



Università degli Studi di Cagliari
Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche

Appunti al corso di

IDROGEOCHIMICA

PROF ROSA CIDU

(ULTIMO AGGIORNAMENTO FEBBRAIO 2020)

Organizzazione e obiettivi. Il corso comprende lezioni frontali, attività in laboratorio (indoor e sul terreno) per un totale di 6 CFU; si propone di fornire allo studente una preparazione adeguata per l’analisi di campioni d’acqua in contesti geologici differenti, l’interpretazione dei dati idrogeochimici e la valutazione della qualità delle acque, con particolare riferimento ai componenti chimici inorganici ed agli isotopi stabili dell’ossigeno, idrogeno e azoto.

Richiami sulla geochimica delle soluzioni acquee

Le soluzioni acquee sono soluzioni elettrolitiche
soluti presenti in forma ionica

L'acqua è una molecola polare: è un **buon solvente**

costante dielettrica (ϵ):

capacità del solvente di schermare le cariche dei soluti
inversamente proporzionale alla temperatura e
direttamente proporzionale alla densità del solvente

costante di dissociazione (k):



$$k = (a\text{H}^+ * a\text{OH}^-) / a\text{H}_2\text{O} \quad a = \text{attività}$$

k: direttamente proporzionale a T, inversamente proporzionale a P

$$k = a\text{H}^+ * a\text{OH}^- \quad a\text{H}_2\text{O} = 1 \quad \text{in soluzioni diluite}$$

prodotto attività ionica IAP (ionic activity product)

$k(15^\circ\text{C}) = 10^{-14.35}$
 $k(25^\circ\text{C}) = 10^{-14.00}$
 $k(50^\circ\text{C}) = 10^{-13.26}$

Speciazione: ripartizione dei soluti in soluzione

elettroliti non associati:

elettroliti forti completamente dissociati ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)

elettroliti associati:

elettroliti deboli parzialmente dissociati ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$)
accoppiamenti ionici [CaSO_4° , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$]

complessi metallo-organici

Chemical terms in hydrology (Drever, 1997)

Total dissolved solids (TDS) rappresenta la quantità totale di solidi (di solito espressa in mg/L o g/L) che rimangono quando l'acqua è fatta evaporare completamente. Si può calcolare dalla somma di tutti i costituenti disciolti (ione bicarbonato convertito in ione carbonato equivalente) espressi in mg/L o g/L

Fresh water: < 1000 mg/L TDS - abbastanza diluite da essere potabili

Brackish water: 1000 - 20000 mg/L TDS – generalmente non potabili

Saline water: ≈ 35000 mg/L TDS – salinità simile all'acqua di mare

Brine: >>35000 mg/L TDS – significativamente più saline dell'acqua di mare

Hardness: la concentrazione degli ioni che reagiranno per precipitare un residuo insolubile
Espressa in mg/L di CaCO_3 equivalente – i.e. $2.5(\text{mg Ca/L}) + 4.1(\text{mg Mg/L})$

Richiami sulla geochimica delle soluzioni acquose

Principali fattori che controllano la mobilità degli elementi

Il termine mobilità geochimica vuole indicare la tendenza, e quindi la facilità, con la quale un determinato elemento viene mobilizzato e disperso a partire dalle matrici solide (minerali, roccia) nelle quali esso è inizialmente contenuto. Il processo basilare che condiziona la mobilità geochimica di ogni elemento è la affinità geochimica per le fasi solide immobili contrapposta a quella per le fasi mobili fluide coesistenti (in questi appunti le fasi fluide sono riferite alle soluzioni acquose).

Nell'ambiente supergenico, la mobilità geochimica degli elementi è dominata dal trasporto di ioni in soluzione aquosa, e può essere quindi accettata la definizione seguente: *la mobilità geochimica misura la tendenza di ciascun elemento di passare in fase acquosa e di permanervi come specie stabile in soluzione.* Essa dipende: a) dalle proprietà chimiche degli elementi stessi, proprietà che possono essere dedotte, in prima approssimazione, dalla posizione di ciascun elemento nel sistema periodico; b) dalle condizioni ambientali che comprendono le condizioni climatiche, l'attività della biosfera, le condizioni idrologiche ed idrodinamiche, i fattori chimico–fisici, tra cui temperatura, pressione parziale dei gas, attività degli ioni disciolti, pH e potenziale di ossido–riduzione (Eh).

Tra i fattori interni rivestono particolare rilievo il potenziale ionico, le proprietà di combinazione e la formazione di complessi tanto inorganici che organici. Quest'ultimo è un settore nel quale le conoscenze acquisite negli ultimi tempi hanno portato ad una vera rivoluzione scientifica che interessa non solo la geochimica ma anche la biologia e l'ecologia; lo stesso elemento chimico si può comportare infatti in maniera molto diversa a seconda che sia presente in soluzione come ione libero o come ione complesso, perché può cambiare drasticamente la sua solubilità, e quindi la sua mobilità geochimica, nonché la sua biodisponibilità (le piante spesso assumono dal suolo solo specie definite di elementi) e la tossicità.

La formazione di ioni complessi può cambiare il comportamento geochimico dell'elemento considerato, come mostrato in particolare nei seguenti casi:

- a) la complessazione di un elemento contenuto in un minerale porta all'aumento della solubilità di quel minerale al di sopra della solubilità in assenza di complessanti; generalmente aumenta anche la velocità di dissoluzione;
- b) alcuni elementi sono presenti in soluzione più come ioni complessi che come ioni semplici;
- c) l'adsorbimento, oltre alla precipitazione, di cationi e anioni può essere molto facilitata o inibita nel caso interessi uno ione libero o complesso;
- d) la tossicità e la biodisponibilità di metalli contenuti in acque naturali, suoli, sedimenti dipende fortemente dalla specie presente, e soprattutto dalla possibilità o meno di formare complessi solubili.

Alcuni ioni complessi presentano un elevato fattore di bioaccumulo e risultano molto più tossici dello ione semplice; l'esempio più significativo è quello del metil–Hg che risulta molto più tossico e più facilmente bioaccumulabile rispetto agli ioni inorganici di Hg. Un altro esempio riguarda l'elevata tossicità delle specie di cromo esavalente rispetto alle specie di cromo trivale.

I fattori esterni sono egualmente importanti nel determinare la mobilità geochimica degli elementi. I fattori idrodinamici regolano i processi basilari di scambio tra fasi fisse (minerali) e fasi mobili (essenzialmente acque naturali) e sono i fondamenti della complessa problematica relativa alla interazione acqua – fasi solide – fasi gassose, nonché alla valutazione della qualità delle acque in condizioni indisturbate (*background - baseline condition*).

Le condizioni chimico–fisiche (e.g. valori di temperatura, pH, Eh, pressione parziale dei gas reattivi) hanno un ruolo determinante nell'influenzare il comportamento degli elementi. L'uso dei diagrammi Eh–pH costituisce un punto di riferimento per stimare le diverse specie esistenti e comprendere la direzione/tendenza degli equilibri in funzione delle diverse condizioni del sistema considerato. Altri fattori esterni fanno riferimento alle condizioni ambientali; tra queste quelle climatiche sono rilevanti perché condizionano direttamente la circolazione delle acque e i processi biologici, e indirettamente quindi anche il destino di tutti gli elementi che interagiscono con la biosfera ed i suoi prodotti residuali.

Richiami sulla geochimica delle soluzioni acque

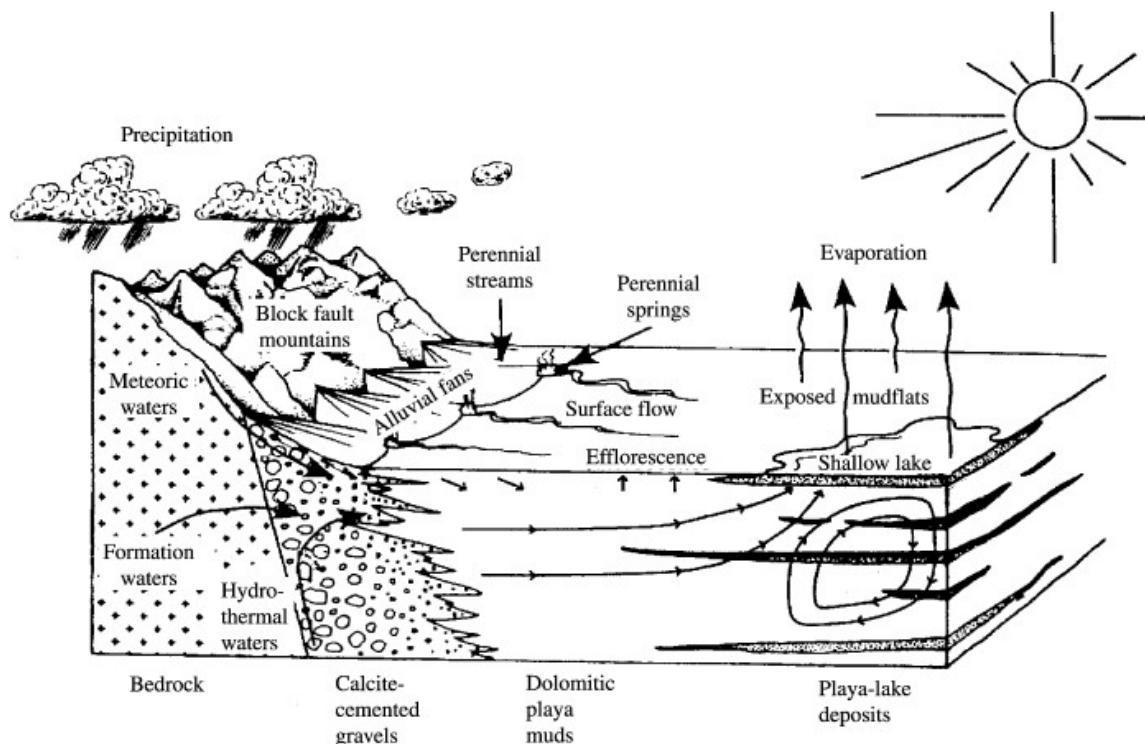
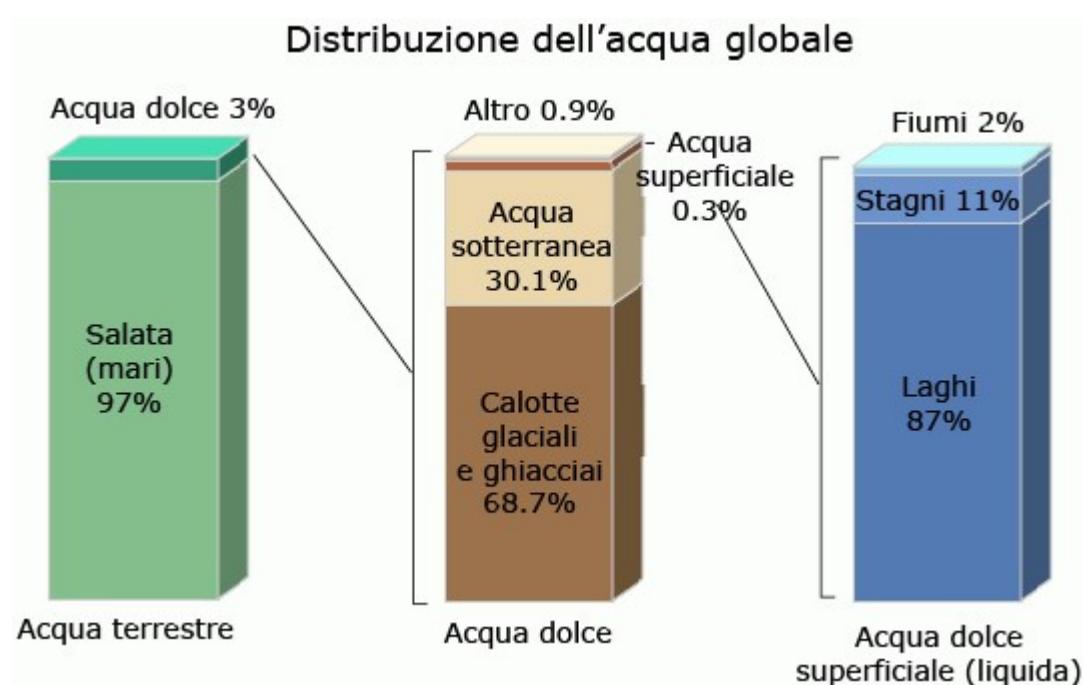


Figure 2 Major hydrologic features of hydrologically closed basins (after Eugster and Hardie, 1975) (reproduced with permission of the Geological Society of America from *Geol. Soc. Am. Bull.* 1975, 86, 319–334). Flow lines have been added here beneath the playa lake to indicate the possibility of salinity-driven density circulation, and the interaction between fresh meteoric groundwaters and recirculating evolved brines (sources Duffy and Al-Hassan, 1988; Rosen, 1994).

Schema sul ciclo dell'acqua in bacini chiusi (Treatise Geochemistry Volume 5, 2003)



Variazioni nella composizione chimica: dall'acqua di pioggia (Cagliari) all'acqua di mare (Poetto)

Nome	pioggia DST-Ca		acqua di mare media
	20.04.07 F 0.4 µm lab 6.4	03.10.07 F 0.4 µm lab 6.9	
pH			8.3
Conducibilità	µS/cm	29	106
Salinità	mg/L	24	34000
Ca	mg/L	3.6	411
Mg	mg/L	0.9	1290
Na	mg/L	5.1	10800
K	mg/L	<1	392
Cl	mg/L	4.0	19400
Alk (HCO ₃)	mg/L	5.2	142
SO ₄	mg/L	4.9	2700
SiO ₂	mg/L	0.2	6.2
B	µg/L	3	4450
Al	µg/L	12	1
Fe	µg/L	16	3.4
Mn	µg/L	5.1	0.4
Cu	µg/L	1.3	0.9
Zn	µg/L	19	<0.1
As	µg/L	0.2	2.6
Sr	µg/L	8.4	8100
Cd	µg/L	<0.1	0.11
Sb	µg/L	0.18	0.33
Ba	µg/L	6.1	21
Pb	µg/L	0.3	<0.1

Principali emissioni in atmosfera in Europa, t/a (*)

Sorgente t/a	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Carburanti	31	***	***	92	1330	74300	***
Produzione di leghe non ferrose	2156	***	8471	***	140	28022	54920
Produzione di leghe ferrose	58	15400	1710	10770	340	14660	10250
Impianti di riscaldamento	155	1580	2038	1378	7467	1652	1824
Centrali elettriche	101	1196	1377	1011	4580	1138	1316
Miniere	1	***	192	275	1640	1090	460
Inceneritori di rifiuti	84	53	260	114	10	804	5880
Cementifici	15	663	***	***	***	746	***
Fertilizzanti fosfatici	27	***	77	***	77	6	230
Totale	2628	18892	14125	13640	15584	122418	74880

(*) Tratta da Levi-Minzi R., 1989.

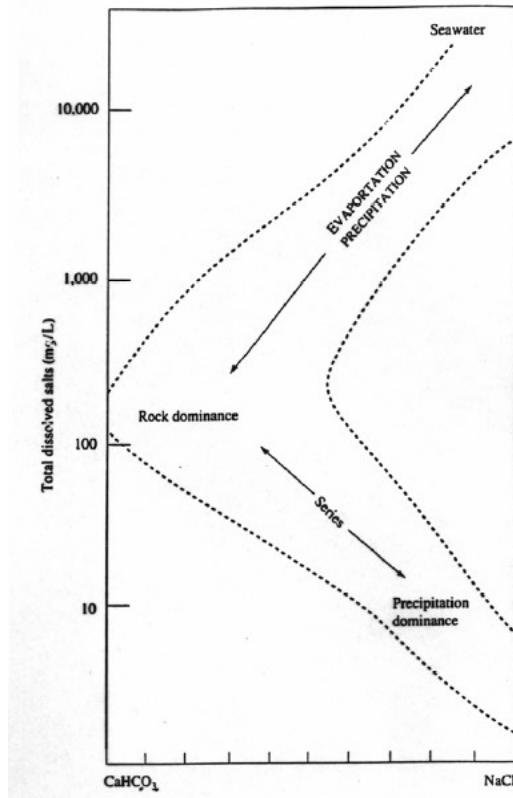
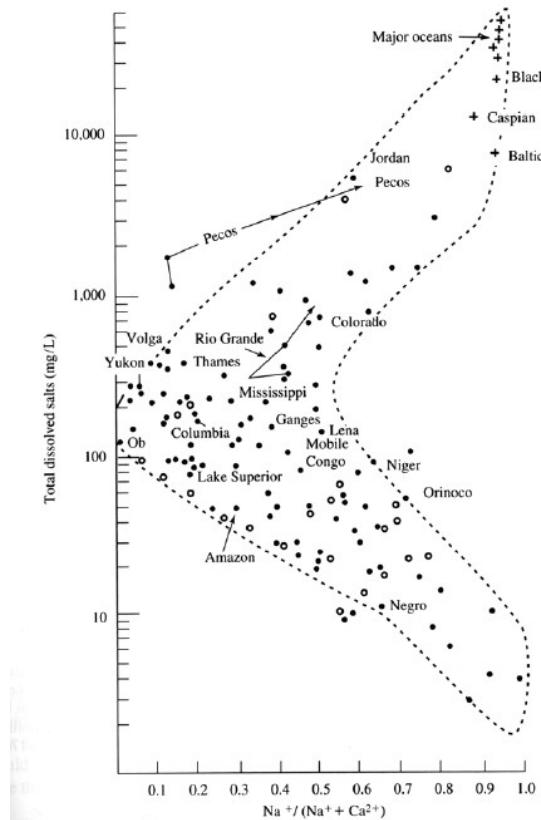
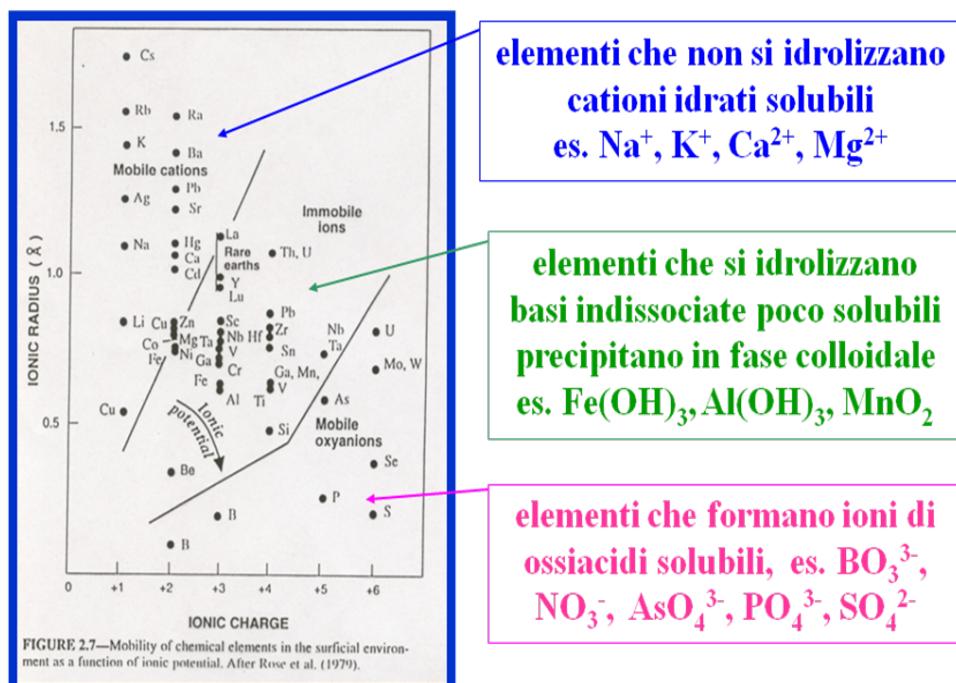
ABBONDANZA DEGLI ELEMENTI NELLA CROSTA E NELL'ACQUA

	CROSTA*	ACQUA DOLCE	ACQUA MARINA
	mg/kg	mg/l	mg/l
Si	270000	1 - 50	6
Al	82000	<0.1 - 10	<0.1
Fe	60000	<0.1 - 10	<0.1
Ca	57000	2 - 200	400
Mg	28000	1 - 50	1350
Na	22000	2 - 50	10500
K	18000	<1 - 10	380
Cl	<1000	2 - 100	19000
S	<1000	0.4 - 200	890
C	<1000	(HCO ₃) 1 - 50	(HCO ₃) 30
		µg/l**	µg/l
Li	42	<1-10	180
Be	2	<0.05	0.0006
B	20	<10-100	4500
V	97	<0.1-1	2.5
Cr	71	<0.1-1	0.3
Mn	900	<1-100	0.4
Co	13	<0.1-1	0.05
Ni	50	<0.1-1	0.2
Cu	60	<1-10	0.9
Zn	70	<1-100	0.003
As	2	<1-10	2.6
Se	0.05	<0.05	0.09
Sr	280	10-100	8000
Ag	0.07	<0.05	0.04
Cd	0.2	<0.5	0.11
Sn	2	<0.1-1	0.81
Sb	0.9	<0.1-1	0.24
Ba	445	1-10	20
Hg	0.08	<0.5	0.15
Tl	0.45	<0.05	<0.01
Pb	16	<0.5	0.03
U	3	<1-10	3

* Le stime sulle abbondanze degli elementi nella crosta terrestre tendono a variare secondo le diverse metodologie usate. Anche se non riportato, l'ossigeno è l'elemento più abbondante.

** La concentrazione degli elementi in tracce nelle acque dolci è ancora incerta perché i campioni possono essere facilmente contaminati durante campionamento e analisi, i limiti analitici sono spesso superiori alle concentrazioni naturali e sono disponibili pochi dati sugli elementi in tracce.

Mobilità degli elementi chimici in funzione del potenziale ionico



Acque superficiali

Le acque di fiumi con importante contenuto d'acqua piovana saranno caratterizzate da bassa salinità, rapporto elevato $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ e composizione Na-Cl dominante. Se i processi d'alterazione delle rocce sono influenti, la salinità aumenta, diminuisce il rapporto $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$, la composizione Ca-HCO₃ può diventare prevalente. Processi di evaporazione elevata porteranno ad una composizione simile all'acqua di mare.

Acque superficiali

Parametri chimico-fisici e concentrazione di alcuni elementi disciolti nei principali corsi d'acqua della Sardegna e confronto con le concentrazioni medie dei fiumi mondiali [In: Cidu R, Frau F. Distribution of trace elements in filtered and non filtered aqueous fractions: Insights from rivers and streams of Sardinia (Italy). Applied Geochemistry 24 (2009) 611–623].

Table 1

Statistical parameters of flow, temperature, pH, total dissolved solids (TDS) and dissolved (<0.4 µm) concentrations of elements in Sardinian rivers (R) and streams (S), and surface waters draining mining areas, and average values in Sardinian rain samples and worldwide rivers.

	90 R (flow > 100 L/s) and 70 S (flow < 100 L/s) waters					surface waters draining abandoned mines					rain average (n = 6) <0.4 µm	world rivers ^a average <0.4 µm		
	n	min	max	median	mean	SD	n	min	max	median	mean	SD		
	<0.4 µm					<0.4 µm								
Flow (L/s)	160	<10	20000	100	1014	2530	27	<10	1000	30	164	275	—	—
T°C	160	8	27	11	12	3.9	27	10	22	15	15.5	3.7	—	—
pH	160	6.9	8.8	7.9	7.8	0.3	27	6.5	8.4	7.9	7.8	0.3	5.9	—
TDS (mg/L)	160	82	1493	277	320	224	27	229	1785	455	530	327	47	—
SiO ₂ (mg/L)	160	2.4	25	9.3	10.2	4.4	27	6.5	29	9.2	11.4	5.3	0.8	10.7
Al (µg/L)	160	2	2700	28	107	280	27	4	1200	18	107	242	20	50
B (µg/L)	160	4	200	36	43	30	27	20	260	47	86	81	5	18
Li (µg/L)	160	0.6	48	4.6	6.9	7.1	27	1.6	120	8.7	17.6	25	0.4	12
Rb (µg/L)	160	0.12	9.1	0.8	1.4	1.5	27	0.70	18	2.1	3.9	4.4	0.3	1.5
Sr (µg/L)	160	35	880	130	175	145	27	56	900	180	281	240	25	60
Ba (µg/L)	160	3	250	34	46	40	27	11	120	50	54	30	10	60
Fe (µg/L)	158	<10	2700	47	125	269	25	<10	1100	29	115	237	10	40
Mn (µg/L)	158	<0.1	256	6.4	18.3	30.5	25	<0.1	1200	8	105	268	2	8.2
Zn (µg/L)	160	2.7	365	12	23	40	27	0.27	3300	140	397	747	30	30
Cd (µg/L)	129	<0.05	2.5	0.12	0.23	0.33	27	0.06	32	1.5	4.4	7.4	0.1	0.02
Pb (µg/L)	154	0.09	45	0.6	2.6	5.6	27	0.2	57	3.2	7.3	12.3	0.5	0.1
Cu (µg/L)	156	0.5	10.7	1.6	2.1	1.6	27	1.2	25	2.9	4.5	4.7	5	1.5
Ni (µg/L)	133	0.1	17	0.9	1.4	1.7	27	0.6	18	2.5	4.2	4.7	1	0.5
Co (µg/L)	154	<0.05	2.3	0.15	0.23	0.3	27	0.09	7.9	0.3	0.9	1.6	0.1	0.2
As (µg/L)	135	<0.1	31	1	2.4	4	27	0.17	360	1.8	40	99	0.2	1.7
Sb (µg/L)	117	<0.05	32	0.25	2.6	6.4	27	0.13	800	0.70	37	154	0.4	1
Mo (µg/L)	116	<0.05	3.9	0.57	0.8	0.73	27	0.11	14	0.49	2.0	3.1	0.2	0.5
Tl (µg/L)	17	<0.01	0.06	0.011	0.021	0.016	8	<0.01	3.9	—	—	—	<0.01	—
U (µg/L)	141	<0.01	6.4	0.56	0.78	0.92	27	0.25	15.5	0.48	1.5	2.9	0.02	0.24

n: number of samples above detection limits; min: minimum value; max: maximum value; SD: standard deviation; -: not reported.

^a Chester (1990).

Acque sotterranee

Parametri chimico-fisici e intervalli di concentrazione di alcuni elementi disciolti nelle acque sotterranee della Sardegna e relativi percentili.

R. Biddau et al.

Journal of Geochemical Exploration 181 (2017) 243–255

Table 1

Summary statistics of All data: n = number of samples, n < DL = number of samples below detection limit, %DL = percent of samples below detection limit, th = percentile and nc = not calculated.

	n	n < DL	%DL	Min	Max	MAD	10th	20th	25th	Median	75th	80th	90th	95th	99th	
pH	1414	0	0	4.2	9.3	0.4	6.5	6.8	6.9	7.2	7.5	7.6	7.9	8.1	8.5	
Eh	V	1414	0	0	-0.14	0.86	0.07	0.18	0.26	0.31	0.37	0.40	0.41	0.46	0.48	0.51
DO	mg/L	1112	0	0	0.20	11	2.2	2.0	3.0	3.3	4.9	6.3	6.6	7.6	8.3	9.1
TDS	g/L	1414	0	0	0.04	8.6	0.43	0.23	0.33	0.39	0.63	1.0	1.1	1.5	1.9	3.0
EC	mS/cm	1414	0	0	0.07	10.4	0.65	0.36	0.50	0.58	0.94	1.5	1.7	2.3	3.0	5.0
Ca	mg/L	1414	0	0	1.7	559	48	15	22	27	55	95	105	134	165	248
Mg	mg/L	1414	0	0	0.80	414	17	6.9	10	12	21	37	41	57	74	133
Na	mg/L	1414	0	0	6.1	1750	79	29	41	47	92	180	209	319	421	737
K	mg/L	1414	16	1.1	< 0.5	120	4.0	1.2	1.8	2.1	4.4	8.9	11	16	23	53
HCO ₃	mg/L	1414	0	0	0.10	1890	145	60	91	113	212	309	336	391	443	679
Cl	mg/L	1414	0	0	8.0	2200	113	42	60	69	133	256	299	468	647	1207
SO ₄	mg/L	1414	0	0	1.0	2930	40	14	21	24	46	90	108	169	251	591
F	mg/L	1414	51	3.6	< 0.01	13	0.15	0.08	0.10	0.10	0.20	0.40	0.40	0.70	1.0	2.9
NO ₃	mg/L	1414	83	5.9	< 0.02	384	17	0.80	2.0	3.0	13	33	40	67	103	209
NO ₂	mg/L	289	259	90	< 0.02	17	nc	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.10	0.10	0.10	0.11	1.3
NH ₄	mg/L	1149	938	82	< 0.01	13	nc	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05	0.09	0.21	0.92	1.8
PO ₄	mg/L	1136	751	66	< 0.1	5.0	nc	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	0.5	1.0	1.0	2.0

FATTORI CHE INFLUENZANO LA COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE ACQUE

- CICLO IDROLOGICO E FATTORI CLIMATICI
(permeabilità, porosità, evapotraspirazione, regime pluviometrico)
- LITOLOGIA DEGLI ACQUIFERI
(composizione delle rocce, reattività dei minerali costituenti)
- TEMPO D'INTERAZIONE ACQUA-ROCCIA
(estensione del bacino di alimentazione, circolazione per fratturazione e/o porosità, profondità dell'acquifero)
- REAZIONI CHIMICHE ED EQUILIBRI
 - ❖ DISSOLUZIONE DI GAS
 - ❖ IDRATAZIONE E IDROLISI
 - ❖ REAZIONI ACIDO-BASE
 - ❖ REAZIONI REDOX
 - ❖ DISSOLUZIONE-PRECIPITAZIONE DI FASI SOLIDE
 - ❖ ADSORBIMENTO-DEADSORBIMENTO

RICHIAMO SULLA SOLUBILITÀ DEI GAS

La dissoluzione di un gas dipende da: P (direttamente proporzionale), T (inversamente proporzionale) e salinità della soluzione (inversamente proporzionale).

La concentrazione (C) di un gas disciolto in soluzioni diluite può essere stimata in base:

$$C = K_H \cdot P \quad \text{dove } K_H \text{ è la costante di Henry; } P \text{ è la pressione parziale del gas}$$

Pressione parziale (in atm) di alcuni gas riferita alla composizione media dell'atmosfera (aria secca e $P = 1$ atm):

N_2	0.781
O_2	0.209
Ar	0.009
CO_2	0.00037

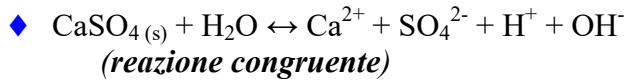
Costante di Henry K_H (espressa in 10^{-3} moli $L^{-1} atm^{-1}$) per alcuni gas:

	K_H
N_2	0.64
O_2	1.26
CO_2	33.4
CH_4	1.32

RICHIAMO SULLE REAZIONI CHIMICHE: DISSOLUZIONE DI MINERALI

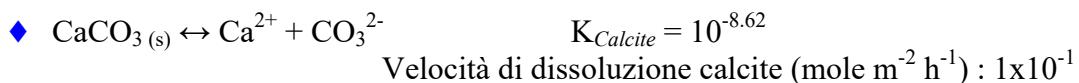
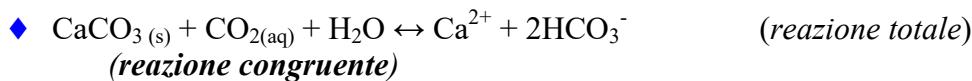
TEMPERATURA: 25°C

PRESSIONE: 1 bar

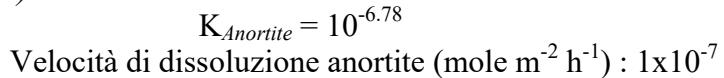
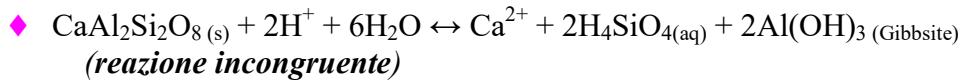


1 litro di H₂O scioglie 2.1 g di CaSO₄·H₂O (diametro dei granuli: 0.004 mm)

L'acqua che interagisce con sedimenti evaporitici acquista sali velocemente



L'acqua che interagisce con sedimenti carbonatici diventa bicarbonato-calcica(magnesiaca)

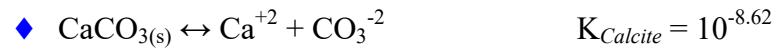


L'acqua che interagisce con minerali silicatici è generalmente poco salina (cinetica lenta)

REAZIONI CHIMICHE CHE COINVOLGONO I CARBONATI

TEMPERATURA: 25°C

PRESSIONE: 1 bar



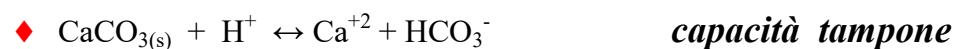
□ $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6.35}$

$$[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6.35} / [\text{H}^+] \quad \text{a pH} = 6.35 \rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

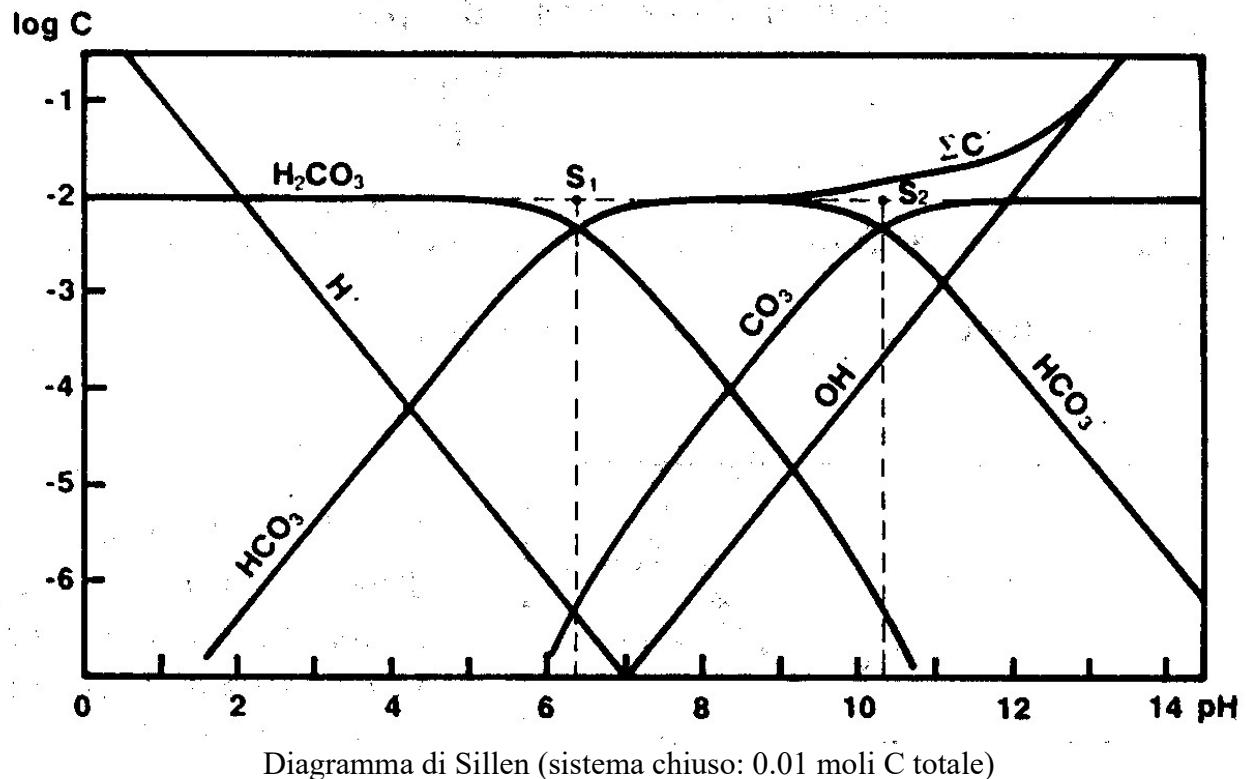
□ $K_{\text{HCO}_3} = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.33}$

$$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.33} / [\text{H}^+] \quad \text{a pH} = 10.33 \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]$$

In presenza di H^+



acque acide che interagiscono con rocce carbonatiche tendono ad essere neutralizzate velocemente



REAZIONI CHIMICHE CHE COINVOLGONO I SOLFURI

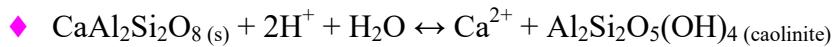
- $\text{FeS}_{2(\text{S})} + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$
- $\text{Fe}^{+2} + 0.25\text{O}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + 0.5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$
- ♦ $\text{FeS}_{2(\text{S})} + 14\text{ Fe}^{+3} + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 15\text{ Fe}^{+2} + 2\text{SO}_4^{-2} + 16\text{H}^+$

VELOCITÀ DI REAZIONE PIÙ ALTA IN PRESENZA DI BATTERI

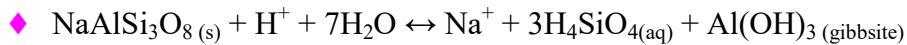
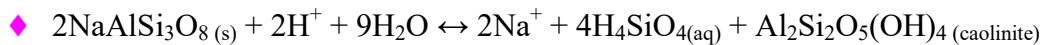
ALTERAZIONE DI MINERALI SILICATICI

comporta la formazione di fasi solide secondarie

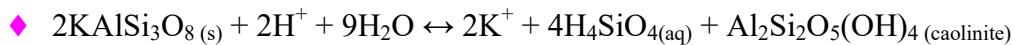
anortite



albite



Feldspato potassico



◆

Findings on water quality in Upper Mustang (Nepal) from a preliminary geochemical and geological survey

