siti di estrazione di carbone e solfuri metallici.

Prendiamo ora in considerazione le reazioni di interazione acqua-roccia, suddividendole in tre classi, a seconda che si tratti di dissoluzione di silicati, carbonati o solfuri.

4.1. Dissoluzione di silicati

L'effetto della dissoluzione dei carbonati sulla chimica delle acque sotterranee è chiaramente mostrato da aumenti significativi dei contenuti di Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- nella fase acquosa (vedi sotto). La dissoluzione dei silicati determina invece variazioni meno evidenti della chimica delle acque, poiché questi processi procedono in genere assai più lentamente. Ciononostante è stato stimato che la dissoluzione dei silicati contribuisca il 45% del carico totale disciolto delle acque fluviali (Stumm e Wollast, 1990). Inoltre, in terreni privi di minerali carbonatici, la dissoluzione dei silicati è il più importante tampone che si può opporre alla acidificazione di suoli ed acque sotterranee.

Tradizionalmente la dissoluzione dei silicati è stata studiata nei suoli (Figura 4.1), che possono essere interessati dal processo di *weathering* chimico per lunghi periodi di tempo, dell'ordine di migliaia di anni, e mostrano processi di degradazione dei minerali molto lenti.

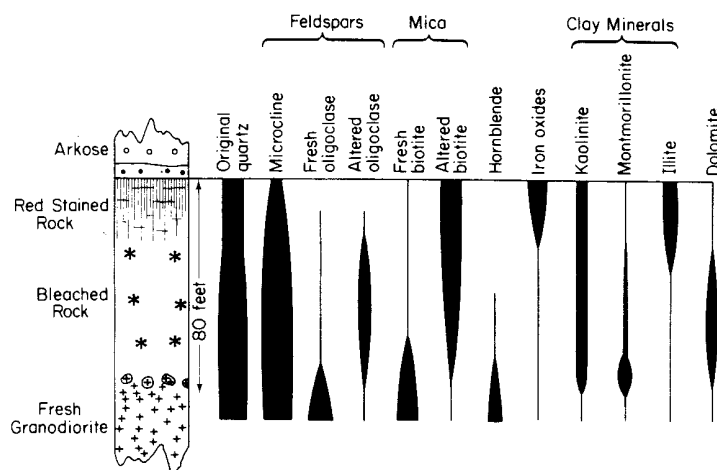


Figura 4.1. Composizione mineralogica di un suolo fossile sviluppato su una granodiorite (da Blatt et al., 1980 in Appelo & Postma, 1996)

I minerali primari di una granodiorite (Fig. 4.1) sono principalmente quarzo, K-feldspato, plagioclasio, biotite ed anfibolo orneblenda. Esaminando come varia la composizione mineralogica del suolo con la profondità è evidente che plagioclasio, biotite ed anfibolo si alterano più rapidamente di quarzo e K-feldspato, che sono invece più resistenti al *weathering*. L'ordine di sparizione delle diverse fasi silicatiche dipende dalle differenti velocità di dissoluzione. Questo controllo cinetico sulla distribuzione dei minerali silicatici primari venne riconosciuto già nel 1938 da Goldich, che propose una sequenza empirica di *weathering* (Fig. 4.2).

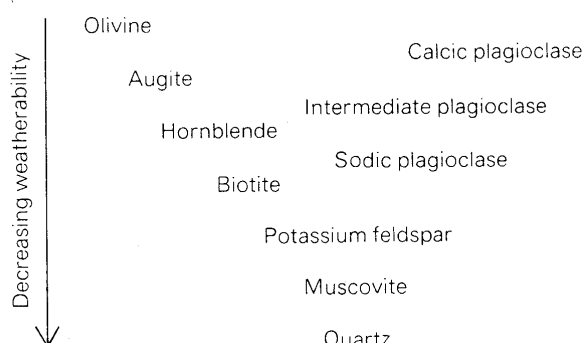
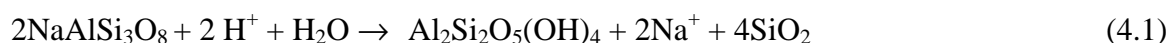


Figura 4.2. La sequenza empirica di weathering proposta da Goldich (da Goldich, 1938 in Appelo & Postma, 1996)

Secondo questa sequenza l'olivina ed il plagioclasio calcico sono le fasi che si alterano più facilmente, mentre il quarzo è il minerale più resistente al *weathering*. Un'altra importante deduzione derivata dalla Fig. 4.1 è che i minerali secondari come le argille (es. illite, montmorillonite e caolinite) e gli ossi-idrossidi di Fe si formano in seguito al processo di *weathering*, per dissoluzione incongruente delle fasi silicatiche primarie. In effetti, la maggior parte dei silicati, in particolare gli alluminio-silicati, si disciolgono in maniera incongruente; la dissoluzione è cioè accompagnata dalla riprecipitazione di alcuni dei componenti del minerale, generalmente come minerali delle argille. Si prenda ad esempio la reazione di dissoluzione incongruente dell'albite, in cui la caolinite è considerata come prodotto di tale reazione:



Questa formazione di minerali secondari è dovuta alla loro bassa solubilità, fatto che determina, in prima approssimazione, conservazione di Al nelle fasi solide. In effetti, se si trascura la migrazione estremamente ridotta governata da fenomeni di complessazione con gli anioni degli acidi organici (vedi sotto), l' Al^{3+} non subisce trasporto apprezzabile in soluzione acquosa. Solamente in condizioni di elevata acidità, determinata dalla presenza di acido solforico l' Al^{3+} può entrare stabilmente nella soluzione acquosa. A parte questi casi abbastanza rari, è pertanto ragionevole assumere che tutto l' Al^{3+} rilasciato dalla dissoluzione dei silicati venga inglobato in un minerale secondario.

Conseguentemente, l'effetto della dissoluzione dei silicati sulla chimica delle acque consiste principalmente nella aggiunta di cationi e silice acquosa e nella conversione di acidi, in primo luogo l'acido carbonico (in condizioni naturali non affette da inquinamenti), nelle basi coniugate, principalmente il bicarbonato. Le reazioni di dissoluzione dei silicati hanno pertanto un effetto di tamponamento del pH della soluzione acquosa. Le reazioni di dissoluzione dei silicati non avvengono solamente nei suoli ma anche nelle rocce attraverso cui fluiscono le acque sotterranee.

Tabella 4.1. Composizioni tipiche di acque sotterranee risultanti da dissoluzione dei silicati (concentrazioni in mg/L)

| Litotipo | Area | Ca | Mg | Na | K | Al | HCO ₃ | SO ₄ | Cl | SiO ₂ | T(°C) | pH |
|--------------|----------------|------|------|-----|------|-------|------------------|-----------------|------|------------------|-------|------|
| Gneiss | Gottardo (CH) | 0.7 | 0.2 | 75 | 1.8 | n.d. | 183 | 22.9 | <0.2 | 7.8 | 16.5 | 9.35 |
| Flysch | V. Bisagno | 4.3 | 0.8 | 138 | 0.6 | 0.002 | 360 | 6.6 | 5.7 | 11.3 | 12.8 | 9.20 |
| Basalto | Gibuti | 26.1 | 2.4 | 39 | 7.0 | n.d. | 189 | 9.6 | 6.7 | 55.9 | 22.0 | 8.10 |
| Tefrite | Roccamonfina | 32.1 | 6.8 | 14 | 11.7 | n.d. | 98 | 20.2 | 19.9 | 27.0 | 12.0 | 6.60 |
| Fonolite | Kenia, Rift V. | 2.2 | 0.4 | 18 | 6.3 | n.d. | 49 | 3.0 | 5.7 | 84.1 | 23.0 | 5.80 |
| Serpentinite | V. Graveglia | 8.7 | 28.3 | 3.0 | 0.1 | 0.004 | 156 | 19.2 | 5.1 | 41.1 | 13.8 | 8.23 |

Alcune composizioni tipiche delle acque sotterranee risultanti da dissoluzione dei silicati sono mostrate nella Tabella 4.1. In tutte queste acque l'alto contenuto di SiO_2 acquosa è indicativo della dissoluzione dei silicati. Le maggiori concentrazioni di SiO_2 si trovano nelle acque che interagiscono con rocce vulcaniche, che contengono un materiale molto reattivo: il vetro.

Nell'acqua proveniente dagli gneiss il Na^+ contribuisce significativamente ai cationi e non è bilanciato dal Cl^- , come si osserva invece nell'acqua di mare e nelle piogge delle zone costiere. Esso deriva principalmente dalla dissoluzione della albite e/o di altri membri della serie dei plagioclasti e/o di altri minerali contenenti Na (es. miche). La dissoluzione del plagioclasio rilascia Ca^{2+} in aggiunta allo Na^+ , fatto che peraltro non si osserva in quest'acqua. Il Ca^{2+} può anche derivare dalla dissoluzione di anfiboli, pirosseni, ecc.

L'acqua proveniente dalle rocce flyschoidi (appartenenti alla Formazione di Monte Antola) ha chimismo molto simile a quello dell'acqua proveniente dagli gneiss. Si tratta di un'acqua molto evoluta: raggiunta precocemente la condizione di saturazione rispetto alle fasi carbonatiche, il suo chimismo viene poi condizionato dalla dissoluzione delle fasi silicatiche.

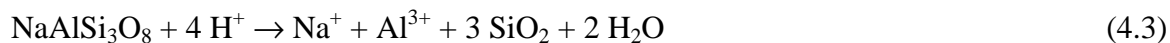
L'acqua che interagisce con le rocce ricche di K del vulcano Roccamonfina ha un alto contenuto di K^+ , l'acqua che liscivia le fonoliti ricche di Na della Rift Valley del Kenia ha un'alta concentrazione di Na^+ , l'acqua proveniente dalle serpentiniti è ricchissima di Mg^{2+} . In altri termini: ogni acqua ha un chimismo che rispecchia quello delle rocce con cui interagisce.

In tutte le acque di Tabella 4.1, l'aumento della concentrazione dei cationi è accompagnato da un incremento nella concentrazione del bicarbonato disciolto, che è l'anione dominante in tutte le acque.

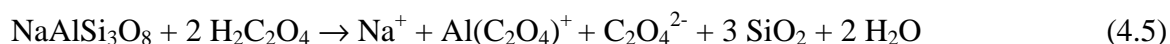
In genere la salinità delle acque sotterranee che interagiscono con rocce silicatiche è bassa, a causa della bassa cinetica di dissoluzione della maggior parte dei minerali silicatici.