L. Ghezzi¹ · R. Petrini¹ · C. Montomoli¹ · R. Carosi² · K. Paudyal³ · R. Cidu⁴

Environ Earth Sci (2017) 76:651

Page 11 of 13 651

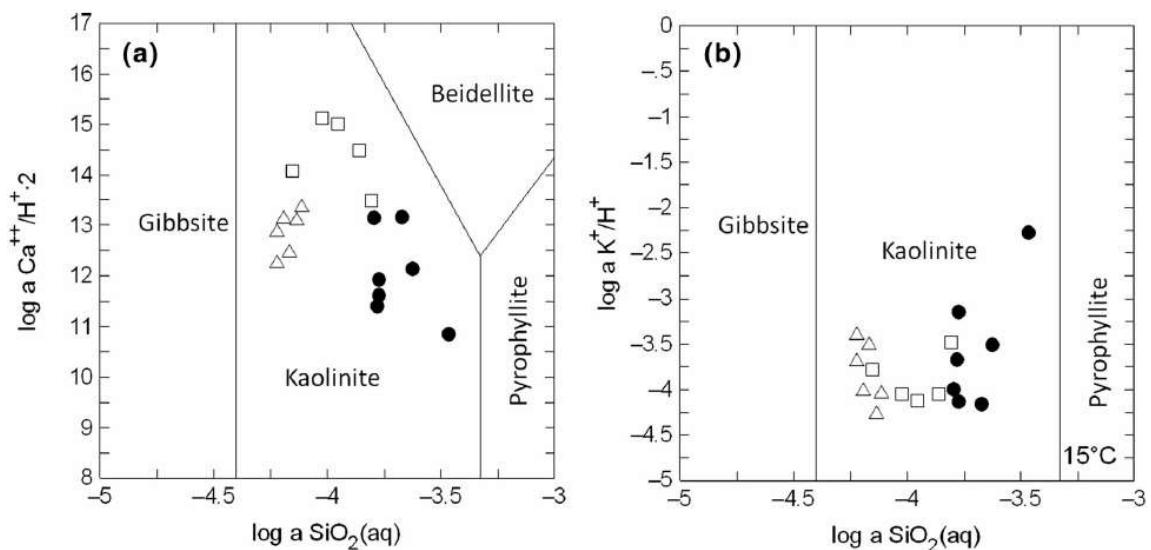


Fig. 8 Stability fields of weathering products in the systems $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ a and $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ b

Alterazione chimica dei minerali silicatici : acque in equilibrio con la caolinite

**Acque che interagiscono con minerali silicatici contengono ioni bicarbonato:
L'acido carbonico è la più comune sorgente di protoni:**



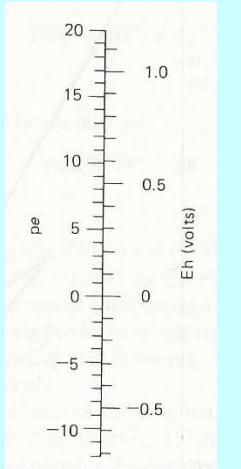
Resistenza all'alterazione: più veloce nei minerali che cristallizzano ad alta T

vita media di 1 mm di cristalli di vari silicati a 25°C e pH 5

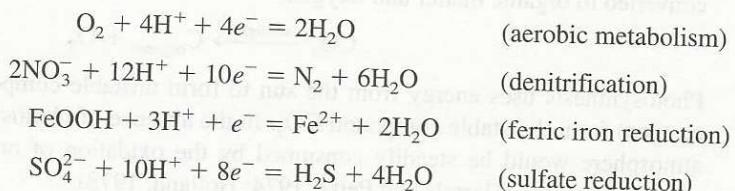
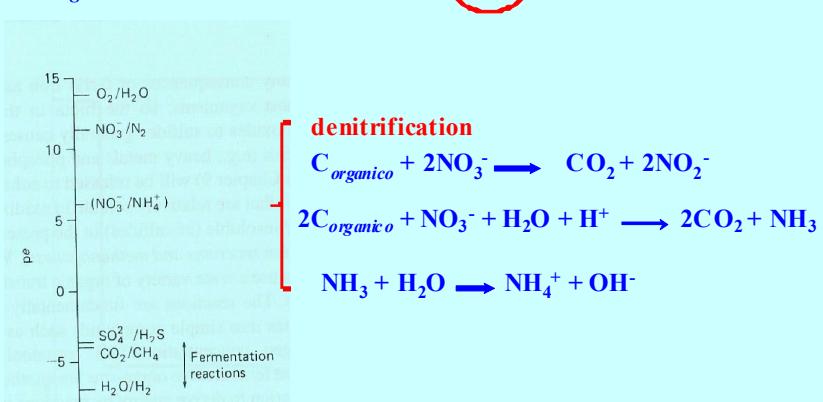
(Lasaga 1984, J Geoph Res 89, 4009-4025). Per confronto, la vita della calcite sarebbe <1 anno

minerale	durata (anni)
quarzo	34000000
muscovite	2700000
forsterite	600000
K-feldspato	520000
albite	80000
enstatite	8800
diopside	6800
nefelina	211
anortite	112

Processi redox in biosfera



$$Eh = 0.059 \text{ pe}$$

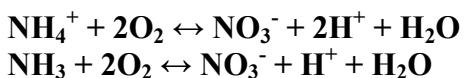


ossidazione di sostanza organica

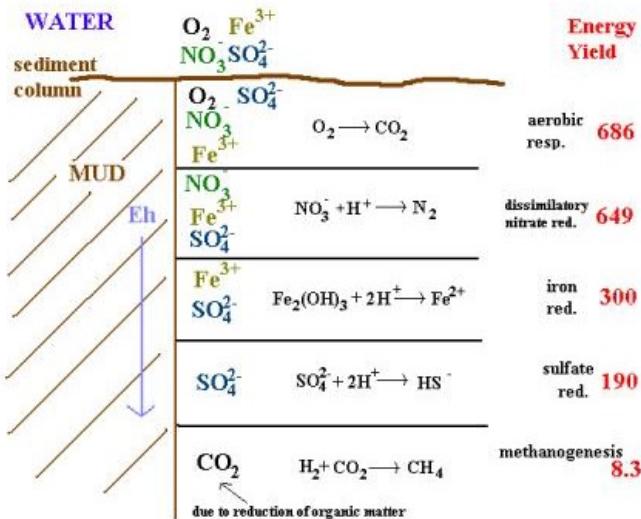


(CO₂ NEL SUOLO MOLTO PIÙ ALTA RISPETTO ALL'ATMOSFERA)

ossidazione ammonio e ammoniaca



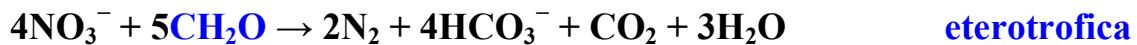
Oxidation of organic matter



This sequence also occurs in stratified lakes with anoxic hypolimnia

SEQUENZA REAZIONI REDOX ALL'INTERFACCIA ACQUA-SEDIMENTO

Denitrificazione

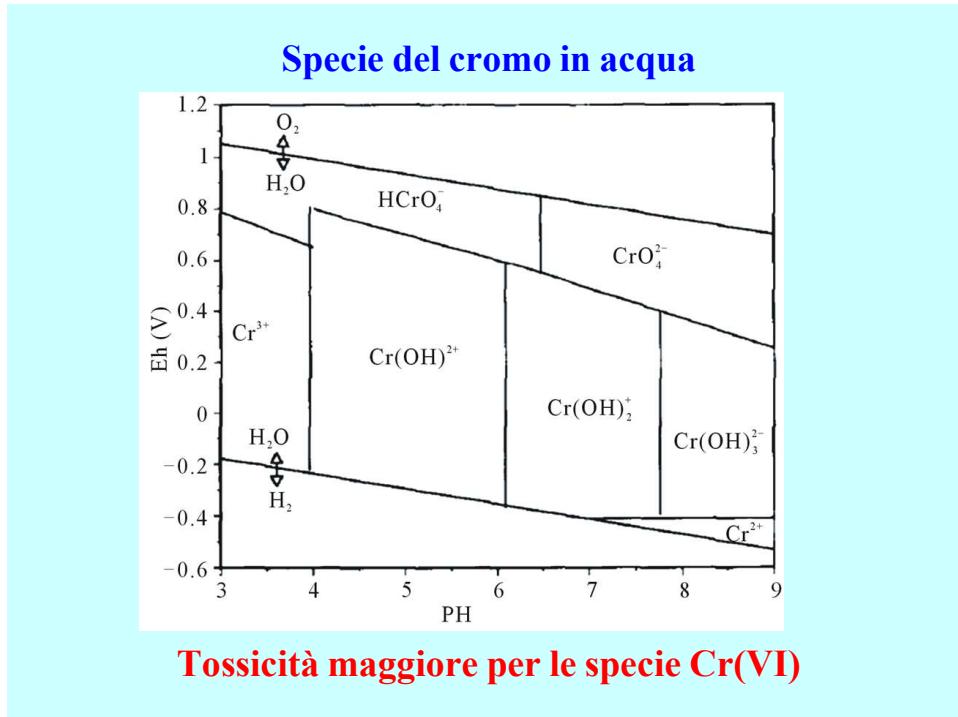


Il processo di denitrificazione può avvenire mediante sostanza organica (eterotrofica) o inorganica (autotrofica)

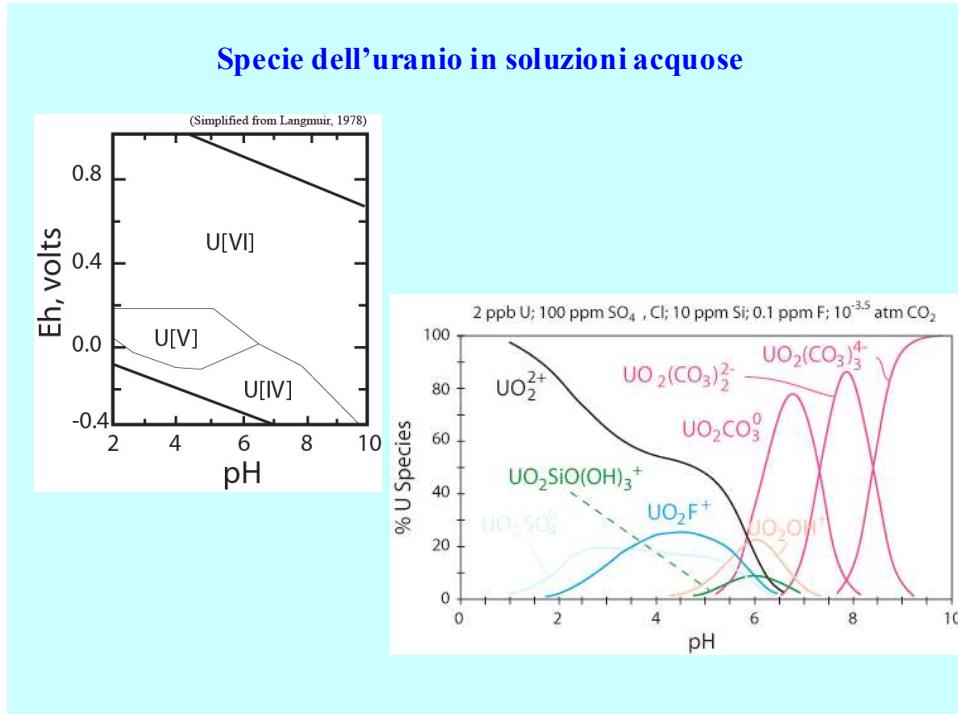
RIDUZIONE DEL SOLFATO DA SOSTANZA ORGANICA



SPECIAZIONE



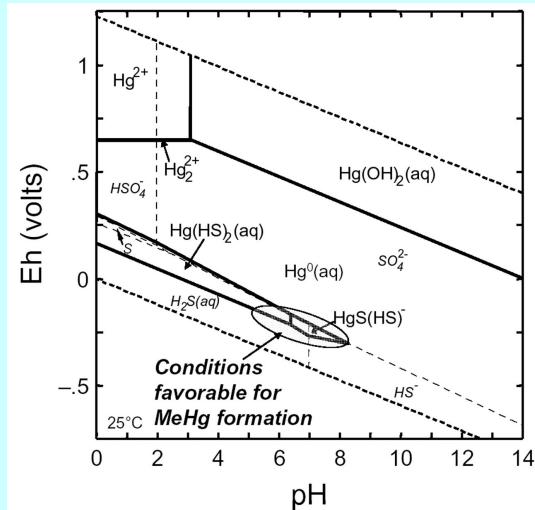
Limite Cr(tot) in acque potabili in Italia: 50 µg/L (DL 152 2006)



L'uranio è mobile in ambiente ossidante; a pH da circa neutro a alcalino, lo ione uranile UO_2^{+2} tende a formare complessi solubili con lo ione carbonato. La normativa italiana (DL 152 2006) non

prevede il limite dell'uranio per le acque destinate al consumo umano, mentre l'Organizzazione Mondiale della Sanità (World Health Organization, WHO 2011) indica il valore guida di 30 µg/L.

Specie del mercurio in soluzioni acquose

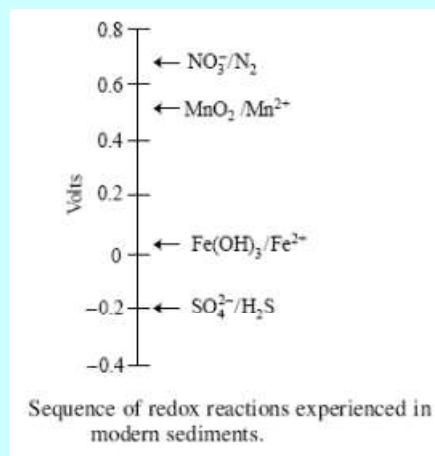
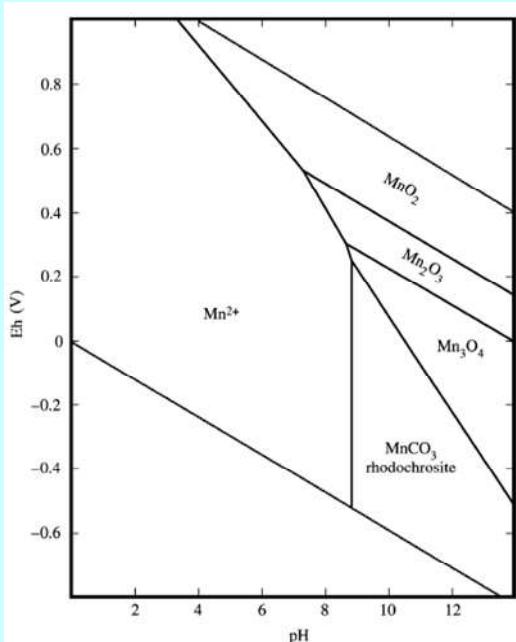


Tossicità maggiore per le specie metilate (MeHg)

Limite Hg in acque potabili in Italia: 1 µg/L (DL 152 2006)

Valore guida Hg WHO in acque potabili: 6 µg/L

CONDIZIONI REDOX E SPECIAZIONE

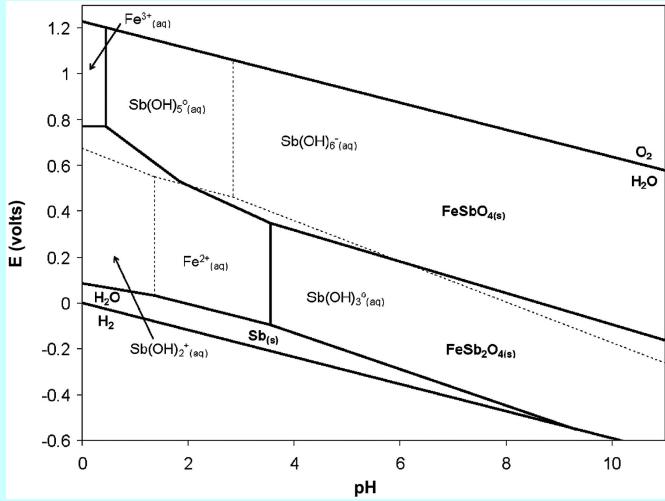


average Mn in world rivers
8 µg/L

Diagramma Eh-pH del sistema H-O-Mn-C

Limite Mn in acque potabili in Italia: 50 µg/L (DL 152 2006)

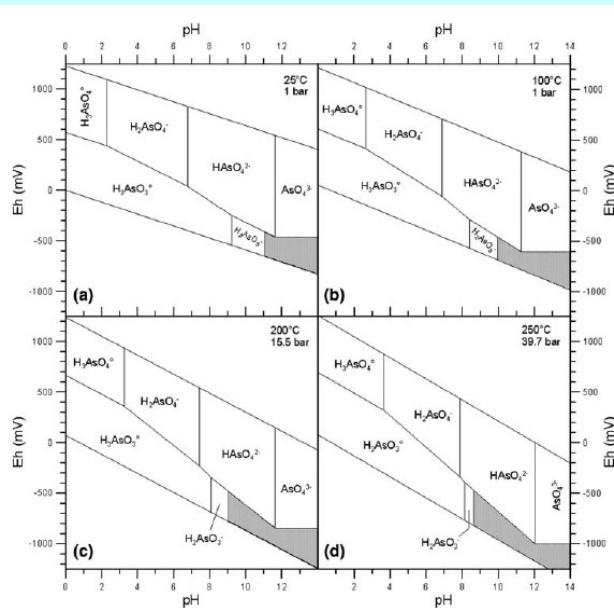
Specie dell'antimonio in soluzioni acque



Tossicità maggiore per le specie Sb(III)

Limite Sb in acque potabili in Italia/EU: 5 µg/L (DL 152 2006)
Valore guida Sb WHO in acque potabili: 20 µg/L

Specie dell'arsenico in soluzioni acque



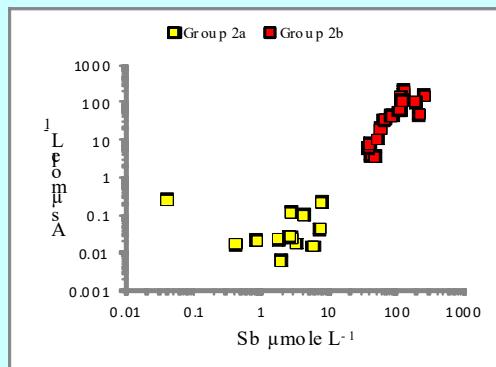
Tossicità maggiore per le specie As(III)

Limite As in acque potabili in Italia/EU: 10 µg/L (DL 152 2006)

Fate of Antimony and Arsenic in Contaminated Waters at the Abandoned Su Suergiu Mine (Sardinia, Italy)

Rosa Cidu¹ · Elisabetta Dore¹ · Riccardo Biddau¹ · D. Kirk Nordstrom²

As e Sb nelle acque che drenano la miniera di Su Suergiu (pH: 7.1÷8.5; ambiente ossidante)



Specie Sb acquose dominanti
Sb(V): $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (max: 30 mg L^{-1})
Sb(III): $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$ (max: $147 \mu\text{g L}^{-1}$)

Specie As acquose dominanti
As(V): HAsO_4^{2-}
(NaHAsO_4 ; CaAsO_4)
(max As: 16 mg L^{-1})
[max As(III): $9 \mu\text{g L}^{-1}$]

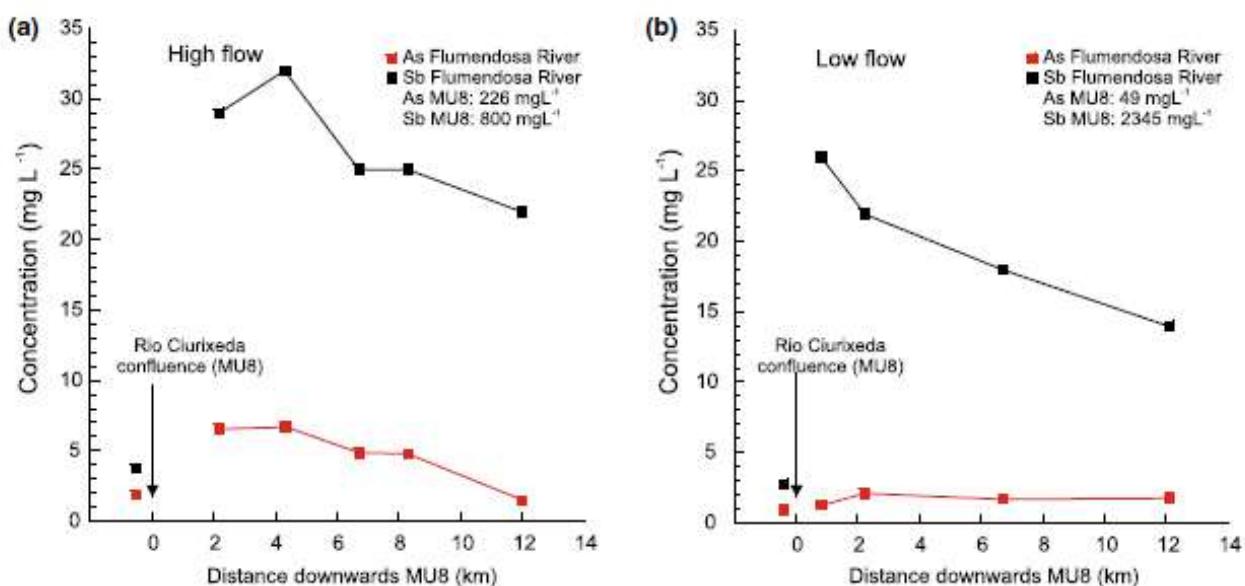
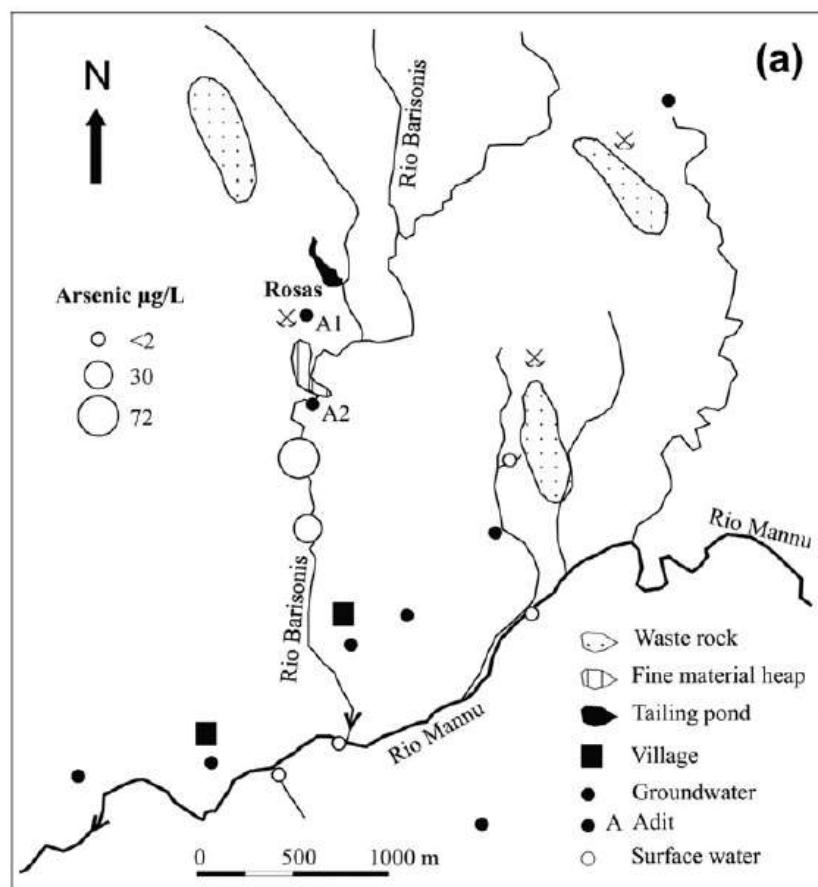


Fig. 7 Concentrations of As and Sb in the Flumendosa River under high flow (a) and low flow (b) conditions



Variazioni compostionali in funzione della distanza dalla sorgente di contaminazione

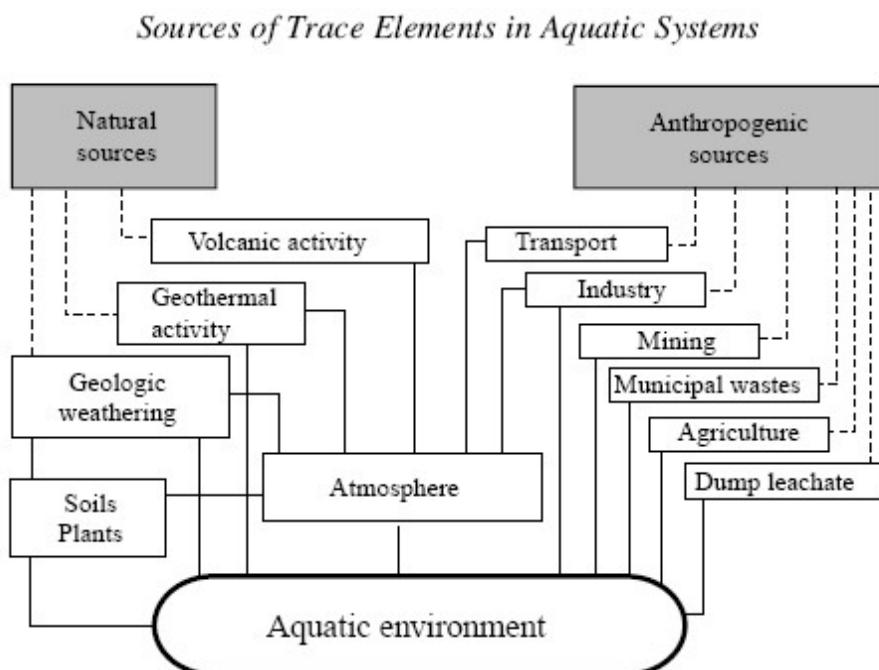


Figure 8 Pathways of trace elements to the aquatic system.

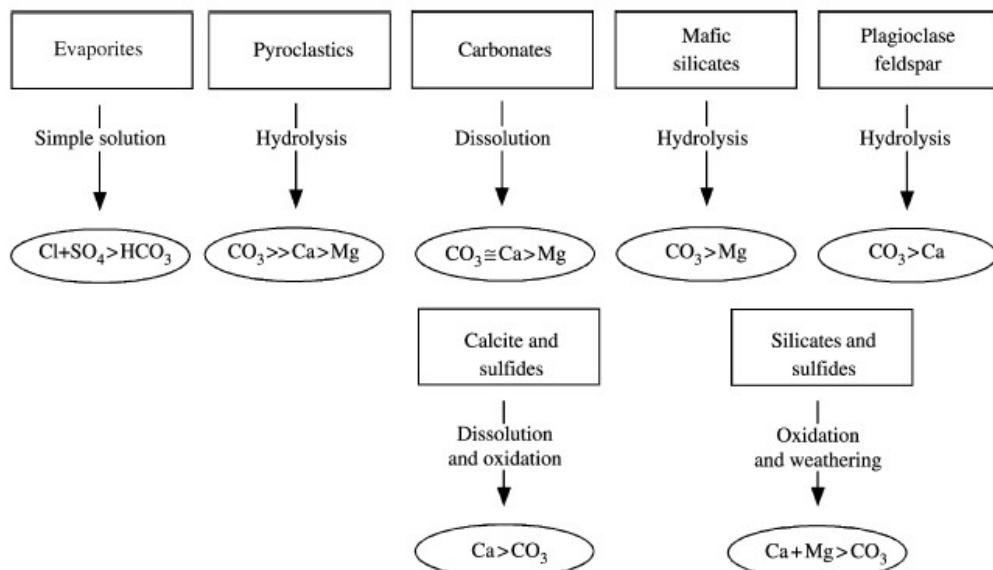


Figure 6 Schematic representation of major fluid types produced by weathering of different rock types, with relative solubility decreasing towards the right. Solutes (Ca, Mg, SO_4 , CO_3) refer to total aqueous species in equivalents. CO_3 refers to all aqueous CO_2 species. Sulfide weathering is represented on a second level to demonstrate the possibility of competing weathering processes that can reverse the $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{CO}_3$ ratio, an important early determinant of brine evolutionary pathways.

Composizione chimica dell'acqua in funzione dell'alterazione di diversi tipi di rocce con solubilità relativa decrescente da sinistra verso destra (Treatise Geochemistry Volume 5, 2003)

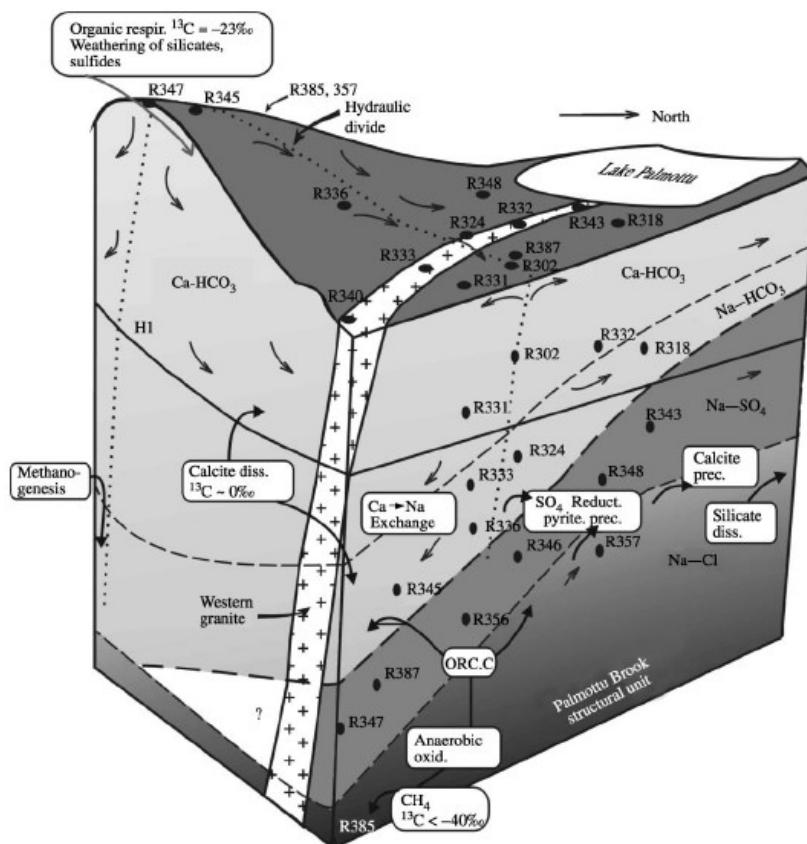
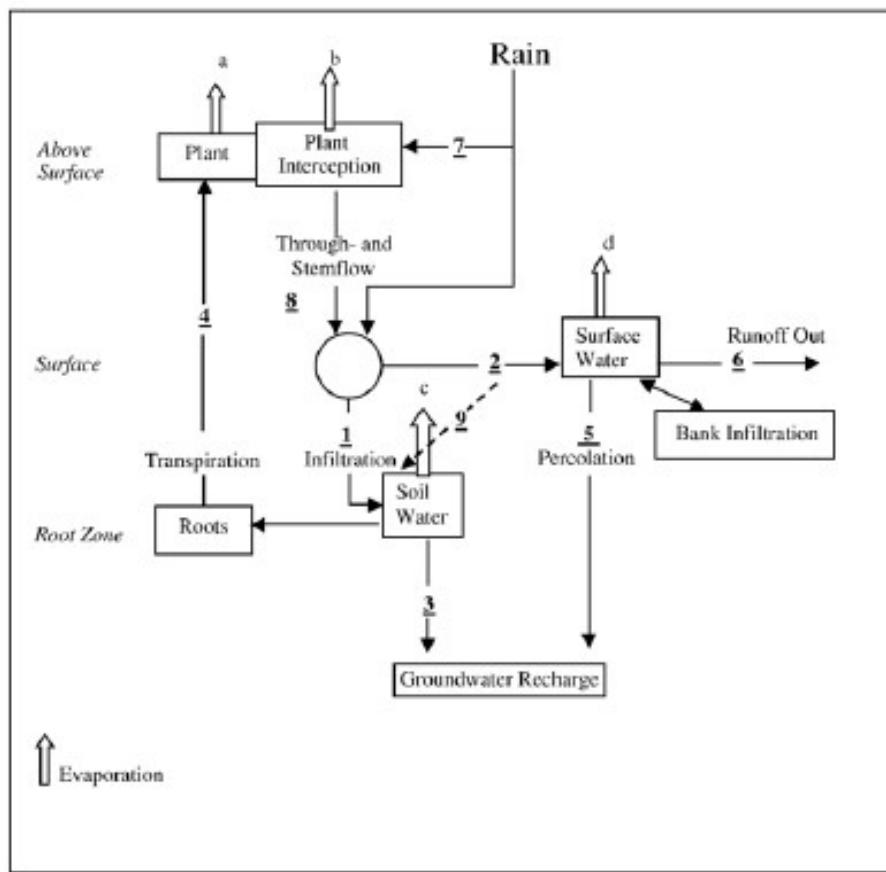


Figure 14 The conceptual hydrogeological model of the Palmottu, Finland research site. The arrows indicate the measured flow directions, the distribution of groundwater types is shown, and some of the measured and inferred geochemical processes are also indicated (Blomqvist *et al.*, 2000) (reproduced by permission of European Commission from *The Palmottu Natural Analogue Project, Phase II: Transport of Radionuclides in a Natural Flow System at Palmottu*, 2000).

Treatise of Geochemistry Volume 5 (2003)

Hydrological Pathways from Precipitation to Groundwater



Evapo-transpiration fluxes:

- a) Plant transpiration: ~ equals flux 4 on daily average.
- b) Evaporation from canopy.
- c) Evaporation from bare soil.
- d) Evaporation from surface waters.

Water fluxes:

- 1 Infiltration into top soil:
- 2 Runoff on surface into surface retention reservoirs, etc., represents the balance between the incoming precipitation and flux 1.
- 3 Matrix flow recharge, based on excess of water over the holding capacity of the soil column minus the water uptake by plant and evaporation losses.
- 4 Transport through the plant from the roots to the evaporation sites.
- 5 By-pass percolation by saturated flow; when the surface reservoirs become exhausted, the residues may join the water held in the vadose zone (flux 9).
- 6 Surface runoff into downstream surface waters, e.g. river, lakes etc..
- 7 Canopy interception of incoming precipitation.
- 8 Throughflow (and stemflow) of excess water above the holding capacity of the canopy. Represents the balance between fluxes 2 and b on a time average.
- 9 Water joining the soilwater, mainly by lateral infiltration from the transient surface water accumulations

Schematic representation of the local transition of precipitation through the atmosphere/biosphere/lithosphere interface - J.R. Gat, P.L. Airey / Global and Planetary Change 51 (2006) 25–33

LABORATORIO

CAMPIONAMENTO

Qualsiasi indagine geochimica pone generalmente il problema del campionamento del materiale da studiare. Effettuata la fase preliminare (raccolta di dati bibliografici, censimento e cartografia delle informazioni) e delimitata la zona d'interesse il campionamento dovrà rispondere alle seguenti domande:

- (1) dove effettuare il prelievo
- (2) come effettuare il campionamento
- (3) quanti campioni prelevare
- (4) quando effettuare il prelievo

Va subito precisato che non esiste una risposta univoca a queste domande in quanto ogni tipo d'indagine potrà avere risposte differenti. Tuttavia, ci sono alcuni principi che possono essere generalizzati. I campioni dovranno essere distribuiti in modo omogeneo (maglia di campionamento) o comunque tale da risultare rappresentativi dell'unità da studiare. L'eventuale maglia di campionamento sarà scelta in base alle finalità della ricerca, al grado di precisione richiesto, ai tempi di attuazione e costi previsti. Ad esempio, per l'archivio geochimico nazionale (NGA) il protocollo prevede la raccolta di un campione d'acqua superficiale ogni 5 kmq ed un campione di acqua sotterranea ogni 50 kmq.

Le modalità di campionamento dipenderanno dalla composizione del campione e dagli elementi che si dovranno determinare. Campioni liquidi verranno prelevati in porzioni differenti e trattati in modo diverso a seconda degli elementi da analizzare. Quando devono essere determinati elementi in tracce su qualsiasi materiale geologico va tenuto presente il problema della contaminazione del campione, a partire dal momento del prelievo. Qualora sia prevista una elaborazione statistica dei dati il numero dei campioni dovrà essere statisticamente significativo. Più in generale, il numero di campioni sarà strettamente legato al tipo di indagine, alle dimensioni dell'unità da studiare, alle condizioni che hanno eventualmente dettato la scelta della maglia di campionamento. Per i campioni d'acqua è importante stabilire il periodo di campionamento, infatti, la composizione delle acque, specialmente quelle superficiali, può essere influenzata dalle variazioni stagionali che condizionano i livelli termometrici e pluviometrici.

Il primo passo per ottenere un'analisi significativa è quello di avere un campione che sia realmente rappresentativo dell'unità da studiare; se questo problema non viene affrontato a partire dal momento del campionamento i risultati possono essere di scarso interesse, o addirittura insignificanti, anche quando sia stato fatto un accurato lavoro in laboratorio. Di seguito vengono date alcune informazioni sul campionamento di acque naturali, con particolare attenzione alle procedure necessarie per minimizzare i problemi di contaminazione e/o alterazione del campione.

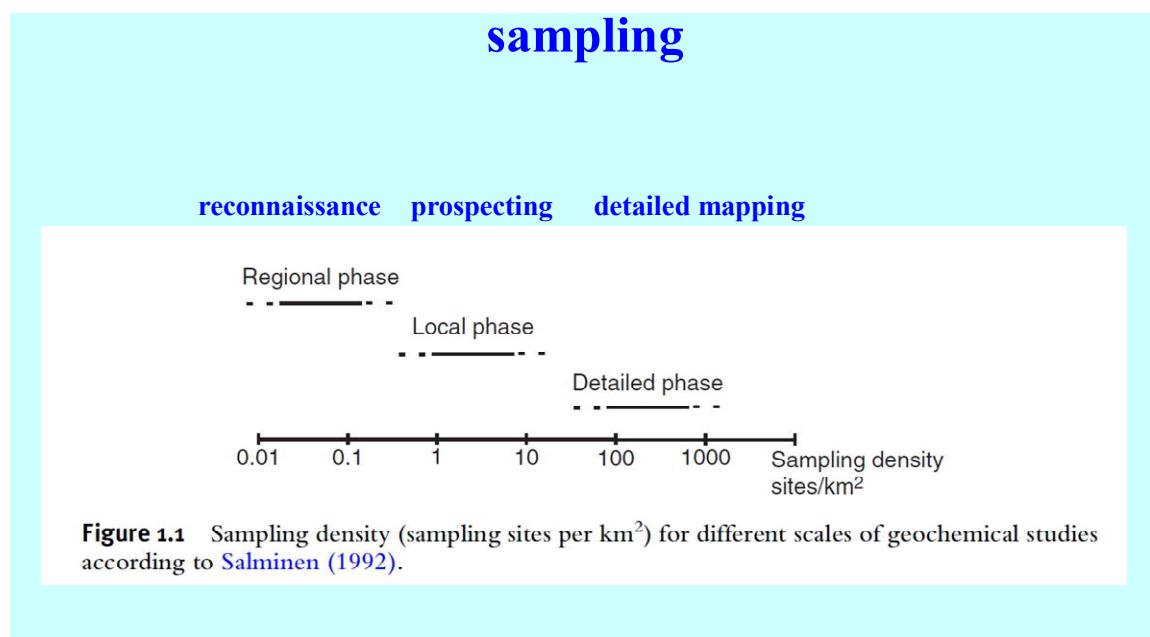


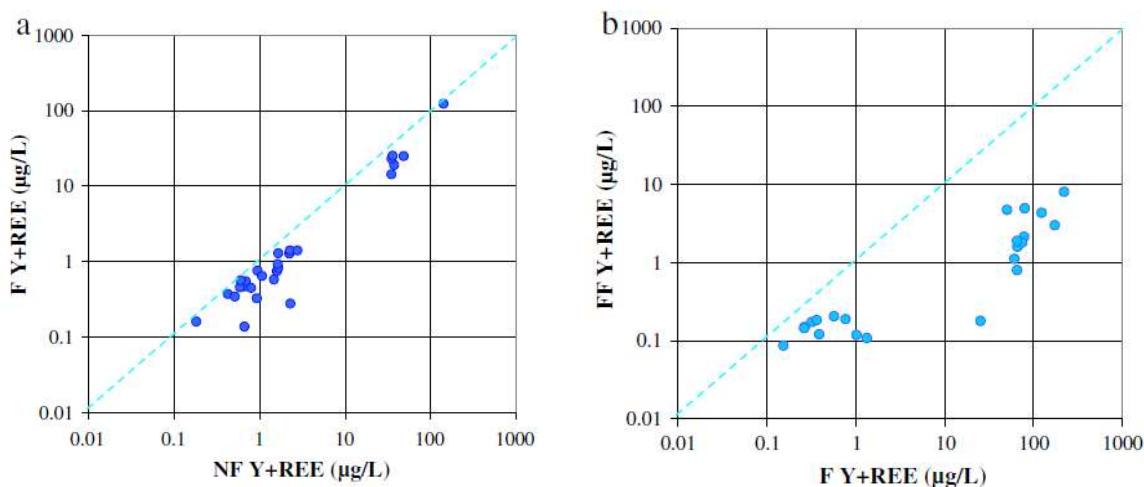
Figure 1.1 Sampling density (sampling sites per km²) for different scales of geochemical studies according to Salminen (1992).