4.1.1. Il ruolo degli acidi organici nella dissoluzione dei silicati

Per investigare il ruolo degli acidi organici nella dissoluzione dei silicati, facciamo riferimento alla albite ed all'acido ossalico (Berner e Berner, 1996). Il fenomeno è descritto dalle reazioni:



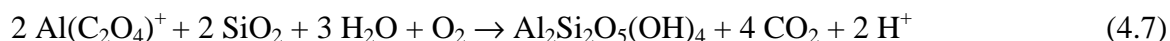
che possono essere sommate in modo da cancellare gli ioni H^+ , ottenendo:



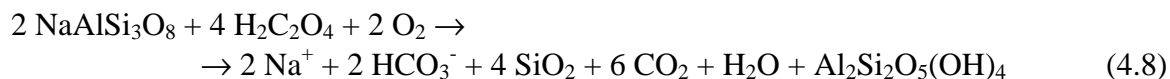
Tuttavia, come già accennato, l'ossalato è relativamente instabile e viene ossidato per l'intervento di batteri:



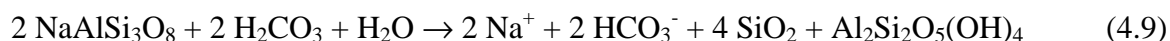
lo ione alluminio liberato dal complesso Al-ossalato viene inglobato in minerali argillosi, per esempio caolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$:



Moltiplicando la reazione (4.5) per 2 e sommandola alla (4.6) ed alla (4.7) si ottiene la reazione complessiva seguente:



Va sottolineato che, anche se l'attacco acido è stato espletato dall'acido ossalico, i soli prodotti presenti nella soluzione acquosa alla fine del processo sono Na^+ , HCO_3^- , SiO_2 e CO_2 ; non vi è quindi nessun ricordo dell'ossalato e la reazione è analoga a quella governata dall'acido carbonico:



la sola differenza è ovviamente la ossidazione dell'acido ossalico a CO_2 :

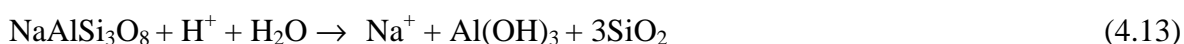
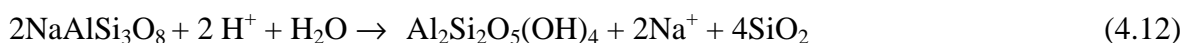
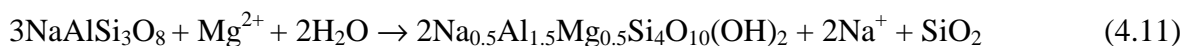


La discussione precedente, che fa riferimento alla albite ed all'acido ossalico ha validità generale e può essere traspunta al caso di qualunque silicato e carbonato attaccato da un qualunque acido organico. In effetti, nelle acque sotterranee e nelle acque di superficie si trovano, in genere, concentrazioni di HCO_3^- di gran lunga superiori a quelle degli anioni degli acidi organici. Pertanto il modello di Garrels (1967), secondo cui la dissoluzione (alterazione) dei silicati consiste nell'attacco da parte di acido carbonico (e solforico) è totalmente giustificato. Per

correttezza va però ricordato che gli acidi organici fanno un grosso lavoro ma scompaiono e che quando si scrive una reazione di dissoluzione come la (4.9) si semplifica una serie di reazioni estremamente complessa.

4.1.2. Minerali prodotti nella dissoluzione incongruente dei silicati

Oltre ai differenti minerali argillosi della Fig. 4.1, anche la gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, può formarsi per dissoluzione dei silicati. Facendo riferimento alla albite come fase primaria, la sua dissoluzione incongruente, con precipitazione di differenti prodotti solidi (montmorillonite, caolinite e gibbsite, rispettivamente), può essere descritta dalle seguenti equazioni:



Nel caso della formazione di montmorillonite è necessario coinvolgere ioni Mg^{2+} , derivati da dissoluzione di pirosseno, anfibolo, biotite,... Formalmente l'alterazione della albite a montmorillonite non consuma acidi, mentre la formazione di caolinite e gibbsite determina un consumo di protoni. Inoltre, quando l'albite si altera a montmorillonite, viene conservato l'89% della silice nel prodotto solido, che scende al 33% per l'alterazione a caolinite e si riduce a 0 per la gibbsite. Pertanto la sequenza da montmorillonite a caolinite a gibbsite, come prodotti del *weathering*, corrisponde ad una lisciviazione via via più spinta che determina la rimozione crescente di cationi e silice.

In genere la montmorillonite si forma nei climi relativamente secchi, dove i suoli sono attraversati da un flusso idrico minore, e la sua formazione è favorita sia da tempi di residenza, dell'acqua nei suoli, relativamente lunghi (fatto che determina alte concentrazioni di ioni nella soluzione acquosa) sia dalla presenza di materiali che si disciolgono rapidamente (es. rocce vulcaniche, specie se vetrose).

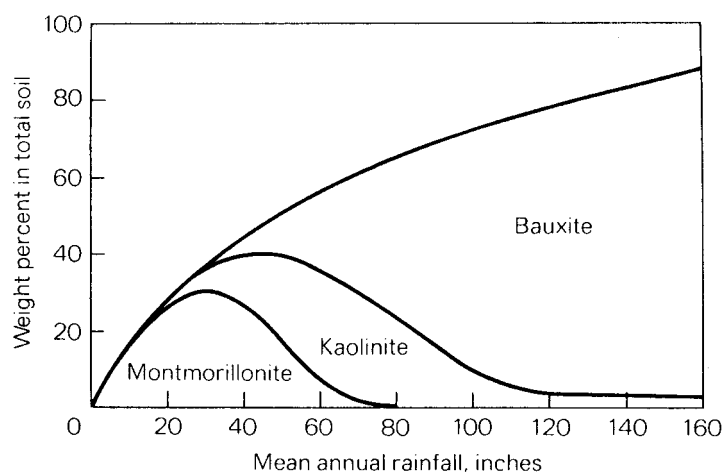


Figura 4.3. Prodotti del *weathering* delle rocce vulcaniche nei suoli delle Hawaii in funzione della precipitazione media annua (da Sherman, 1952 in Berner & Berner 1996)

La gibbsite si forma invece tipicamente in aree tropicali caratterizzate da intense precipitazioni ed in terreni ben drenati ossia per bassi tempi di residenza dell'acqua nei suoli, che comportano basse concentrazioni degli ioni disciolti nella soluzione acquosa. L'esempio tipico è la

formazione della bauxite, uno spesso strato di residuo del *weathering* costituito principalmente da gibbsite ed altri idrossidi di Al. In condizioni intermedie si ha sviluppo di caolinite, come mostrato nel classico esempio dei suoli delle Hawaii (Fig. 4.3). Da notare anche che la quantità dei prodotti del *weathering* aumenta con l'aumentare della piovosità.

Le condizioni che determinano la precipitazione di una fase piuttosto di un'altra possono essere dedotte, a livello qualitativo, già in base alle formule chimiche, che sono decisamente differenti. Per esempio, la pirofillite ($\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) e la caolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) contengono Al e Si mentre la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) contiene solamente Al. Inoltre il rapporto Si/Al è maggiore nella pirofillite che nella caolinite. Pertanto l'aumento progressivo della concentrazione di SiO_2 nella soluzione acquosa favorisce la formazione della caolinite rispetto alla gibbsite, prima, e della pirofillite rispetto alla caolinite, poi. La trasposizione su basi termodinamiche rigorose di questi concetti è rappresentata dai diagrammi di attività, originariamente proposti da Helgeson (1968) e successivamente raffinati da Bowers et al. (1984). Va sottolineato che i diagrammi di attività e/o la ricostruzione dello stato di speciazione e delle condizioni di affinità all'equilibrio rispetto alle fasi solide di interesse permettono di verificare, da un punto di vista termodinamico, la condizione di equilibrio o disequilibrio fra soluzioni acquose e fasi minerali. Ossia se una certa soluzione acquosa è in grado di disciogliere, o di precipitare, o se si trova in perfetto equilibrio con una o più fasi minerali.

D'altro lato dobbiamo considerare che i circuiti idrici naturali, costituiti dalle rocce e dai suoli attraverso cui le acque percolano fino ad emergere nuovamente alla superficie, sono sistemi dinamici. In altri termini le acque sotterranee fluiscono attraverso suoli e rocce per un certo intervallo di tempo, più o meno lungo. La dissoluzione dei minerali primari, la eventuale precipitazione dei minerali secondari e le variazioni delle concentrazioni delle specie disciolte nelle acque saranno pertanto condizionate: (1) dal tempo di interazione; (2) dalla superficie di reazione effettiva fra acqua e fasi solide e (3) dalle velocità con cui le fasi primarie si disciolgono e le eventuali fasi secondarie si formano.

Queste velocità di dissoluzione sono state misurate in laboratorio, in condizioni controllate, per i minerali della silice e differenti silicati; esse dipendono in genere da temperatura e pH, e sono grosso modo comprese fra $10^{-7.5}$ e $10^{-9.5}$ moli $\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ a 25 °C per valori di pH compresi fra 6 e 9 (Stumm e Morgan, 1996).

Alternativamente le velocità di dissoluzione dei silicati sono state stimate alla scala dei bacini idrici impostando una serie di bilanci di massa per i principali cationi, che includono i flussi medi in entrata (precipitazioni atmosferiche) ed in uscita (corso d'acqua alla uscita del bacino), la composizione chimica dell'acqua di pioggia e dell'acqua di superficie ed entrate/uscite minori, dovute alla attività biologica, specie nei suoli. La differenza fra entrate ed uscite è attribuita alla dissoluzione delle principali fasi minerali che costituiscono le rocce presenti nella zona (Velbel, 1985).

Le velocità di dissoluzione stimate mediante questi bilanci di massa alla scala dei bacini generalmente differiscono di alcuni ordini di grandezza da quelle misurate in laboratorio. Secondo Velbel (1993) ciò è dovuto ad errori nella stima del tempo di interazione e delle superfici effettive di reazione fra acqua e fasi solide a causa della complessità dei fenomeni naturali.

La formazione di minerali argillosi secondari per alterazione di silicati primari è stata studiata in dettaglio per le rocce serbatoio dei campi petroliferi, perché essa influenza la permeabilità di queste rocce. Mentre la caolinite forma delle strutture a libretto che hanno un moderato effetto sulla permeabilità, l'illite forma degli aggregati fibrosi che ostruiscono i pori e riducono significativamente la permeabilità. Questo fatto è illustrato in Fig. 4.4, dove viene chiaramente mostrato che, a parità di porosità, una arenaria cementata con illite ha permeabilità inferiori di quelle di una arenaria cementata con caolinite di almeno un ordine di grandezza.

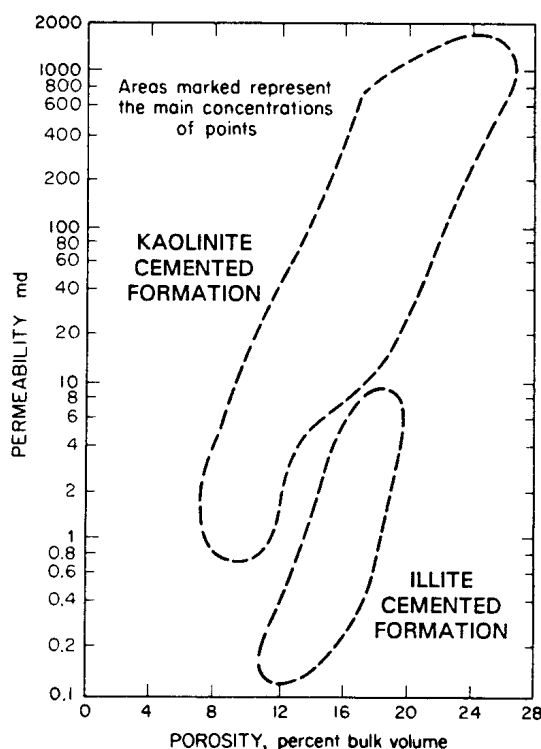


Figura 4.4. Effetto della formazione di differenti argille autigeniche sulla permeabilità di una arenaria (da Blatt et al. 1980 in Appelo & Postma, 1996).

4.1.3. Calcolo della concentrazione di Al nella soluzione acquosa

Come abbiamo visto, il prodotto estremo della dissoluzione dei silicati è la gibbsite, la cui reazione di idrolisi è:



La corrispondente costante di equilibrio è fortemente condizionata dal pH, essendo:

$$K_{\text{gibbsite}} = \frac{a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3} = 10^{-7.756} \quad (4.15)$$

alla temperatura di 25°C. I dati termodinamici usati in questo paragrafo sono tratti dal Database COM di EQ3/6, versione 7.2b (Wolery, 1992; Wolery e Daveler, 1992).