Filtrazione. La filtrazione si rende necessaria quando si vuole separare il materiale in sospensione ($> 0.45 \mu\text{m}$) dalle sostanze in soluzione. La dimensione dei pori nel filtro può essere scelta opportunamente qualora si voglia distinguere le specie in soluzione "vera" (ioni semplici, ioni complessi, accoppiamenti ionici con leganti inorganici ed organici) dalla frazione costituita da colloidì, anche se questa distinzione risulta difficile sulla base della semplice filtrazione. Tuttavia, alcuni autori propongono sistemi di ultrafiltrazione con porosità dei filtri di $0.001 \mu\text{m}$ per separare i colloidì (dimensioni colloidì: $10^{-9} - 10^{-6} \text{ m}$) dalle specie ioniche in soluzione. In commercio sono disponibili filtri con diversa

dimensione dei pori (di solito compresa tra 1.2 e 0.01 μm) e composizione (e.g.: acetato di cellulosa, policarbonato). L'eventuale analisi del materiale in sospensione trattenuto nel filtro, eseguita in parallelo con l'analisi della soluzione, permette di ricavare il contenuto totale del materiale trasportato dall'acqua.

Il sistema di filtrazione varia secondo la quantità di campione da prelevare e gli elementi da analizzare. Per l'analisi di componenti in tracce (in gran parte rappresentati da metalli) è preferibile usare un sistema di filtrazione privo di parti metalliche, possibilmente in condizioni tali da non alterare lo stato delle specie in soluzione (e.g.: sotto vuoto, sotto pressione di azoto). L'acqua filtrata viene raccolta in contenitori di polipropilene o polietilene ad alta densità, mentre quelli in polivinilcloruro (PVC) dovrebbero essere evitati per la facilità di questo materiale a rilasciare diversi elementi. Per l'analisi di elementi in ultratracce può rendersi necessario utilizzare contenitori in polimeri etilenici fluorinati (PTFE, FEP, PFA), rigorosamente puliti prima dell'uso.

La procedura di pulizia (condizionamento) viene effettuata riempiendo i contenitori con soluzioni diluite (2 - 5%) di acido nitrico o cloridrico, dopo diversi giorni i contenitori vengono lavati accuratamente con acqua ultrapura. Prima dell'utilizzo il contenitore pre-trattato deve essere abbondantemente sciacquato con l'acqua da campionare (avvinare) ed infine con la stessa acqua filtrata. Per l'analisi di Hg è preferibile utilizzare contenitori di vetro (Pyrex) condizionati prima dell'uso.



Terre rare e ittrio in aliquote filtrate a diversa porosità - R. Cidu et al. Geoderma 193–194 (2013) 52–67

Stabilizzazione del campione. Subito dopo il prelievo e la filtrazione, il campione deve essere "stabilizzato" in modo che le specie chimiche da analizzare rimangano inalterate fino al momento della misura. L'uso di acido nitrico, con concentrazione 1% (v/v) nel campione, è efficace per mantenere stabili un gran numero di metalli. La determinazione di alcune specie richiede procedure di stabilizzazione diverse: per l'analisi di arsenico ed antimonio per mezzo della

generazione di idruri, seguita dalla tecnica AAS o ICP-OES o ICP-MS, il campione deve essere stabilizzato allo 0.1% (v/v) con acido cloridrico; l'analisi di mercurio per mezzo della generazione di vapore di mercurio richiede l'uso di acido solforico (0.1%, v/v) e l'aggiunta di permanganato di potassio fino a che la soluzione assume un colore rosa persistente. La stabilizzazione del campione deve essere fatta immediatamente dopo il prelievo per evitare possibili perdite per precipitazione od evaporazione (come nel caso del mercurio), o per adsorbimento sulle pareti del contenitore, specialmente quando le concentrazioni sono molto basse. E' preferibile conservare i campioni al buio e in frigorifero (<4°C) fino al momento dell'analisi, che comunque dovrebbe avvenire entro il più breve tempo possibile. La preparazione di una serie di soluzioni bianco (blank), usando acqua pura e gli stessi reagenti utilizzati per stabilizzare i campioni, si rende necessaria per controllare eventuali inquinanti presenti nei reagenti, o rilasciati dai contenitori, o legati alle procedure di campionamento. Per questi motivi è bene preparare le soluzioni blank in campagna, seguendo le stesse procedure adottate per il prelievo dei campioni. Per l'analisi di elementi in tracce ed ultratracce si rende necessario utilizzare acqua ultrapura (e.g.: MILLI-Q) ed acidi ultrapuri (e.g.: Acidi Ultrapuri Carlo Erba Reagenti; ULTREX II Baker). Le soluzioni blank verranno analizzate con le stesse tecniche analitiche utilizzate per l'analisi dei campioni; la concentrazione delle specie di interesse misurate nel blank, qualora risulti significativa, deve essere sottratta dalla concentrazione corrispondente al campione.

MISURE DA EFFETTUARE IN SITU

Alcuni parametri devono essere misurati sul luogo di campionamento, poiché sono talmente labili che possono variare durante il trasporto dal punto di prelievo al laboratorio. Oltre la portata e la temperatura, vanno misurati pH, potenziale di ossido-riduzione (Eh), ossigeno dissolto, specie carbonatiche (HCO_3^- e CO_3^{2-}), ed eventualmente altri componenti labili di interesse, e.g., Fe^{2+} , specie dello zolfo (quali S^2 , HS^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), specie dell'azoto (quali $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, NO_2^-), cianuri (CN^-).

In commercio, sono disponibili sistemi (test o kit) colorimetrici o titrimetrici per l'analisi speditiva ed economica di alcuni parametri labili in soluzione acquosa. I test colorimetrici si basano sull'intensità cromatica della soluzione dopo l'aggiunta di un reagente (o più reagenti) che produce una reazione selettiva con il componente da analizzare; il valore della concentrazione viene determinato mediante il confronto con una scala cromatica standard in dotazione. Tuttavia, il grado di sensibilità e accuratezza dei test colorimetrici è spesso limitato; per evitare distinzioni soggettive nella scala cromatica e migliorare il grado di accuratezza, è opportuno tarare in laboratorio il kit usando soluzioni con concentrazione nota del componente d'interesse.

I test titrimetrici sono invece generalmente più sensibili ed accurati: un reagente selettivo viene aggiunto gradualmente alla soluzione da analizzare determinando una reazione, che viene completata quando un particolare indicatore cambia colore (viraggio); la concentrazione del parametro cercato viene calcolata in base alla quantità di reagente necessaria per produrre il viraggio.

Determinazione dello ione HCO_3^-

Si preleva accuratamente (con pipetta o micropipetta tarata) una quantità nota di soluzione da analizzare e si aggiunge una o due gocce di indicatore (Indicatore necessario a produrre il viraggio: metilarancio).

Colore della soluzione prima dell'aggiunta reagente: arancio; colore della soluzione dopo completamento della reazione (pH=4.5 - 4.3): rosa.

Reagente necessario: soluzione HCl 0.1N (per concentrazioni elevate) o 0.01 N (per concentrazioni basse). Le aggiunte vengono fatte con un microdosimetro, dopo ogni aggiunta si agita per omogeneizzare il reagente nella soluzione.

Calcolo della concentrazione:

volume di campione prelevato: 0.5 mL; reagente usato: HCl 0.01N

volume di reagente necessario a produrre il viraggio: 0.354 mL

$$\text{HCO}_3^- (\text{meq/L}) = \frac{\text{vol. HCl (mL)} \times \text{titolo HCl}}{\text{vol. campione (mL)}} \times 1000$$

$$\text{HCO}_3^- (\text{meq/L}) = [0.354 \text{ (mL)} \times 0.01 \text{ (N)} / 0.5 \text{ (mL)}] \times 1000 \quad \text{HCO}_3^- (\text{meq/L}) = 7.08$$

$$\text{HCO}_3^- (\text{mg/L}) = 7.08 \times 61 \text{ (peso equivalente HCO}_3^-) = 432$$

Esempio di scheda per riportare la descrizione dei campioni e le misure da effettuare in posto



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CAGLIARI
Dipartimento di Scienze della Terra
Via Trentino, 51 I-09127 CAGLIARI
Tel.+39-070-6757724 Fax. +39-070-282236

WATER SAMPLING: FIELD DATA

WAQUAMINAR PROJECT

Date Time Sample No.

Time

Sample No.

Name

Type/description/use.....

.....
.....
.....
.....

Coordinate

Flow l/s Standing level m a.s.l.

T°C water..... T°C air..... pH Orion..... Eh mV water

pH Metrohm

 Eh mV Zobell'

Conductivity mS/cm NH_4^+ mg/l (kit) HS^- mg/l (kit) O_2 mg/l (kit)

HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
ml sample	ml sample
ml HCl	ml HCl
0.01 N	0.01 N

1	1
2	2
3	3

Esempio di protocollo per il campionamento e l'analisi di campioni d'acqua

Water sampling & analysis protocol established at the DST-University of Cagliari, 2001.

Prior to sampling

Containers	Need to be acid conditioned for 3 days and rinsed before use
Field instruments	All instruments need to be checked before use
Maps	Mark sample location in the topographic map

Sampling

Bottle	High-density polyethylene (anions) Pre-cleaned high-density polyethylene (cations) Pre-cleaned pyrex (Hg)
Filtration system	Millipore swinnex 47 mm, 60 ml polyethylene syringe
Filter	0.4 µm Nuclepore polycarbonate (111130)
Stabilisation	1% HNO ₃ suprapure Carlo Erba 0.5% HCl suprapure Carlo Erba (As, Sb) 0.5% H ₂ SO ₄ suprapure Carlo Erba & KMnO ₄ crystals (Hg)

Measurements at sampling site

Temperature	Hg thermometer
pH	Metrohm and Orion glass electrode
Eh	Metrohm platinum electrode (reference solution: ZoBell)
Conductivity	Hanna CONMET2 (scale: 0-20 mS/cm)
Alkalinity	HCl titration with methylorange

Measurements within 8 hours upon sampling

CN, NH ₄ , Fe ²⁺	Specific reagents and spectrophotometry Merck SQ118
--	---

Measurements at the DST laboratories

Alkalinity	Gran
Cl, SO ₄ , F, Br, NO ₂ , NO ₃ , PO ₄	HPLC
Ca, Mg, Na, K, S _(TOT) , Si	ICP-OES
B, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn	ICP-OES & ICP-MS
Li, Be, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga	ICP-MS
Rb, Mo, Ag, Cd, Tl, Pb, Bi, U	ICP-MS
As, Sb	FI-HG-ICP-MS
Hg	FI-VG-ICP-MS

HPLC: ion chromatography (Dionex)

ICP-OES: inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ARL 3520)

ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry (Perkin Elmer ELAN 5000, ElanDRCe)

FI-HG: flow injection hydride generation (Perkin Elmer FIAS 200)

FI-VG: flow injection vapor generation (Perkin Elmer FIAS 200)

UNITÀ DI CONCENTRAZIONE

Molalità $m = \text{peso soluto} * 1000 / \text{peso formula soluto} * \text{peso H}_2\text{O}$

Formalità $f = \text{peso soluto} * 1000 / \text{peso formula soluto} * \text{peso soluzione}$

Molarità $M = \text{peso soluto} * 1000 / \text{peso formula soluto} * \text{volume soluzione}$

peso soluzione = volume soluzione * densità (d)

peso H₂O = peso soluzione – peso totale soluti

peso equivalente = peso atomico / valenza

Le concentrazioni dei soluti possono essere espresse come:

mole/litro (mol/L)

grammo/litro (g/L) $\text{g/L} = \text{mol/L} * \text{peso formula soluto}$

equivalente/litro (eq/L) $\text{eq/L} = \text{g/L} / \text{peso equivalente soluto}$

parti per cento (%)

parti per mille (‰)

parti per milione (ppm)

parti per bilione (ppb)

parti per trilione (ppt)

In soluzioni diluite con $d \approx 1 \text{ g/cm}^3$

↓
ppm $\approx \text{mg/L}$ ($\text{g/L} 10^{-3}$)
ppb $\approx \mu\text{g/L}$ ($\text{g/L} 10^{-6}$)
ppt $\approx \text{ng/L}$ ($\text{g/L} 10^{-9}$)

Test di lisciviazione di materiali solidi

Rapporto solido (grammi) / liquido (mL) (rapporto variabile, spesso = 200)

$$CV = C'V'$$

C: concentrazione reale nel solido o rilasciata dal solido

C': concentrazione misurata nella soluzione (V')

V: volume/peso campione

V': volume/peso della soluzione

Es. 165 mg di campione portati in soluzione con volume finale di 50 mL; 2 µg/L misurati in soluzione

$$C = 2 \mu\text{g/L} * 50 \text{ mL} (= \text{g}) / 0.165 \text{ g} = 606 \mu\text{g/L} \approx 0.61 \text{ ppm}$$

Misura del pH

Il pH viene definito come il cologaritmo dell'attività degli ioni idrogeno: $pH = -\log aH^+$. Questa definizione, sebbene esatta, è puramente formale perché l'attività di un singolo ione difficilmente può essere misurata in modo diretto. Il problema viene risolto empiricamente con l'uso di soluzioni tampone (buffer) che hanno pH noto e costante.

La misura di pH si avvale di una cella che consiste di un elettrodo di vetro (generalmente Ag-AgCl) sensibile agli ioni H^+ ed un elettrodo di riferimento (generalmente Hg-Hg₂Cl₂, calomelano) per completare il circuito. L'elettrodo di riferimento ha un potenziale costante, mentre il potenziale dell'elettrodo di vetro varierà secondo aH^+ della soluzione test, quindi il voltaggio totale sarà funzione di aH^+ della soluzione. Attualmente si adoperano elettrodi combinati che assemblano in un unico corpo sia l'elettrodo di vetro che quello di riferimento.

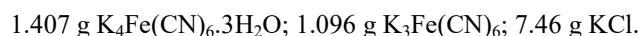
Gli elettrodi vanno utilizzati in modo corretto per non alterare le loro capacità di risposta. La misura di pH sarà tanto più accurata quando gli elettrodi rispondono correttamente e quando le condizioni delle soluzioni standard sono ottimali; per questo motivo particolare attenzione va riposta nella manutenzione e conservazione degli elettrodi e nel mantenere le proprietà degli standard inalterate. Alcuni piccoli accorgimenti sono utili per ovviare a molti inconvenienti che portano a misure imprecise. Gli elettrodi devono essere immersi puliti ed avvinati per evitare fenomeni di contaminazione e di diluizione. Per la manutenzione e conservazione degli elettrodi è bene attenersi alle istruzioni fornite dalle case produttrici. Gli standard vanno conservati al buio e ben chiusi per evitare l'evaporazione e l'assorbimento di ossigeno dall'atmosfera; non bisogna recuperare le porzioni di standard già utilizzate; assicurarsi che la data di scadenza non sia stata superata. In caso di soluzioni molto diluite (e.g. acqua di pioggia) gli standard utilizzati per la calibrazione devono avere bassa forza ionica. Al momento della misura, gli standard dovrebbero avere la stessa temperatura del campione. Alcuni pHmetri hanno la possibilità di effettuare una correzione manuale o automatica per la temperatura. Quando lo strumento è calibrato si può procedere alla misura del campione aspettando che la risposta sia stabile.

La misura di pH è solo apparentemente semplice, infatti, la maggior parte delle acque naturali non sono soluzioni tamponate ma luogo di reazioni chimiche complesse che difficilmente raggiungono l'equilibrio termodinamico. Per questo motivo la misura del pH può risultare difficile. In particolare, si può verificare che raggiunto velocemente un certo valore di pH si osservi una lenta deriva. In questo caso si pone il problema della lettura, ovvero valutare il momento in cui viene raggiunta la stabilità. Per evitare che il giudizio sia soggettivo si effettuano una serie di letture ad intervalli regolari (e.g. 30 s, 1 min), si riportano i risultati su un grafico pH (in ordinata) verso tempo (in ascissa) e si considera il valore di pH corrispondente al punto in cui i valori si allineano parallelamente alla scala del tempo (plateau).

Misura del potenziale di ossido-riduzione (Eh)

Nella maggior parte delle acque naturali il valore misurato del potenziale di ossido-riduzione non può essere assegnato ad una singola coppia redox significativa dal punto di vista termodinamico. Pertanto, il valore di Eh misurato rappresenta nella maggior parte dei casi un potenziale misto, difficilmente utilizzabile da un punto di vista quantitativo. Tuttavia, il valore di Eh può fornire utili indicazioni sulla tendenza delle reazioni redox. In particolare, l'uso dei diagrammi Eh-pH consente di individuare in modo approssimato i possibili campi di stabilità delle specie presenti nella soluzione. Per la misura di Eh si usa comunemente un elettrodo di platino. Il potenziale totale di ossido-riduzione della soluzione test sarà funzione dell'attività delle specie ossidate e ridotte presenti.

In pratica, il valore di Eh misurato nel campione viene corretto sulla base della risposta di una soluzione (Zobell) con potenziale redox tamponato. La soluzione di Zobell si prepara sciogliendo in 1 litro d'acqua pura Milli-Q:



Il valore di Eh teorico della soluzione di Zobell (Eh_{Zob}) è noto e varia in funzione della temperatura ($T^\circ\text{C}$) secondo la relazione (Nordstrom D.K. 1977. Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1835-1841):

$$Eh_{Zob} (\text{V}) = 0.43028 - [2.5157 \times 10^{-3}(T-25)] - [3.7979 \times 10^{-6}(T-25)^2]$$

La misura di Eh della soluzione di Zobell (Eh_{Zob} mis) si effettua alla stessa temperatura del campione. Il valore di Eh misurato nel campione (Eh_S) si esprime in volt (V) o millivolt (mV) e deve essere corretto tenendo conto dello scarto (Δ) tra valore di Eh teorico (Eh_{Zob}) e misurato ($Eh_{Zob}.mis$) della soluzione di Zobell:

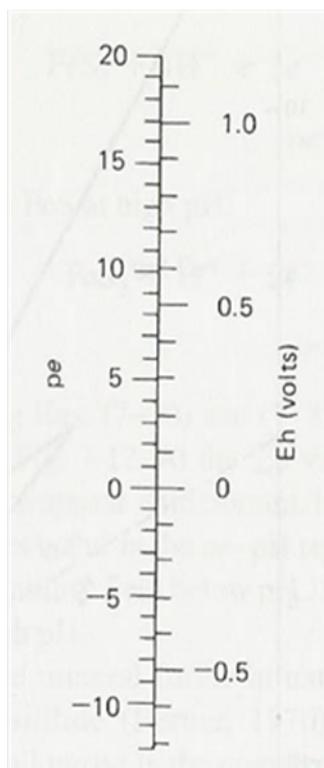
$$\Delta (\text{V}) = Eh_{Zob} - Eh_{Zob}.mis$$

$$Eh \text{ Corretto (V)} = Eh_S (\text{V}) + \Delta (\text{V})$$

Esempio: T campione: 13°C; Eh_{Zob} teorico (a 13°C): 460 mV; Eh_{Zob.mis}: 234 mV; Eh_S: 140 mV;
Eh Corretto del campione = 140 + 226 (Δ) = 366 mV = 0.37 V

Valori di Eh teorico della soluzione di Zobell

T°C	Eh (mV)	T°C	Eh (mV)
8	472	22	438
9	470	24	433
10	467	26	428
11	465	28	423
12	462	30	418
13	460	35	405
14	457	40	393
15	455	45	378
16	453	50	365
17	450	55	351
18	448	60	338
19	445	65	324
20	443	70	309
25	430		



$$\mathbf{Eh = 0.059 pe}$$

Confronto tra le scale Eh e pe

SPETTROMETRIA DI EMISSIONE ATOMICA (AES)

La spettrometria atomica utilizza gli spettri atomici prodotti da un campione per effettuare la sua analisi quantitativa. Gli spettri rappresentano l'insieme delle radiazioni propagate da atomi eccitati a ciascuna delle quali corrisponde una quantità di energia per unità di tempo (frequenza). Prima di poter emettere una certa quantità di energia un atomo deve assorbire una quantità corrispondente e il processo attraverso il quale si fornisce energia viene definito eccitazione in spettroscopia. Un atomo può raggiungere certi livelli di energia definiti, che dipendono dalla sua configurazione elettronica, qualsiasi scambio di energia può avvenire solo tra livelli quantizzati.

Normalmente gli elettroni di un atomo si trovano nelle loro orbite originarie (stato stazionario). Nel processo di eccitazione l'energia viene applicata in modo da far muovere gli elettroni tra le varie orbite. Se un atomo possiede uno o più elettroni spostati in un'orbita più esterna rispetto a quella che occupano nello stato stazionario si dice che l'atomo è in uno stato eccitato (possiede un'energia superiore a quella dello stato stazionario). Poiché ogni sistema tende a raggiungere uno stato di energia minima, l'atomo eccitato ritorna in breve tempo (nanosecondi) allo stato stazionario emettendo sotto forma di radiazione l'energia in più accumulata.

Un quanto di radiazione è detto anche fotone e può essere considerato una particella di luce. L'energia (E) di un fotone è direttamente proporzionale (attraverso la costante di Planck, h) alla frequenza (ν) dell'onda di luce corrispondente ($E = h\nu$). Tenendo conto che in qualsiasi onda di luce la frequenza e la lunghezza d'onda (λ) sono legate ($\lambda = c/\nu$, dove c = velocità della luce), si ha: $E = hc/\lambda$, per cui la lunghezza d'onda risulta inversamente proporzionale all'energia dei fotoni di cui essa è costituita. Le lunghezze d'onda si misurano in nanometri ($nm = 10^{-9} m$) o in Angstrom ($\text{\AA} = 10^{-10} m$). I campi di lunghezze d'onda importanti in spettroscopia sono:

raggi X	X	<20 nm
ultravioletto	UV	<400 nm
visibile	VIS	400-800 nm
infrarosso	IR	>800 nm

Ciascun elemento possiede una propria serie di lunghezze d'onda caratteristiche chiamata spettro, ciascuna lunghezza d'onda osservata in uno spettro emesso da un campione può essere associata ad un elemento chimico specifico, anche se sono frequenti sovrapposizioni, i.e. alcune lunghezze d'onda sono comuni per diversi elementi. Questo problema viene risolto scegliendo per ciascun elemento una lunghezza d'onda priva d'interferenze spettrali. L'intensità luminosa della lunghezza d'onda priva d'interferenze emessa nell'unità di tempo sarà funzione del numero di atomi dell'elemento da analizzare presenti nel campione, ovvero della concentrazione dell'elemento in questione. In parole semplici, la lunghezza d'onda alla quale avviene la misura identifica l'elemento ed il valore d'intensità misurato quantifica la concentrazione dell'elemento stesso.

Fiamma. Le due combinazioni più usate sono miscele gassose di aria-acetilene e protossido d'azoto-acetilene. La fiamma prodotta da aria-acetilene viene utilizzata per la determinazione di circa 35 elementi, tra cui Ag, Au, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Tl, Zn. La temperatura massima raggiunta da questa fiamma è circa 2300°C. La fiamma prodotta da protossido d'azoto-acetilene ha una temperatura poco più alta (circa 2900°C) e viene usata per la determinazione di elementi che formano ossidi refrattari o con potenziale di ionizzazione elevato; viene anche usata per eliminare alcune interferenze chimiche che possono essere presenti nelle fiamme di temperatura più bassa. Al, B, Mo, Si, Sn, Ti, V, W vengono determinati usando questo tipo di fiamma.

Nella tecnica AES con fiamma, il campione in soluzione viene introdotto, previa nebulizzazione, in una fiamma che produce l'energia necessaria all'eccitazione. L'energia della fiamma causa i seguenti processi:

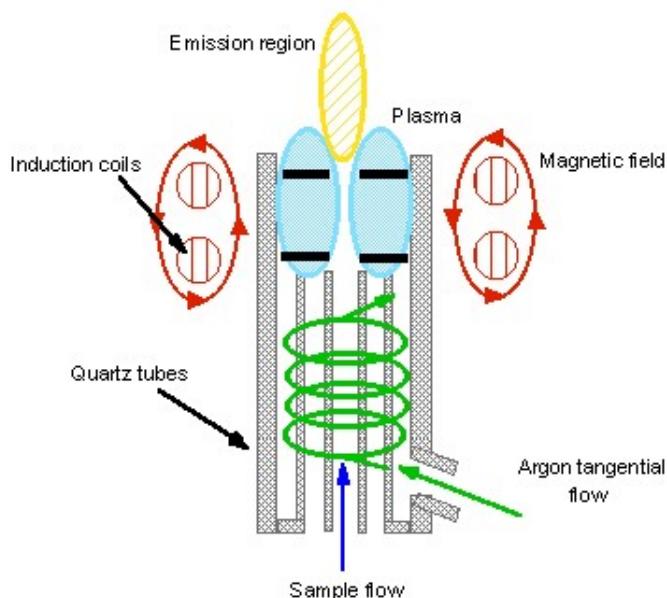
- 1) il solvente, generalmente costituito da acqua, evapora (essiccamiento);
- 2) le molecole ed i complessi ionici presenti nel soluto si dissociano in atomi per produrre un vapore atomico;
- 3) una porzione degli atomi viene eccitata, gli elettroni passano a livelli energetici più alti;
- 4) gli atomi eccitati producono l'emissione di energia caratteristica quando gli elettroni spostati ritornano al loro stato stazionario (questo processo può produrre un colore nella fiamma)

Questi processi dipendono dalla temperatura della fiamma e devono avvenire in poco tempo (pochi millisecondi, il tempo impiegato dal campione in soluzione ad attraversare la fiamma). Inoltre, i prodotti di decomposizione del campione e i prodotti di combustione della fiamma sono contemporaneamente presenti, questi ultimi spesso ampiamente in eccesso rispetto all'elemento da determinare; questo fatto influenza le reazioni di equilibrio e porta alle ben note interferenze chimiche che costituiscono un limite per questa tecnica.

Lo spettro di radiazioni emesse viene raccolto, attraverso una fenditura, da un monocromatore (costituito da un prisma o un reticolo di diffrazione) che ha la proprietà di selezionare la lunghezza d'onda d'interesse; le radiazioni vengono inviate al rivelatore (detector). Il detector produce un segnale proporzionale all'intensità di luce pervenuta per ogni lunghezza d'onda caratteristica, l'intensità è a sua volta proporzionale al numero di atomi dell'elemento d'interesse presente nella fiamma, quindi è proporzionale alla concentrazione nella soluzione in esame. Il segnale viene misurato ed elaborato per dare una lettura di intensità, generalmente convertibile via computer in concentrazione.

Plasma. In questo contesto, il plasma è un gas ionizzato e altamente energetico. Nel caso venga utilizzato il gas argon, per produrre il plasma devono essere presenti atomi e molecole di argon, almeno 1% di elettroni liberi ed almeno 1% di ioni Ar^+ . Il plasma ha due caratteristiche: può condurre l'elettricità e viene influenzato da un campo magnetico. I plasma usati in spettrometria atomica sono generalmente prodotti con gas inerti. Le temperature del plasma sono molto elevate (fino a 10000°C) e consentono di dissociare numerosi composti e di eccitare e/o ionizzare gli atomi. Attualmente la sorgente di plasma più utilizzata è il plasma ad accoppiamento induttivo (inductively coupled plasma, ICP) sostenuto da argon. Altri plasma includono il plasma a corrente diretta (DCP) e il plasma indotto da microonde (MIP).

Il sistema ICP. Nel processo di generazione del plasma ICP, l'argon viene indirizzato nella torcia formata generalmente da tre tubi concentrici di quarzo. Una spirale di rame (coil), opportunamente raffreddata, circonda la parte terminale della torcia ed è collegata a un generatore di radiofrequenza (RF). Quando la potenza del RF viene applicata al coil una corrente alternata oscilla nel coil ad una velocità corrispondente alla frequenza (27 o 40 MHz) del generatore RF. Questa oscillazione RF nel coil causa l'assestamento dei campi elettrico e magnetico nell'area superiore della torcia. In presenza di argon nella torcia una scintilla viene applicata al gas causando la rimozione di alcuni elettroni (e^-) dai loro atomi di argon. Questi e^- vengono catturati dal campo magnetico ed accelerati da esso. Tale processo (fornire energia agli elettroni attraverso l'uso di un coil) è conosciuto come accoppiamento induttivo. Gli e^- altamente energetici urtano altri atomi di argon estraendone ulteriori elettroni. Il processo continua in una reazione a catena, il gas si trasforma in plasma ed è sostenuto fornendo continuamente energia al processo di accoppiamento induttivo. Il plasma risulta stratificato in zone più o meno calde, la zona analitica è di solito compresa tra 6000 e 7000°C .



- Sistema ICP

Nella strumentazione ICP-AES il campione sotto forma di soluzione viene nebulizzato in un aerosol e introdotto nel plasma attraverso un flusso di argon. Le funzioni del plasma sull'aerosol sono molteplici. L'elevata temperatura del plasma è in grado di rimuovere il solvente (evaporazione), le particelle solide vengono vaporizzate e poi dissociate in atomi. Questi processi sono identici a quelli che avvengono in fiamma. Dopo il processo di atomizzazione il plasma ha ancora due possibili funzioni: l'eccitazione degli atomi liberi e la loro ionizzazione.

Le radiazioni emesse dal plasma vengono raccolte da un sistema ottico e focalizzate su una fenditura che raccoglie il fascio di radiazioni per essere separate secondo le lunghezze d'onda. La separazione avviene con un monocromatore che raccoglie una lunghezza d'onda per volta (analisi sequenziale) o un policromatore che raccoglie più lunghezze d'onda contemporaneamente (analisi simultanea). Il campo di lunghezze d'onda utilizzato in ICP-AES è 160-800 nm. Ciascuna lunghezza d'onda osservata in uno spettro emesso da un campione può essere associata ad un elemento chimico specifico. Effettuata la separazione delle lunghezze d'onda, le radiazioni corrispondenti vengono amplificate usando uno o più detector il cui segnale viene raccolto sotto forma di intensità convertibile via computer in concentrazione.

L'ambiente altamente energetico del sistema ICP costituisce il principale vantaggio di questa tecnica che permette di determinare anche elementi difficilmente ionizzabili. Inoltre, la possibilità di analisi multi-elementare (che diminuisce i tempi d'analisi) e la risposta lineare per diversi ordini di grandezza (che evita la diluizione del campione) rendono questa tecnica particolarmente competitiva.

SPETTROMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO (AAS)

La tecnica si basa sul principio che un vapore atomico di un certo elemento può assorbire una radiazione che l'elemento emette allo stato eccitato. Il sistema di formazione del vapore atomico si basa su principi analoghi a quelli descritti per

la tecnica AES. Il campione in fase liquida viene decomposto in una nuvola di gas atomico che contiene gli elementi presenti nel campione. La luce di una lunghezza d'onda caratteristica dell'elemento da analizzare viene irradiata, per mezzo di una lampada, attraverso questo vapore atomico. Parte della luce irradiata viene assorbita dagli atomi di quell'elemento presenti nel campione. La quantità di luce assorbita, proporzionale alla quantità di atomi, viene misurata ed usata per determinare la concentrazione dell'elemento nel campione.

La radiazione incidente (fascio luminoso) viene prodotta da una lampada il cui catodo è costituito dall'elemento da analizzare. L'emissione di radiazione caratteristica dalla lampada viene modulata e fatta passare attraverso la fiamma. La radiazione trasmessa, ridotta in intensità dopo aver attraversato la fiamma, viene raccolta attraverso una fenditura da un monocromatore che seleziona la lunghezza d'onda d'interesse che verrà trasmessa al detector. Il detector produce un segnale proporzionale all'intensità di luce pervenuta, questa è a sua volta proporzionale al numero di atomi dell'elemento d'interesse presente nella fiamma e quindi è proporzionale alla concentrazione nella soluzione in esame. Il segnale misurato viene espresso come assorbanza.

Il fornetto di grafite (tecnica GFAAS). In questo caso, l'energia necessaria viene fornita da un tubicino di grafite (fornetto) riscaldato elettricamente. La temperatura massima è 2700°C. Una piccola quantità (10-50 µL) di campione in soluzione viene iniettata nel fornetto, quindi, attraverso graduali aumenti di temperatura il solvente viene fatto evaporare (drying), poi si passa all'incenerimento (charring)-pirolisi ed infine all'atomizzazione. Nella tecnica GFAAS questi processi possono essere distinti assegnando temperature e tempi specifici per ciascun processo. Durante le fasi di trattamento della matrice (drying & charring), una corrente di gas inerte (di solito argon) viene fatta passare attraverso il tubicino di grafite per rimuovere i vapori prodotti da solvente e matrice. La scelta della temperatura e dei tempi di rampa ed isoterma per ogni singolo passo dipende dall'elemento d'interesse e dalla composizione (natura del solvente e matrice) della soluzione da analizzare. Le condizioni analitiche ottimali per ciascun elemento vengono ricercate sperimentalmente attraverso test preliminari. Come dati di partenza si usano le condizioni memorizzate nel computer per ciascun elemento, quindi, si variano temperatura e tempi per ciascun passo fino ad ottenere la condizione ottimale.

La differenza sostanziale della tecnica GFAAS rispetto alla AAS in fiamma è che alcuni costituenti della matrice possono essere allontanati prima del processo di atomizzazione, inoltre, l'atomizzazione vera e propria avviene in atmosfera inerte eliminando molti problemi di interferenza chimica. Durante la fase di atomizzazione il flusso di gas può essere interrotto in modo che gli atomi liberi restino nel fascio di radiazione per qualche secondo. Questo tempo risulta fino a 1000 volte superiore rispetto al tempo di permanenza in fiamma, di conseguenza un gran numero di atomi possono essere stimolati all'assorbimento. Questo fatto permette di determinare elementi presenti in concentrazioni anche a livello di tracce (fino a 0.1 – 1 µg.L⁻¹). L'elevata sensibilità e la quantità molto piccola di campione necessaria per analisi rappresentano i principali vantaggi di questa tecnica analitica.

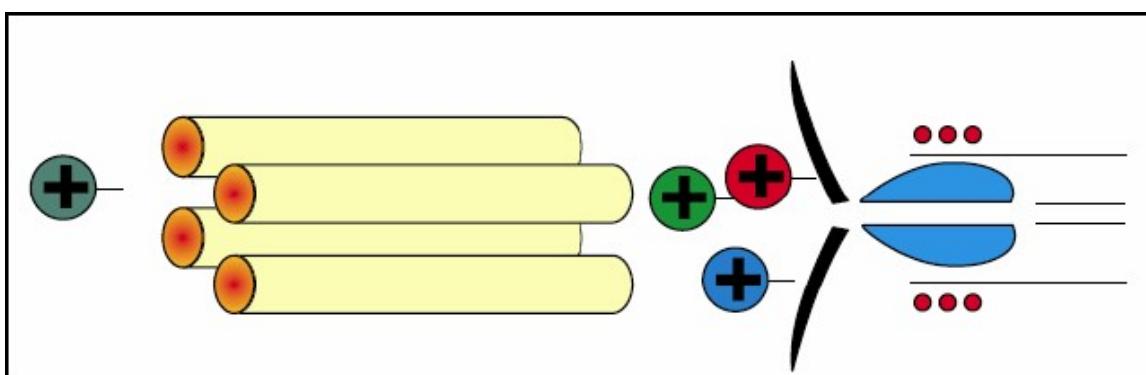
SPETTROMETRIA DI MASSA CON SORGENTE DI PLASMA AD ACCOPPIAMENTO INDUTTIVO (ICP-MS)

La tecnica analitica ICP-MS è multi-elementare e viene usata per la determinazione di oltre 70 elementi in una grande varietà di matrici. La strumentazione comprende una sorgente di plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) per la produzione di ioni e uno spettrometro di massa (MS) per la rivelazione e quantificazione delle masse prodotte. La configurazione strumentale ha tre componenti principali: un sistema ICP, un quadrupolo MS ed un sistema di interfaccia che lega i precedenti fra loro. Implicito allo spettrometro di massa ed ai componenti l'interfaccia è il sistema di vuoto richiesto per la loro operazione. Per l'analisi di campioni in soluzione, il campione viene nebulizzato ed introdotto nel plasma dove avviene la decomposizione negli atomi costituenti e la ionizzazione di una elevata percentuale atomica, attraverso l'ambiente energetico del plasma. Una frazione degli ioni prodotti entra nella regione di interfaccia mantenuta ad una pressione di 1 torr (1 torr = 1 mm Hg = 0.001316 atm), viene fatta passare attraverso un sistema di lenti ioniche che focalizzano il fascio di ioni verso l'entrata dello spettrometro di massa. Quest'ultimo, mantenuto ad una pressione inferiore (< 10⁻⁵ torr), agisce come un filtro di massa e trasmette selettivamente gli ioni secondo il loro rapporto massa/carica. Gli ioni vengono quindi raccolti da un detector e quantificati. Il sistema ICP è del tutto analogo a quello illustrato in precedenza, con la differenza che nelle strumentazioni ICP-MS la torcia si trova in posizione orizzontale rispetto alla posizione verticale nelle strumentazioni ICP-AES. Lo spettrometro di massa usato in ICP-MS ha la configurazione di un classico quadrupolo. L'analizzatore di massa consiste di quattro bastoncini cilindrici paralleli. Una combinazione di potenziale a corrente diretta (DC) e radio frequenze (RF) viene applicata ai bastoncini. Le lenti ioniche a monte del quadrupolo focalizzano gli ioni su una traiettoria verso il centro dei quattro bastoncini. Ad un certo rapporto del voltaggio ed ampiezza DC/RF, solo gli ioni di un dato rapporto massa/carica (m/z) seguono la traiettoria, mentre i rimanenti sono deflessi e vengono persi. Il rapporto DC/RF è tale che due dei quattro bastoncini raccolgono le "masse pesanti" e gli altri due le "masse leggere".