L'alluminio disciolto ha tendenza a formare differenti idrossi-complessi, alcuni polimerici, la cui importanza è pure funzione del pH, come indicato dalle relazioni seguenti (log K a 25°C):



Come vedremo, la formazione di questi idrossi-complessi determina un sostanziale innalzamento nella solubilità della gibbsite, per lo meno in alcuni intervalli di pH. La concentrazione totale di alluminio disciolto è data dalla somma delle concentrazioni dello ione libero Al^{3+} e delle differenti specie complesse, ossia:

$$m_{\text{Al},T} = m_{\text{Al}^{3+}} + m_{\text{AlOH}^{2+}} + m_{\text{Al(OH)}_2^+} + m_{\text{HAIO}_2^0} + m_{\text{AlO}_2^-} + m_{\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}} + m_{\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}} + m_{\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}} \quad (4.23)$$

Il calcolo della concentrazione totale di alluminio disciolto per diversi valori di pH può essere facilmente effettuato mediante il seguente programma, che è una semplice riscrittura in Qbasic delle equazioni (4.15)-(4.23).

```
CLS
LOCATE 5, 5: PRINT " ENTER file output name (with directory) "
LOCATE 7, 5: INPUT nome$
OPEN nome$ FOR OUTPUT AS #1
LKGibbs = 7.756
FOR pH = 0 TO 14 STEP .1
  LAl = LKGibbs - 3 * pH
  LAlOH = LAl - 4.9571 + pH
  LAlOH2 = LAl - 10.5945 + 2 * pH
  LHALO2 = LAl - 16.4329 + 3 * pH
  LAlO2 = LAl - 22.8833 + 4 * pH
  LAl2OH2 = 2 * LAl - 7.6902 + 2 * pH
  LAl3OH4 = 3 * LAl - 13.8803 + 4 * pH
  LAl13O4OH24 = 13 * LAl - 98.73 + 32 * pH
  mAlt = 10 ^ LAl + 10 ^ LAlOH + 10 ^ LAlOH2 + 10 ^ LAl2OH2
  mAlt = mAlt + 10 ^ LHALO2 + 10 ^ LAlO2 + 10 ^ LAl3OH4 + 10 ^ LAl13O4OH24
  LmAlt = LOG(mAlt) / LOG(10)
  PRINT #1, pH, LmAlt, LAl, LAlOH, LAlOH2, LAl2OH2, LHALO2, LAlO2, LAl3OH4,
  LAl13O4OH24
NEXT pH
END
```

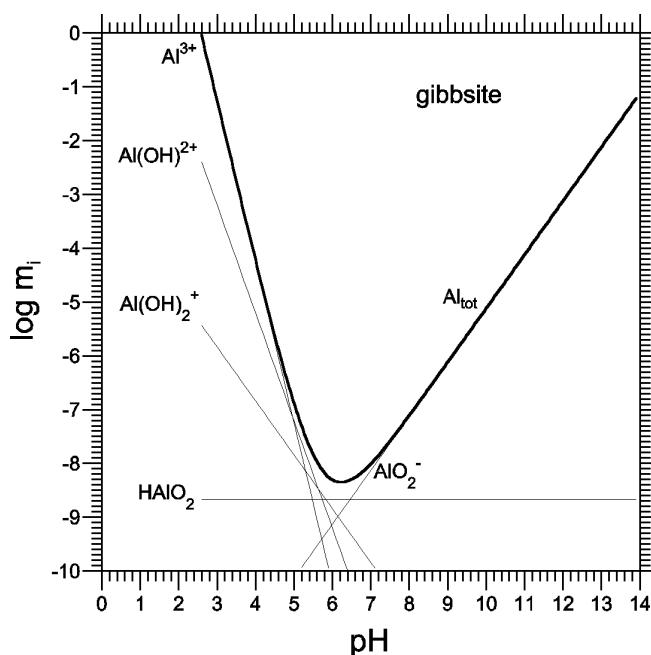
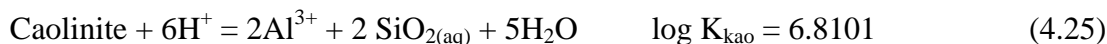


Figura 4.5. Solubilità della gibbsite in funzione del pH.

I risultati sono presentati in Fig. 4.5 (i poli-complessi sono omessi perchè hanno una importanza minore), dal cui esame si osserva che la solubilità della gibbsite aumenta di diversi ordini di grandezza ai bassi pH, dove domina lo ione libero, ed agli alti pH, dove prevale lo ione AlO_2^- . E' altrettanto utile calcolare la concentrazione di alluminio in una soluzione acquosa in equilibrio con caolinite e quarzo. La saturazione con il quarzo fissa l'attività della silice:



mentre la saturazione con la caolinite fissa l'attività dello ione Al^{3+} :



Oltre alle relazioni (4.15)-(4.23), (4.24) e (4.25), dobbiamo anche considerare la speciazione della silice in soluzione acquosa, che è controllata dai seguenti equilibri ($\log K$ a 25°C):



La concentrazione totale di silice disciolta viene calcolata sommando le concentrazioni della specie indissociata $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$, delle specie dissociate HSiO_3^- e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, e dei polianioni $\text{H}_4(\text{H}_2\text{SiO}_4)_4^{4-}$ e $\text{H}_6(\text{H}_2\text{SiO}_4)_4^{2-}$:

$$m_{\text{Si},T} = m_{\text{HSiO}_3^-} + m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} + m_{\text{H}_4(\text{H}_2\text{SiO}_4)_4^{4-}} + m_{\text{H}_6(\text{H}_2\text{SiO}_4)_4^{2-}} \quad (4.30)$$

Anche in questo caso è conveniente scrivere un semplice programma in Qbasic per effettuare il calcolo della concentrazione totale di alluminio disciolto e di silice disciolta per diversi valori di pH.

```
REM calcola la solubilità della caolinite con a(SiO2) fissata
REM dalla saturazione con il quarzo
CLS
LOCATE 5, 5: PRINT " ENTER file output name (with directory) "
LOCATE 7, 5: INPUT nome$
OPEN nome$ FOR OUTPUT AS #1
LKkao = 6.8101
LKqz = -3.9993
FOR pH = 0 TO 14 STEP .1
  LAl = (1 / 2) * LKkao - LKqz - 3 * pH
  LAlOH = LAl - 4.9571 + pH
  LAlOH2 = LAl - 10.5945 + 2 * pH
  LAl2OH2 = 2 * LAl - 7.6902 + 2 * pH
  LHALO2 = LAl - 16.4329 + 3 * pH
  LAlO2 = LAl - 22.8833 + 4 * pH
  LAl3OH4 = 3 * LAl - 13.8803 + 4 * pH
  LAl13O4OH24 = 13 * LAl - 98.73 + 32 * pH
  mAlt = 10 ^ LAl + 10 ^ LAlOH + 10 ^ LAlOH2
  mAlt = mAlt + 10 ^ LHALO2 + 10 ^ LAlO2
  LmAlt = LOG(mAlt) / LOG(10)
  LSiO2 = LKqz
  LHSiO3 = LSiO2 - 9.9525 + pH
  LH2SiO4 = LSiO2 - 22.96 + 2 * pH
  LH4H2SiO44 = 4 * LSiO2 - 35.94 + 4 * pH
  LH6H2SiO44 = 4 * LSiO2 - 13.64 + 2 * pH
```

```

mSit = 10 ^ LSiO2 + 10 ^ LHSiO3 + 10 ^ LH2SiO4
mSit = mSit + 10 ^ LH4H2SiO44 + 10 ^ LH6H2SiO44
LmSit = LOG(mSit) / LOG(10)
PRINT #1, pH, LmAlt, LAl, LAlOH, LAlOH2, LAlO2, LmSit, LSiO2, LHSiO3,
LH2SiO4, LH4H2SiO44, LH6H2SiO44
NEXT pH
END

```

I risultati sono presentati in Fig. 4.6.a per l'alluminio e in Fig. 4.6.b per la silice. In Fig. 4.6.a la concentrazione totale di alluminio disciolto, in condizioni di saturazione rispetto a caolinite e quarzo (linea caolinite + quarzo), è confrontata con quella calcolata precedentemente in base alla saturazione in gibbsite. I risultati di questi due modelli differiscono di 0.3 unità logarithmiche o meno. Viene anche mostrata la molalità di Al totale in una soluzione acquosa in equilibrio con la sola caolinite, calcolata in base alla stechiometria della reazione 4.25, ossia ammettendo che ad x moli di caolinite in dissoluzione corrispondono x moli di $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ e x moli di Al^{3+} . I dati di Al relativi ad acque naturali della Val Gromolo e Val Graveglia (Saldi, 2001; circoli) sono compatibili con entrambi i modelli.

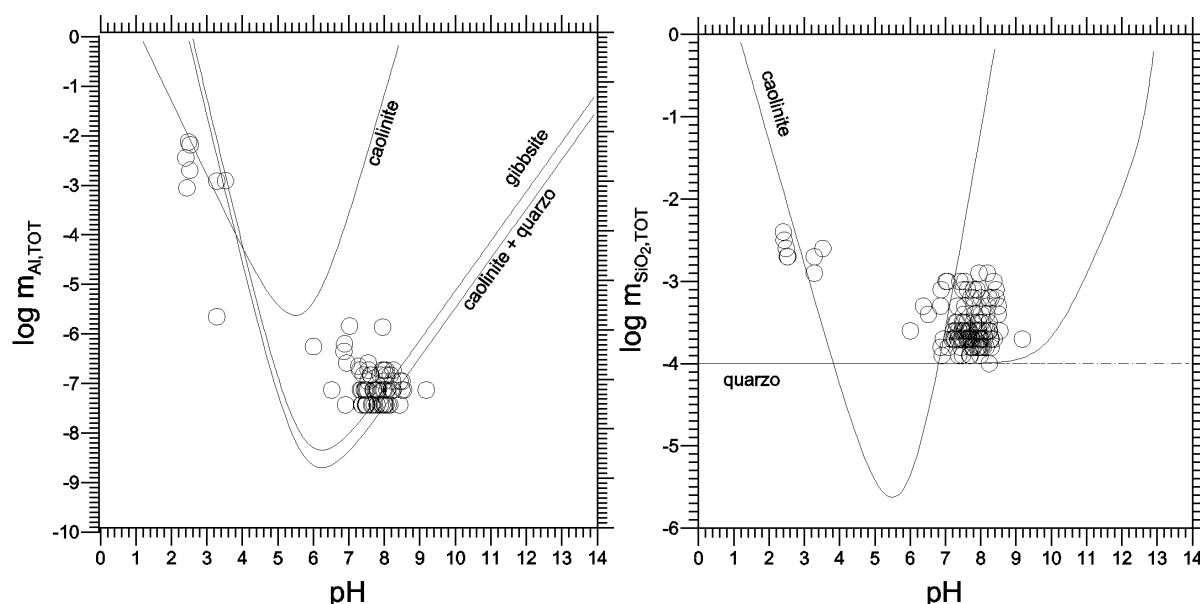


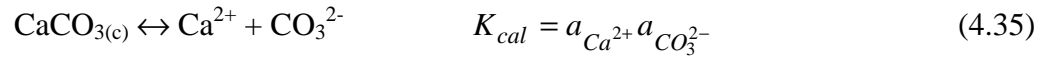
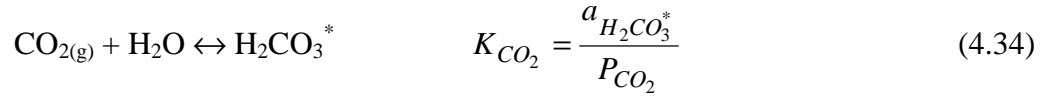
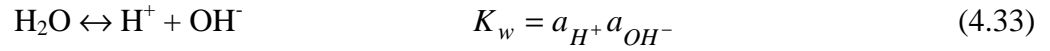
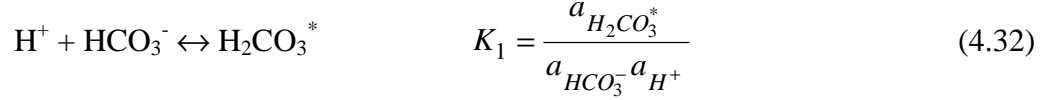
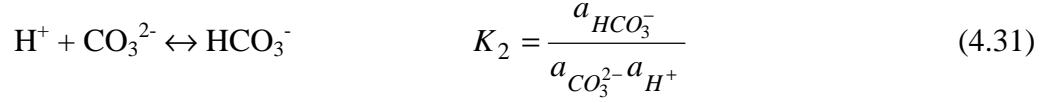
Figura 4.6. Concentrazione di Al totale (a) e di SiO_2 totale (b) in funzione del pH, in soluzioni acquose in equilibrio con sola caolinite e caolinite+quarzo.

La Fig. 4.6.b mostra però che i contenuti di SiO_2 nelle acque naturali acide della Val Gromolo (Saldi, 2001; circoli) sono compatibili con la saturazione rispetto alla caolinite, fatto che implica una forte sovrassaturazione rispetto al quarzo, mentre le acque neutre hanno contenuti di silice intermedi.