Gli ioni che escono dal quadrupolo vengono deviati, attraverso un deflettore carico, verso un moltiplicatore di elettroni (ad es. *channel electron multiplier*, CEM), che genera un pulso di corrente per ogni ione pervenuto. Al fine di evitare la collisione con molecole esterne, l'intero spettrometro di massa è mantenuto sotto vuoto (< 10⁻⁵ torr). L'analizzatore di massa genera uno spettro di massa variando linearmente l'ampiezza del voltaggio RF e DC sul quadrupolo. La massa degli ioni (di solito monovalenti) che raggiungono il detector è quindi una funzione lineare del voltaggio applicato. Poiché la scansione avviene alla velocità di una corrente, l'intero intervallo di massa da 3 a 250

unità di massa atomica (a.m.u.) può essere esplorato in un tempo di qualche millisecondo. La scansione può avvenire sull'intero spettro o su parte di esso. Il metodo "peak hopping" consente di misurare solo le masse individuali di interesse mentre le intermedie vengono saltate.

L'interfaccia tra ICP ed il quadupolo MS ha il compito di trasportare gli ioni generati dal sistema ICP a pressione atmosferica verso il quadrupolo sotto pressione $<10^{-5}$ torr. Questa transizione di pressione viene fatta attraverso due stadi intermedi. Un cono di nickel o platino (sampler), con un orifizio di diametro ≈ 1 mm, campiona gli ioni provenienti dal sistema ICP. Il sampler dista ≈ 10 mm dalla cima del coil, entro la piuma del plasma; un sistema di raffreddamento ad acqua previene la degradazione del cono ad opera dell'elevata temperatura del plasma. Un secondo cono (skimmer) campiona gli ioni provenienti dal sampler, attraverso un orifizio di ≈ 1 mm, situato ≈ 10 mm dall'orifizio del sampler. Tra i due coni (sampler e skimmer) viene mantenuta una pressione di ≈ 1 torr per mezzo di una pompa a vuoto meccanica. Come il plasma attraversa l'orifizio del sampler viene sottoposto ad una diminuzione di pressione di circa 760 volte e si espande a velocità supersonica attraverso una regione di flusso laminare, nota come la zona del silenzio. Questa zona, libera da reazioni ione-molecola, viene poi campionata dall'orifizio dello skimmer. Dopo la regione di transizione di 1 torr, gli ioni sono focalizzati sul quadrupolo attraverso un sistema di lenti ioniche. Il sistema di lenti, mantenuto ad una pressione di 10^{-3} torr, serve a collimare e focalizzare il fascio di ioni ed eliminare l'urto di fotoni indesiderati sul detector.



Schema di quadrupolo in ICP-MS

I benefici analitici della tecnica ICP-MS sono legati alla possibilità di analisi multi-elementare con limiti di rivelabilità confrontabili o inferiori alla tecnica GFAAS, e di gran lunga inferiori per un gran numero di elementi a quelli ricavabili in ICP-OES. Inoltre, gli spettri derivati dall'analisi ICP-MS sono più semplici degli spettri ICP-OES. Come tutte le tecniche analitiche, anche la strumentazione ICP-MS presenta una serie di problemi dovuti ad interferenze (sovraposizioni isotopiche; ioni molecolari indotti dal plasma, dal solvente e dalla matrice del campione), alla composizione del campione (soppressione del segnale in matrici complesse, limite dei solidi totali disciolti) ed all'instabilità (deriva) strumentale.

Le interferenze spettrali per sovrapposizioni isobare si riferiscono agli isotopi naturali degli elementi, sono comuni a tutti gli spettrometri di massa e raramente precludono una determinazione quantitativa. Infatti, solo alcuni elementi (e.g. ^{75}As 100% abbondanza) non hanno isotopi completamente privi di sovrapposizione isobarica dovuta all'isotopo di un altro elemento o ad interferenze. Poiché i rapporti isotopici sono stabili, ben conosciuti per la maggior parte degli elementi, queste interferenze sono prevedibili e le correzioni da apportare relativamente facili. Una interferenza di questo tipo è dovuta alla coincidenza tra gli isotopi di Ar (sempre presente nel plasma) e Ca per $m/z=40$, in questo caso, per la determinazione del Ca deve essere utilizzato un isotopo meno abbondante (^{42}Ca , ^{44}Ca).

Per molti elementi lo ione con singola carica (M^+) non è la sola specie osservata in ICP-MS, alcuni elementi formano ossidi ionici (MO^+) ed in misura minore idrossidi (MOH^+). Quando i livelli degli ossidi risultano stabili la correzione può essere fatta attraverso la misura di soluzioni standard. E' stato osservato che i rapporti MO^+/M^+ e MOH^+/M^+ dipendono dalla velocità di flusso al nebulizzatore, dalla potenza del plasma e dalla profondità del campionamento. Pertanto, la quantità degli ossidi prodotti può essere minimizzata con la riduzione del flusso di nebulizzazione (minore quantità di soluzione trasportata al plasma). I livelli degli ossidi ed idrossidi vengono ridotti di un fattore 100 se viene utilizzato un campione secco (e.g. volatilizzazione eletrotermica, ablazione laser). Ulteriori riduzioni si possono ottenere nella purificazione dell'argon e nel prevenire diffusione di aria nella linea del gas, nonché con l'addizione di azoto al flusso di argon.

Gli ioni con carica doppia (M^{2+}) costituiscono un problema analitico minore rispetto alla formazione di ossidi. Bario e terre rare leggere presentano questo problema. E' stato osservato che i livelli relativi delle specie M^+ , MO^+ e M^{2+} sono influenzati principalmente dalla potenza al generatore di radiofrequenze e dal flusso di argon al nebulizzatore.

Gli ioni poliatomici si possono formare tenuto conto che: il plasma è sostenuto da argon (e.g. $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar} = ^{80}\text{Se}$ con 50% abbondanza); ossigeno e idrogeno vengono prodotti durante la nebulizzazione (e.g. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O} = ^{56}\text{Fe}$ con 92% abbondanza); N, Cl, P e S possono derivare dagli acidi usati sia per solubilizzare che per stabilizzare il campione (e.g. $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl} = ^{75}\text{As}$ con 100% abbondanza). Gli ioni poliatomici sono frequenti per $m/z < 80$ mentre al di sopra lo spettro di

fondo è essenzialmente privo di interferenze poliatomiche. Tuttavia, simili interferenze si possono verificare per elevate concentrazioni nella matrice, anche per $m/z > 80$. Queste interferenze possono essere minimizzate con l'ottimizzazione delle condizioni del plasma, diminuendo il vapore d'acqua da inviare al plasma, trattando la matrice prima dell'analisi o diluendo il campione. In molti strumenti le possibili interferenze derivate da ioni poliatomici sono memorizzate nel software e possono essere corrette automaticamente via computer.

Gli effetti della matrice, oltre ad interferenze spettrali, producono variazioni nell'intensità del segnale. In generale, un'elevata concentrazione di solidi disciolti si traduce in una soppressione del segnale, più raramente in un aumento. L'effetto risulta più evidente con elevate velocità di flusso al nebulizzatore. Gli effetti matrice possono essere minimizzati attraverso la diluizione del campione, con la conseguenza di peggiorare i limiti di rivelabilità. D'altra parte la diluizione del campione può evitare effetti fisici indesiderati, è stato osservato infatti che un contenuto di solidi disciolti superiore ad 1 mg L^{-1} può causare parziale occlusione dell'orifizio del sampler. Quando la diluizione del campione risulta inefficiente, gli effetti matrice possono essere superati usando il metodo delle aggiunte (vedi Valutazione degli errori analitici).

Gli effetti memoria, specialmente per gli elementi che sublimano a bassa temperatura (e.g. Hg, Pb, Cd, Li), possono essere minimizzati usando opportuni tempi di lavaggio tra campioni successivi, prestando attenzione alla sequenza dei campioni da analizzare e possono essere tenuti sotto controllo attraverso la risposta del bianco.

La deriva strumentale è essenzialmente legata alle condizioni del plasma che mutano durante il ciclo analitico. Si valuta con l'analisi di soluzioni standard trattate come campioni; durante un ciclo analitico di 6-10 ore la risposta dello standard può risultare sensibilmente diversa, con differenze fino a $\pm 20\%$ rispetto al valore nominale.

L'uso corretto di standard interni opportuni consente di correggere efficacemente la deriva strumentale. L'uso corretto si riferisce sia alla scelta dell'elemento da usare come standard interno che alla preparazione dei campioni. Un elemento può essere usato come standard interno se risponde ai seguenti requisiti: non deve essere presente nelle soluzioni da analizzare, deve essere privo di qualsiasi tipo d'interferenze, deve avere una massa non troppo diversa da quella degli elementi che si vuole determinare. Nella tecnica ICP-MS, Rh e In per gli elementi leggeri e Pt per gli elementi pesanti sono comunemente usati come standard interno. La preparazione accurata dei campioni consiste nell'aggiungere a ciascuna soluzione (bianco, standard, campione) la stessa concentrazione (e.g. $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) dell'elemento scelto come standard interno, con operazioni il più possibile ripetitive (e.g. uguale volume di aggiunta, stessa pipetta, stesso operatore).

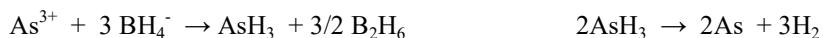
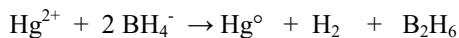
ACCESSORI ICP-MS

Flow injection (FI). Con questo termine si indica una tecnica che prevede l'iniezione di un discreto volume di campione in un mezzo trasportatore (carrier) con flusso continuo. Il carrier può contenere un mezzo idoneo alla diluizione od un reagente idoneo al trattamento del campione. L'apparato FI è piuttosto semplice e consiste di una o più pompe peristaltiche di precisione, una serie di tubi in PTFE o Tygon e una valvola per l'iniezione del campione. In funzione degli elementi di interesse da analizzare, il sistema può essere potenziato con l'inserimento on-line di colonne per la separazione della matrice o per la pre-concentrazione del campione. Il volume di campione, ed eventualmente reagente, necessario per l'analisi è piccolo (loop: 100-500 μL) ed il segnale prodotto è transiente.

I vantaggi della FI rispetto alla nebulizzazione continua del campione sono molteplici e questa tecnica è efficace quando l'analisi del campione richiede un pre-trattamento per allontanare i componenti della matrice che provocano interferenze o disturbi; quando la concentrazione di solidi totali disciolti è elevata e si renda necessaria una diluizione; quando il volume di campione disponibile è limitato; quando si usa il metodo della diluizione isotopica.

L'uso della FI consente un notevole risparmio di tempo (diluizioni ed aggiunte di standard vengono effettuate on-line subito prima dell'analisi), con conseguente riduzione del costo analitico, nonché un miglioramento della precisione (le singole operazioni sono infatti altamente riproducibili).

Generatore di idruri. Per la generazione di idruri (vapore per il mercurio) volatili è necessario un mezzo riducente, di solito si utilizza una soluzione di boroidruro di sodio (NaBH_4) che libera idrogeno a contatto con acidi. I meccanismi di reazione implicati nella riduzione di ioni metallici sono complicati e quasi certamente avvengono attraverso la formazione di radicali intermedi. Le equazioni seguenti rappresentano uno schema del processo di riduzione:



La determinazione del mercurio in AAS viene fatta usando la tecnica del vapore freddo. Secondo il tipo di matrice, la soluzione del campione viene trattata con una soluzione acida per trasformare sotto forma ionica il mercurio presente. Il riducente viene introdotto nella soluzione del campione e Hg^{2+} viene ridotto ad Hg° . Poiché Hg sublima a temperatura ambiente, il vapore di Hg viene trasportato nella cella di quarzo dove il suo assorbimento viene determinato. Per determinare altri metalli che formano idruri volatili (tra cui As, Se, Sb, Te, Bi, Sn, Pb) la soluzione del campione viene trattata prima in modo che il metallo sia presente sotto forma ionica, in soluzione acida. Il riducente viene introdotto nel campione dove reagisce con la formazione d'idrogeno, questo consente la riduzione degli ioni del metallo in idruri volatili. Un flusso di gas (di solito argon) trasporta gli idruri formatisi nella cella di quarzo, che in questo caso viene

riscaldata, gli idruri si decompongono liberando il metallo che può così venir determinato via AAS. Questo metodo, semplice, economico e privo di interferenze, consente la determinazione di elementi in tracce importanti negli studi di geochimica ambientale, quali Hg e As, fino a concentrazioni di $0.5\text{-}1 \mu\text{g L}^{-1}$. Concentrazioni ancora più basse possono essere ottenute associando il generatore di idruri con tecniche più sensibili come ICP-MS e ICP-AES.

CROMATOGRAFIA IONICA

La cromatografia è un metodo di separazione dei vari componenti chimici presenti in un campione. Secondo lo stato del campione si hanno due suddivisioni essenziali di questo metodo: cromatografia liquida e gas-cromatografia. I principi di funzionamento sono simili, di seguito verrà illustrato il metodo di cromatografia liquida.

Il campione viene introdotto in un fluido in movimento (fase mobile) e fatto passare in un mezzo separatore (fase stazionaria) dove i componenti individuali del campione vengono trattenuti in misura diversa a contatto con il mezzo separatore. Successivamente, i componenti separati durante il passaggio attraverso il mezzo separatore possono venire selettivamente eluiti e misurati. I processi implicati non sono semplici e le condizioni operative devono essere spesso determinate sperimentalmente tenendo conto che il movimento del soluto dipende dalla capacità di adsorbimento della fase stazionaria per il soluto, dalla capacità di adsorbimento della fase stazionaria per il solvente e dalla solubilità del soluto nel solvente. Considerando le proprietà fisiche e chimiche dei componenti che si vogliono separare, le fasi mobile e stazionaria possono essere scelte opportunamente per ottimizzare il processo di separazione.

I primi modelli di cromatografia liquida consistevano di un mezzo separatore contenuto in una colonna relativamente larga, il campione veniva introdotto nella parte sommitale della colonna e trasportato dalla fase mobile semplicemente per gravità, i costituenti separati venivano eluiti uno per volta, identificati e misurati. Si trattava di un processo molto lento con tempi di analisi estremamente lunghi.

Attualmente, questa tecnica è diventata molto più efficiente grazie allo sviluppo delle strumentazioni HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Nel sistema HPLC la fase mobile contenente il campione viene trasportata sotto pressione e la sua velocità di flusso può essere controllata con precisione. Le colonne contenenti il mezzo separatore hanno piccolo diametro interno (2-5 mm) e lunghezza compresa tra 25 e 50 cm, inoltre, le dimensioni del mezzo separatore sono molto piccole (3-15 μm). Un piccolo (0.5 ml) volume di campione è sufficiente per l'analisi di diversi componenti. Queste caratteristiche permettono di effettuare analisi abbastanza rapide con elevata risoluzione dei componenti eluiti.

La fase mobile ha un ruolo fondamentale nel processo di separazione ed è essenziale sceglierla opportunamente. Può essere una sola sostanza o una mistura di sostanze. Un'ampia varietà di liquidi che soddisfano le diverse esigenze è disponibile. Ciascuna sostanza deve avere basso contenuto di impurezze per evitare problemi d'interferenza durante l'analisi. Se nel campione da analizzare sono presenti costituenti con diverso grado di polarità (distribuzione delle cariche elettriche nelle molecole) è utile adoperare una fase mobile che varia sistematicamente durante il percorso (eluizione graduale). Una pompa consente di mantenere la velocità di flusso e la pressione costanti. La separazione risulta essere più efficiente utilizzando basse velocità di flusso.

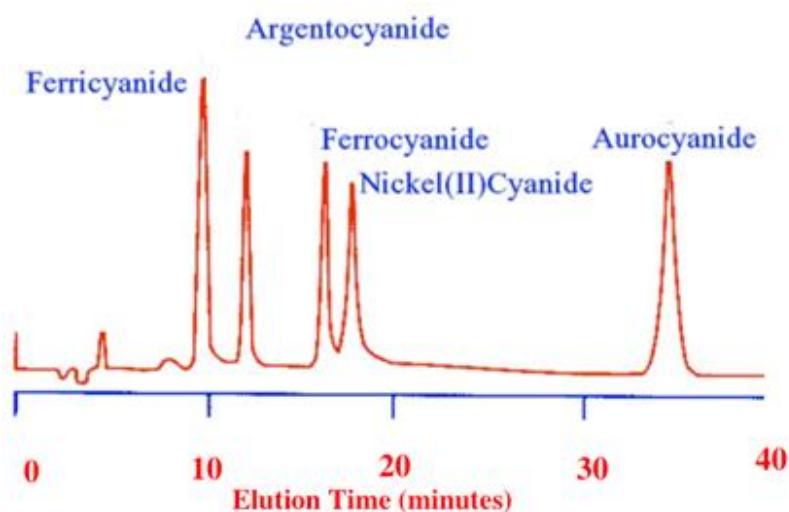
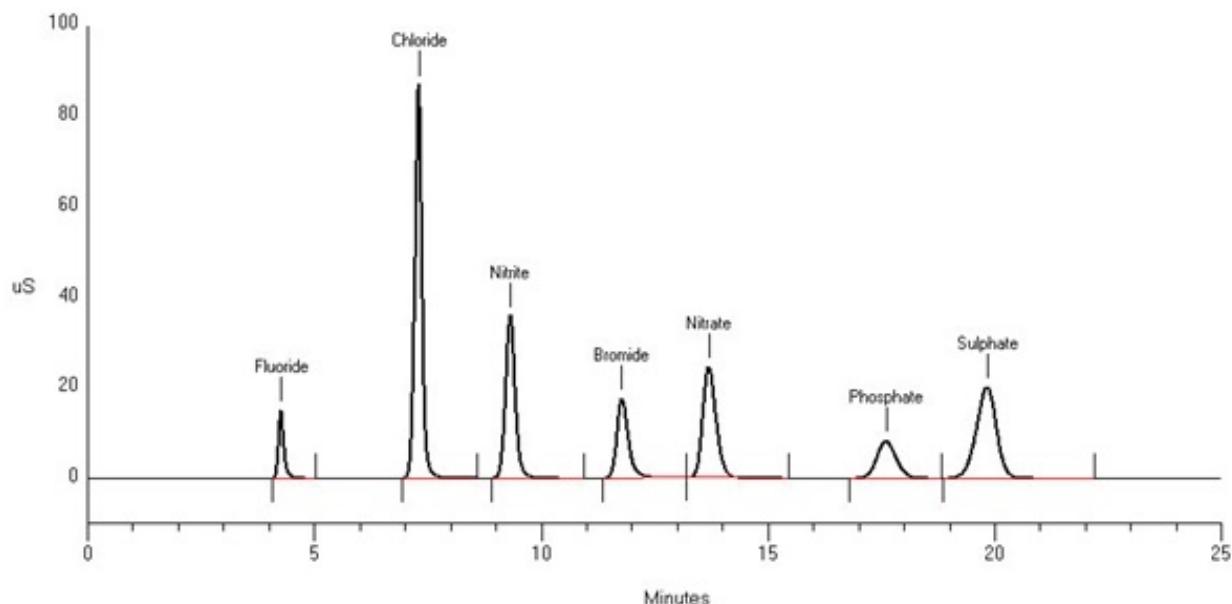
La fase stazionaria nella colonna è costituita da un solido granulare compattato con composizione chimica e dimensione delle particelle definita, di solito si utilizzano resine ad elevata capacità di scambio ionico. Alcuni materiali sono selettivi per la separazione di cationi, altri per la separazione di anioni e la loro scelta è condizionata dal componente che si vuole determinare. La colonna può operare a temperatura ambiente o con incrementi di temperatura. Operando a temperature di 50-70°C si riduce la viscosità della fase mobile attenuando così gli effetti di "back pressure", inoltre, si ha un aumento della solubilità dei costituenti del campione sia nella fase stazionaria che nella fase mobile. Come detto precedentemente, la fase mobile varia secondo le specie ioniche da determinare; e.g. per l'analisi degli anioni F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} viene usata una soluzione tampone di carbonato e bicarbonato di sodio.

Il metodo più semplice di introduzione del campione è quello di iniettare la soluzione con una microsiringa.

Alternativamente può essere utilizzato un dispositivo di valvole. I campioni solidi vanno preventivamente disciolti in un solvente adeguato. L'obiettivo principale nel processo di separazione è quello di ottenere una buona risoluzione (R), ovvero separare in modo netto il componente 1 dal componente 2; R dipende essenzialmente da tre fattori: selettività (rapporto del tempo di ritenzione per due diversi componenti), efficienza (grado di dispersione attraverso il sistema cromatografico) e capacità (grado di ritenzione di un componente in termini di volume all'interno della colonna).

Per la risoluzione del segnale vengono usati comunemente sia celle conduttimetriche che detectors ottici, questi ultimi operano nel modo seguente. Un raggio di luce viene fatto passare attraverso una piccola cella trasparente dove viene raccolto il flusso di liquido emergente dal mezzo separatore. Il raggio incidente subisce delle attenuazioni durante il passaggio nella cella. Il grado di interferenza varierà via via che la fase mobile trasporta i componenti separati uno per volta. Queste variazioni si traducono in un diverso voltaggio in uscita dal detector che corrisponde al raggio emergente. L'intensità in uscita viene amplificata e trasmessa ad una penna che riproduce il segnale su un foglio di carta scorrevole. Il risultato grafico è un cromatogramma che contiene diversi picchi, ognuno relativo ad un componente. I componenti corrispondenti ad ogni picco vengono identificati facendo passare delle soluzioni standard nelle stesse condizioni sperimentali. L'analisi quantitativa si ottiene dal confronto dell'altezza (o dell'area) del picco corrispondente ad ogni standard con l'altezza (o l'area) del picco relativo al campione. Attualmente il cromatogramma è elaborato via computer. I vantaggi della tecnica cromatografica sono il basso costo analitico e la possibilità di misurare direttamente alcune specie ioniche in soluzione, contribuendo ai calcoli di speciazione. Recentemente, questa possibilità è stata usata per il

potenziamento di tecniche analitiche più sensibili, ad esempio, un sistema di cromatografia ionica può essere sistemato on-line a monte di una strumentazione ICP-MS con il vantaggio di determinare direttamente le specie ioniche separate anche se presenti con concentrazioni molto basse. L'esigenza di misurare direttamente le specie ioniche è particolarmente sentita negli studi di geo chimica ambientale dove, per valutare il grado di tossicità di un sistema, è importante definire non solo la concentrazione totale dei contaminanti ma anche sotto quale forma sono presenti.



Esempi di chromatogramma con colonne selettive per le specie di interesse.

DETERMINAZIONE DEUTERIO, OSSIGENO-17 E OSSIGENO-18

Spettrometro Laser per Analisi Isotopica: analizzatore isotopico Triple-Liquid Water Analyzer mod.: 912-0050 (Los Gatos Research Inc., USA) con tecnologia OAICOS (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy). Lo strumento consente la determinazione contemporanea dei rapporti isotopici $\delta^2\text{H}$, $\delta^{17}\text{O}$ e $\delta^{18}\text{O}$ della molecola dell'acqua in soluzioni con salinità fino al 4%. L'analizzatore è dotato di un auto iniettore PAL LC-xt (CTC Analytics) per l'iniezione del campione d'acqua in una porta riscaldata.

Criticità. In ciascuna fase operativa occorre evitare qualsiasi processo di frazionamento isotopico. Durante il prelievo, l'aria deve essere allontanata riempiendo il contenitore fino a farlo traboccare, il liquido in eccesso viene eliminato con il contro tappo; il campione ben chiuso è conservato al buio e refrigerato fino ad analisi. La preparazione degli standard e dei campioni deve essere effettuata in assenza di aria (ad es. usando la *glove box*).

4 isotopologues, 3 isotopic ratios, 2 phases, 1 instrument

World's Best Triple Isotopic Water Analyzer



Immagine dello Spettrometro Laser per Analisi Isotopica

CALIBRAZIONE

Il segnale raccolto nelle varie tecniche analitiche (assorbanza, trasmittanza, intensità) è funzione della concentrazione dell'elemento presente nella soluzione. Dal momento che la relazione tra l'intensità del segnale e la concentrazione è molto complessa per essere ricavata teoricamente, ed è soggetta all'instabilità delle condizioni strumentali, viene risolta in maniera empirica con l'ausilio di campioni che hanno una concentrazione nota, chiamati standard. Questo modo di procedere per la determinazione quantitativa dei componenti d'interesse viene detto calibrazione.

Curva di lavoro o di calibrazione. Una serie di standard (STD) e un bianco (BLK) sono necessari per costruire la curva di calibrazione. Il campione BLK deve avere la stessa matrice degli STD e non deve contenere l'elemento da analizzare. Inoltre STD e BLK devono avere una matrice il più possibile vicina in composizione a quella dei campioni da analizzare. Le soluzioni BLK e STD devono essere stabilizzate per evitare che la concentrazione possa variare nel tempo. Quando si lavora a basse ($\mu\text{g L}^{-1}$) concentrazioni BLK e STD devono essere preparati ogni volta che ha inizio il ciclo analitico. I segnali ricavati da BLK e STD vengono riportati in un grafico dove in ordinata stanno le intensità misurate ed in ascissa le concentrazioni nominali corrispondenti. Costruita la curva di calibrazione sarà possibile ricavare la concentrazione di qualsiasi campione corrispondente alla sua intensità misurata. Per evitare errori nel calcolo della concentrazione il segnale relativo al campione deve essere compreso nel campo di linearità.

Scelta della soluzione bianco. Si definisce BLK standard una soluzione priva dell'elemento da analizzare avente la stessa matrice degli standard usati per costruire la curva di calibrazione. Il BLK standard viene usato per costruire la curva di calibrazione; la sua intensità è considerata pari ad una concentrazione zero.

Si definisce BLK analitico una soluzione priva dell'elemento d'interesse che è stata sottoposta allo stesso trattamento cui sono stati sottoposti i campioni prima di venire analizzati. Lo scopo di utilizzare uno (o più) BLK analitico è quello di controllare eventuali contaminazioni durante la fase che precede la determinazione vera e propria. Il valore di intensità prodotto dal BLK analitico, qualora significativo, va sottratto al valore dei campioni. E' facilmente intuibile che il fondo prodotto da un BLK analitico possa essere diverso da quello prodotto da un BLK standard, specialmente se il trattamento del campione prima dell'analisi richiede l'uso di diversi reagenti e manipolazioni.

Fondo equivalente. Il fondo (background) è un segnale che dipende dalle caratteristiche strumentali (e.g. configurazione ottica ed elettronica). Il fondo equivalente è la concentrazione per la quale il segnale (da solo) dell'elemento da analizzare produce la stessa intensità del fondo (BLK da solo), questa concentrazione rappresenta lo zero. In pratica calcolare le fluttuazioni del fondo serve per determinare il limite di rivelabilità di un elemento.

Limite di rivelabilità (DL). Se il segnale prodotto da una soluzione BLK (fondo) viene registrato ripetutamente si osservano delle fluttuazioni statistiche, come accade per i segnali provenienti dagli elementi presenti nell'analita. La fluttuazione può essere quantificata come la media dei quadrati degli errori. Per dare una dimensione più significativa si

considera la deviazione standard (SD). Se i dati seguono una distribuzione normale, la deviazione standard ha il seguente significato pratico: una volta trovato il valore SD attraverso una serie di misure (**n**), qualsiasi misura su un campione incognito si avvicina al valore "vero" con probabilità:

$$\begin{aligned}\pm 1\text{SD} &\rightarrow 66\% \\ \pm 2\text{SD} &\rightarrow 95\% \\ \pm 3\text{SD} &\rightarrow 99.7\%\end{aligned}$$

Se ci si riferisce alle fluttuazioni del fondo, il 99.7% (quasi tutti) degli **n** valori misurati cadranno in una banda di ± 3 SD intorno al valore medio. Ne consegue che se un campione incognito produce un segnale superiore a 3SD relativa al fondo, tale segnale può essere attribuito all'elemento da analizzare e l'elemento può venir considerato come rivelato con una probabilità del 99.7%. Per questo motivo il limite di rivelabilità viene spesso calcolato usando il valore di 3SD ricavata dalla media delle determinazioni della soluzione BLK. Tuttavia, esistono diversi metodi per calcolare il DL e si distingue il DL strumentale dal DL di routine. È facilmente intuibile che tanto più le concentrazioni sono prossime al limite di rivelabilità tanto più aumenta il grado di incertezza.

Limite di rivelabilità strumentale. Viene calcolato a partire da 11 determinazioni di un bianco standard, effettuate in modo consecutivo, in condizioni strumentali ottimizzate. Si calcola la media e la deviazione standard. Il DL strumentale sarà uguale a tre (o cinque) volte la deviazione standard così ottenuta. Il DL strumentale fornisce poche informazioni sulla quantità più bassa misurabile, è però utile per verificare il grado di sensibilità strumentale e confrontare le prestazioni di strumenti diversi.

Limite di rivelabilità di routine. Viene calcolato misurando un bianco standard **n** volte ad intervalli regolari durante un intero ciclo analitico, che di norma dura diverse ore. Si calcola la media delle **n** determinazioni e la SD corrispondente. Il DL di routine sarà uguale a tre (o cinque) volte il valore SD così ottenuto. Il DL di routine tiene conto della prestazione effettiva dello strumento e fornisce maggiori indicazioni sulla quantità più bassa significativa misurabile durante un ciclo analitico. Alcuni operatori si avvalgono di un'altra definizione per stabilire la quantità più bassa significativa: il limite di determinazione quantitativa (*limit of quantitation*, LOQ) che viene calcolato usando 10SD ricavata dalla media di almeno 11 determinazioni della soluzione BLK effettuate durante un ciclo analitico.

VALUTAZIONE DEGLI ERRORI ANALITICI

Si definisce errore analitico lo scarto tra un singolo valore misurato ed il valore "vero". Il valore "vero" è difficilmente quantificabile perché non esistono procedure analitiche esenti da errori, ma il grado di incertezza può essere stimato attraverso lo scarto dal valore medio di misure ripetute usando tecniche analitiche diverse. Prima dell'elaborazione di una serie di dati, per poter valutare la composizione del materiale considerato e distinguere le variazioni intrinseche al materiale dalle fluttuazioni analitiche, è molto importante riuscire a valutare l'entità degli errori commessi durante l'analisi. Occorre tener presente che l'errore di un'analisi deriva dall'insieme degli errori accumulati nelle varie fasi di lavoro (e.g. preparazione del campione, prestazione strumentale).

Erri casuali. Quando si effettua una serie di misure (usando lo stesso materiale, stesso strumento, stessa procedura) per **n** volte i risultati possono variare in maniera casuale. Lo scarto di ciascuna misura rispetto al valore medio fornisce indicazioni sulla **ripetibilità**, se le determinazioni sono state ripetute durante uno stesso ciclo analitico, o la **riproducibilità**, se le misure sono state ripetute in diversi cicli analitici. Gli errori casuali possono essere minimizzati operando in modo tale che ogni singola fase di una procedura analitica sia il più possibile riproducibile. Ridurre gli errori casuali contribuisce a migliorare la **precisione** dei risultati analitici. Per valutare la precisione si ripete **n** volte la misura: la media delle **n** misure compensa gli errori casuali e la deviazione standard relativa (RSD = SD/media, di solito espressa in %) stima il grado di precisione.

Erri sistematici. Durante un'analisi si possono compiere diversi errori sistematici dovuti essenzialmente a:

- procedura analitica eseguita in modo non corretto
- strumenti o metodi difettosi
- problemi d'interferenza
- effetti matrice

Gli errori sistematici possono essere trattati eliminando la causa dell'errore alla fonte, quando questo è possibile, oppure applicando una correzione. L'uso dello standard interno si è rivelato utile per correggere la deriva strumentale a cui sono soggetti diversi strumenti. La diluizione consente di ridurre gli effetti matrice.

Il metodo delle aggiunte permette di correggere gli errori sistematici dovuti agli effetti matrice; consiste nel prelevare uguali aliquote di campione ed aggiungere a ciascuna aliquota una quantità nota dell'analita da determinare. La concentrazione aggiunta deve essere simile alla concentrazione presunta nel campione e gli incrementi proporzionali. Ad esempio, se la concentrazione stimata è di 300 ppb le aggiunte possono essere 50, 100, 200 ppb rispettivamente. La concentrazione del campione è data dall'intercetta della retta ottenuta riportando i risultati su un grafico valori misurati (in ordinata) verso concentrazione aggiunta (in ascissa).

Ridurre al minimo gli errori sistematici contribuisce a migliorare l'**accuratezza** del valore analitico. Il grado di accuratezza di ciascuna analisi si può valutare con misure ripetute usando diverse procedure e/o strumentazioni diverse. Un buon metodo per verificare il grado di accuratezza è rappresentato dall'uso di standard internazionali (*standard reference material*, SRM); si tratta di materiali la cui composizione viene ricavata dalla media dei risultati analitici ottenuti da diversi laboratori con l'uso di tecniche analitiche diverse (valori certificati). La composizione del SRM deve essere confrontabile con quella del materiale in studio, anche se talvolta è difficile reperire SRM adeguati alla varietà dei campioni geologici. La soluzione SRM viene sottoposta allo stesso procedimento analitico utilizzato per i campioni in studio, il confronto tra il valore ottenuto per ciascun componente con il corrispondente valore certificato permetterà di stimare l'accuratezza analitica.

Chiusura analitica. Il controllo della chiusura analitica permette di verificare la qualità dell'analisi del campione nel suo complesso, mentre non fornisce indicazioni sul grado di accuratezza per ciascun componente. Una buona chiusura analitica indica che i componenti maggiori non sono stati consistentemente sovrastimati o sottostimati o tralasciati. Per quanto riguarda i campioni d'acqua la chiusura analitica si calcola in base alla sommatoria dei cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) ed anioni (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) principali (espressi in equivalenti per litro di soluzione, eq. L^{-1}), lo scarto deve essere inferiore a $\pm 5\%$. Un controllo concettualmente analogo al precedente consiste nel verificare il bilancio delle cariche elettriche (principio di neutralità delle soluzioni elettrolitiche); si calcola la somma dei cationi ed anioni (espressi in moli per litro di soluzione) ciascuno moltiplicato per la propria carica, lo scarto tra cariche positive e negative non deve superare ± 0.05 .

Riferimenti bibliografici utili

AA.VV. 1998-2002. National field manual for the collection of water – Quality data. USGS, USA aggiornamenti disponibili nel sito <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/>

Drever J.I. 1997. The geochemistry of natural waters. Prentice Hall, London.

Jarvis K.E., Gray A.L. & Houk R.S. 1992. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie & Sons LTD., Glasgow.

Minoia C. & Caroli S. (Eds.) 1992. Applications of Zeeman Grafite Fournace Atomic Absorption Spectrometry. Pergamon Press, Oxford.

Nollet Leo M.L. (Ed.) 1999. Handbook of water analysis. Marcel Dekker, New York.

Stumm W. & Morgan JJ. 1996. Aquatic chemistry - Chemical equilibria and rates in natural waters. Third edition. John Wiley & Sons, New York.

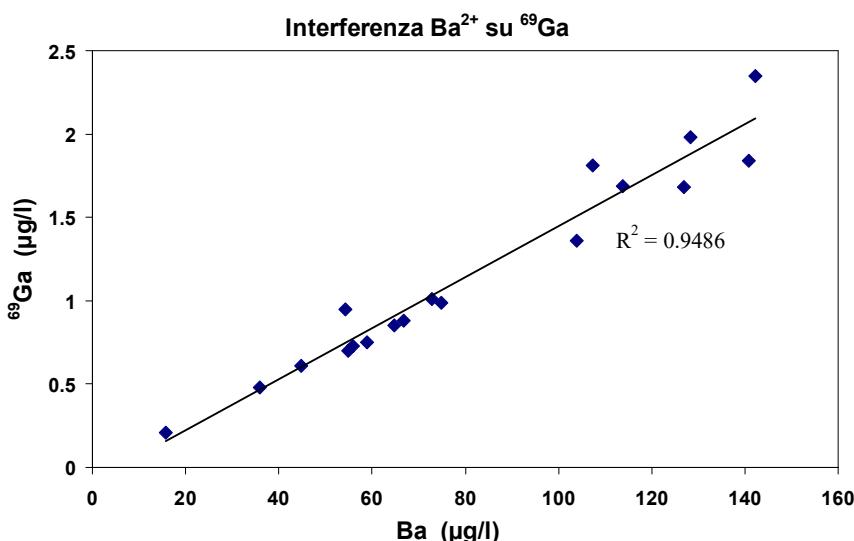
Minimizzazione degli errori e loro stima

Protocollo analitico

- ❖ Ottimizzazione strumentale
- ❖ Calibrazione
- ❖ Sequenza analitica
- ❖ Standard Interno (e.g. Sc, Rh, Tb, Au)

Valutazione della qualità analitica

- Campioni duplicati
- Campioni diluiti
- Campioni certificati
- Aggiunte su matrice



Determinazione di gallio con ICP-MS. La concentrazione di ciascun elemento è ricavata in base al rapporto tra l'unità di massa atomica (amu) e la carica dello ione. Il grafico mostra un esempio d'interferenza degli ioni bivalenti Ba²⁺ (Ba = 138 amu; Ba²⁺ = 69) sulla determinazione del gallio (Ga = 69 amu).

Element	Certified	σ	mean	σ	$\Delta \%$	mean	σ	$\Delta \%$
Ca	mg/l	31.04	0.50	32.1	1.25	3.4		
Mg	mg/l	7.989	0.04	8.6	0.47	7.6	8.43	0.32
K	mg/l	2.356	0.04	2.5	0.19	6.1		
Na	mg/l	22.07	0.64	23.1	1.41	4.7		
Si	mg/l	2.7		2.8	0.09	3.7		
Al	μg/l	127.6	3.5	*148	24	16	138	13
Sb	μg/l	54.1	1.1			58.5	1.3	2.2
As	μg/l	56.02	0.73			55.1	4.2	-1.6
Ba	μg/l	506.5	8.9	500	18	-1.3	462	12
Be	μg/l	12.53	0.28			13.5	0.83	7.5
B	μg/l	144.8	5.2	150	4.9	3.6	141	18
Cd	μg/l	6.47	0.37	6.8	0.48	5.1	5.94	0.16
Cr	μg/l	18.53	0.20			19.9	0.88	7.4
Co	μg/l	25.00	0.59	28	3.6	12	23.4	0.4
Cu	μg/l	20.5	3.8	22	2.1	7.3	21.3	0.92
Fe	μg/l	91.2	3.9	86	4.3	-5.7	103	12
Pb	μg/l	18.15	0.64			16.2	0.98	-11
Li	μg/l	16.5	0.55			14.6	1.1	-12
Mn	μg/l	37.66	0.83	36.2	1.8	-3.9	35.7	1.7
Mo	μg/l	112.9	1.7			105	2.9	-7.0
Ni	μg/l	58.1	2.7			57	4.8	-1.9
Se	μg/l	11.43	0.17			14.7	1.9	29
Ag	μg/l	1.27	0.06			1.23	0.018	-3.2
Sr	μg/l	294.8	3.4	300	11	1.8	308	6.9
Tl	μg/l	7.28	0.25			6.94	0.62	-4.7
V	μg/l	35.1	1.4			37.3	4.6	6.6
Zn	μg/l	72.48	0.65	74	5.6	2.1	79.5	5.8

SRM1643d: Standard Reference Material *Trace elements in water*
National Institute of Standards & Technology,
US Geological Survey, Arvada, CO, USA

σ: Deviazione standard
Δ %: Accuratezza

Analisi campioni certificati

L'accuratezza è calcolata dividendo il valore misurato sul valore certificato.

La precisione del valore misurato è calcolata dividendo la deviazione standard sul valore medio.

Di solito, accuratezza e precisione si esprimono in %.

Linee guida per la valutazione della qualità delle acque destinate al consumo umano

	drinking water			mineral water I 2003
	I 2001	I DL 152 2006*	WHO** 2006	
pH	6.5-9.5	6.5-8.5	-	
NO ₂ (mg/l)	0.5		3 st, 0.2 lt	0.02
NH ₄ (mg/l)	0.5	0.05	-	
NO ₃ (mg/l)	50	25	50	45
F (mg/l)	1.5	0.7-1	1.5	5
Cl (mg/l)		200	-	
SO ₄ (mg/l)		150	250	
PO ₄ (mg/l)		0.4	-	
CN (mg/l)	0.05	-	0.05	0.01
Fe (mg/l)	0.2	0.1	0.3	-
Mn (mg/l)	0.05	0.05	-	0.50
Cu (μg/l)	1000	20	50	2000
Zn (mg/l)	-	0.5	2	-
B (μg/l)	1000	1000	-	5000
Be (μg/l)	-	-	-	-
Co (μg/l)	-	-	-	
Ni (μg/l)	20	-	-	70
V (μg/l)	50	-	-	20
As (μg/l)	10	10	50	10
Cd (μg/l)	5	1	5	3
Cr (μg/l)	50	-	50	50
Pb (μg/l)	10	-	50	10
Se (μg/l)	10	-	10	10
Hg (μg/l)	1.0	0.5	1.0	6
Ba (μg/l)	-	-	100	700
Sb (μg/l)	5		20	0.5
Al (μg/l)	200		(200)	
Mo (μg/l)			70	
U (μg/l)			15	
Ag (μg/l)	-		-	
Sn (μg/l)	-			
Tl (μg/l)	-			

* DL 3 aprile 2006, n. 152. Norme in materia ambientale. Tabella 1/A: caratteristiche di qualità per acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile. G(a): guida. I(b): imperativo.

** WHO 2006. Guidelines for drinking water quality. Geneva. st: short term; lt: long term

I 2001. Decreto Legge 2 febbraio 2001, n. 31. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. Supplemento alla Gazzetta Ufficiale 3 marzo 2001, n. 52.

I 2003. Decreto Legge 29 dicembre 2003. Attuazione della direttiva 2003/40/CE della Commissione nella parte relativa ai criteri di valutazione delle caratteristiche delle acque minerali naturali di cui al decreto ministeriale 12 novembre 1992, n. 542 e successive modificazioni, nonché alle condizioni di utilizzazione dei trattamenti delle acque minerali naturali e delle acque di sorgente. Gazzetta Ufficiale 31 dicembre 2003, n. 302.

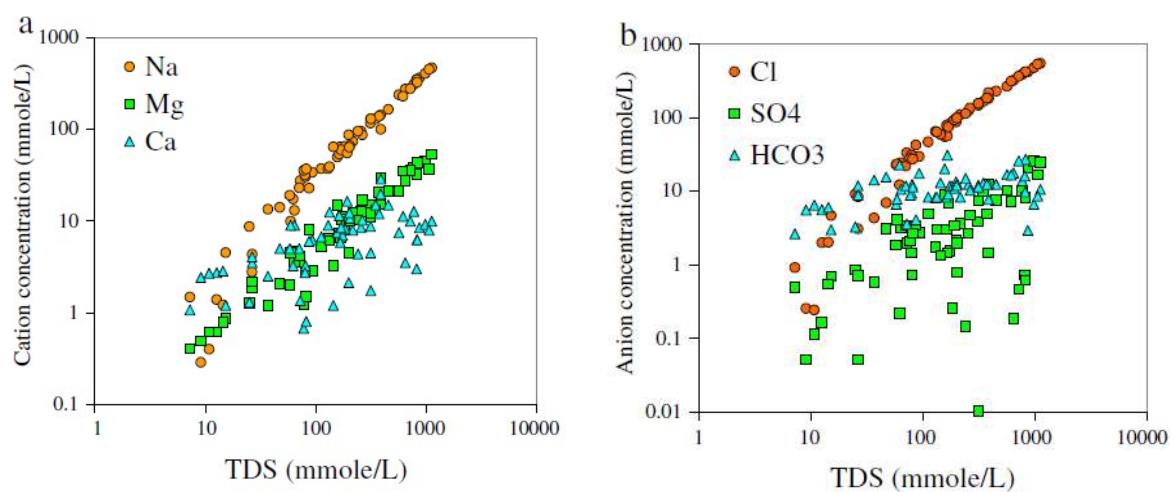
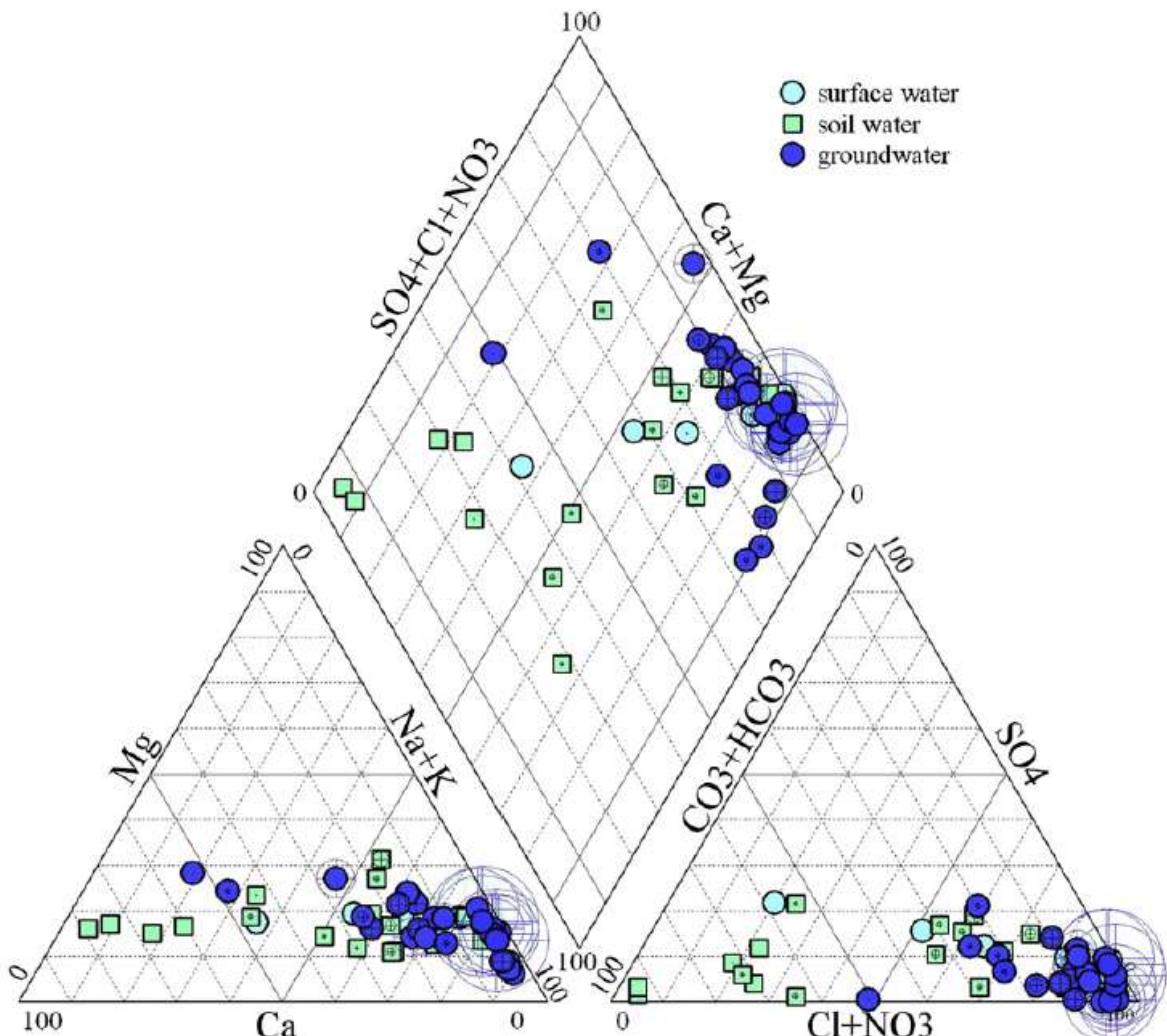
Decreto Legge 3 Aprile 2006, n. 152. Disciplina: le procedure per valutazione ambientale strategica (VAS) e la valutazione d'impatto ambientale (VIA); gli interventi atti a conseguire la difesa del suolo e la tutela delle acque dall'inquinamento; le modalità di gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti contaminati; la tutela dell'aria e la riduzione delle emissioni in atmosfera.

WHO 2011: Uranio 30 μg/L

METODI GRAFICI PER L'ELABORAZIONE DEI DATI IDROGEOCHIMICI

Classificazione delle acque mediante diagramma di Piper

R. Cidu et al / Geoderma 193–194 (2013) 52–67



Piper: composizione chimica predominante; variazione ioni rispetto alla salinità - TDS (Ravenna)

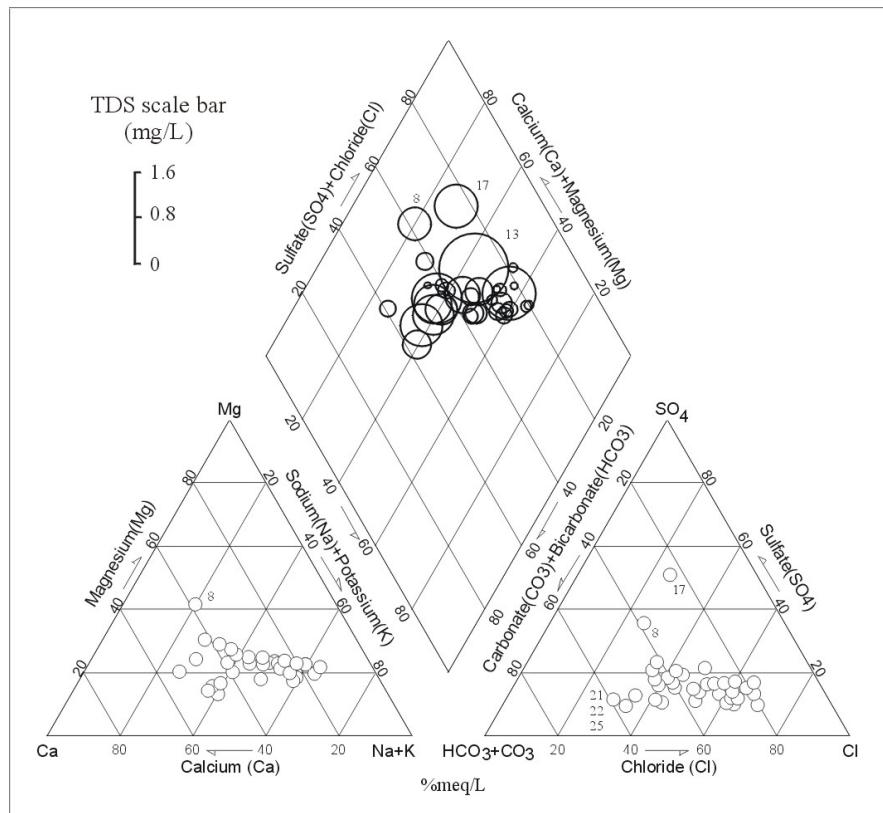
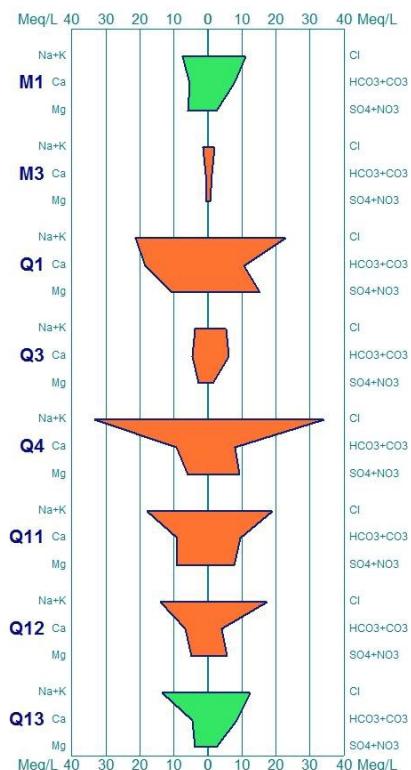


Diagramma di Piper dei principali fiumi della Sardegna campionati nel gennaio 2003 (Cidu R., Biddau R., Manca F., Piras M. 2007. *Hydrogeochemical features of Sardinian rivers*. Periodico di Mineralogia, 76, 1, 41-57)



Diagrammi di Stiff (Elisabetta Scanu - Tesi di Laurea Scienze Geologiche, AA 2014-2015)

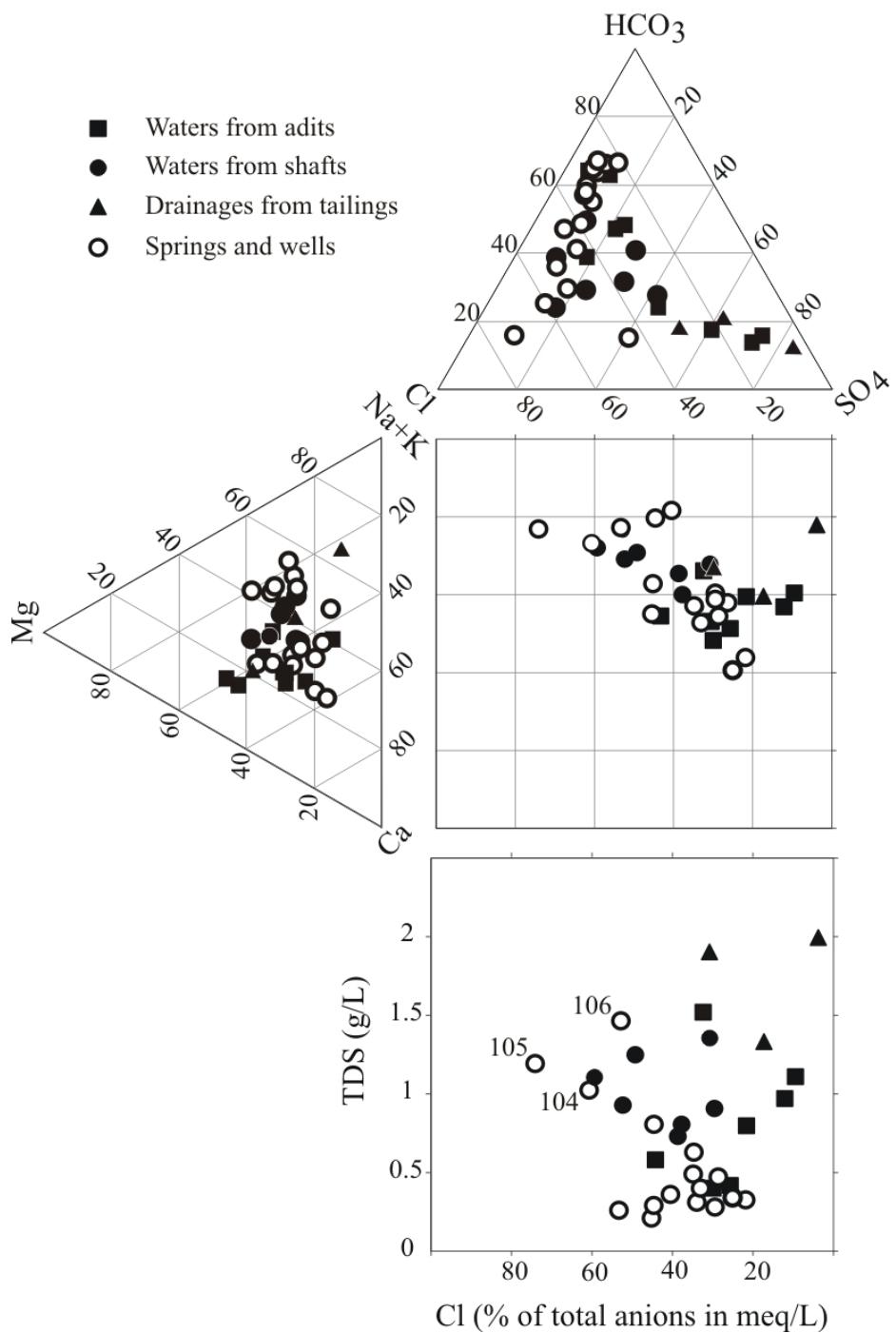


Diagramma Durov relativo a campioni d'acqua dell'Iglesiente (Cidu R., Biddau R., Fanfani L. 2009. *Impact of past mining activity on the quality of groundwater in SW Sardinia (Italy)*. Journal Geochemical Exploration, 100, 125-132)

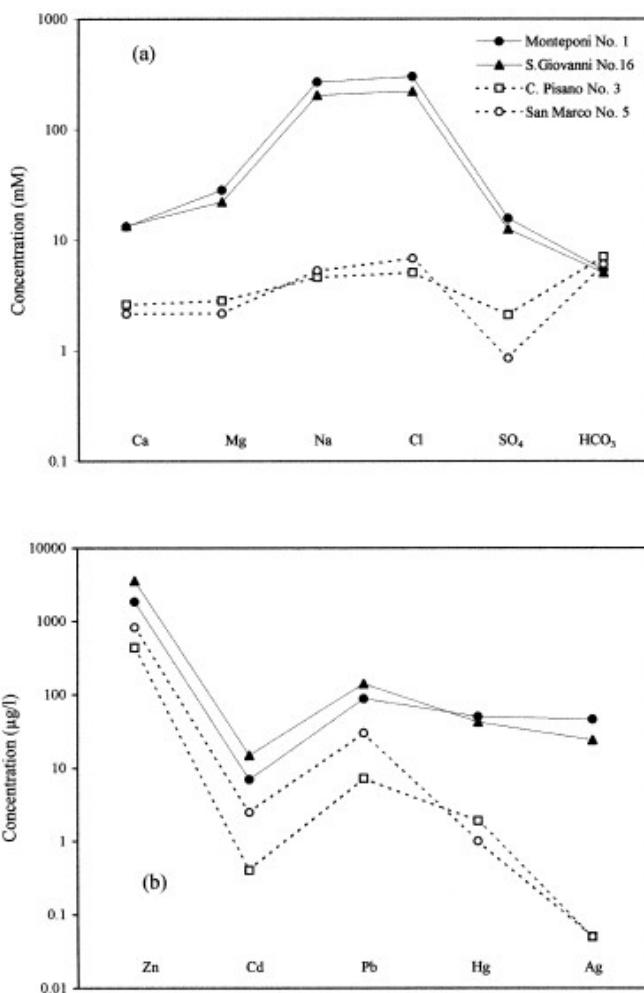


Fig. 5. Main chemical composition (a) and concentration of trace metals (b) in mine waters under dewatering conditions (sampling on July 1996).

Diagramma di Schoeller (Cidu et al. Applied Geochemistry, 2001)

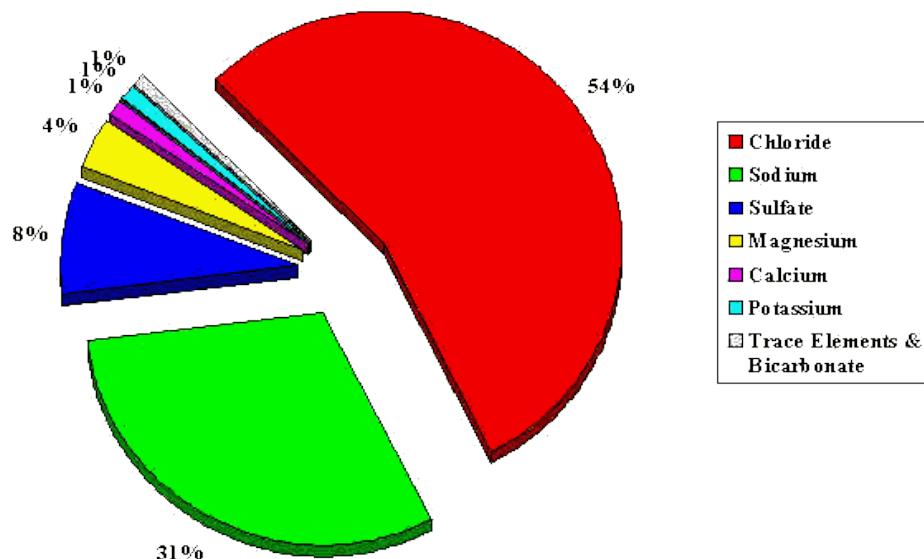


Diagramma a torta (componenti principali in acqua di mare, % in peso)

Diagrammi binari

Mine Water Environ (2013) 32:74–83

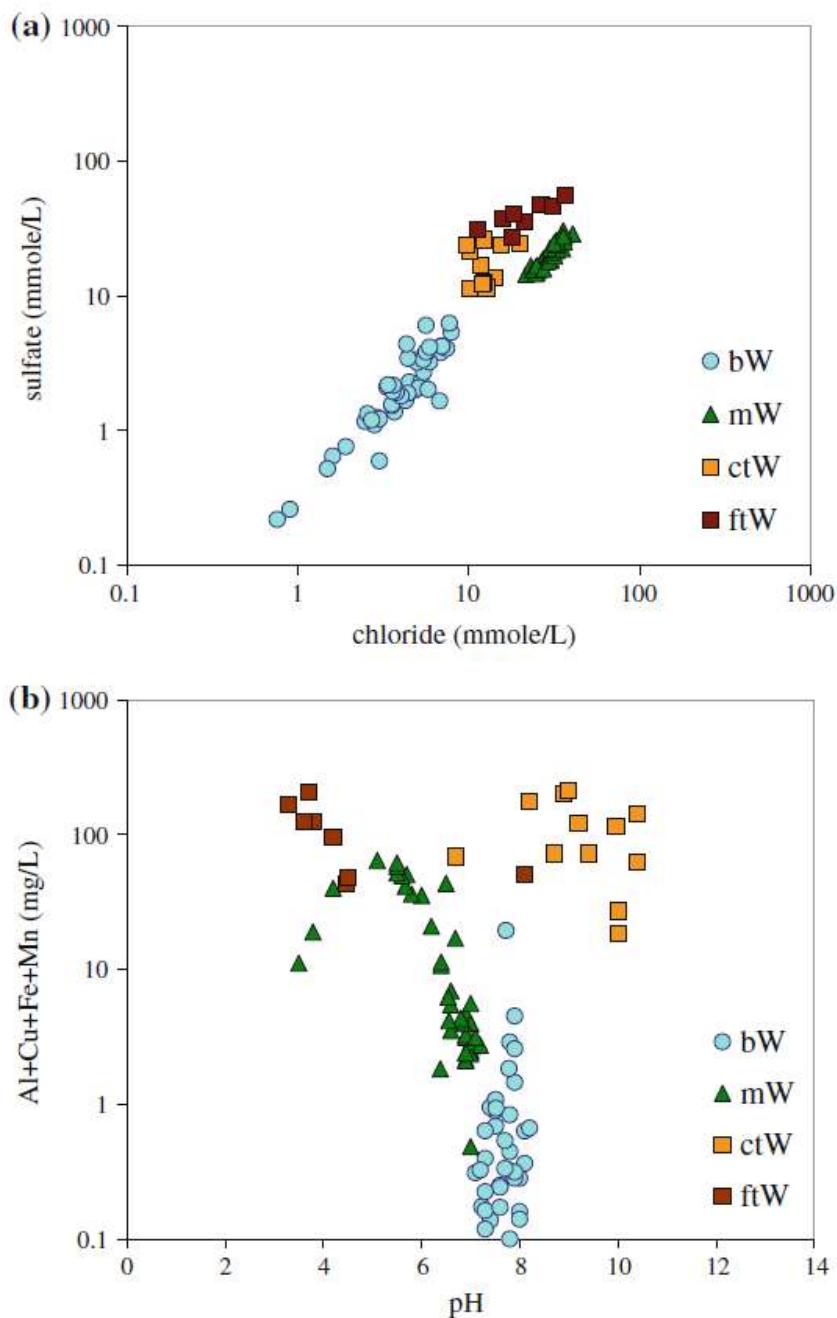
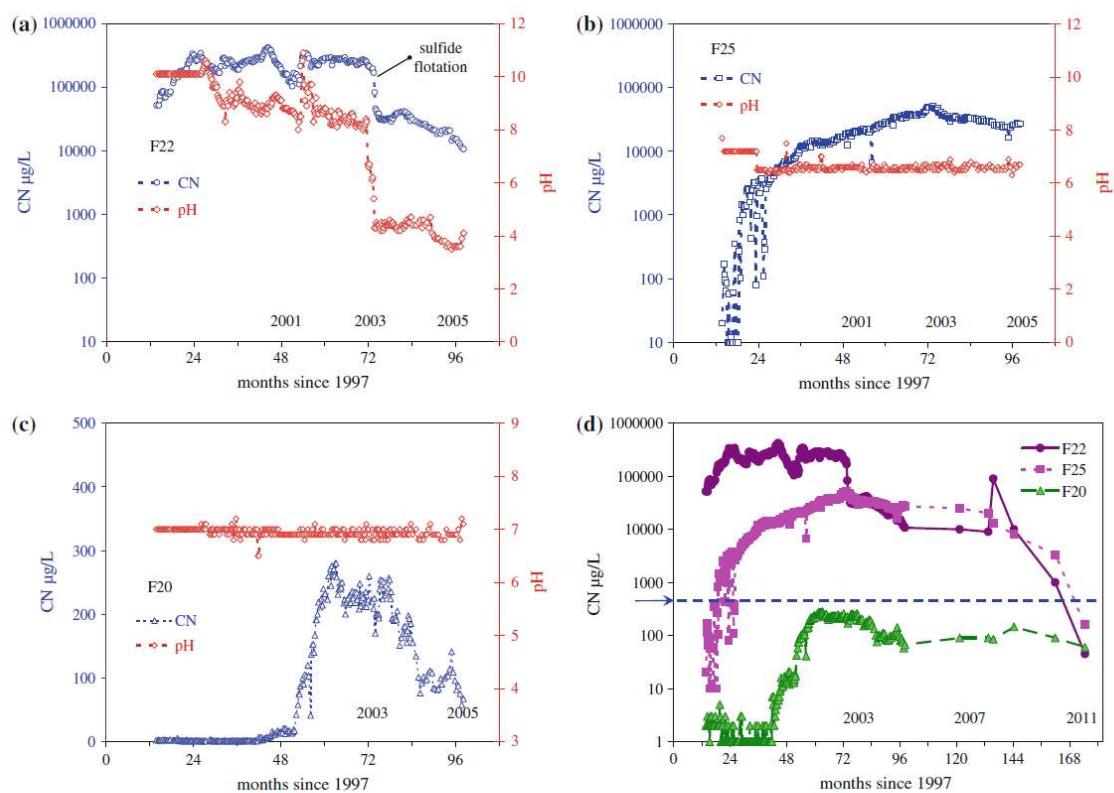
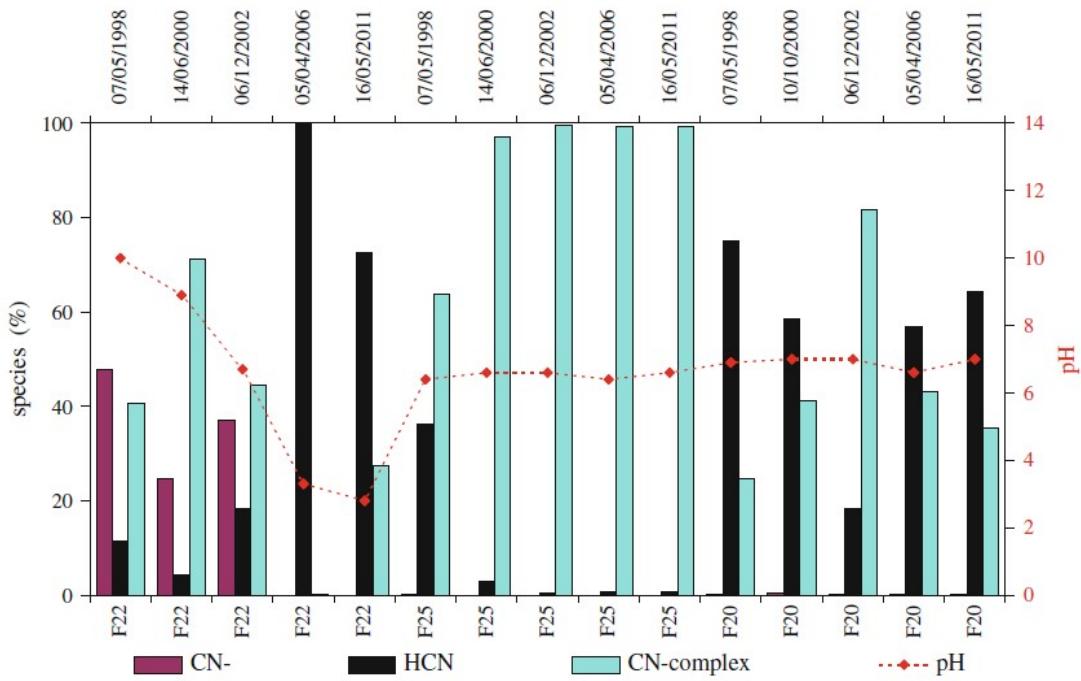


Fig. 5 Concentrations of sulfate versus chloride (a), and dissolved metals versus pH (b) in the Furtei waters; *bW* water draining barren rocks, *mW* water draining mineralized rocks, *ctW* water interacting with cyanidation tailings, *ftW* water interacting with flotation tailings

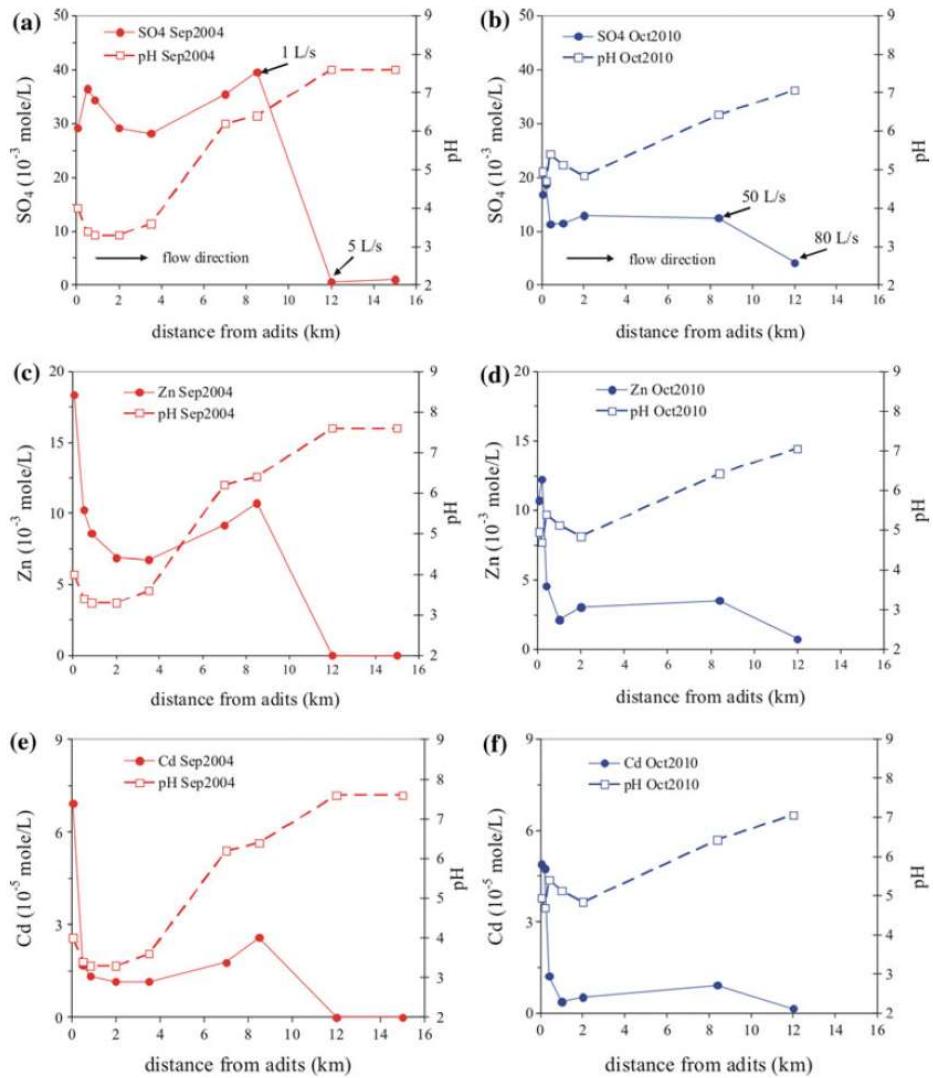


Variazione temporale del cianuro nell'area mineraria di Furtei: F22 diga sterili, F25 perdite provenienti dalla diga sterili; F20 piezometro controllo acquifero profondo. a) Osservare il marcato abbassamento del pH in corrispondenza dello scarico dei residui di flottazione dei solfuri nella diga sterili.