4.2. Dissoluzione di carbonati

Contrariamente a quanto visto per i silicati, le reazioni di dissoluzione dei carbonati sono, in genere, congruenti. Tali reazioni sono generalmente controllate dall'acido carbonico o dagli acidi organici. Nelle acque sotterranee circolanti in ambienti ricchi di questi acidi, le concentrazioni di Ca^{2+} e HCO_3^- (e Mg^{2+} , qualora venga disciolta la dolomite o meno comunemente la magnesite) possono raggiungere valori relativamente elevati, tanto più alti quanto più bassa è la temperatura, poiché la solubilità dei carbonati aumenta al diminuire della temperatura.

Le interazioni tra calcite e soluzioni acquose sono essenzialmente descrivibili mediante le seguenti reazioni tra fasi condensate (c), soluti in fase acquosa e specie gassose (g) (Garrels e Christ, 1965):



Lo stato di speciazione determinato dai cinque equilibri è usualmente descritto assumendo che la fugacità di CO_2 in fase gassosa sia nota e costante. L'asterisco sulla formula dell'acido carbonico sta ad indicare che non è specificata la forma della CO_2 acquosa (vedere Ottonello, 1991, 1997, per ulteriori dettagli).

Per ricostruire la dissoluzione della calcite in condizione di sottosaturazione (prima che venga raggiunta la condizione di equilibrio rispetto a questa fase solida) è necessario aggiungere un vincolo addizionale, che dipende dal tipo di processo, o meglio dalla disponibilità di CO_2 . Come suggerito da vari autori (Garrels e Christ, 1965, Langmuir, 1971) è conveniente fare riferimento ai due modelli limite seguenti: (1) sistema chiuso: la soluzione acquosa non riceve CO_2 dall'esterno e, sciogliendo la calcite, consuma progressivamente la CO_2 inizialmente presente nel sistema; (2) sistema aperto: la soluzione acquosa è in contatto con un serbatoio esterno di CO_2 che rifornisce continuamente la fase acquosa, mantenendo la P_{CO_2} ad un valore costante.

In entrambi i casi è necessario calcolare il pH ed il concentrazione totale di carbonio disciolto ($C_T = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) prima che abbia inizio l'interazione acqua-calcite, in base alla P_{CO_2} , alle costanti termodinamiche relative agli equilibri (4.31), (4.32), (4.33) e (4.34) ed alla condizione di elettroneutralità.

In condizioni di sistema chiuso, per un incremento $\Delta m_{\text{Ca}^{2+}}$ nella concentrazione del calcio (che avviene in un intervallo di tempo Δt):

$$m_{\text{Ca}^{2+}, t+\Delta t} = m_{\text{Ca}^{2+}, t} + \Delta m_{\text{Ca}^{2+}} \quad (4.35)$$

si avrà un uguale incremento nella concentrazione molale del carbonio inorganico totale, ossia:

$$m_{C_T, t+\Delta t} = m_{C_T, t} + \Delta m_{\text{Ca}^{2+}} \quad (4.36)$$

Per ogni $\Delta m_{Ca^{2+}}$ è pertanto possibile calcolare la concentrazione delle specie acquose di interesse (Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^-) in base alle costanti termodinamiche relative agli equilibri (4.31), (4.33) e (4.34), alla condizione di elettroneutralità ed a bilancio di massa sul carbonio inorganico totale, conoscendo ad ogni passo di dissoluzione, $m_{Ca^{2+}}$ e m_{C_T} . Mediante opportune sostituzioni si ottiene la seguente equazione, nella quale l'unica incognita è la concentrazione dello ione idrogeno, che può essere pertanto calcolata:

$$2 \cdot m_{Ca^{2+}} + m_{H^+} - \frac{m_{C_T} \cdot m_{H^+} \cdot K_2 - 2 \cdot m_{C_T}}{1 + m_{H^+} \cdot K_2 + m_{H^+}^2 \cdot K_2 \cdot K_1} - \frac{K_2}{m_{H^+}} = 0 \quad (4.37)$$

Nella derivazione della equazione (4.37) si è ammesso per semplicità che il coefficiente di attività di ogni costituente disciolto sia unitario. Noto il pH si può poi risalire facilmente alle concentrazioni delle altre specie.

Per calcolare le concentrazioni delle specie acquose in condizioni di sistema aperto è conveniente considerare che ad un incremento $\Delta m_{Ca^{2+}}$ nella concentrazione del calcio, corrisponderà un incremento pari a $2 \Delta m_{Ca^{2+}}$ nella alcalinità carbonatica, Alc_C ; varrà pertanto il bilancio di massa (4.36) ed il seguente:

$$Alc_{C,i} = Alc_{C,i-1} + 2 \Delta m_{Ca^{2+}} \quad (4.38)$$

dove

$$Alc_C = m_{HCO_3^-} + 2 \cdot m_{CO_3^{2-}} \quad (4.39)$$

Poiché la P_{CO_2} è mantenuta costante, è conveniente fare riferimento all'equilibrio:



la cui costante è esprimibile come segue:

$$K_{Alk} = \frac{m_{CO_3^{2-}} \cdot P_{CO_2}}{m_{HCO_3^-}^2} \quad (4.41)$$

ammettendo che i coefficienti di attività delle specie acquose ed il coefficiente di fugacità della $CO_{2(g)}$ siano prossimi ad 1. Combinando la (4.39) e la (4.41) si ottiene la seguente equazione di secondo grado:

$$\frac{K_{Alk}}{P_{CO_2}} \cdot m_{HCO_3^-}^2 + m_{HCO_3^-} - Alc_C = 0 \quad (4.42)$$

che permette di ottenere la concentrazione del bicarbonato. Si può poi calcolare la concentrazione di carbonato in base alla (4.39) ed il pH in base alla costante termodinamica relativa all'equilibrio (4.31).

In Figura 4.7 si presenta la variazione teorica della concentrazione di HCO_3^- (in scala logaritmica) e del pH nel corso della dissoluzione di calcite, in condizioni di sistema aperto e di sistema chiuso rispetto alla CO_2 .

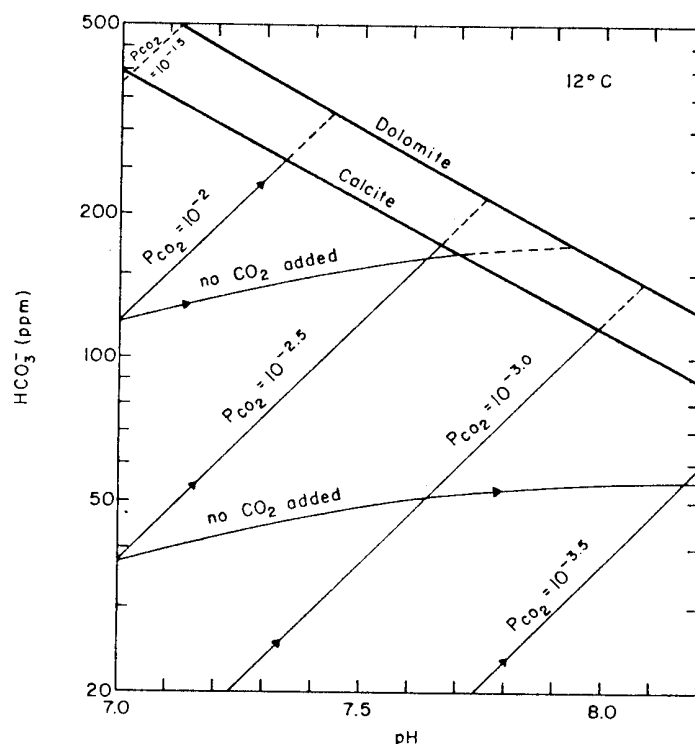


Figura 4.7. Diagramma di correlazione HCO_3^- - pH che mostra la diversa evoluzione di questi due parametri in condizioni di sistema aperto e di sistema chiuso rispetto alla CO_2 (da Langmuir, 1971 in Appelo & Postma, 1996)

4.3. Dissoluzione ossidativa della pirite

Fra i solfuri metallici, la pirite (FeS_2) è quello più comune. Quando la pirite (e gli altri solfuri metallici) vengono in contatto con acque ricche di O_2 disciolto, essi vengono ossidati e decomposti. Questo processo ha un enorme impatto ambientale, in quanto gioca un ruolo fondamentale nella origine delle acque acide nelle zone minerarie (*acid mine drainage*) e nella formazione dei suoli acidi a solfati (processo favorito dallo abbassamento della tavola d'acqua determinato da intensi emungimenti). Esso è inoltre una sorgente di solfato, ferro e metalli pesanti per le acque sotterranee e in generale per l'ambiente.

Il fenomeno è stato studiato per quasi un secolo (sintesi sono fornite da Lowson, 1982 e Nordstrom, 1982), ma molti aspetti devono ancora essere chiariti.

Il processo globale è descritto dalla reazione:



che illustra la forte generazione di acido per ossidazione della pirite. Il processo ossidativo completo comporta la ossidazione sia del polisolfuro (S_2^{2-}) che dello ione Fe^{2+} come indicato nella reazione (4.43), ma in condizioni naturali questo processo procede generalmente in due passi distinti. Il passo iniziale è la ossidazione del polisolfuro a solfato:



Poi il Fe^{2+} viene ossidato a Fe^{3+} , che può precipitare come FeOOH , a seconda del pH:



Qualora vi sia un rifornimento insufficiente di accettori di elettroni (nel caso in esame O_2) la dissoluzione della pirite è incompleta e viene prodotta una soluzione ricca di ioni Fe^{2+} e SO_4^{2-} . La ossidazione della pirite può avvenire in due differenti contesti idrogeologici limite.

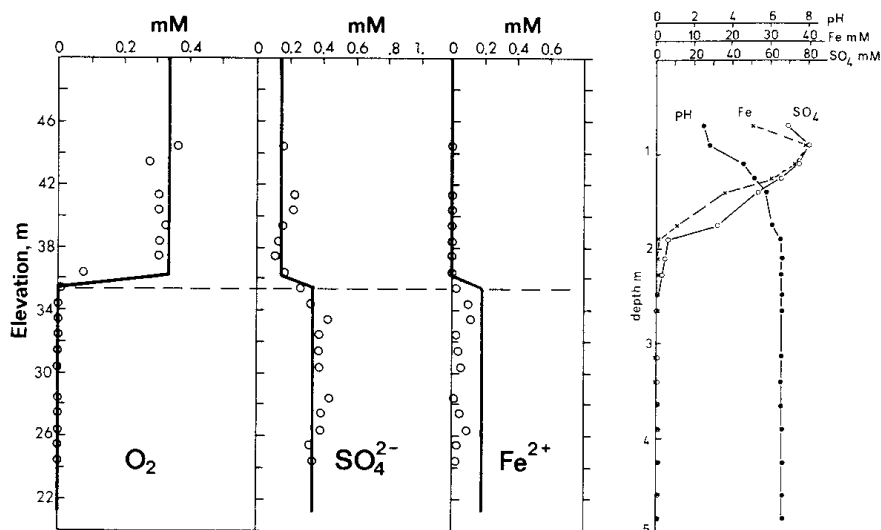


Figura 4.8. Ossidazione della pirite determinata da O_2 fornito per flusso puramente advettivo (sinistra) e per influsso diffusivo in condizioni di acqua stagnante (destra), (da Postma et al., 1991 e Postma, 1983 in Appelo e Postma, 1996).

Nel primo caso si ha un flusso advettivo di acqua sotterranea ricca di ossigeno che entra in un livello contenente pirite. Poiché l'acqua sotterranea saturata con aria contiene circa 10.6 mg/L di O_2 , pari a 0.33 mmol/L di O_2 , i massimi aumenti di concentrazione sono di $2 \times (2/7) \times 0.33 = 0.19$ mmol/L di SO_4^{2-} e di $(2/7) \times 0.33 = 0.09$ mmol/L di Fe^{2+} per la ossidazione incompleta (reazione 4.44), mentre nel caso della ossidazione completa (reazione 4.43) l'aumento massimo di concentrazione è pari a $2 \times (4/15) \times 0.33 = 0.18$ mmol/L di SO_4^{2-} . Questa situazione è illustrata nella parte sinistra della Fig. 4.8: la parte superiore della zona satura di un acquifero sabbioso ha un contenuto costante di O_2 , che corrisponde all'incirca al valore di saturazione con l'aria, mentre l'aumento nelle concentrazioni di SO_4^{2-} e Fe^{2+} alla profondità dove l' O_2 sparisce è in buon accordo con quanto predetto dalla reazione (4.43). Il pH rimane immutato a causa della azione di tamponamento dei sedimenti.