Distribuzione percentuale delle specie contenenti cianuro nelle acque di Furtei

Fig. 4 Variations of pH, dissolved sulphate, zinc, and cadmium in waters sampled along the Rio Montevercchio—Rio Sitzerri under low flow (a, c, e) and high flow (b, d, f) conditions



Variazione di alcuni componenti disciolti e del pH all'aumentare della distanza dalla sorgente di contaminazione (Montevercchio); i grafici a sinistra (in rosso) sono riferiti a condizioni di magra (portata 1 ÷ 5 L/s), i grafici a destra (in blu) sono riferiti a condizioni di piena (portata 50 ÷ 80 L/s)

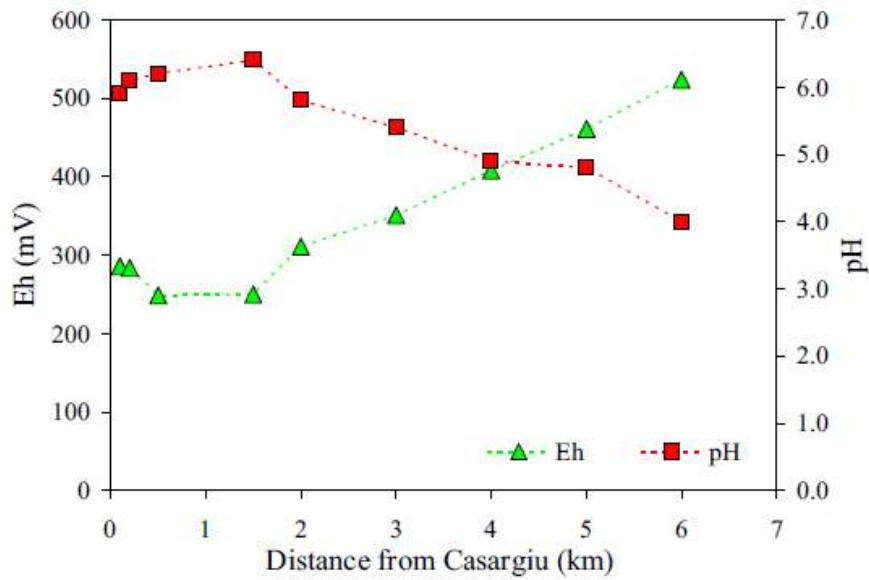


Fig. 3 Variation of pH and Eh in stream water along the Rio Irvi sampled in June 2009

Frau et al., Water, Air Soil Pollution 2015

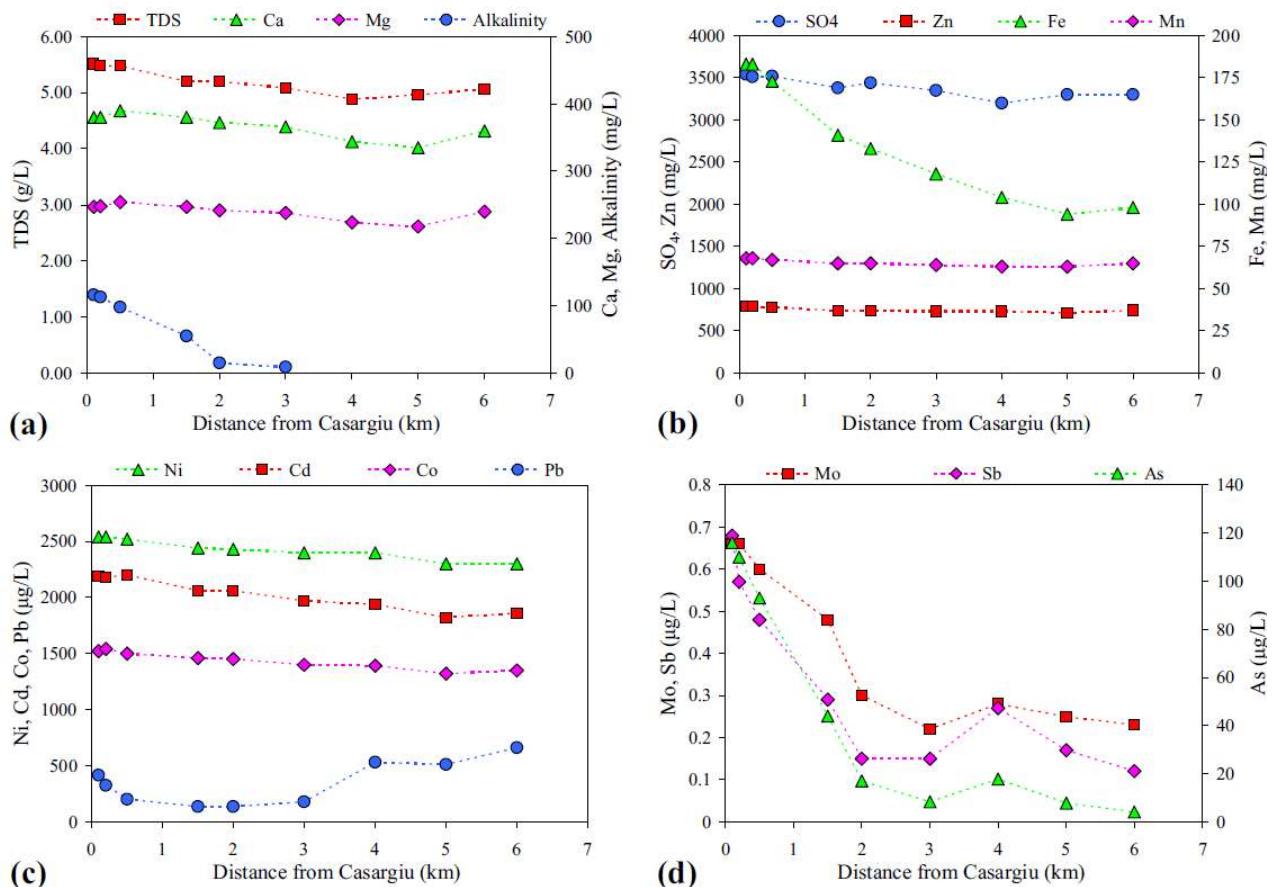
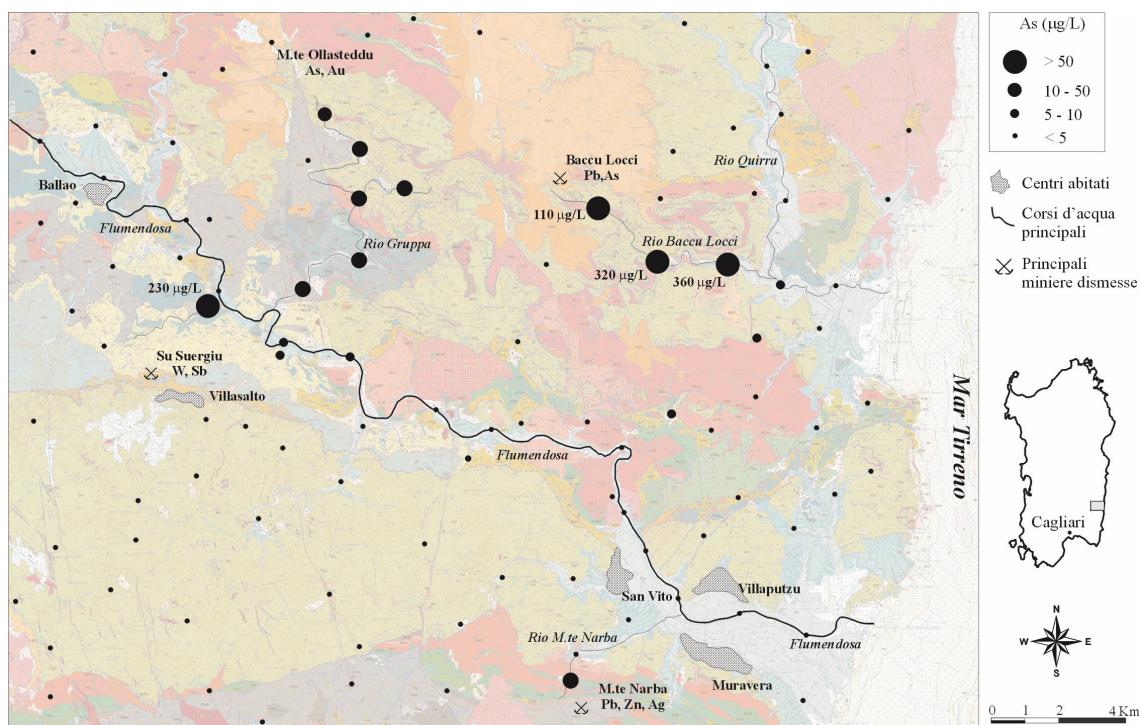
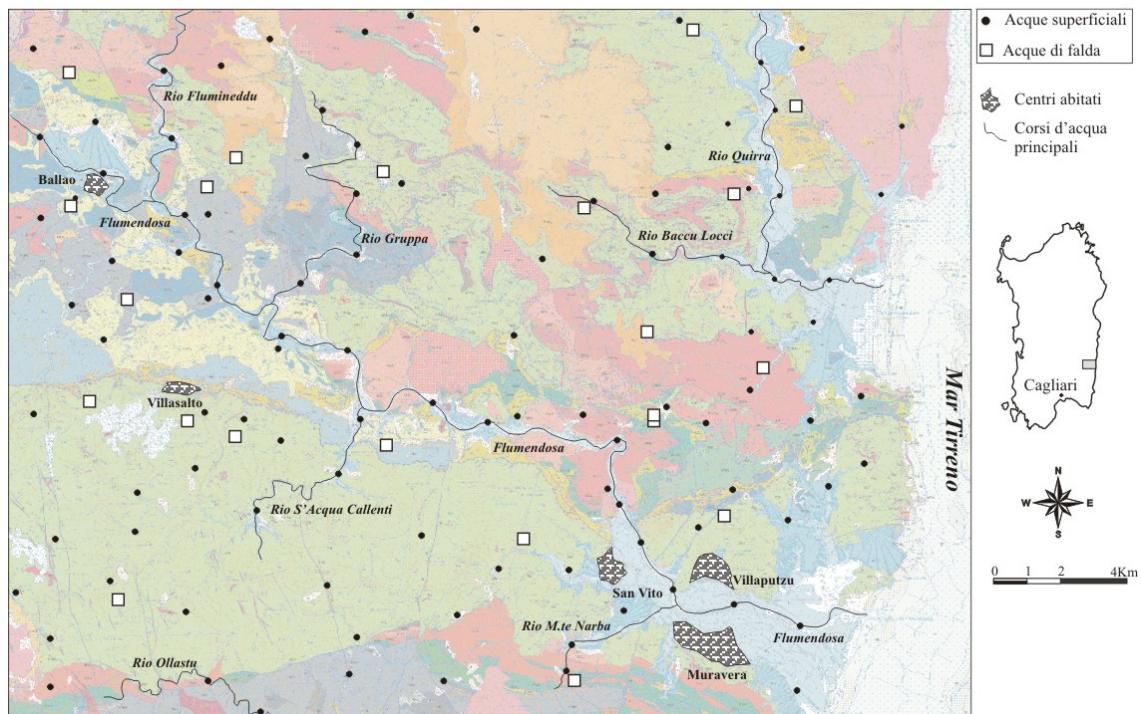


Fig. 4 Chemistry changes in stream water along the Rio Irvi sampled in June 2009

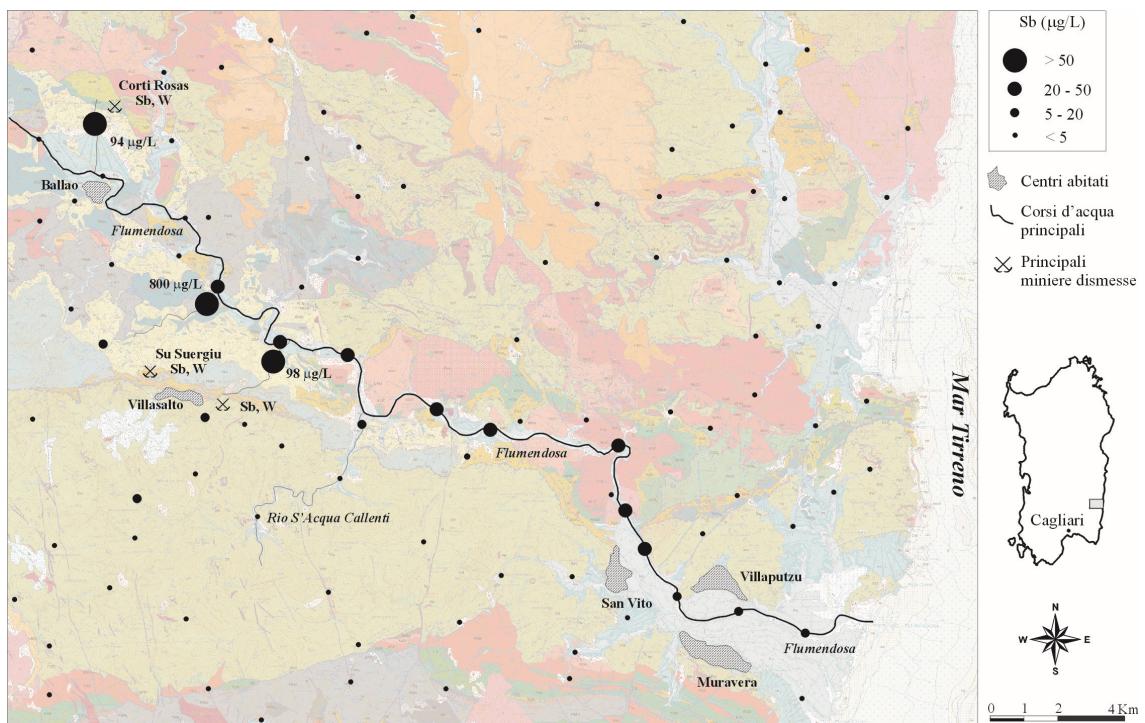
Esempi di mappe geochimiche

(Cidu R., Caboi R., Biddau R., Petrini R., Slezko F., Flora O., Aiuppa A., Parello F., Valenza M. 2008. *Caratterizzazione idrogeochimica ed isotopica e valutazione della qualità delle acque superficiali e sotterranee campionate nel Foglio 549 Muravera*. In: GEOBASI, G. Ottonello Ed., pp 149-183. Pacini Editore, Pisa)

Punti d'acqua campionati



Distribuzione dell'arsenico dissolto nelle acque del Foglio IGMI N° 549 Muravera (high flow).



Distribuzione dell'antimonio dissolto nelle acque del Foglio IGMI N° 549 Muravera (high flow).

R. Cidu et al. / Science of the Total Environment 497–498 (2014) 319–331

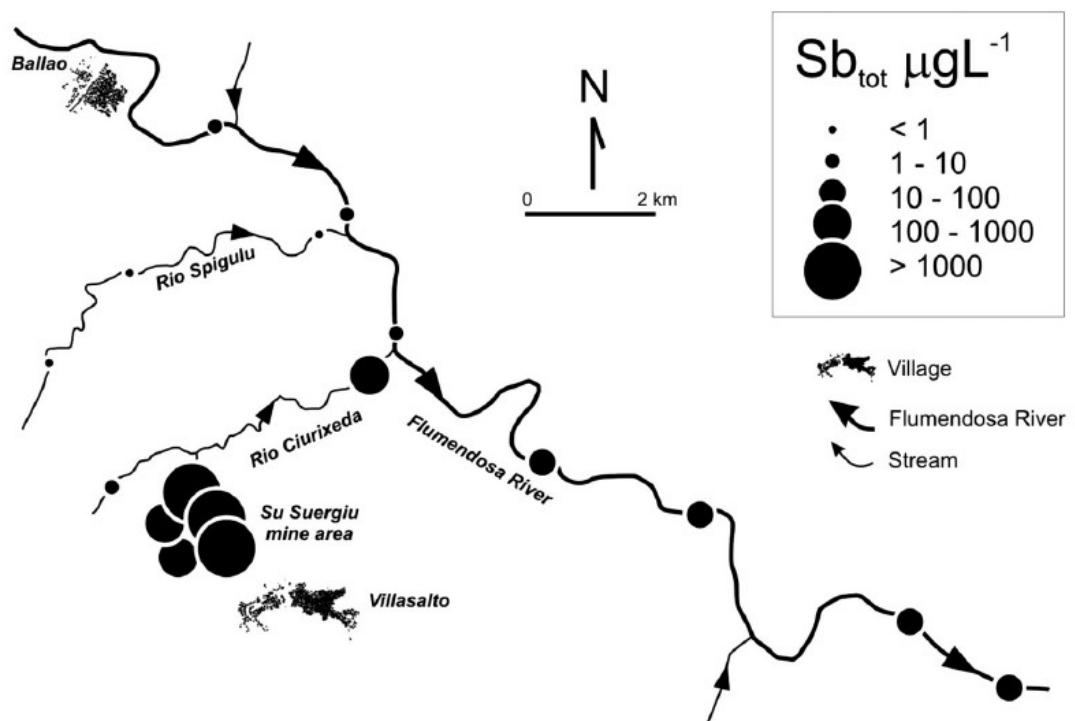
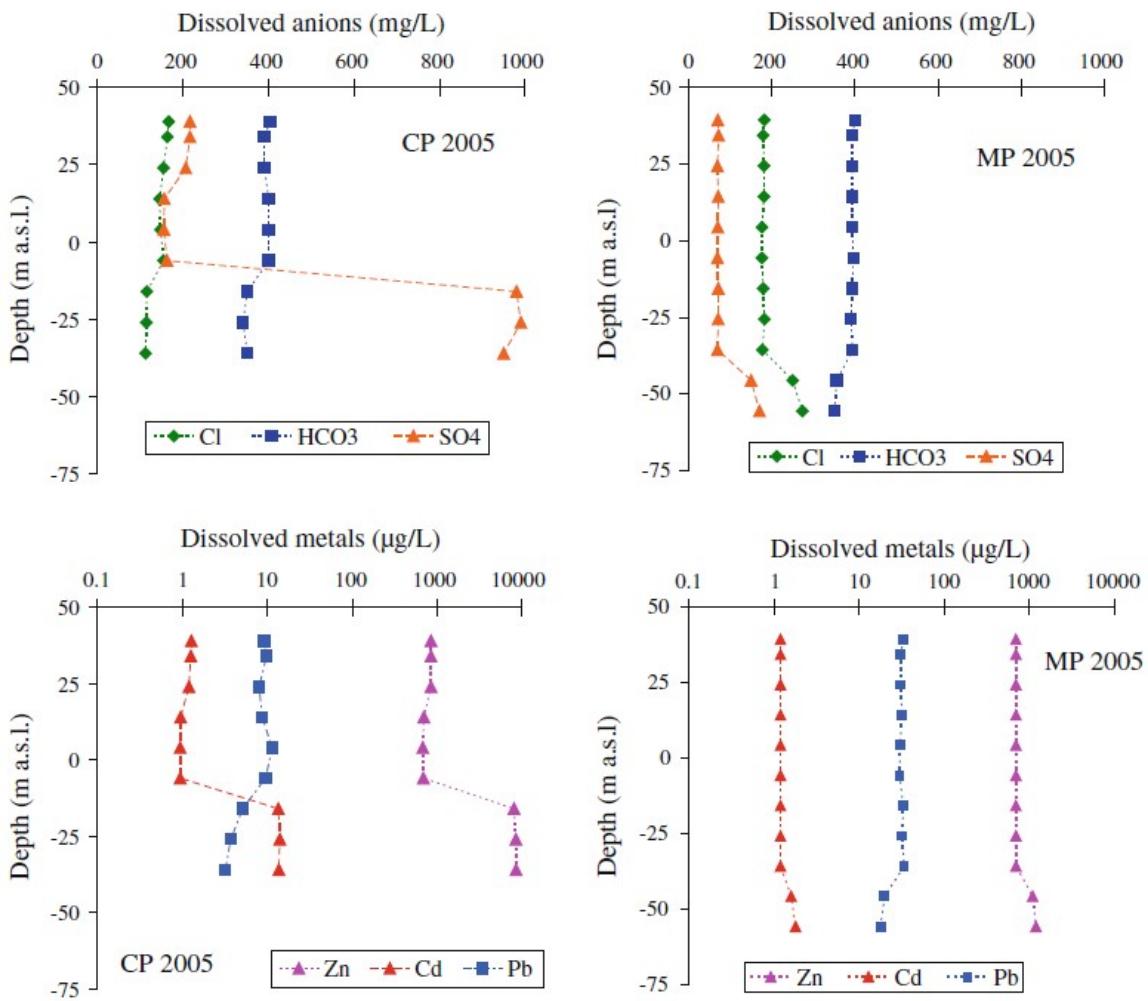
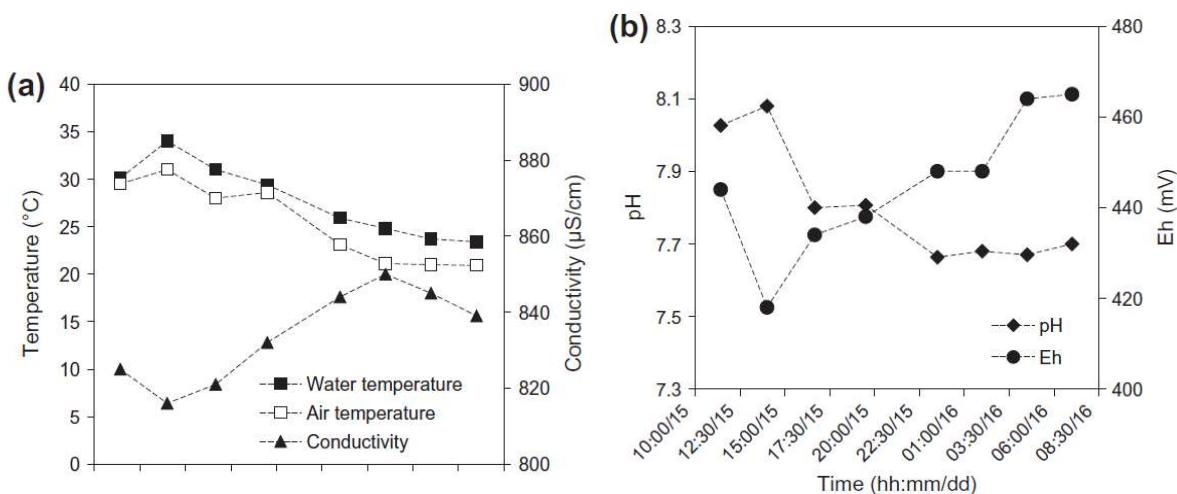


Fig. 2. Map showing the distribution of aqueous antimony in the study area in 2005–2006.



Variazioni compostionali al variare della profondità nelle miniere di Campo Pisano e Monteponi



Variazioni giornaliere di parametri chimico-fisici nel rio Baccu Locci (F. Frau et al. / Applied Geochemistry 27 (2012) 1844–1853)

ELABORAZIONI STATISTICHE

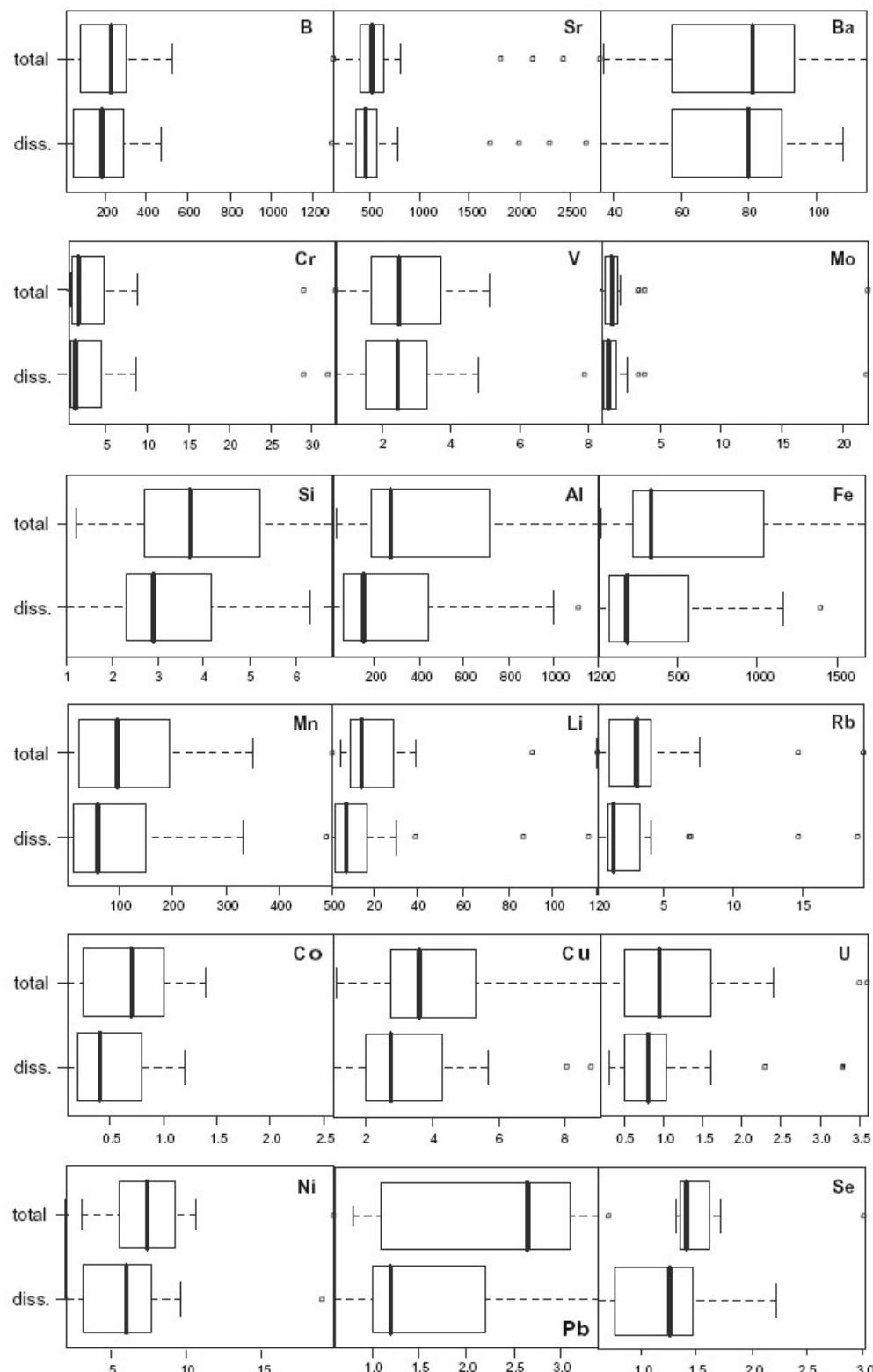
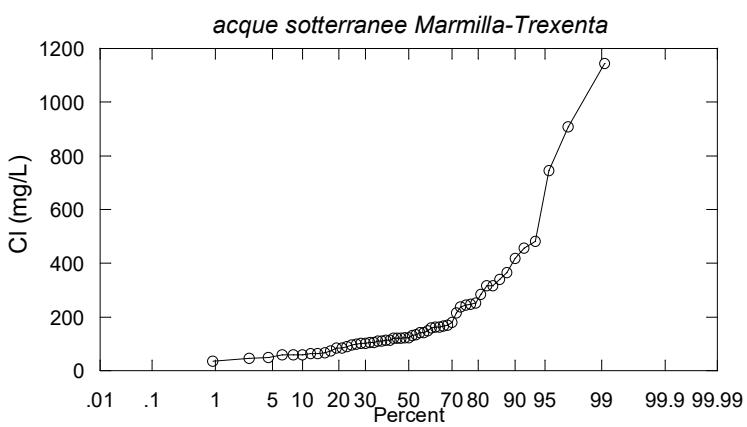
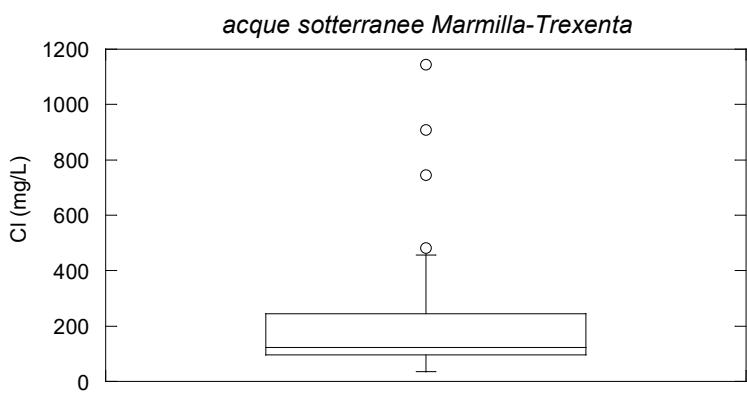


Fig. 3. Box plots for shown elements between total and dissolved samples, collected in 1997 in the Arno River and tributaries. Each box includes the 25th and 75th percentiles with the median displayed as a line, outliers as circles. Box plot for Zn was not reported as many concentration data are undefined. Concentrations are in $\mu\text{g/L}$, except Si in mg/L .

Cortecci et al., Applied Geochemistry 24 (2009) 1005–1022



Box plot (sopra) e curva cumulativa (sotto) delle concentrazioni in Cl^- nelle acque sotterranee con circolazione nei sedimenti terziari della Marmilla e Trexenta (dati rielaborati da: Bertorino et al 1979 Rend SIMP 35: 677-691; Bertorino et al 1981, Rend SIMP 37: 951-966).

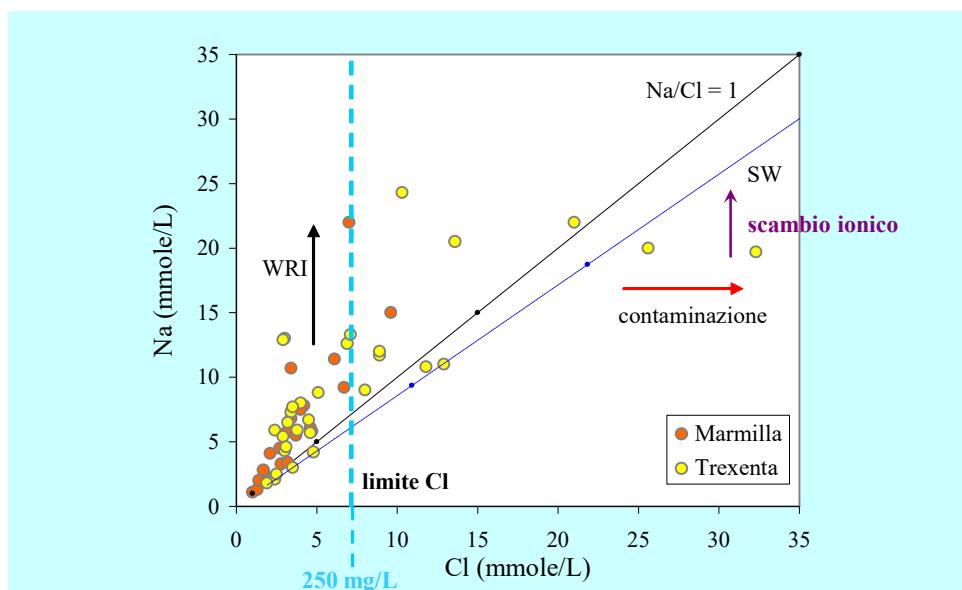


Grafico sodio - cloruro nelle acque sotterranee della Sardegna meridionale. Arricchimento di sodio rispetto alla diluizione dell'acqua di mare indica interazione acqua-roccia (WRI); origine prevalente Na da minerali silicatici. Eccesso di cloruro può essere causato da contaminazione antropica.

Geochimica isotopica

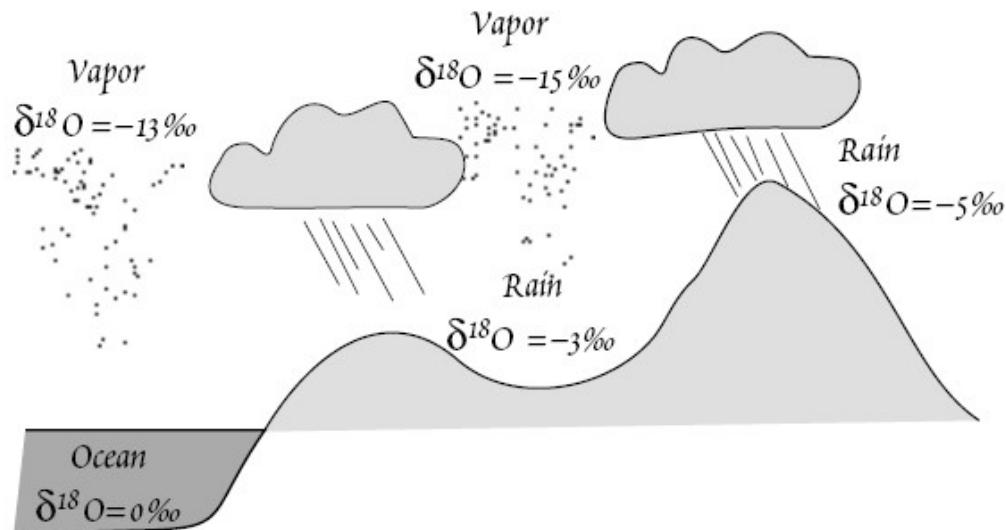


Figure 9.9. Cartoon illustrating the process of Rayleigh fractionation and the decreasing $\delta^{18}\text{O}$ in rain as it moves inland.

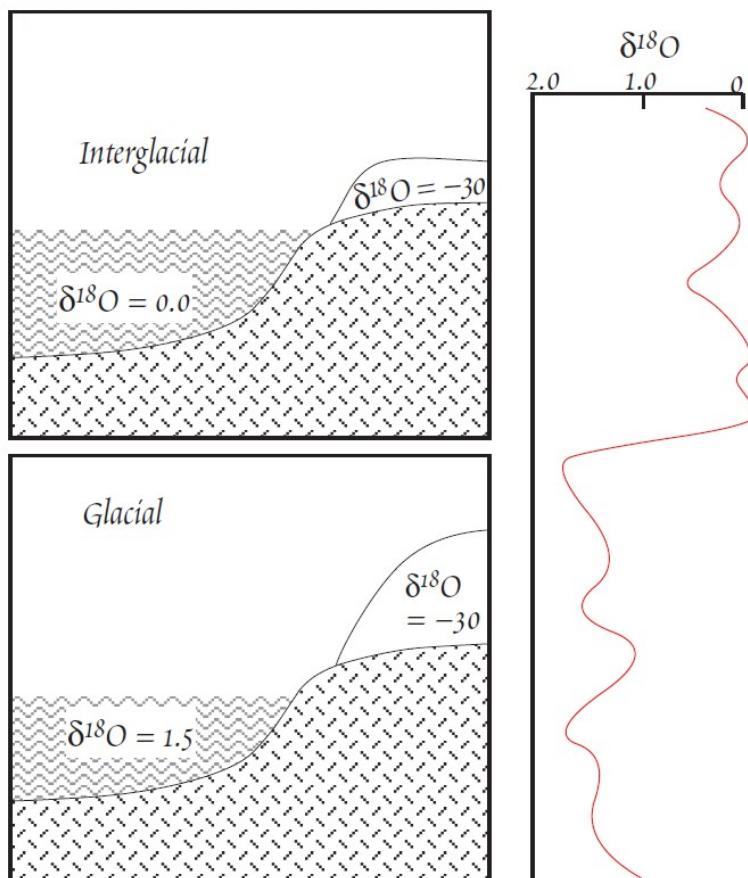


Figure 9.22. Cartoon illustrating how $\delta^{18}\text{O}$ of the ocean changes between glacial and interglacial periods.

Variazione isotopica nei periodi glaciale-interglaciale

Relazioni δD vs $\delta^{18}\text{O}$ nell'acqua di pioggia

Processo di frazionamento dipendente da T

Variazioni stagionali: piogge estive ricche in isotopi pesanti

Effetto altitudine: piogge di montagna povere in isotopi pesanti

Effetto latitudine: piogge alte latitudini povere in isotopi pesanti

Effetto continentale: piogge lontano dalla costa povere in pesanti

Retta Craig: $\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 10$

$$d = \text{deuterio in eccesso} = \delta D - 8\delta^{18}\text{O} \quad (\text{Dansgaard, 1964})$$

Il valore di deuterio in eccesso riflette le condizioni prevalenti durante l'evoluzione delle masse d'aria durante la traiettoria delle precipitazioni (Froehlich et al., 2002). L'effetto stagionale prevede valori alti in estate e bassi in inverno (Rozanski et al., 1993).

K. Deng et al. / Science of the Total Environment 562 (2016) 89–97

The main sources of river water include precipitation, other surface waters and groundwater, and d-excess values of these water masses may vary considerably. For instance, the d-excess of groundwater is mainly determined by its age. The longer residence time of groundwater will lead to lower values (Dong et al., 2013) and smaller temporal variations (Jódar et al., 2014) of d-excess. Snow samples at high altitude are generally characterized by higher d-excess values than rainwater, because of the sublimation-condensation cycle (Froehlich et al., 2008; Lamban et al., 2015; Stichler et al., 2001). Besides, the surface water that experiences intense evaporation has a lower d-excess (Peng et al., 2012). Compared to δD and $\delta^{18}\text{O}$, the d-excess is a more comprehensive indicator and can trace different water masses more accurately. The d-excess remains invariant during the precipitation process along the trajectory of air masses, because it cannot be influenced by the distance-from coast effect, latitude effect and precipitation amount effect (Aggarwal et al., 2005). These effects may change hydrogen and oxygen isotope compositions greatly. Therefore, the d-excess can better trace the river water cycle at a large spatial scale. And it has been used in a number of studies on the assessment of the relative contributions of various water sources to surface run-off and the impact of evaporation, combined with isotopic data of groundwater and precipitation (Kendall and Coplen, 2001; Lachniet and Patterson, 2002; Li et al., 2015; Yang et al., 2011; Yuan and Miyamoto, 2008).