Nell'altro contesto idrogeologico limite, quello di sedimenti palustri a pirite, ha luogo diffusione continua di O_2 dalla superficie allo strato contenente pirite attraverso la zona insatura (parte destra della figura 4.8). In questo caso il flusso advettivo gioca un ruolo minore ed il flusso di O_2 è limitato solamente dallo spessore della zona insatura, come dettato dalla prima legge di Fick. Conseguentemente le concentrazioni di SO_4^{2-} e Fe^{2+} raggiungono valori molto elevati ed il pH scende a valori prossimi a 2. Le concentrazioni del SO_4^{2-} e del Fe^{2+} corrispondono alla stechiometria della reazione (4.43) anche se buona parte del ferro precipita come FeOOH . I bassi valori del pH determinano forti aumenti della concentrazione dello Al disciolto e differenti minerali secondari, fra cui gesso e jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), possono precipitare in queste condizioni estreme dettate dalla ossidazione della pirite. In genere questi precipitati sono relativamente solubili e tendono a ridisciogliersi nel tempo, lasciando solamente l' FeOOH .

In molti casi si verificano situazioni intermedie fra questi due casi limite di ossidazione della pirite nei quali sono importanti sia il trasporto diffusivo dello O_2 sia il flusso advettivo.

E' noto che le discariche delle miniere di solfuri metallici causano contaminazioni da metalli pesanti sia nel reticolo idrico superficiale che nelle acque sotterranee. Ciò è dovuto al fatto che le mineralizzazioni a solfuri contengono, oltre alla pirite, un vasto spettro di solfuri metallici, quali sfalerite (ZnS), calcopirite (CuFeS₂) ed arsenopirite (FeAsS). In alcuni casi il fatto dei metalli pesanti è controllato dalla solubilità di minerali specifici, quali l'anglesite (PbSO₄) o Cr(OH)₃ amorfo, mentre quello di altri elementi (Co e Ni) è controllato da adsorbimento e coprecipitazione con ossi-idrossidi di Fe.

4.3.1. La cinetica della ossidazione della pirite

Esperimenti di laboratorio sulla ossidazione della pirite da parte dello O₂ mostrano che questo è un processo lento, fatto che contrasta con i risultati drammatici di terreno che sono stati descritti precedentemente. Per cercare di chiarire questa discrepanza sono state condotte molte ricerche relative alla cinetica della ossidazione della pirite.

| | | NUMBER OF SULFUR ATOMS | | | | | | |
|------------------------------|----|-------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| FORMAL CHARGE ON SULFUR ATOM | -2 | S ²⁻ | | | | | | |
| | -1 | | S ₂ ²⁻ | S ₃ ²⁻ | S ₄ ²⁻ | S ₅ ²⁻ | S ₆ ²⁻ | S ₇ ²⁻ |
| | 0 | | | | | | | S ₈ ⁰ |
| | +1 | | | S ₃ O ₃ ²⁻ | S ₄ O ₃ ²⁻ | S ₅ O ₃ ²⁻ | S ₆ O ₃ ²⁻ | S ₇ O ₃ ²⁻ |
| | +2 | | S ₂ O ₃ ²⁻ | | S ₄ O ₆ ²⁻ | S ₅ O ₆ ²⁻ | S ₆ O ₆ ²⁻ | S ₇ O ₆ ²⁻ |
| | +3 | | S ₂ O ₄ ²⁻ | S ₃ O ₆ ²⁻ | | | | |
| | +4 | SO ₃ ²⁻ | S ₂ O ₅ ²⁻ | | | | | |
| | +5 | | S ₂ O ₆ ²⁻ | | | | | |
| | +6 | SO ₄ ²⁻ | S ₂ O ₇ ²⁻ | | | | | |
| | +7 | | S ₂ O ₈ ²⁻ | | | | | |

Figura 4.9. Specie acquose dello zolfo sia termodinamicamente stabili sia metastabili ma persistenti (da Williamson e Rimstidt, 1992)

La complessità del meccanismo di ossidazione è evidente se si esamina la Fig. 4.9, che mostra le possibili specie intermedie dello zolfo fra il solfuro ed il solfato. Fra queste specie, i polisolfuri (S_n²⁻), i solfo-ossi anioni quali il tiosolfato (S₂O₃²⁻), i politionati (S_nO₆²⁻) ed il solfito (SO₃²⁻) sono talora osservati negli studi di laboratorio. Negli studi di terreno, invece, il solfato è generalmente il prodotto dominante della ossidazione della pirite. Va detto che contenuti significativi di polisolfuri, tiosolfato e politionati sono stati riportati per acque naturali, ma essi potrebbero essere originati da ossidazione sia dei solfuri disciolti che della pirite.

Per ossidare il gruppo S₂²⁻ della pirite a solfato è necessario trasferire ben 14 elettroni. Poiché in ogni reazione elementare possono essere trasferiti solo 1 o 2 elettroni, una catena di reazioni è necessaria fra le specie dello zolfo di Fig. 4.9. La cinetica del processo globale è controllata dal passo più lento, ma sia questo sia il percorso di reazione possono variare a seconda delle condizioni alle quali si verifica la ossidazione della pirite.

Negli studi sperimentali di ossidazione della pirite da parte dello O_2 , la produzione dei solfo-ossi anioni è ben documentata per $pH \geq 6$. La Fig. 4.10 mostra che il tiosolfato è un prodotto importante della reazione a $pH 9$, mentre solfito, solfato e politionato sono prodotti secondari.

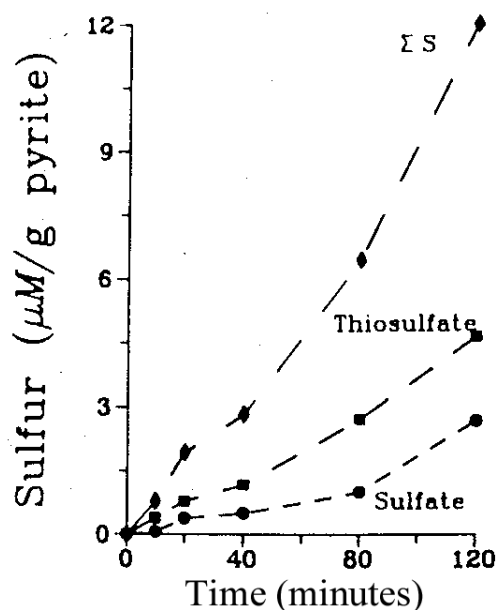
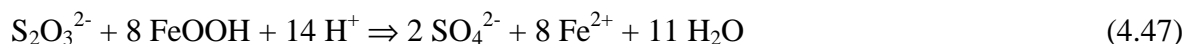


Figura 4.10. Specie acquose dello zolfo nella ossidazione della pirite da parte di una soluzione acquosa saturata in O_2 a $pH 9$. (da Moses et al., 1987 in Appelo e Postma, 1996).

A $pH 6$, invece, il solfato ed il politionato diventano prodotti importanti. La produzione di tiosolfato e politionato durante la ossidazione della pirite indica che i legami Fe-S vengono rotti prima dei legami S-S e pertanto il rilascio dei prodotti di decomposizione dello zolfo dalla superficie della pirite è il processo che controlla la cinetica del processo globale. E' importante sottolineare che i solfo-ossi anioni hanno vita relativamente breve negli acquiferi, poiché sono specie metastabili che sono soggette a una serie di reazioni di *breakdown*. Per esempio il tiosolfato (Jørgensen, 1990) può essere ossidato dallo O_2 :



oppure dallo $FeOOH$



o disporzionare come segue



L'effetto di differenti parametri sulla cinetica di ossidazione della pirite da parte dello O_2 nel campo di pH prossimo alla neutralità, che corrisponde alle condizioni di molti acquiferi contenenti tracce di pirite, è stato oggetto di diverse indagini. In accordo con le aspettative, è stato riconosciuto che la velocità di ossidazione della pirite dipende linearmente dall'area del minerale (Nicholson et al., 1988). L'effetto del pH , in queste condizioni, è piccolo (Moses et al., 1987) e la catalisi microbica, anche se possibile, non aumenta significativamente la velocità di ossidazione della pirite (Nicholson et al., 1988). La dipendenza della cinetica di questa reazione

dalla concentrazione di O_2 è mostrata in Fig. 4.11, dove si osserva un forte aumento della velocità con l'aumento della concentrazione di O_2 , per basse concentrazioni di O_2 , mentre alle alte concentrazioni di O_2 l'effetto è molto più limitato.

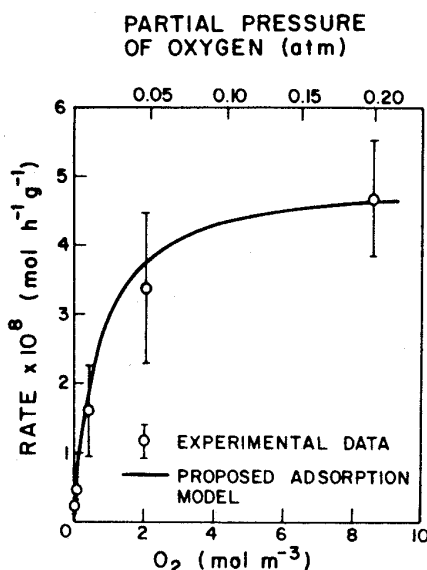


Figura 4.11. Velocità di ossidazione della pirite in funzione della concentrazione di O_2 per pH prossimo alla neutralità (da Nicholson et al., 1988 in Appelo e Postma, 1996).

Questo comportamento può indicare saturazione dei siti sulla superficie della pirite dove avviene adsorbimento di O_2 . In base a questo fatto, Nicholson et al. (1988) hanno descritto i loro dati con una equazione che è prossima ad una isoterma di adsorbimento di Langmuir:

$$R = \frac{R_m KC}{1 + KC} \quad (4.49)$$

Dove R è la velocità di ossidazione della pirite, R_m è il limite massimo che può assumere R , ossia quello di massima saturazione di tutti i siti di superficie ($5.05 \cdot 10^{-8}$ mol/h g), K è la costante di adsorbimento dello O_2 sulla pirite ($1.36 \text{ m}^3/\text{mol}$) e C è la concentrazione di O_2 . Va notato che il termine $KC/(1+KC)$ corrisponde ad una isoterma di adsorbimento di Langmuir. Pertanto la velocità di ossidazione della pirite, in queste condizioni, è controllata dalla reazione di decomposizione alla superficie. Questi esperimenti sono stati effettuati per periodi di tempo di ore o giorni.

Altri esperimenti sono stati eseguiti, da Nicholson et al. (1990), sempre in condizioni di pH prossime alla neutralità, in periodi superiori ad un anno e questi sono particolarmente importanti perché meglio simulano le condizioni degli acquiferi. Queste ultime prove mostrano che la velocità di ossidazione della pirite diminuisce significativamente nel tempo poiché la superficie della pirite viene ricoperta da uno strato di $FeOOH$ di spessore progressivamente crescente. Questo strato agisce come una barriera di diffusione per l' O_2 , causando una diminuzione continua della velocità di ossidazione della pirite.

Un secondo meccanismo di ossidazione della pirite è quello che coinvolge il Fe^{3+} ed è particolarmente importante ai bassi pH:



I risultati sperimentali relativi a questa reazione sono mostrati in Fig. 4.12 dove si osservano piccoli aumenti nel tempo delle concentrazioni sia di ferro totale che di zolfo totale (essenzialmente solfato), che sono dovuti alla decomposizione della pirite.