Rette δ D vs $\delta^{18}\text{O}$ per le precipitazioni meteoriche italiane



Journal of Hydrology 270 (2003) 75–88

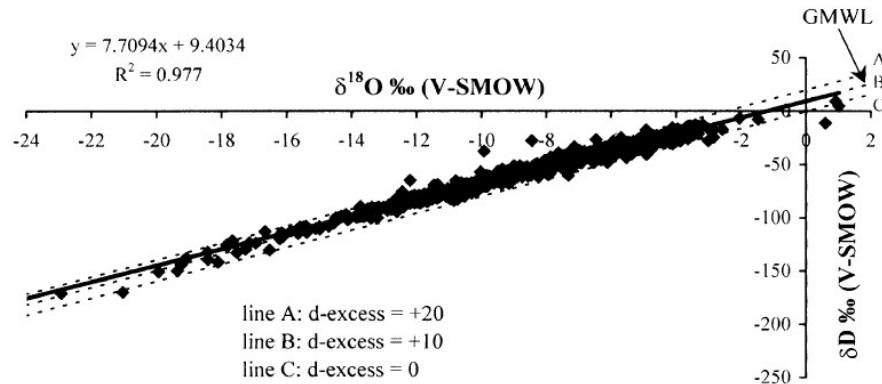
Journal
of
Hydrology

www.elsevier.com/locate/jhydrol

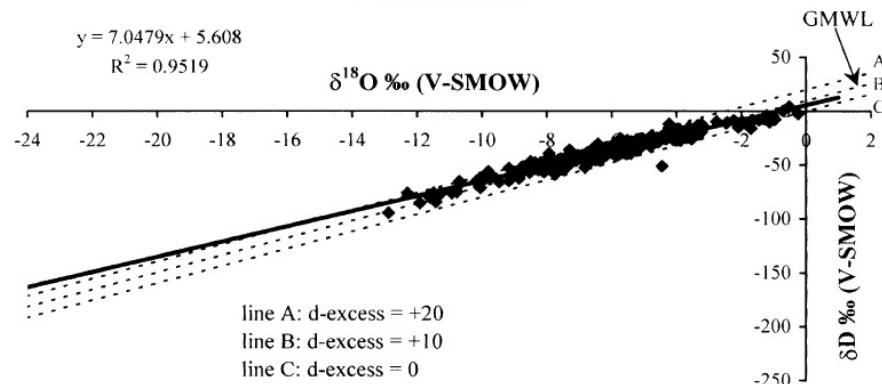
Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map

Longinelli A.*¹, Selmo E.²

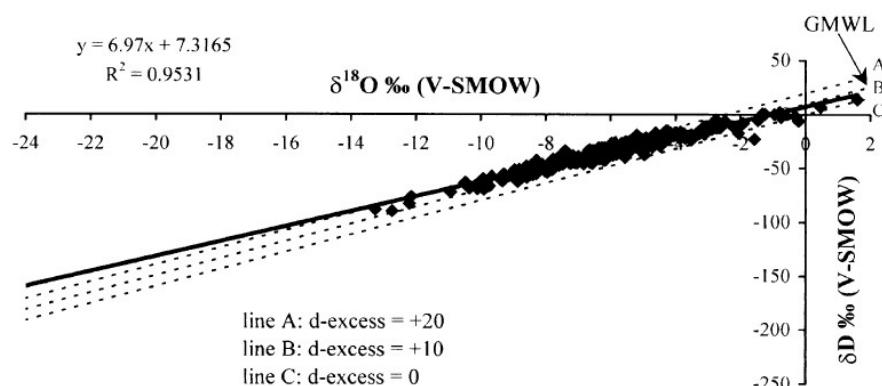
Northern Italy



Central Italy



Southern Italy



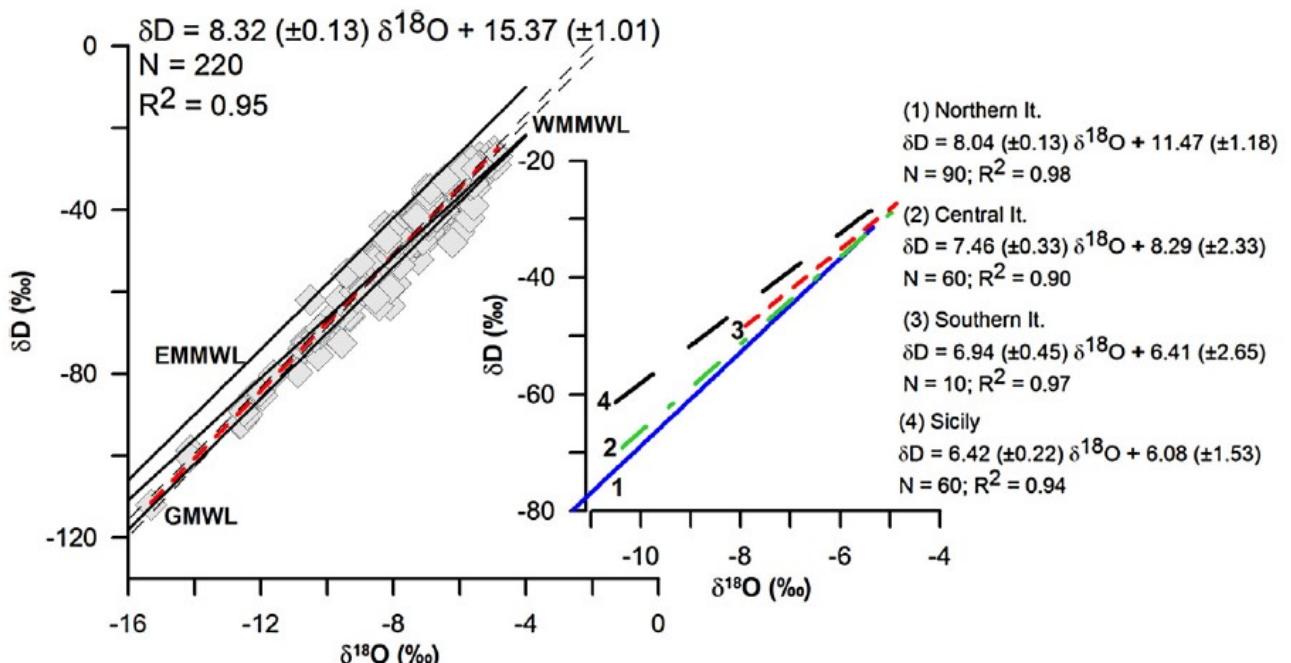
Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy

Francesca Giustini ^{a,*}, Mauro Brilli ^a, Antonio Patera ^b

^a Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria, CNR, Area della Ricerca di Roma1, Via Salaria Km 29, 300, 00015 Monterotondo Staz., Rome, Italy

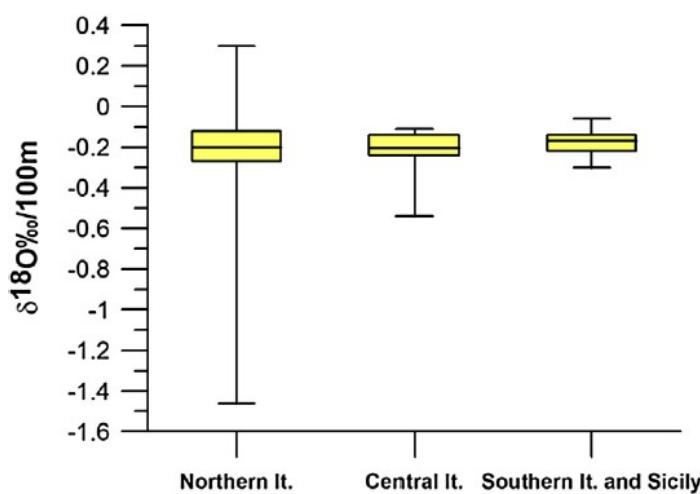
^b Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Via di Vigna Murata 605, 00143 Rome, Italy

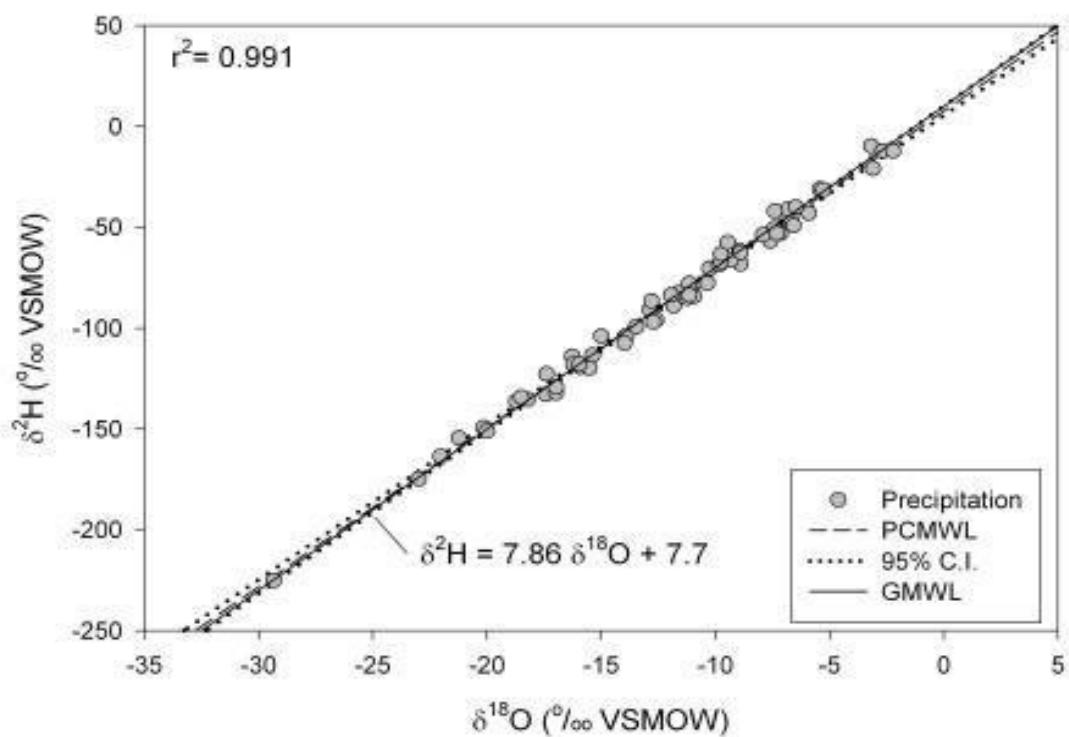
Journal of Hydrology: Regional Studies 8 (2016) 162–181



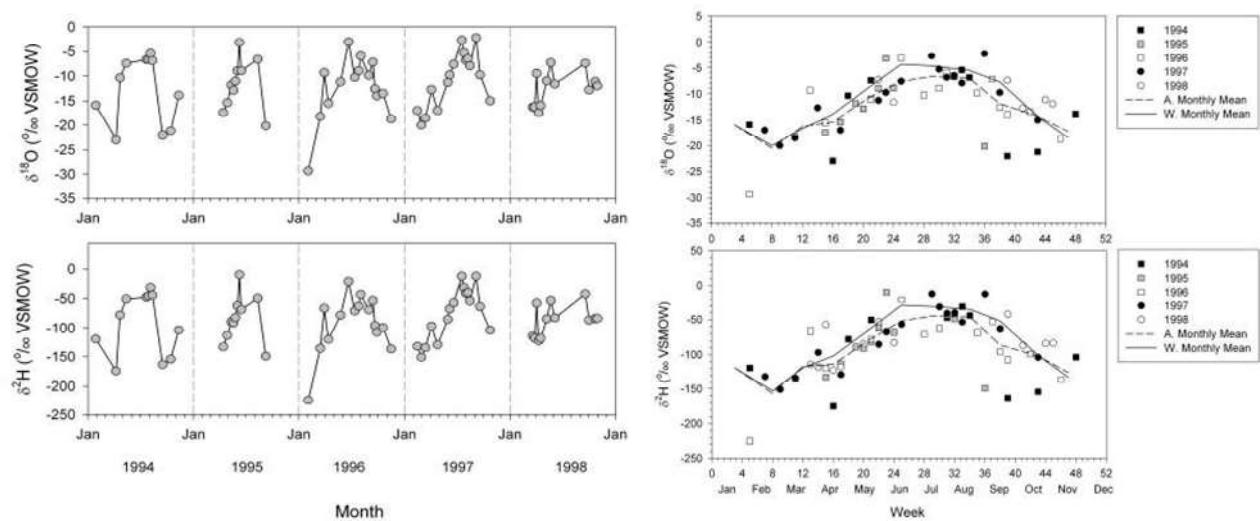
The $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD plot shows that almost all the precipitation data fall between the GMWL of [Craig \(1961\)](#) and the eastern Mediterranean meteoric water line (EMMWL) of [Gat and Carmi \(1970\)](#). The best-fit regression line, representing the Italian Meteoric Water Line (IMWL), is:

$$\delta D = 8.32(\pm 0.13)\delta^{18}\text{O} + 15.37(\pm 1.01)(N = 220; R^2 = 0.95)$$





Campioni acque Colorado



Variazioni stagionali della composizione isotopica nelle acque del Colorado

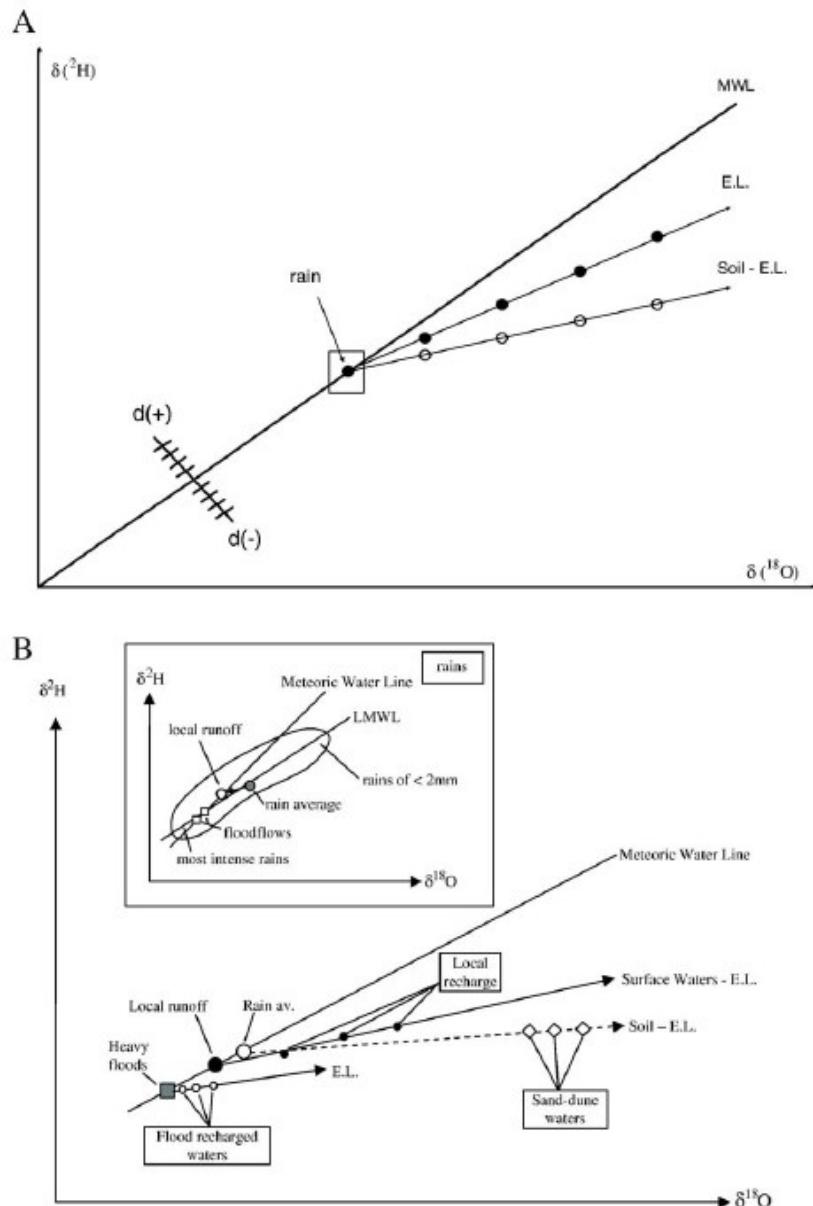
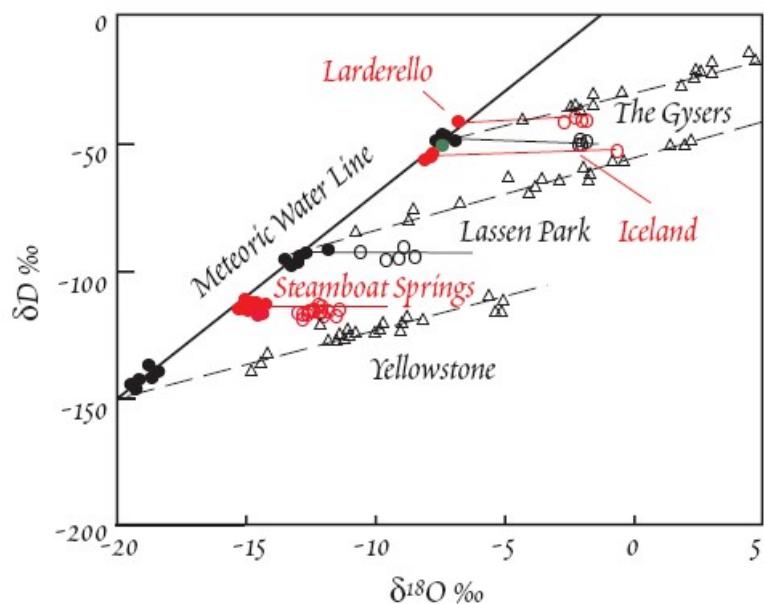


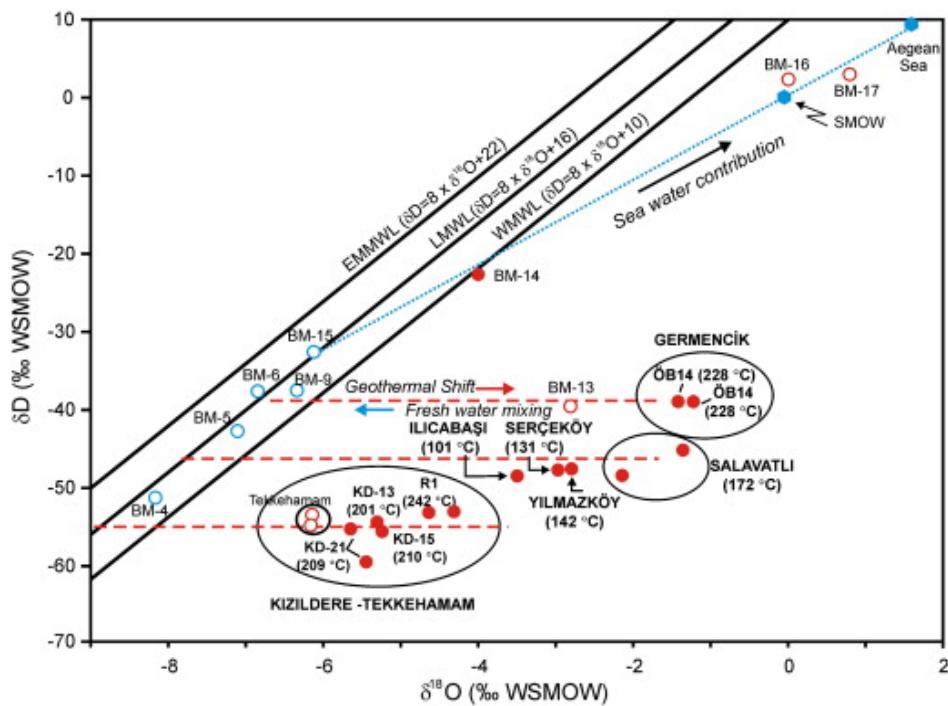
Fig. 3. A. The change of the isotope composition of water as a result of evaporation from surface water and from within the soil column, respectively, on a δ -plot assuming a constant input. MWL — The Meteoric Water Line with a slope of 8; E.L. — an Evaporation Line for surface waters; soil-E.L. — the corresponding relation for soilwater. $d(+)$ and $d(-)$ indicate an increase or decrease, respectively, of the d -excess parameter of Dansgaard relative to that of the MWL. B. The isotopic signature imposed on desert groundwater by different recharge pathways originating from selected isotope composition of the rain input for different rain amounts or intensities, as shown in the inset. The best fit Local MWL (LMWL) is also indicated, characterized by a slope of less than 8.

J.R. Gat, P.L. Airey / Global and Planetary Change 51 (2006) 25–33

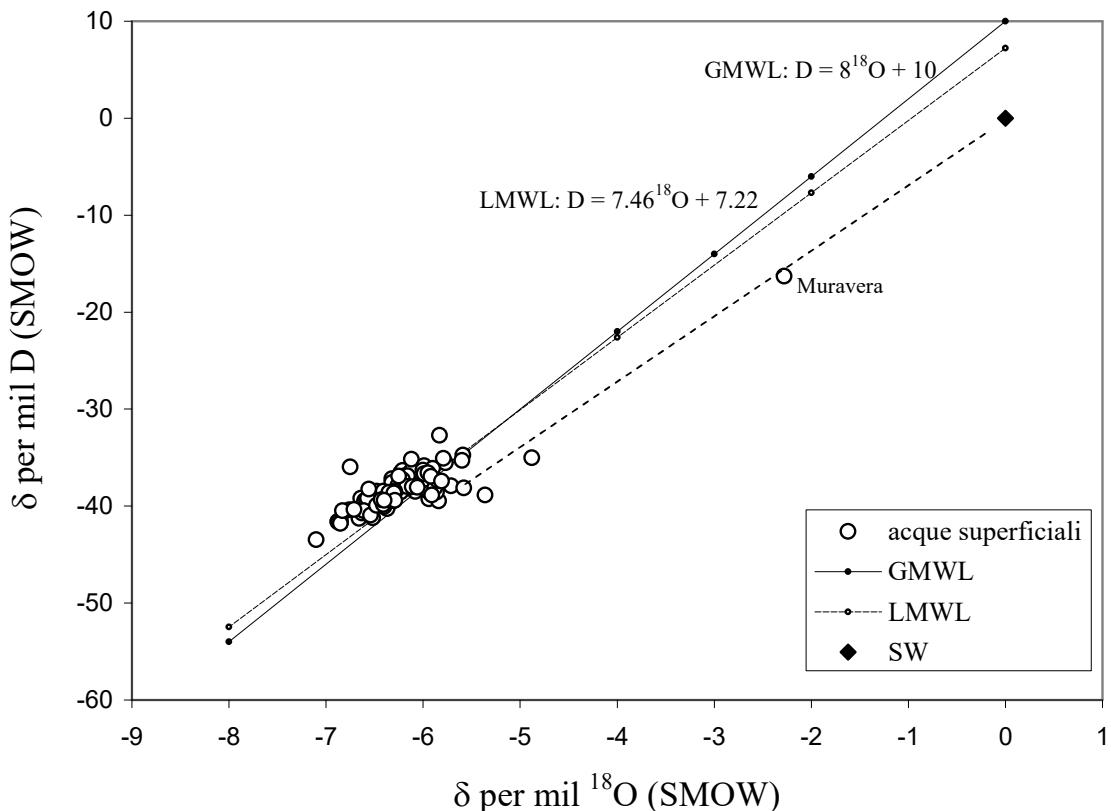
Retta δD vs $\delta^{18}\text{O}$ nelle acque di pioggia mondiali (MWL) e shift (frazionamento isotopico) dovuto a processi di evaporazione in acque superficiali (E.L.) e in acque del suolo (Soil-E.L.).



Composizione isotopica di acque termali (simboli vuoti) rispetto all'acqua di pioggia locale (simboli pieni) White, Stable Isotope Geochemistry, 2001



Composizione isotopica acque termali Anatolia
Karakus & Simsek, J Volcanology Geothermal Research, 2013



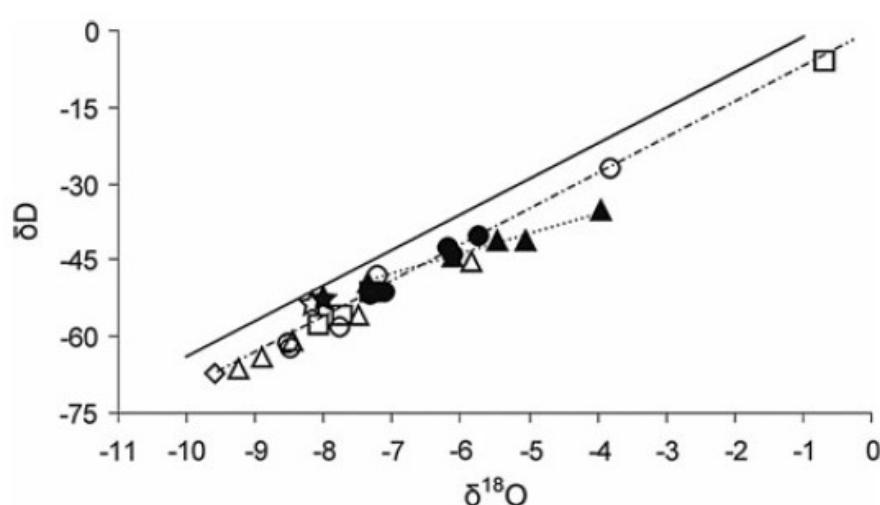
Dati isotopici relativi a campioni di acque superficiali del bacino meridionale del Flumendosa; campionamento aprile 2005 in condizioni di flusso elevato (Cidu et al., Geobasi, Pacini Editore, 2008). Il campione denominato Muravera mostra una composizione isotopica caratterizzata da una significativa componente di acqua di mare. GMWL = global meteoric water line (Graig, 1961); LMWL = local meteoric water line; SW = seawater

Geochemistry and stable isotope composition of surface waters from the Ravenna plain (Italy): implications for the management of water resources in agricultural lands

R. Petrini · M. Pennisi · L. Vittori Antisari ·
R. Cidu · G. Vianello · U. Aviani

Environ Earth Sci

DOI 10.1007/s12665-013-2913-y



solid line = line for local precipitation; dotted line = the local evaporation line; The dot and dashed line represents the binary mixing between present-day seawater and CER water (rombo = CER = Canale Emilino-Romagnolo).

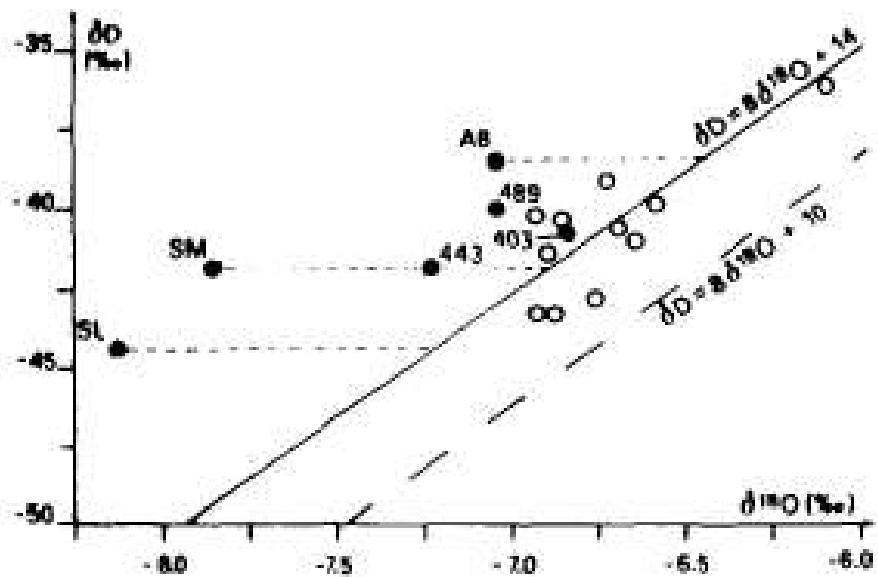


FIG. 6. Values of δD and $\delta^{18}\text{O}$ for the high- PCO_2 waters (solid circles) from Logudoro compared to those of local meteoric waters (open circles).

Caboi et al. 1993. *Geochemistry of high PCO_2 waters in Logudoro, Sardinia, Italy.* Applied Geochemistry 8, 153-160

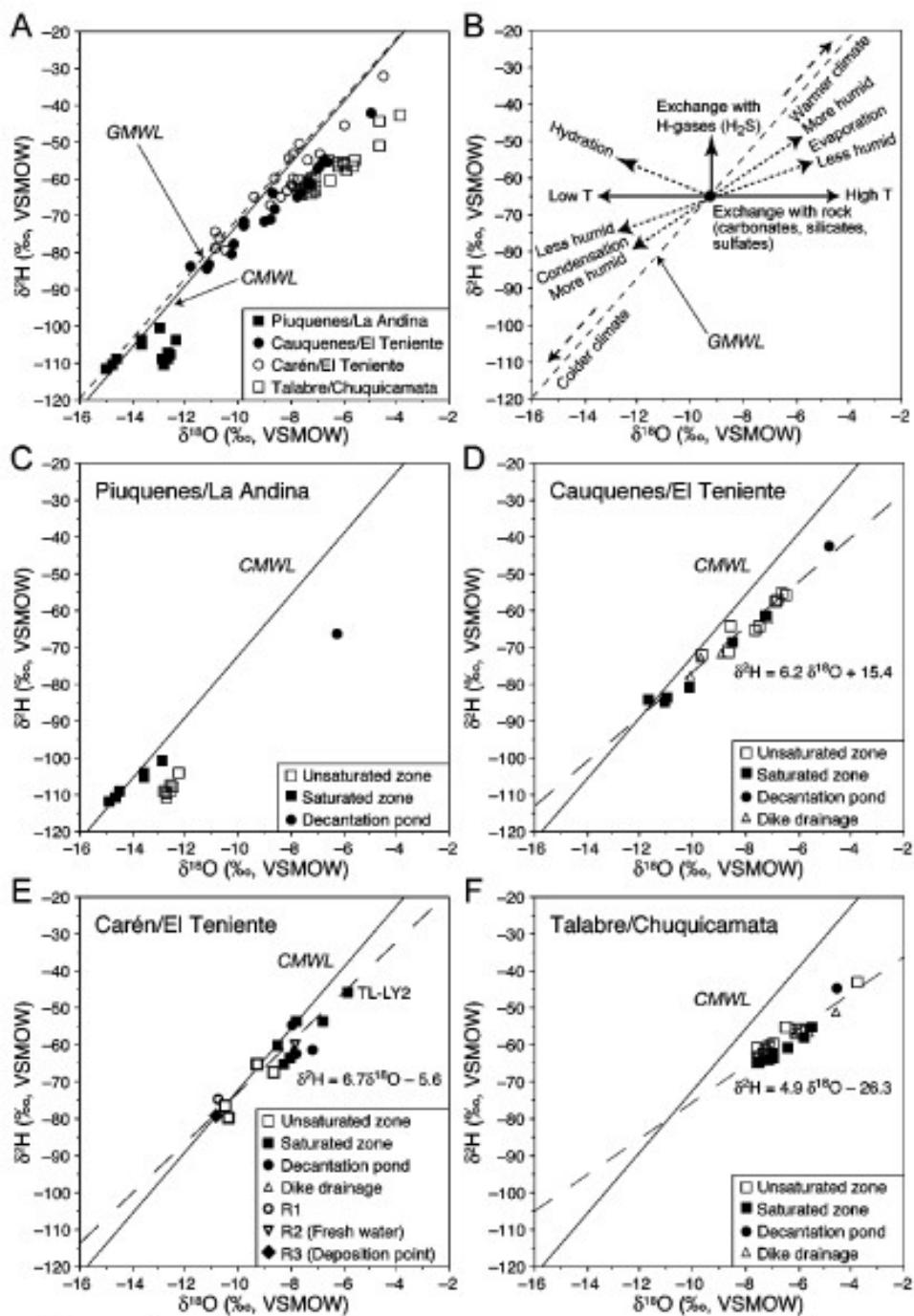


FIGURE 2. (A) Plot of $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ for waters from the studied tailings impoundments: Piuquenes/La Andina (Alpine climate), Cauquenes/El Teniente, Carén/El Teniente (Mediterranean climate) and Talabre/Chuquicamata (hyperarid climate). GMWL = Global Meteoric Water Line after Rozanski et al. (15). CMWL = Chilean Meteoric Water Line from 1993 to 1994 IAEA/WMO data (16). (B) Schematic plot of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ variations due to physical and chemical processes determining displacement of the isotopic composition of waters from the GMWL. Plots of $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ for waters from: (C) Piuquenes/La Andina, (D) Cauquenes/El Teniente, (E) Carén/El Teniente, and (F) Talabre/Chuquicamata. Regression lines for the different tailings impoundments are also presented.

Spangenberg et al. Environmental Science and Technology, 2009

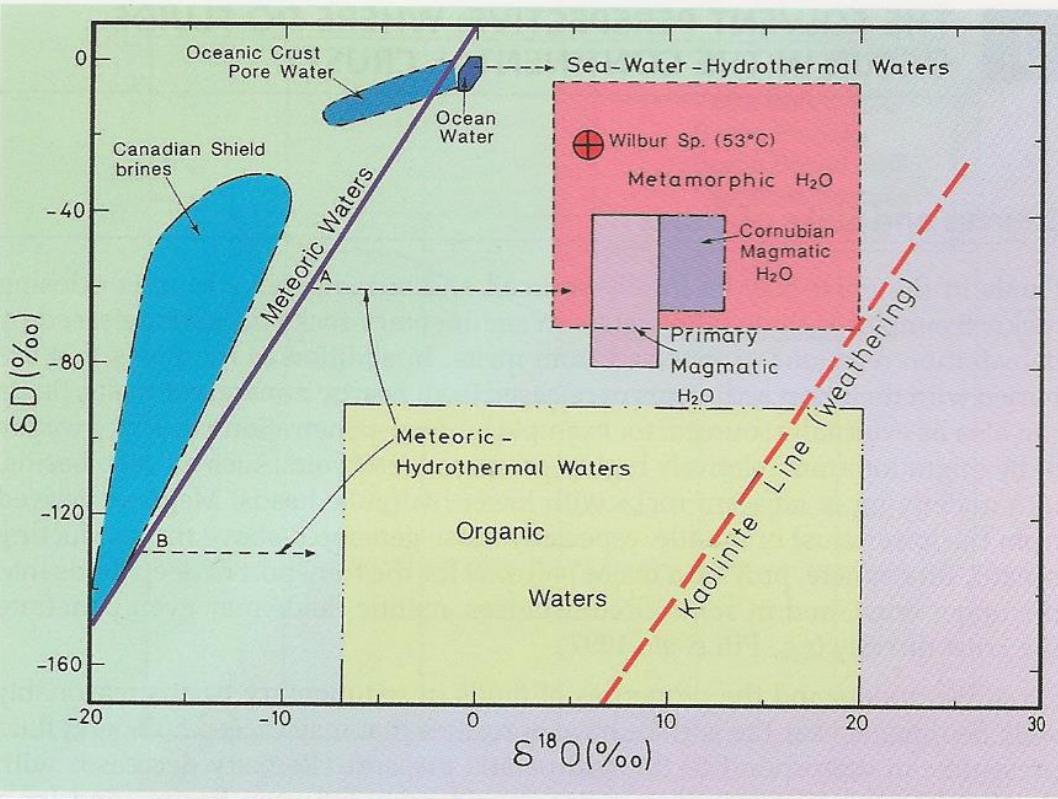
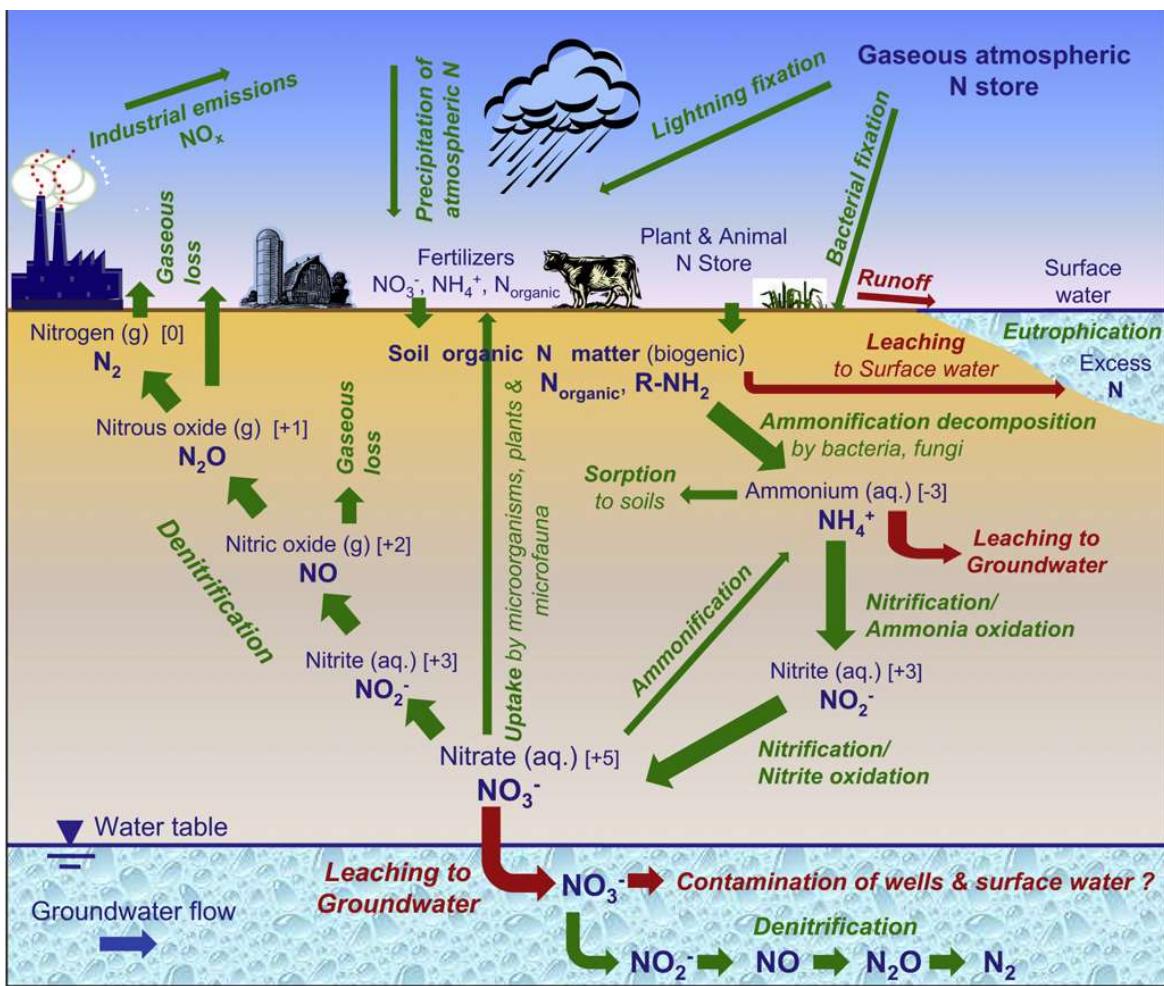
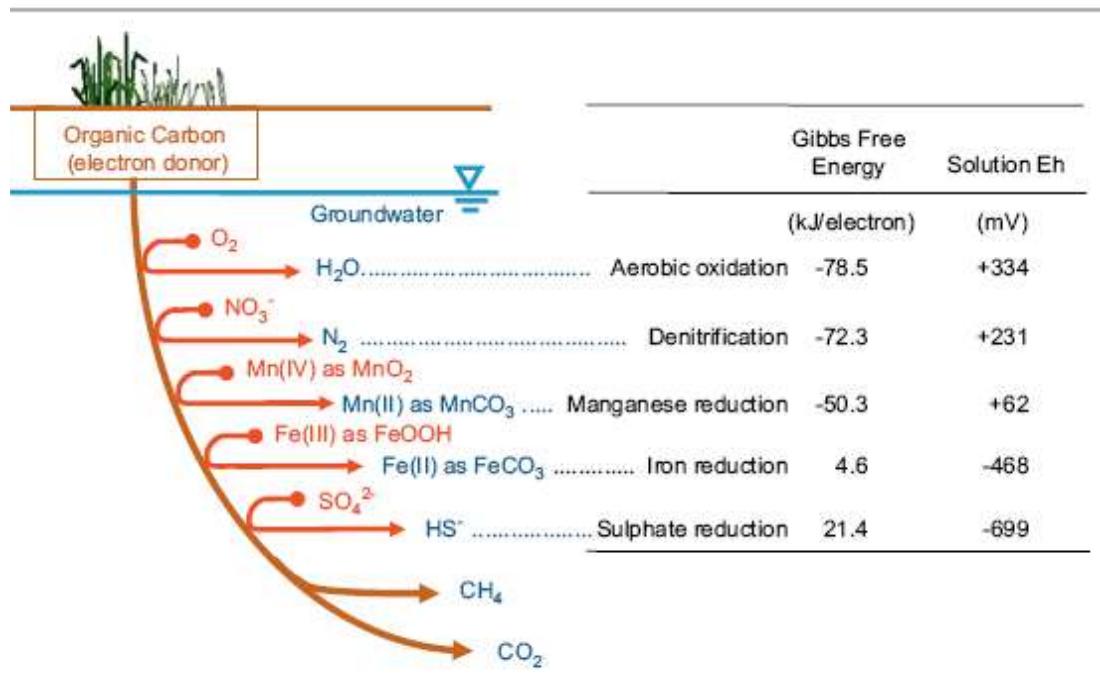


Figure 2.13 Stable isotope compositions of natural waters of different origins. The hydrogen and oxygen isotopic compositions of meteoric waters and ice are closely correlated and lie along the Meteoric Water Line. Magmatic fluids are notably enriched in ^{18}O and occupy a field to the right. Under most conditions, fluid-rock interactions in diagenesis, hydrothermal alteration and metamorphism result in waters that are similarly to the right of the meteoric water line, but Canadian Shield Brines have a distinctive composition enriched in ^2H that may reflect extensive closed-system mineral reactions at low temperature. Waters that have interacted with organic matter or hydrocarbons can acquire a distinctive light H signature (modified from Sheppard, 1986).

B.W.D. Yardley and R.J. Bodnar. Geochemical perspectives, volume 3 (1) 2014



Processi e speciazione nel ciclo geochimico dell'azoto



The nitrogen cycle and its influence upon the water environment - Rivett et al., Water Research 42 (2008) 4215 – 4232.