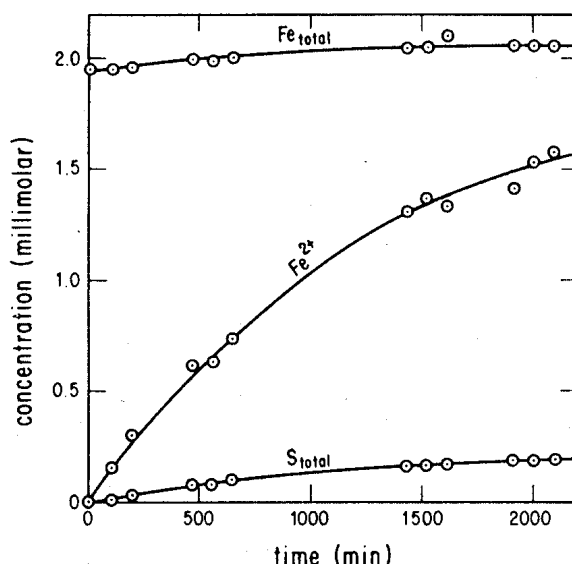


Figura 4.12. Risultati della ossidazione della pirite da parte dello ione Fe^{3+} a pH 1.89 e 30°C (da McKibben e Barnes, 1986 in Appelo e Postma, 1996)

Ovviamente la differenza fra le concentrazioni di Fe totale e Fe^{2+} è uguale alla concentrazione di ione Fe^{3+} , che viene chiaramente consumato e convertito in ione Fe^{2+} nel corso della reazione. La velocità di reazione, che è indicata dalla pendenza della curva Fe^{2+} -tempo, aumenta con l'aumentare della concentrazione di Fe^{3+} . Poiché la solubilità del Fe^{3+} diminuisce con una funzione del terzo ordine con l'aumentare del pH, l'ossidazione della pirite da parte del Fe^{3+} è particolarmente importante ai bassi pH e, in queste condizioni, è responsabile per gli effetti estremi di ossidazione della pirite, mostrati in Fig. 4.8. La ossidazione della pirite da parte del Fe^{3+} è circa 10 volte più veloce di quella governata dallo O_2 . Però la ossidazione della pirite da parte del Fe^{3+} , come mostrato dalla Fig. 4.12, consuma rapidamente tutto il Fe^{3+} e la ossidazione della pirite cesserebbe a meno che si verifichi un rifornimento di Fe^{3+} al sistema da parte di un altro processo. Questo processo è la ossidazione del Fe^{2+} da parte dell'ossigeno:



La cinetica di ossidazione dello ione Fe^{2+} è mostrata in Fig. 4.13. Per $\text{pH} > 4$ la velocità di ossidazione è data da una legge del primo ordine rispetto alla P_{O_2} ed alla concentrazione del Fe^{2+} , e del secondo ordine rispetto alla concentrazione dello OH^- . Per $\text{pH} < 4$ la ossidazione del Fe^{2+} diventa molto lenta e indipendente dal pH. Per $\text{pH} > 4$ la velocità di ossidazione dello ione Fe^{2+} aumenta rapidamente con il pH; tuttavia il Fe^{3+} così prodotto non è disponibile per ossidare la pirite, perché precipita come FeOOH insolubile. Per $\text{pH} < 4.5$ la velocità di ossidazione del Fe^{2+} è considerevolmente più piccola della ossidazione della pirite da parte del Fe^{3+} . Quindi questo processo di ossidazione del Fe^{2+} è il passo che controlla la velocità di ossidazione della pirite che, in sistemi puramente inorganici, procede molto lentamente.

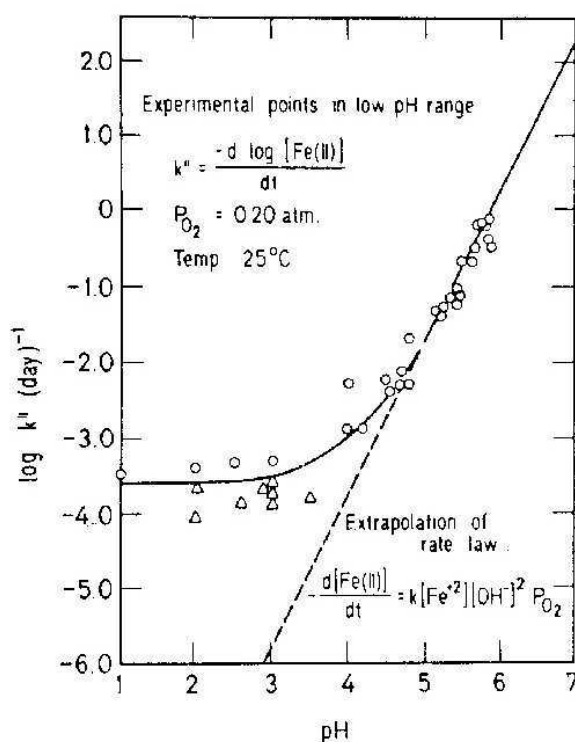


Figura 4.13. Cinetica di ossidazione dello ione Fe^{2+} in funzione del pH (da Singer e Stumm, 1970 in Appelo e Postma, 1996)

Tuttavia i batteri ferro-ossidanti, come il *Thiobacillus ferrooxidans* (Fig. 4.14), sono in grado di aumentare considerevolmente la velocità di ossidazione del Fe^{2+} , fino a 5 ordini di grandezza. Ciò porta la velocità di ossidazione del Fe^{2+} allo stesso ordine di grandezza della velocità di ossidazione della pirite da parte del Fe^{3+} (Nordstrom, 1982). Pertanto la catalisi batterica gioca un ruolo critico nella rigenerazione del Fe^{3+} che interviene nella dissoluzione ossidativa della pirite a bassi valori di pH.



Figura 4.14. Il *Thiobacillus ferrooxidans* (ingrandimento $\times 10000$ circa)

5. I modelli chimici dell'acqua di mare e le interazioni fra acqua di mare e basalti

Dopo aver considerato la transizione dall'acqua di mare all'acqua di pioggia e l'interazione delle acque meteoriche con silicati, carbonati e solfuri, ritorniamo ora a considerare l'acqua di mare. Questa breve rivisitazione è focalizzata sui differenti modelli chimici proposti per l'acqua di mare e sugli effetti delle interazioni fra acqua di mare e basalti, in condizioni sia di alta che di bassa temperatura.

5.1. Modelli chimici dell'acqua di mare

5.1.1. Il modello di equilibrio di Sillén

Nel modello di equilibrio di Sillén (1967), il sistema costituito da oceani + atmosfera + sedimenti (Fig. 5.1) è visto come un gigantesco reattore che ha raggiunto uno stato di equilibrio globale.

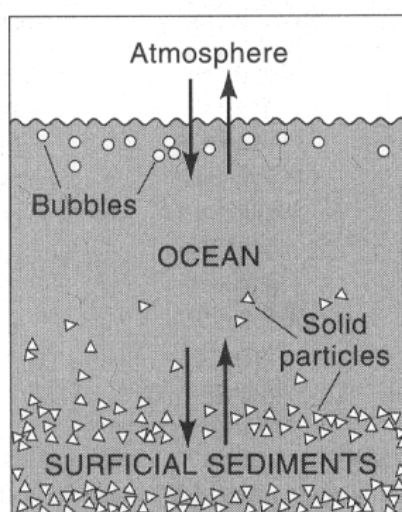


Figura 5.1. Rappresentazione schematica del modello di equilibrio di Sillén (1967). Le frecce rappresentano scambi fra gas, solidi e acqua di mare. Si ipotizza che le reazioni e la miscelazione siano sufficientemente rapide, cosicché venga raggiunta la condizione di equilibrio fra tutte le fasi (da Berner e Berner, 1996).

Ossia le reazioni di dissoluzione-precipitazione che coinvolgono soluzione acquosa e sedimenti e le reazioni fra gas atmosferici ed acqua di mare sono in condizione di equilibrio. Accettando questa ipotesi si può calcolare la composizione della soluzione acquosa in base a:

- le costanti di idrolisi delle fasi minerali implicate, quarzo (SiO_2), calcite (CaCO_3), caolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), illite o muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), clorite [$(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$], smectite [$(1/2 \text{ Ca},\text{Na})\text{Al}_3\text{MgSi}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] e eventualmente la phillipsite (un Al-silicato idrato di Ca, Na e K);
- la costante di Henry delle specie gassose;
- la condizione di elettroneutralità.

Inoltre è necessario fissare il contenuto delle specie mobili, ossia quelle non vincolate da reazioni di dissoluzione-precipitazione, per esempio il cloruro.

Va puntualizzato che una delle fasi solide sopraelencate è di troppo; in effetti, se la P_{CO_2} è fissata dall'equilibrio con l'atmosfera, e si ammette che la calcite controlli l'attività del calcio disciolto, il quarzo della silice, la caolinite dell'alluminio, la muscovite del potassio, la smectite del sodio, la clorite del ferro e la dolomite del magnesio, ne discende che l'eventuale inserimento della

phillipsite nella paragenesi di equilibrio comporta la eliminazione di una fase contenente o Si, o Al, o Ca, o Na, o K.

Verso la metà degli anni '60 i dati termodinamici disponibili non permettevano di eseguire calcoli sufficientemente affidabili. Tuttavia la validità del modello di equilibrio può essere verificata in base ad osservazioni sperimentali. Di fatto:

- non ci sono evidenze conclusive sulla presenza di minerali di neoformazione, che vanno a sostituire i minerali detritici, e che sono in equilibrio con l'acqua di mare;
- la composizione isotopica dei minerali argillosi indica che essi non si sono formati nell'ambiente marino.

Queste osservazioni fanno ritenere che il modello di Sillén non sia pienamente valido. Inoltre tale modello non considera il ruolo della attività biologica. Tuttavia il modello di Sillén è stato un passo importante nella comprensione della geochimica dell'acqua di mare perché ha sottolineato l'importanza delle reazioni che coinvolgono i minerali silicatici come possibili fattori che controllano la composizione dell'acqua di mare, anche se la ipotesi di equilibrio globale non è pienamente soddisfacente.

5.1.2. I modelli a scatole (box models)

Nei modelli a scatola gli oceani sono divisi in scatole a composizione uniforme e le velocità di variazione delle concentrazioni dei costituenti chimici entro ciascuna scatola sono calcolate come differenza fra flussi in entrata ed in uscita (Fig. 5.2). Se ingressi ed uscite si bilanciano le concentrazioni non variano nel tempo ed il sistema è in stato stazionario.

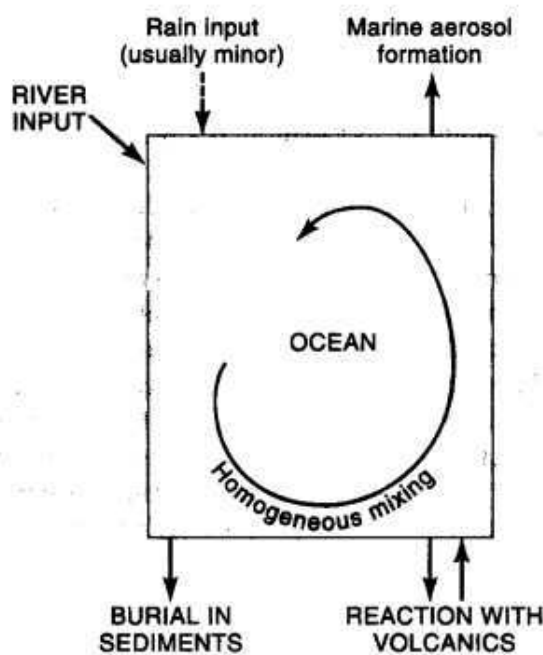


Figura 5.2. Modello degli oceani ad una sola scatola. Il modello è appropriato per i costituenti conservativi. Notare che, rispetto al modello di Sillén, nel modello ad una scatola vengono considerati dei flussi di materia in entrata ed in uscita e che sia l'atmosfera sia i sedimenti vengono collocati all'esterno della scatola (da Berner e Berner, 1996).

Per i costituenti maggiori conservativi l'intero oceano può essere considerato un'unica scatola perfettamente miscelata e perciò completamente omogenea ed il sistema è prossimo alla condizione di stato stazionario.