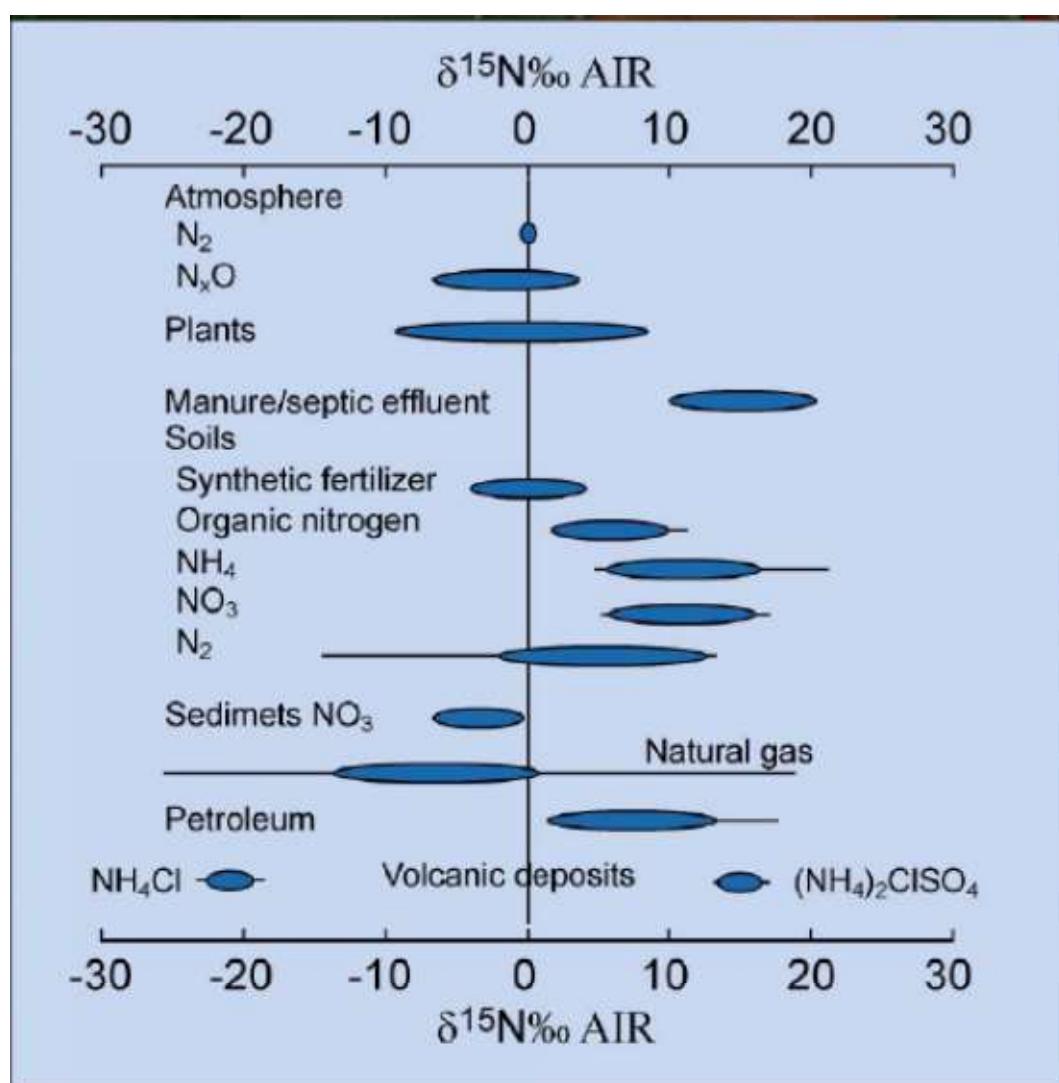
Dominant source of N in most natural ecosystems is the atmosphere ($\delta^{15}\text{N}=0\text{\textperthousand}$).

Plants fixing N_2 from the atmosphere have $\delta^{15}\text{N}$ values of about 0 to +2‰, close to the $\delta^{15}\text{N}$ value of atmospheric N_2 .

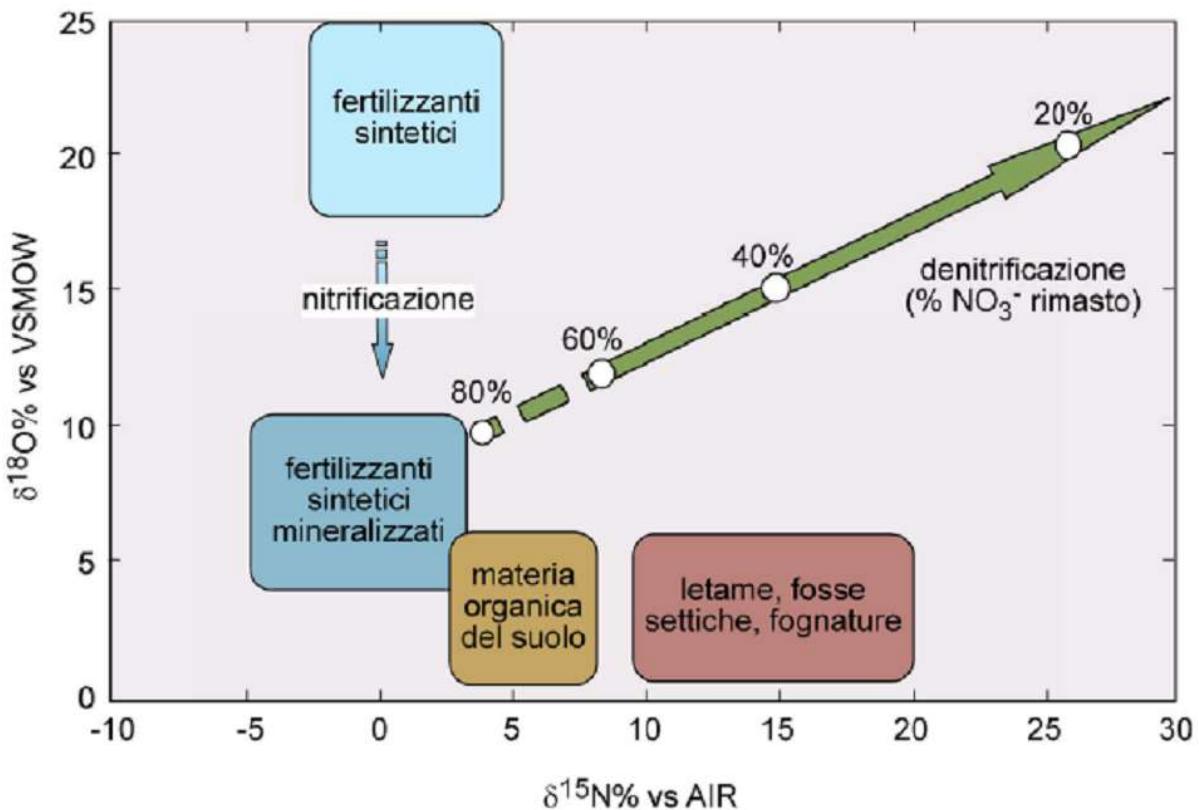
Most plants have $\delta^{15}\text{N}$ values in the range of -5 to +2‰ (Fry, 1991).

Typical available soil N $\delta^{15}\text{N}$ values range from 0‰ to +8‰, although the $\delta^{15}\text{N}$ range for refractory soil N may be larger (Kendall, 1998; Kendall et al., 2007; Xue et al., 2009).

Rock sources of N are generally considered negligible contributors to groundwater and surface water

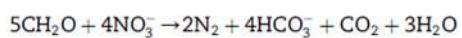
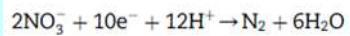


Composizione isotopica dell'azoto in diverse matrici (da Clark and Fritz 997)

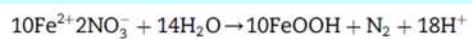


Sorgenti del nitrato ricavate in base alla composizione degli isotopi dell'azoto e dell'ossigeno nel nitrato (modificato da Clark and Fritz, 1997)

denitrificazione



Heterotrophic denitrification



Autotrophic denitrification

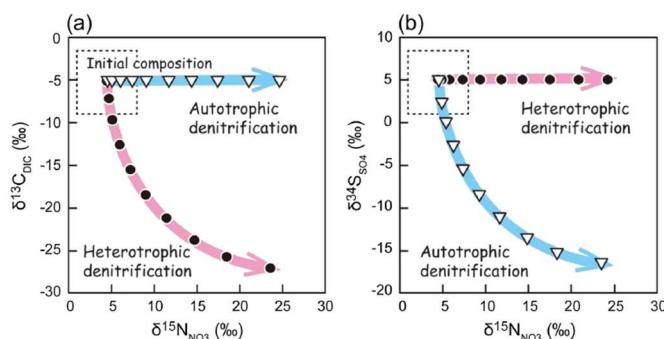
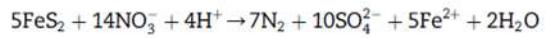


Fig. 1 – Conceptual $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ evolitional groundwater model, with the progress of both heterotrophic (reaction 2) and autotrophic (reaction 4) denitrification, based on field observations under the specific condition where denitrification is the major anaerobic process (Aravena and Robertson, 1998; Otero et al., 2009).

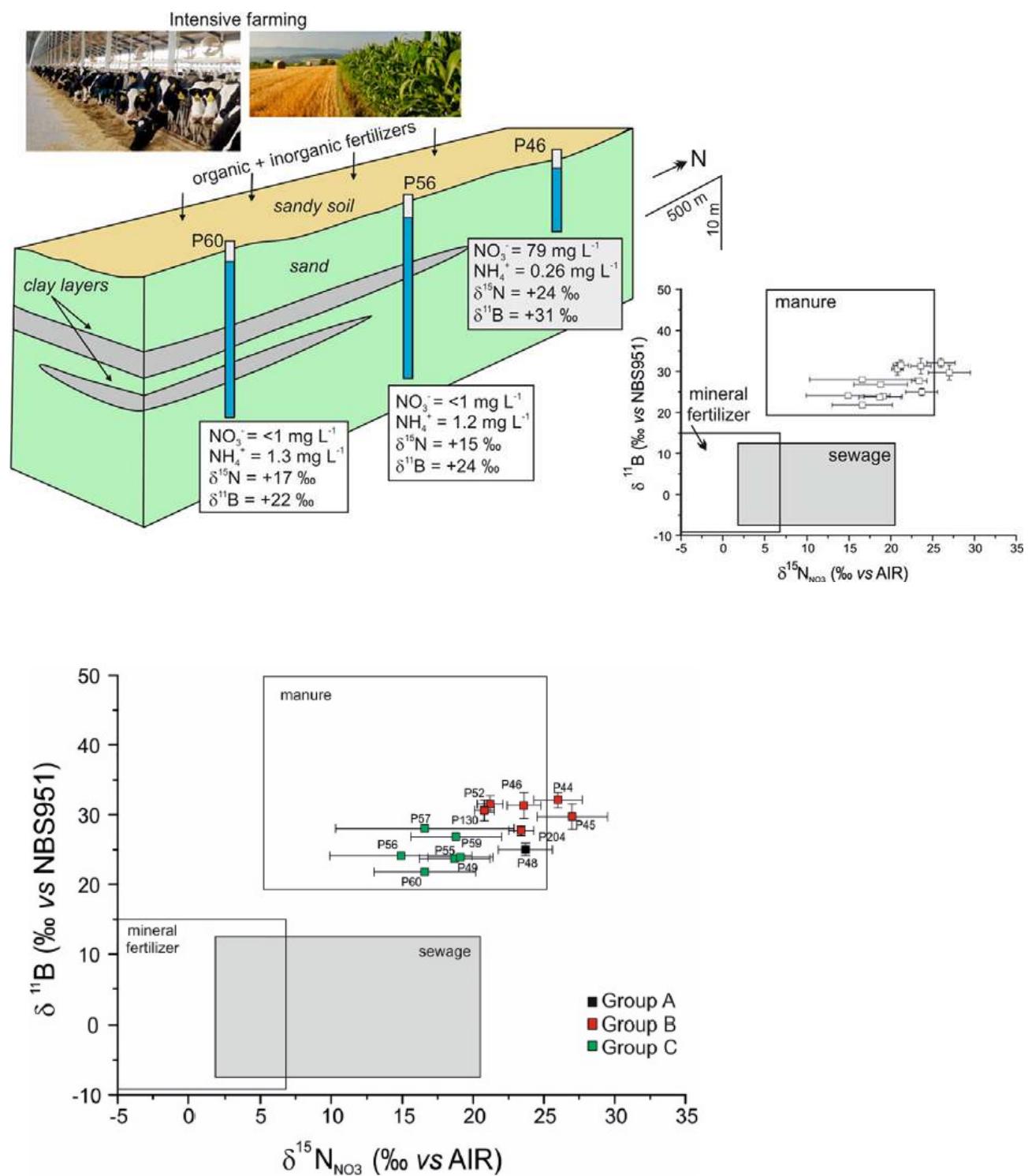


Fig. 11. Plot showing the mean values of $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in Groups A, B and C groundwater under the monitored period. Bars in each symbol represent SD values. Boxes show typical ranges of $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{15}\text{N}$ observed in different NO_3^- sources. (Eppich et al., 2012, modified).

Composizione isotopica di alcune acque sotterranee nella ZVN di Arborea (campionamenti 2013-2014). I valori più elevati di nitrato (max 152 mg/L) sono stati osservati nelle acque meno profonde (Progetto RAS KNOW) - R. Biddau et al. / Science of the Total Environment 647 (2019) 1121–1136.

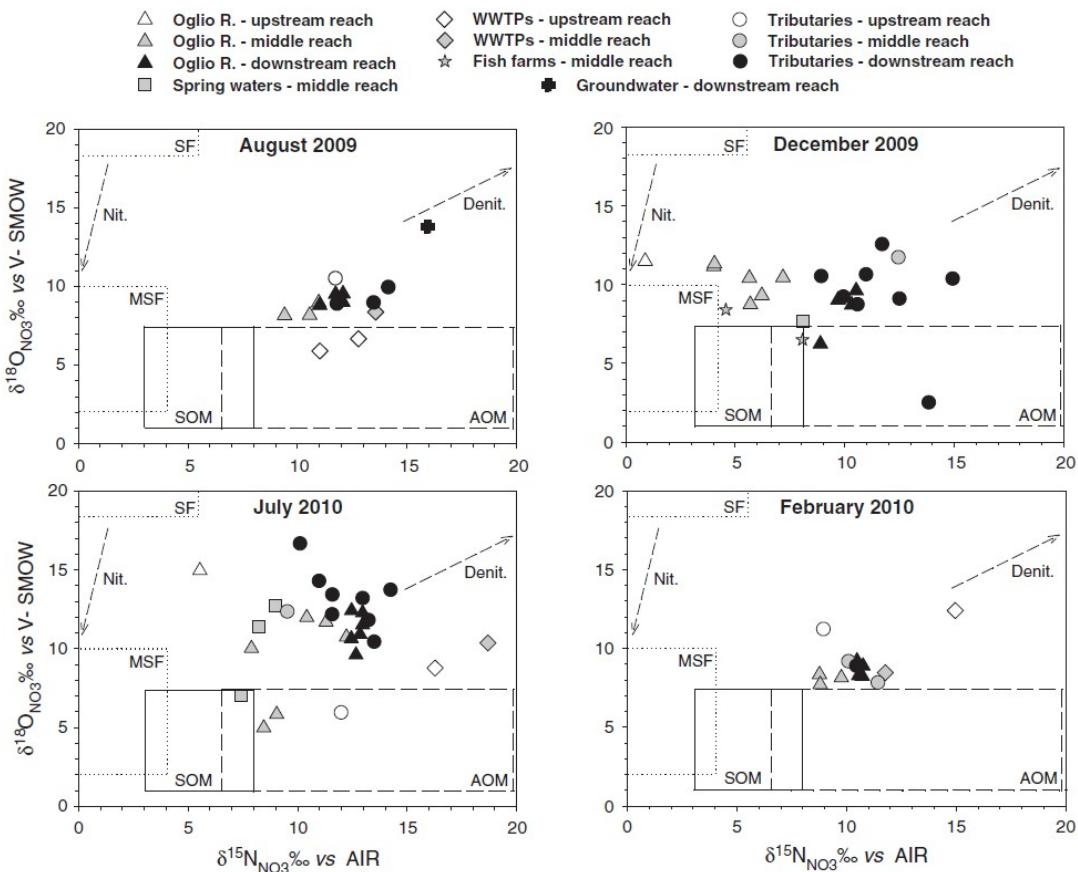
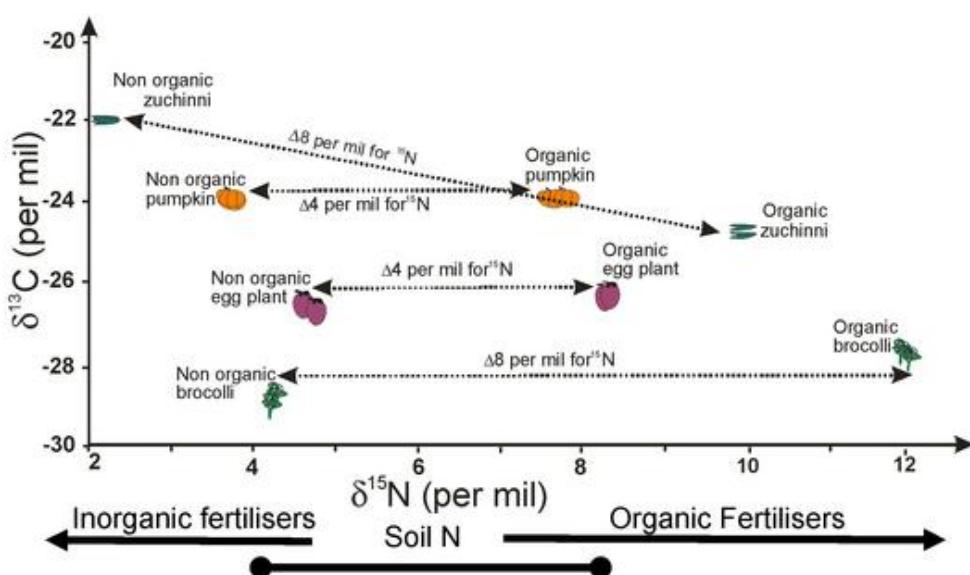
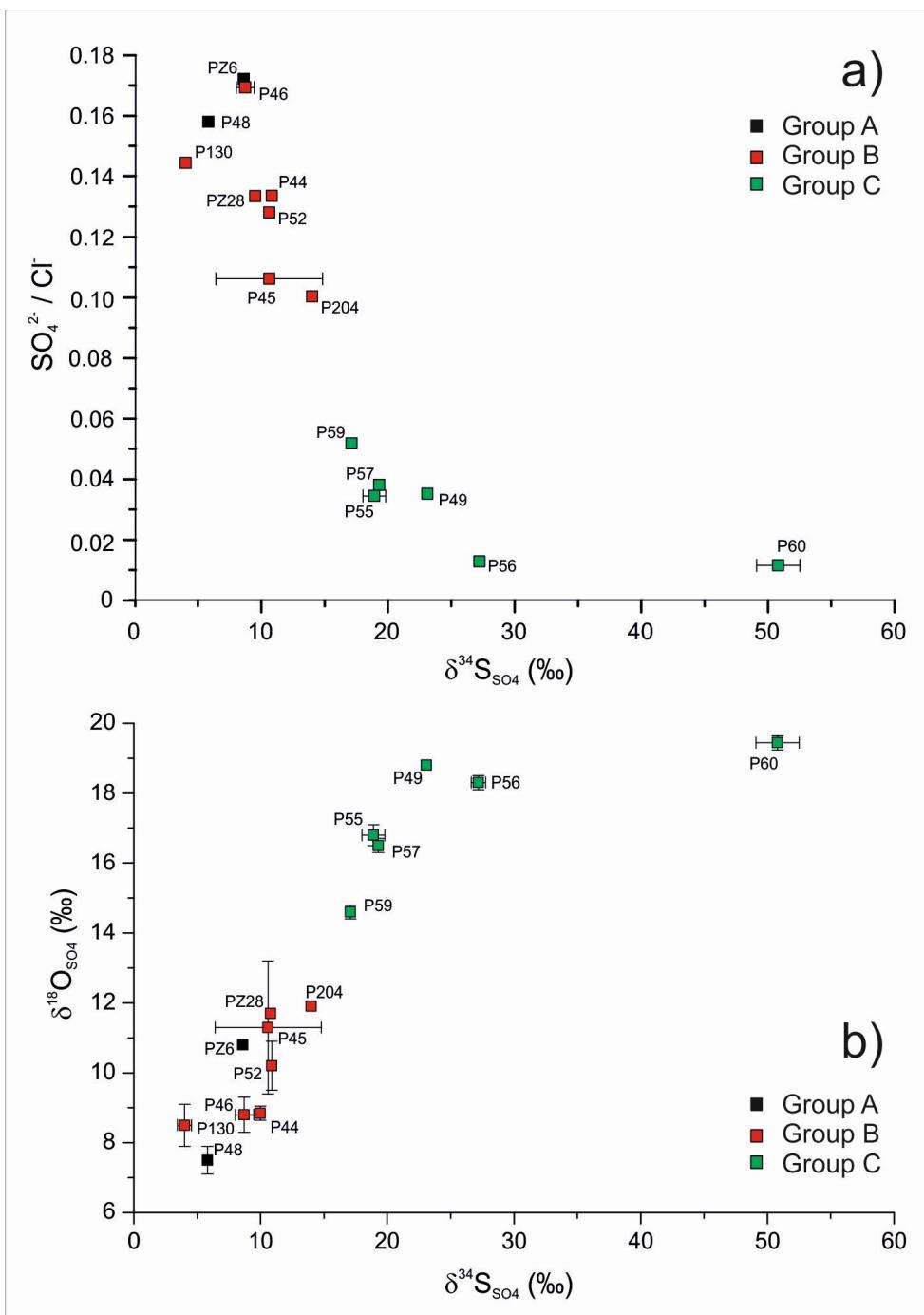


Fig. 5. NO_3^- isotopic composition in the Oglio River water, springs, WWTPs, tributaries and in groundwater (G1). The white, grey and black symbols indicate different reaches in the Oglio River, as defined based on nitrate concentrations (see text for explanation and Fig. 2b). SF = synthetic fertilisers; Nit. = evolution during nitrification; MSF = mineralised synthetic fertilisers; SOM = soil organic matter; AOM = anthropogenic organic matter (sewage and manure); Denit. = evolution during denitrification. Compositional fields modified after Clark and Fritz (1997) and Kendall (1998).

I grafici mostrano le variazioni stagionali della composizione isotopica in ossigeno-18 e azoto-15 del nitrato nel fiume Oglio.





Composizione isotopica del solfato nelle acque di Arborea. L'arricchimento di isotopi pesanti dell'ossigeno e zolfo nel solfato (es. P60) associato alla diminuzione del rapporto molare solfato/cloruro indica un processo di trasformazione del solfato in specie ridotte dello zolfo (es. H₂S)

Potenziali applicazioni approccio multi-isotopico in Geoarcheologia

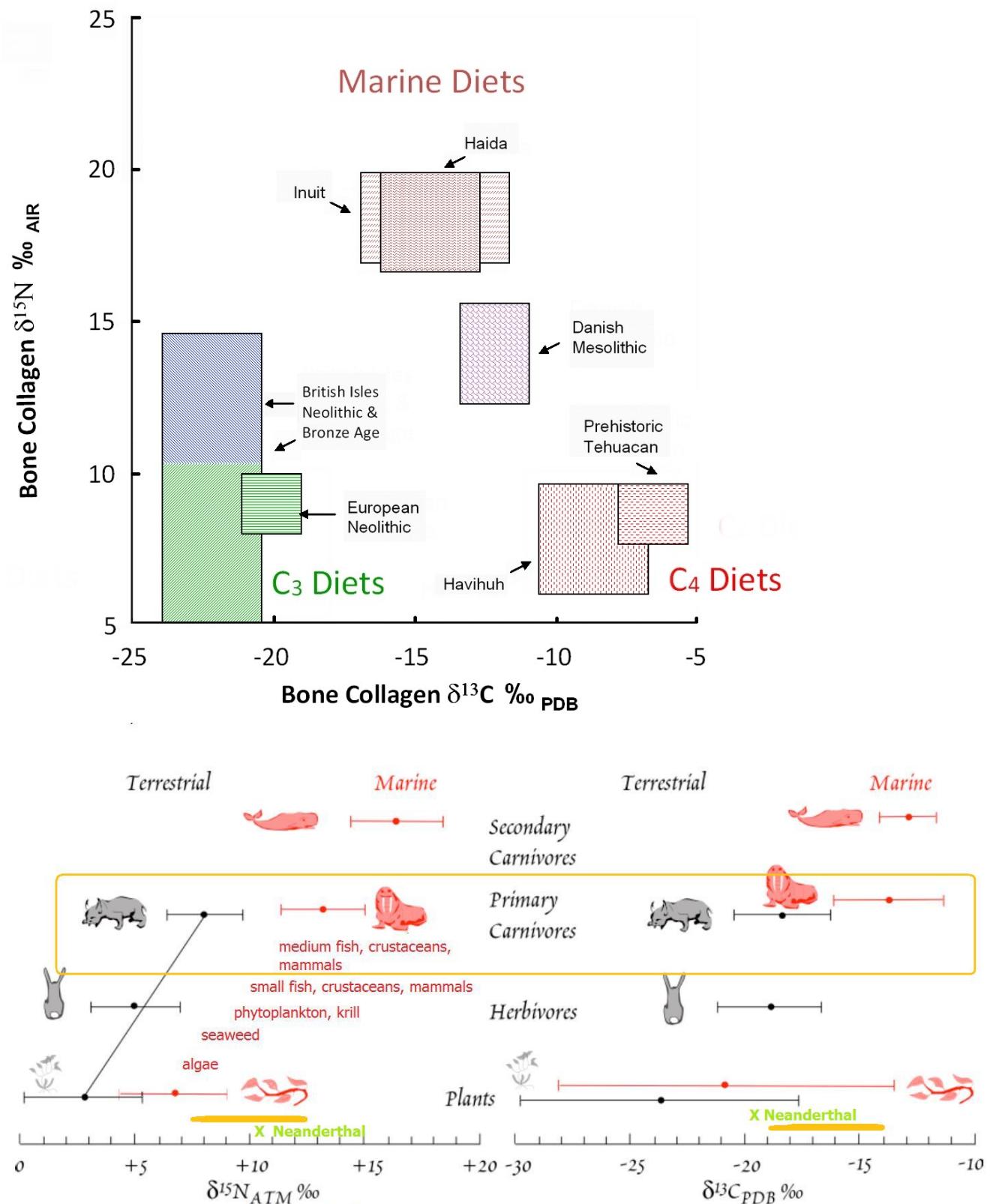
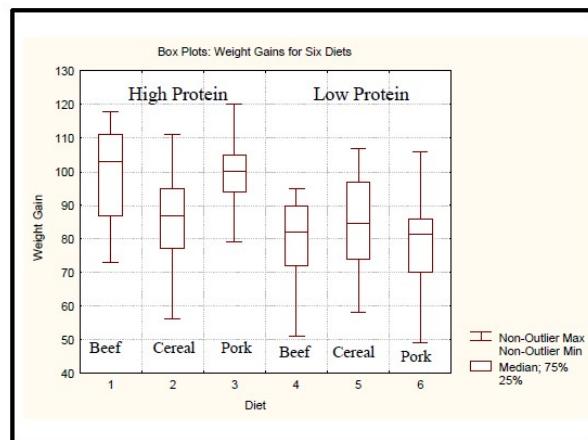
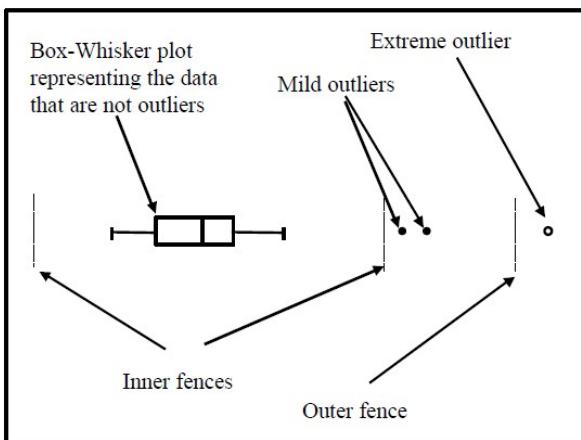


Figure 9.19. Values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in various marine and terrestrial organisms. From Schoeninger and DeNiro (1984).

Appendice - elaborazioni statistiche



- An **outlier** is a “wild” observation in the data
- Outliers occur because
 - of errors (typographical and computational)
 - Extreme cases in the population
- We will now consider the drawing of box-plots where outliers are identified

Lower inner fence

$$f_1 = Q_1 - (1.5)\text{IQR}$$

Upper inner fence

$$f_2 = Q_3 + (1.5)\text{IQR}$$

IRQ = distanza interquartile

To Draw a Box Plot we need to:

- Compute the Hinge (Median, Q_2) and the Mid-hinges (first & third quartiles – Q_1 and Q_3)
- To identify outliers we will compute the inner and outer **fences**

- Observations that are between the lower and upper fences are considered to be non-outliers.
- Observations that are outside the inner fences but not outside the outer fences are considered to be **mild** outliers.
- Observations that are outside outer fences are considered to be **extreme** outliers.

Lower outer fence

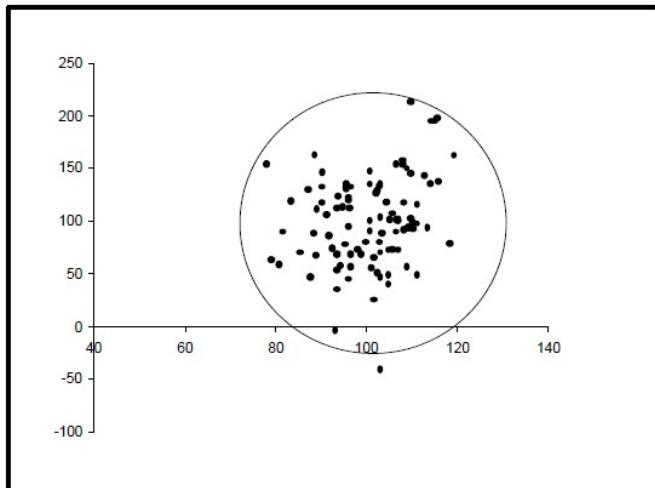
$$F_1 = Q_1 - (3)\text{IQR}$$

Upper outer fence

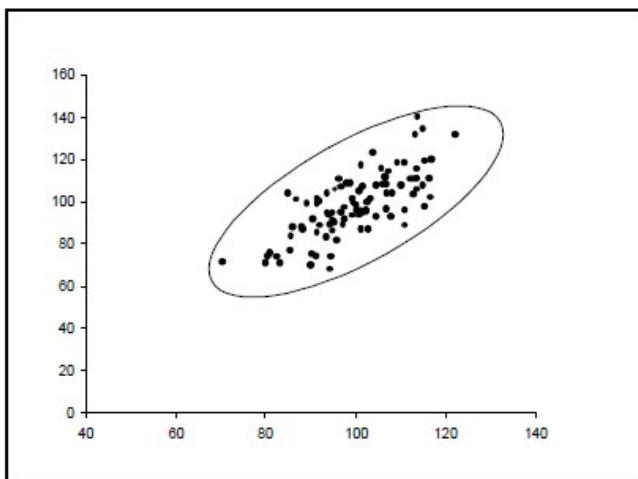
$$F_2 = Q_3 + (3)\text{IQR}$$

- mild** outliers are plotted individually in a box-plot using the symbol ●
- extreme** outliers are plotted individually in a box-plot using the symbol ○
- non-outliers are represented with the box and whiskers with
 - Max = largest observation within the fences
 - Min = smallest observation within the fences

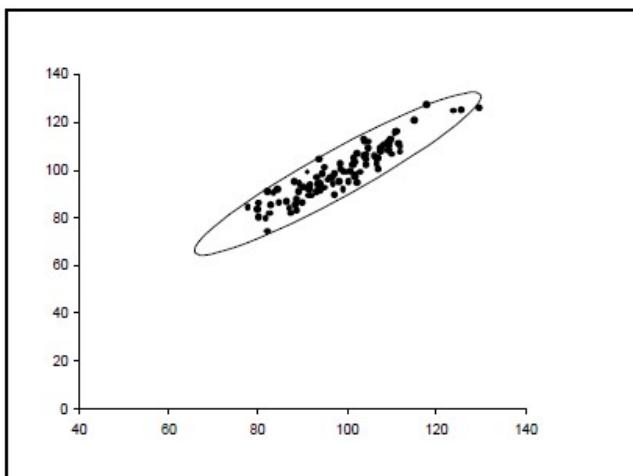
Scatter patterns



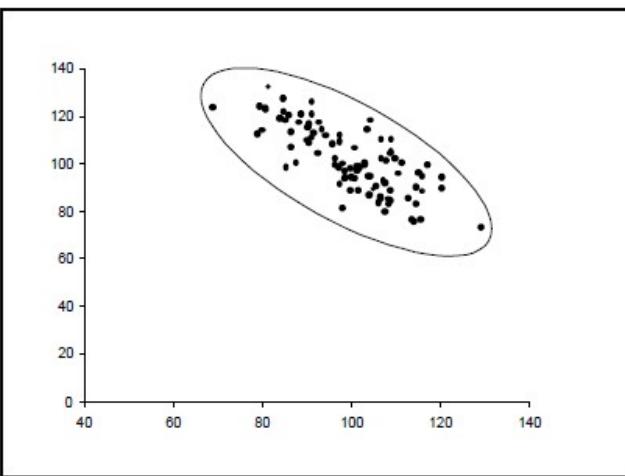
- Circular
- No relationship between X and Y
- Unable to predict Y from X



- Ellipsoidal
- Positive relationship between X and Y
- Increases in X correspond to increases in Y (but not always)
- Major axis of the ellipse has positive slope

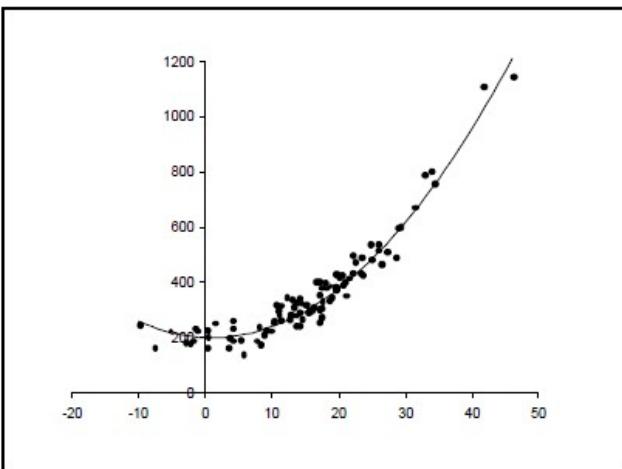


- Ellipsoidal (thinner ellipse)
- Stronger positive relationship between X and Y
- Increases in X correspond to increases in Y (more frequently)
- Major axis of the ellipse has positive slope
- Minor axis of the ellipse much smaller

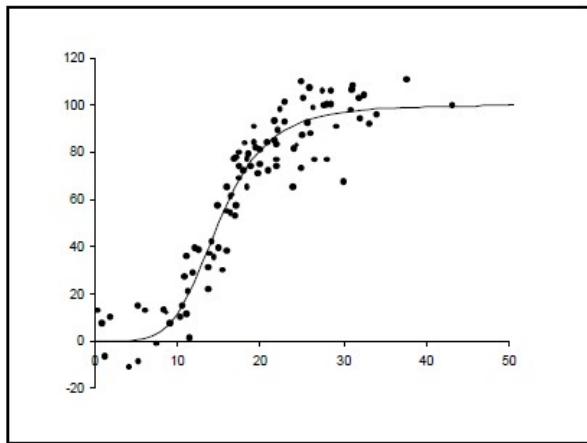


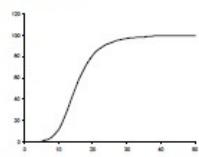
- Ellipsoidal
- Negative relationship between X and Y
- Increases in X correspond to decreases in Y (but not always)
- Major axis of the ellipse has negative slope

Non linear patterns



Exponential relationship



- Growth patterns frequently follow a sigmoid curve
 - Growth at the start is slow
 - It then speeds up
 - Slows down again as it reaches its limiting size
- 

Coefficiente di correlazione

Properties of Pearson's correlation coefficient r

1. The value of r is always between -1 and $+1$.
2. If the relationship between X and Y is positive, then r will be positive.
3. If the relationship between X and Y is negative, then r will be negative.
4. If there is no relationship between X and Y , then r will be zero.
5. The value of r will be $+1$ if the points, (x_i, y_i) lie on a straight line with positive slope.
6. The value of r will be -1 if the points, (x_i, y_i) lie on a straight line with negative slope.

Nota di richiamo sul calcolo della deviazione standard

Deviazione standard (fonte Wikipedia, l'enciclopedia libera)

La deviazione standard o scarto quadratico medio è un [indice di dispersione](#) - vale a dire una misura di variabilità di una popolazione o di una [variabile casuale](#) - derivato direttamente dalla [varianza](#), ha la stessa unità di misura dei valori osservati (mentre la varianza ha come unità di misura il quadrato dell'unità di misura dei valori di riferimento). **La deviazione standard misura la dispersione dei dati intorno al valore medio.**

Il termine deviazione standard è stato introdotto in [statistica](#) da [Karl Pearson](#) (On the dissection of asymmetrical frequency curves, [1894](#)) assieme alla lettera greca σ che lo rappresenta.

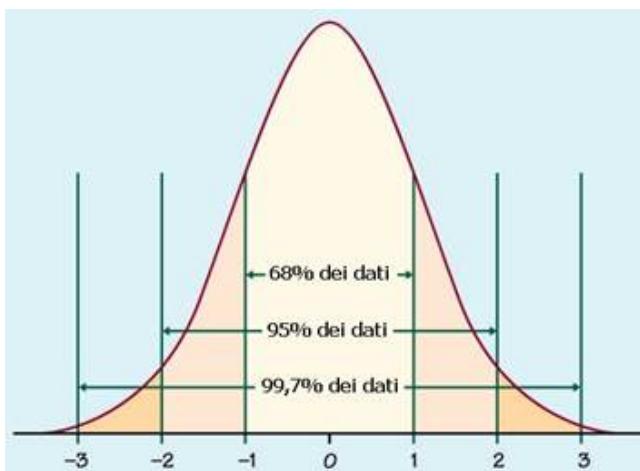
Se non indicato diversamente, è semplicemente la radice quadrata della [varianza](#), la quale viene coerentemente rappresentata con il quadrato di sigma (σ^2).

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

dove x_i è il singolo valore per ciascuna determinazione,
 n è il numero di determinazioni,
la media aritmetica è calcolata:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Variazioni della curva di distribuzione di dati



3SD = 99.7% dei dati