Per gli elementi non conservativi, specie quelli pesantemente implicati in processi biologici, l'oceano può essere diviso, in prima approssimazione, in due scatole: una rappresenta le acque di superficie e l'altra le acque profonde (Fig. 5.3). Le due scatole sono separate dal termocline. Modelli più realistici potrebbero essere costruiti aumentando il numero delle scatole, ma questi modelli non possono essere complicati troppo perché risulta poi difficile stimare i flussi di materia fra le diverse scatole. E' quindi necessario scegliere una soluzione di compromesso. Lo studio delle rocce sedimentarie suggerisce che la composizione chimica degli oceani non sia cambiata drasticamente durante gli ultimi 200 milioni di anni (Holland, 1978). Quindi è lecito assumere che il sistema sia in stato stazionario.

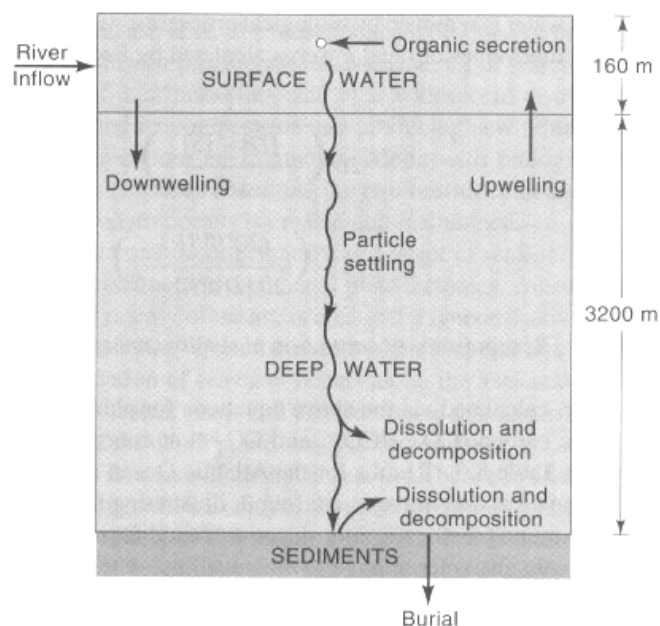


Figura 5.3. Modello degli oceani a due scatole (da Broecker, 1971 in Berner e Berner, 1996).

Tuttavia se si vogliono investigare gli effetti della contaminazione umana a scala globale, che rappresenta una improvvisa variazione nel flusso in entrata di alcune sostanze (CO_2 , SO_4^{2-} , pesticidi,...) è necessario usare modelli in stato non stazionario.

5.2. Reazioni fra basalti ed acqua di mare

Queste reazioni avvengono sia in condizioni di alte temperature, lungo le dorsali medio-oceaniche, che di basse temperature lungo i fianchi delle dorsali stesse, all'interno dei circuiti convettivi che si instaurano per trasferimento di calore dal di sotto. Ciò determina importanti variazioni nella composizione sia dei basalti sia dell'acqua di mare circolante.

Gli effetti della interazione fra basalti ed acqua di mare ad alta temperatura (200-400 °C) sono documentati da:

- simulazioni di laboratorio in cui il basalto viene scaldato in contatto con acqua di mare (Bischoff e Dickson, 1975; Mottl e Holland, 1978);
- campionamenti delle sorgenti termali sottomarine localizzate nell'Atlantico e nel Pacifico (Edmond et al., 1979; Von Damm, 1990);
- studi delle acque prodotte dai pozzi geotermici dell'Islanda, che si originano per interazione fra basalti caldi e acqua di mare (Tomasson e Kristmannsdottir, 1972).

A parte differenze dipendenti della temperatura e del rapporto acqua/roccia, in generale gli esperimenti di interazione acqua-roccia indicano che (Fig. 5.4):

- il magnesio viene rimosso dalla soluzione acquosa e va a formare smectiti e/o cloriti;

- il solfato è rimosso e va a costituire soprattutto anidrite e secondariamente pirite; va sottolineato che, in contrasto con queste evidenze, i basalti alterati (campioni prelevati mediante perforazioni o *dredging*) non contengono anidrite; ciò può essere però dovuto a ridissoluzione da parte di acque di minor temperatura;
- SiO_2 , Ca, K, Fe ed altri metalli di transizione vengono rilasciati dal basalto ed entrano nella soluzione acquosa;
- una piccola quantità di Na viene rimossa dall'acqua di mare con formazione di basalti ricchi di Na, noti come spiliti; i dati sperimentali, e gli studi sia dei basalti alterati che delle soluzioni idrotermali non permettono però, ad oggi, di chiarire l'influenza di questo processo sulla composizione dell'acqua di mare.

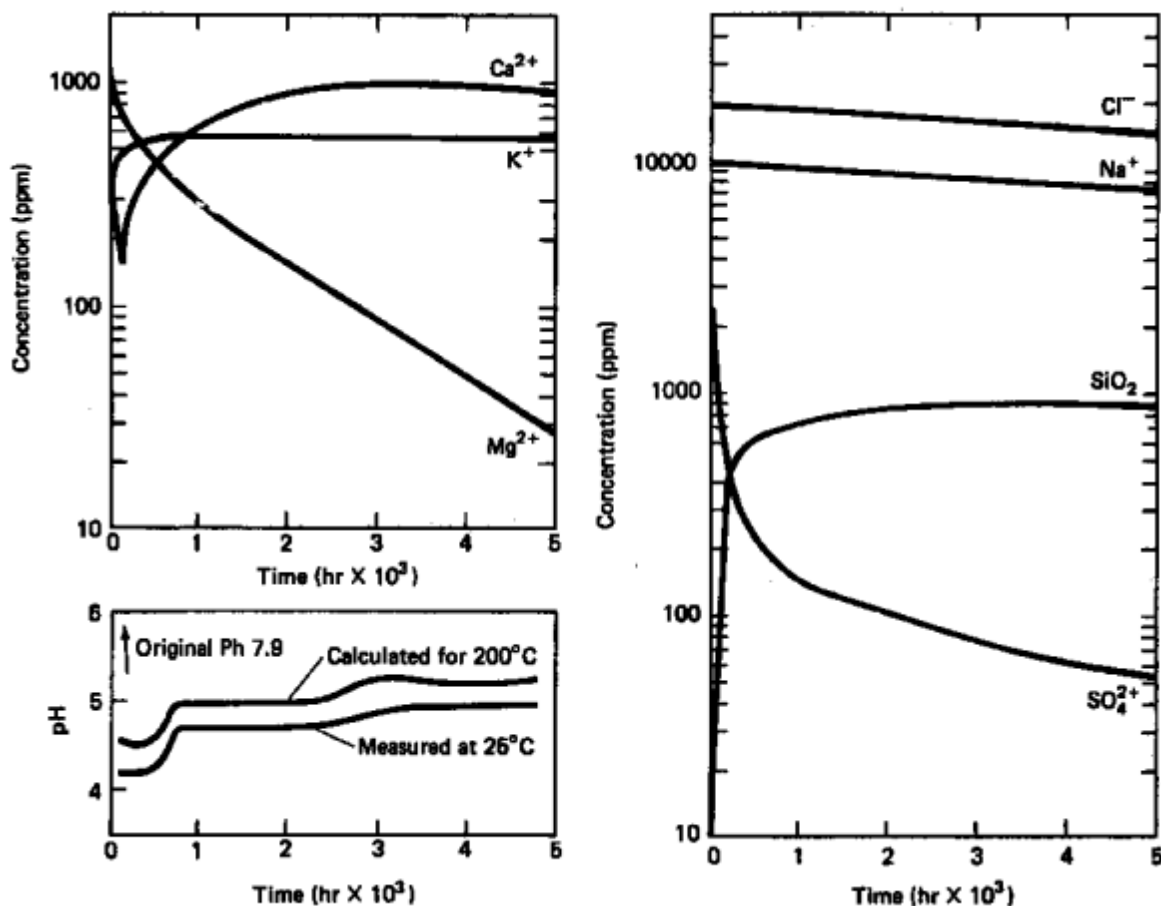


Figura 5.4. Variazioni composizionali dell'acqua di mare nel corso della interazione con basalto a 200°C e 500 bar (Bischoff e Dickson, 1975 in Drever, 1982).

Holland (1978) ha calcolato gli effetti sulla chimica dell'acqua di mare, determinati dalla circolazione di 1×10^{17} g/anno di acqua di mare attraverso le dorsali medio-oceaniche, assumendo che le variazioni naturali siano identiche a quelle osservate in laboratorio. Edmond et al. (1979) hanno eseguito un calcolo similare, in base alla composizione delle sorgenti calde delle Galapagos ed al flusso termico totale trasferito per convezione. I risultati ottenuti mediante i due approcci (confrontati in Tabella 5.1) sono in buon accordo: l'interazione basalto-acqua di mare ad alta temperatura è il principale processo di rimozione del Mg e del SO_4 dall'acqua di mare, e determina una importante acquisizione di Ca, SiO_2 e soprattutto K, nei confronti dell'apporto fluviale.

Tabella 5.1. Stime dei flussi di soluti rimossi dall'acqua di mare per interazione con basalti lungo le dorsali medio oceaniche (da Drever, 1982).

| | <i>Based on laboratory experiments (Holland 1978)</i> | | <i>Based on Galapagos hot springs (Edmond et al. 1979)</i> | |
|-------------------------------|---|---|--|---|
| | <i>Amount removed (g/yr × 10¹⁴)</i> | <i>Percent of river input^a</i> | <i>Amount removed (g/yr × 10¹⁴)</i> | <i>Percent of river input^a</i> |
| Na ⁺ | 1.0 | 16 (24) ^b | ? | ? |
| K ⁺ | -0.9 | -100 | -0.5 | -65 |
| Ca ²⁺ | -1.2 | -17 | -0.8 to -1.7 | -18 to -36 |
| Mg ²⁺ | 1.3 | 68 | 1.9 | 145 |
| SO ₄ ²⁻ | 2.5 | 50 | 3.6 | 103 |
| SiO ₂ | -0.6 | -15 | -1.9 | -48 |

^a The percentage figures do not correspond exactly between the two estimates because the authors used different values for the total flux of river water into the oceans.

^b Number in parentheses is corrected for atmospherically cycled salts.

I principali effetti della interazione fra basalti ed acqua di mare a basse temperature sono il rilascio di Ca e SiO₂ alla soluzione acquosa e l'inglobamento di K (Li, Rb, Ba,...) nelle fasi solide. Non vi è invece unanimità di vedute fra i vari autori, sul comportamento del Mg, anche se le prove a favore della estrazione del Mg dall'acqua di mare (formazione di minerali contenenti Mg alla superficie di vetri basaltici alterati; composizione delle acque interstiziali [Fig. 5.5]; esperimenti di interazione basalti-acqua di mare condotti in laboratorio a 70 °C) sono più convincenti.

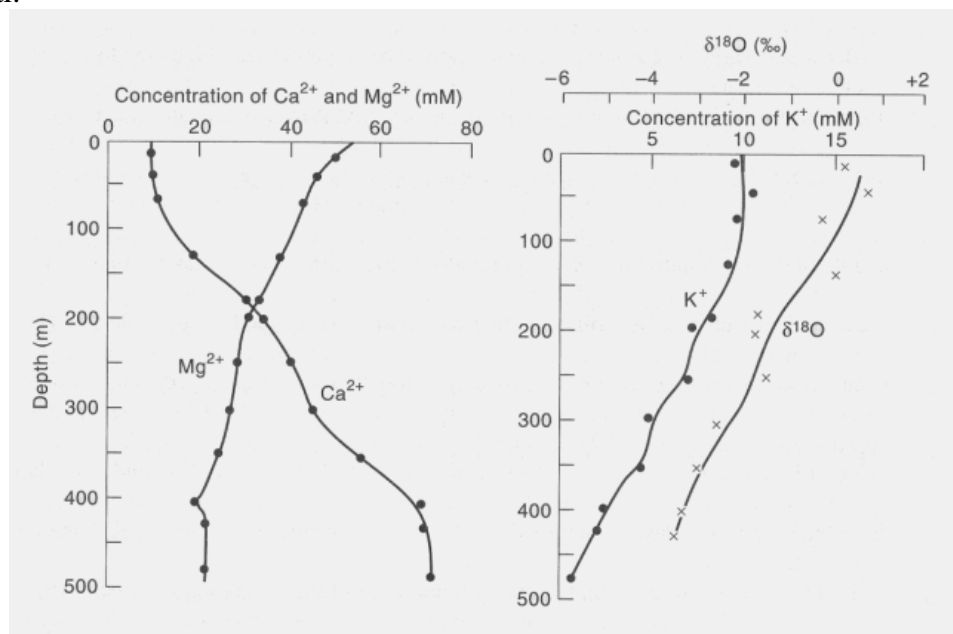


Figura 5.5. Distribuzione di Ca, Mg, K e δ¹⁸O nelle acque interstiziali a diversa profondità (da Gieskes e Lawrence, 1981 in Berner e Berner, 1996).

Bibliografia

Appelo C. A. J., Postma D. (1996) *Geochemistry, Groundwaters and Pollution*. A.A. Balkema., Rotterdam, 536 p.

- Barrie L.A., Hales J.M. (1984) The spatial distribution of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980. *Tellus*, 36B, 333-355.
- Bazzaz F.A. (1990) Response of natural ecosystems to the rising CO₂ levels. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 21, 167-196.
- Berner R.A. (1982) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean and its geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.* 282, 451-473.
- Berner R.A. (1994) GEOCARB II: A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.* 294, 56-91.
- Berner E.K., Berner R.A. (1996) *Global environment: water, air, and geochemical cycles*. Prentice Hall. Upper Saddle River, 376 p.
- Berner R.A., Lasaga A.C. (1989) Modeling the geochemical carbon cycle. *Sci. Am.* 260, 74-81.
- Berner R.A., Lasaga A.C., Garrels R.M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci.* 283, 641-683.
- Biscaye P.E., Kolla V., Turekian K.K. (1976) Distribution of calcium carbonate in surface sediments of the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 81, 2595-2603.
- Bischoff J.L., Dickson F.W. (1975) Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: Implications for origin of sea-floor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 25, 385-397.
- Blatt H., Middleton G., Murray R. (1980) *Origin of sedimentary rocks*, 2nd ed. Prentice-Hall, N.J., 782 p.
- Boden T.A., Sepanski R.J., Stoss F.W., eds. (1992) *Trends '91: A compendium of data on global change*. U.S. Dept. of Energy, Carbon Dioxide Information Analysis Center Publ. ORNL/CDIAC-49.
- Bowers T.S., Jackson K.J., Helgeson H.C. (1984) *Equilibrium activity diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kb and 600 °C*. Springer-Verlag, New York. 397 pp.
- Broecker W.S. (1971) A kinetic model for the chemical composition of seawater. *Quaternary Res.*, 1, 188-207.
- Charlson R.J., Anderson T.L., McDuff R.E. (1992) The sulfur cycle. In *Global Biogeochemical Cycles*, ed. S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians, and G.V. Wolfe. Academic Press, San Diego, Ca, 285-300.
- Drever J.I. (1982) *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall. Englewood Cliffs.
- Edmond J.M., Measures R.E., McDuff R.E., Chan L.H., Collier R., Grant B., Gordon L.J., Corliss J.B. (1979) Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, 1-18.
- Eriksson E. (1960) Yearly circulation of chloride and sulfur in nature, meteorological, geochemical and pedological implications, Part 2. *Tellus*, 12, 63-109.
- Garrels R.M. (1967). Genesis of some ground waters from igneous rocks. In: *Researches in Geochemistry*, P.H. Abelson (ed), J. Wiley. New York, 405-420.
- Garrels R.M., Christ D.L. (1965). *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper and Row, New York, 450 pp.
- Gieskes J.M., Lawrence J.R. (1981) Alteration of volcanic matter in deep sea sediments: Evidence from the chemical composition of interstitial waters from deep sea drilling cores. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1687-1703.
- Goldich S.S. (1938) A study in rock-weathering. *J. Geol.*, 46, 17-58.
- Hameed S., Dignon J. (1992) Global emissions of nitrogen and sulfur oxides in fossil fuel combustion 1970-1986. *J. Air Waste Management Assoc.*, 42, 159-163.

- Helgeson H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.
- Holland H.D. (1978) *The chemistry of the atmosphere and oceans*. Wiley, New York.
- Jørgensen B.B. (1990) A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science*, 249, 152-154.
- Junge C.E. (1958) The distribution of ammonium and nitrate in rain water over the United States. *Trans. Am. Geophys. Union*, 39, 241-248.
- Junge C.E. (1963) *Air chemistry and radioactivity*. Academic Press, New York.
- Junge C.E. (1972) Our knowledge of the physico-chemistry of aerosols in the undisturbed marine environment. *J. Geophys. Res.*, 77, 5183-5200.
- Junge C.E., Werby R.T. (1958) The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rainwater over the United States. *J. Meteorol.*, 15, 417-425.
- Kerrick D.M., Caldeira K. (1993) Palaeoatmospheric consequences of CO₂ released during early Cenozoic regional metamorphism in the Tethyan orogen. *Chem. Geol.*, 108, 201-230.
- Kerrick D.M., McKibben M.A., Seward T.M., Caldeira K. (1995) Convective hydrothermal CO₂ emission from high heat flow regions. *Chem. Geol.*, 121, 285-293.
- Langmuir D. (1971) The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 1023-1045.
- Langmuir D. (1997) *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall. Upper Saddle River, 600 p.
- Lelieveld J. (1993) Multi-phase processes in the atmospheric sulfur cycle. In *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*, ed. R. Wollast, F.T. Mackenzie and L. Chou, Springer, Berlin, 305-331.
- Likens G.E. (1976) Acid precipitation. *Chem. Eng. News*, 54(48), 29-44.
- Likens G.E., Bormann F.H., Pierce R.S., Eaton J.S., Johnson N.M. (1977) *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. Springer, New York.
- Lin S, Morse J.W. (1991) Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. *Am. J. Sci.* 291, 55-89.
- Logan J.A. (1983) Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets. *J. Geophys. Res.* 88 (C15), 10785-10807.
- Lowson R.T. (1982) Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.*, 82, 461-497.
- Marini L., Bonaria V., Guidi M., Hunziker J.C., Ottonello G., Vetusch Zuccolini M. (2000) Fluid geochemistry of the Acqui Terme-Visone geothermal area (Piemonte, Italy). *Appl. Geochem.* 15, 917-935.
- McKibben M.A., Barnes H.L. (1986) Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1509-1520.
- Means J.L., Yuretich R.F., Crerar D.A., Kinsman J.J., Borcsik M.P. (1981) *Hydrogeochemistry of the New Jersey Pine Barrens*. Dept. of Environmental Protection, N.J. Geol. Survey Bull., 76, Trenton, N.J.
- Meybeck M. (1979) Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.* 21, 215-246.
- Meybeck M. (1982) Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.* 282, 401-450.
- Millero F.J., Schreiber D.R. (1982) Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters. *Am. J. Sci.* 282, 1508-1540.
- Möller D. (1984) Estimation of global man-made sulfur emissions. *Atmos. Environ.*, 18(1), 19-27.

- Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S., Mills A.L. (1987) Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric ion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1561-1572.
- Mottl M., Holland H.D. (1978) Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater: I. Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1103-1116.
- Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1988) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1077-1085.
- Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1990) Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 395-402.
- Nordstrom D.K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In *Acid Sulphate Weathering*, D.K. Nordstrom (ed), Soil Sci. Soc. Amer. Spec. Publ. 10, 37-56.
- Ottonello G. (1991) *Principi di Geochimica*. Zanichelli, Bologna, 708 p.
- Ottonello G. (1997) *Principles of Geochemistry*. Columbia University Press, New York, 897 p.
- Postma D. (1983) Pyrite and siderite oxidation in swamp sediments. *J. Soil Sci.*, 34, 163-182.
- Postma D., Boesen c., Kristiansen H., Larsen F. (1991) Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resour. Res.*, 27, 2027-2045.
- Redfield A.C. (1958) The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.* 46, 205-222.
- Saldi G. (2001) *Mappatura geochimica dell'entroterra di Chiavari (Val Graveglia e Val Gromolo) mediante la caratterizzazione delle acque di falda*. Tesi di Laurea. Università di Genova.
- Sarmiento J.L. (1993) Ocean carbon cycle. *Chem. Eng. News* 71, 30-43.
- Seward T.M., Kerrick D.M. (1996) Hydrothermal CO₂ emission from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 139, 105-113.
- Sherman G.D. (1952) The genesis and morphology of the alumina-rich laterite clays. In *Problems in clay and laterite genesis*. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 154-161.
- Sillén L.G. (1967) The ocean as a chemical system. *Science*, 156, 1189-1197.
- Singer P.C., Stumm W. (1970) Acid mine drainage: The rate limiting step. *Science*, 167, 1121-1123.
- Skirrow G. (1975) The dissolved gases - carbon dioxide. In *Chemical Oceanography*, 2nd ed., ed. J.P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, London, 2, 245-300.
- Stallard R.F. (1980) *Major element geochemistry of the Amazon river system*. Ph.D. dissertation, MIT/Woods Hole Oceanographic Inst., WHO I-80-29.
- Stallard R.F., Edmond J.M. (1981) Chemistry of the Amazon, precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *J. Geophys. Res.*, 86(C10), 9844-9858.
- Stumm W. & Morgan J.J. (1996) *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters*. Wiley, New York.
- Stumm W., Wollast R. (1990) Coordination chemistry of weathering. *Rev. Geophys.*, 28, 53-69.
- Sverdrup H.V., Johnson M.W., Fleming R.H. (1942) *The oceans*. Prentice Hall. Englewood Cliffs.
- Tanaka N., Turekian K.K. (1991) Use of cosmogenic ³⁵S to determine the rates of removal of atmospheric SO₂. *Nature*, 352, 226-228.
- Tomasson J., Kristmannsdottir H. (1972) High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 36, 123-134.

- Velbel M.A. (1985) Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridges. *Am. J. Sci.*, 285, 904-930.
- Velbel M.A. (1993) Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: Implication for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chem. Geol.*, 105, 89-99.
- Von Damm K. (1990) Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 18, 173-204.
- Walker J.C.G., Hayes P.B., Kasting J.F. (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of the Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* 86, 9776-9782
- Warneck P. (1988) *Chemistry of the natural atmosphere*. Geophys. Res. 41. Academic Press, London.
- Watson R.T., Rodhe H., Oeschger H., Sieghaler U. (1990) Greenhouse gases and aerosols. In *Climate change: The IPCC scientific assessment*, ed. J.T. Houghton, G.J. Jenkins, J.J. Ephraums, Cambridge University Press, Cambridge UK, 1-40.
- Wilhelm E., Battino R. and Wilcock R.J. (1977) Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical Reviews* 77, 219-262.
- Williamson M.A., Rimstidt J.D. (1992) Correlation between structure and thermodynamic properties of aqueous sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3867-3880
- Wilson T.R.S. (1975) Salinity and the major elements of sea water. In *Chemical Oceanography*, 2nd ed., ed. J.P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, London, 1, 365-413.
- Wolery T. (1992) *EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0)*. Report UCRL-MA-110662 PT III. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
- Wolery T., Daveler S.A. (1992) *EQ6, A computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0)*. Report UCRL-MA-110662 PT IV. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore.
- World Resources 1988-89 (1988) World Resources Institute and International Institute for Environment and Development in collaboration with the United Nations Environment Programme. New York and Oxford: Basic Books.

Filename: Appl-Geo-WRI
Directory: D:\Gigi\APPL-GEO\TEXT
Template: C:\WINDOWS\Application
Data\Microsoft\Templates\Normal.dot
Title: La interazione delle acque meteoriche con
suoli e rocce
Subject:
Author: G.Marini
Keywords:
Comments:
Creation Date: 23/03/01 15.17
Change Number: 2
Last Saved On: 23/03/01 15.17
Last Saved By: Luigi Marini
Total Editing Time: 0 Minutes
Last Printed On: 23/03/01 15.18
As of Last Complete Printing
Number of Pages:50
Number of Words:15,498 (approx.)
Number of Characters: 88,344 (approx.)