

Idrosfera: Acque Continentali

Gli elementi chimici disciolti nelle acque continentali provengono dall'alterazione della crosta terrestre.

L'alterazione chimica (weathering) è il processo con cui l'acqua «disintegra» e dissolve i minerali delle rocce.

L'alterazione **chimica e meccanica** avvengono sinergicamente ad opera dell'acqua e degli agenti atmosferici che, lentamente, asportano e trasportano negli oceani la materia presente sulle terre emerse.

La materia presente sulla superficie della terra e negli strati superiori della litosfera partecipa ad una lenta e complessa migrazione.

La migrazione può essere divisa in due parti:

Ciclo Maggiore o endogeno

Ciclo Minore o esogeno

Composizione chimica delle acque continentali

Le **acque continentali** hanno un **contenuto in sali** decisamente **minore della acque oceaniche** e le acque fluviali hanno, generalmente, contenuto in sali disciolti minore **delle acque sotterranee**

Ci sono delle eccezioni rappresentate da **acque profonde molto saline (brine)** o da **acque lacustri** soggette **ad elevata evaporazione**, con conseguente saturazione di sali disciolti e precipitazione.

Le acque continentali si distinguono dalle acque oceaniche anche per la **variabilità delle concentrazione degli elementi disciolti** in contrapposizione alla loro presenza costante nelle acque oceaniche.



Natron Lake, Tanzania

Nelle acque oceaniche:



nelle acque continentali non si osservano ordini prestabiliti, solitamente:



Comunque gli elementi **alcalini e alcalino-terrosi** (gruppi IA e IIA) sono generalmente più abbondanti, mentre lo ione HCO_3^- riveste un ruolo predominante.

(TDS = Total Dissolved Solids)

Ione	Oceano	Fiumi	Acque sotterranee
Na^+	470	0.3	1.2
K^+	10	0.06	0.07
Ca^{2+}	20	0.8	2.5
Mg^{2+}	110	0.7	0.8
Cl^-	550	0.2	0.6
SO_4^{2-}	56	0.1	0.9
HCO_3^-	2	1	3
pH	8.2	---	7.4
TDS	35000	120	350

Concentrazioni ioniche espresse in meq/l, TDS in mg/l

Composizione chimica delle acque fluviali che sfociano nei diversi oceani

Table 3.1 The major element composition of rivers draining into the oceans; units, mg l⁻¹ (data from Martin & Whitfield (1983) and Riley & Chester (1971)).

Element	Atlantic	Indian	Arctic	Pacific	World average river water	Sea water
Na ⁺	4.2	8.5	8.8	5.2	5.3	10733
K ⁺	1.4	2.5	1.2	1.2	1.5	399
Ca ²⁺	10.5	21.6	16.1	13.9	13.3	412
Mg ²⁺	2.5	5.4	1.3	3.6	3.1	1294
Cl ⁻	5.7	6.8	11.8	5.1	6.0	19344
SO ₄ ²⁻	7.7	7.9	15.9	9.2	8.7	2712
HCO ₃ ⁻	37	94.9	63.5	55.4	51.7	142
SiO ₂ ³⁻	9.9	14.7	5.1	11.7	10.7	—
TDS*	78.9	154.9	123.7	105.3	101.6	—

* TDS = total dissolved solids.

- alcuni elementi (es. U, Mn, Hg, Cu, Pb) sono poco presenti nelle rocce e poco abbondanti nelle acque,
- altri elementi (es. Al), pur essendo molto presenti nelle rocce sono scarsamente solubili e quindi poco abbondanti nelle acque,
- per alcuni elementi l'intervallo di concentrazione è piccolo,
- alcune specie ioniche sono molto diffuse nelle rocce, sono abbondanti e con abbondanza molto variabile nelle acque (Ca, Mg, Na, K, HCO₃, SO₄, SiO₂)

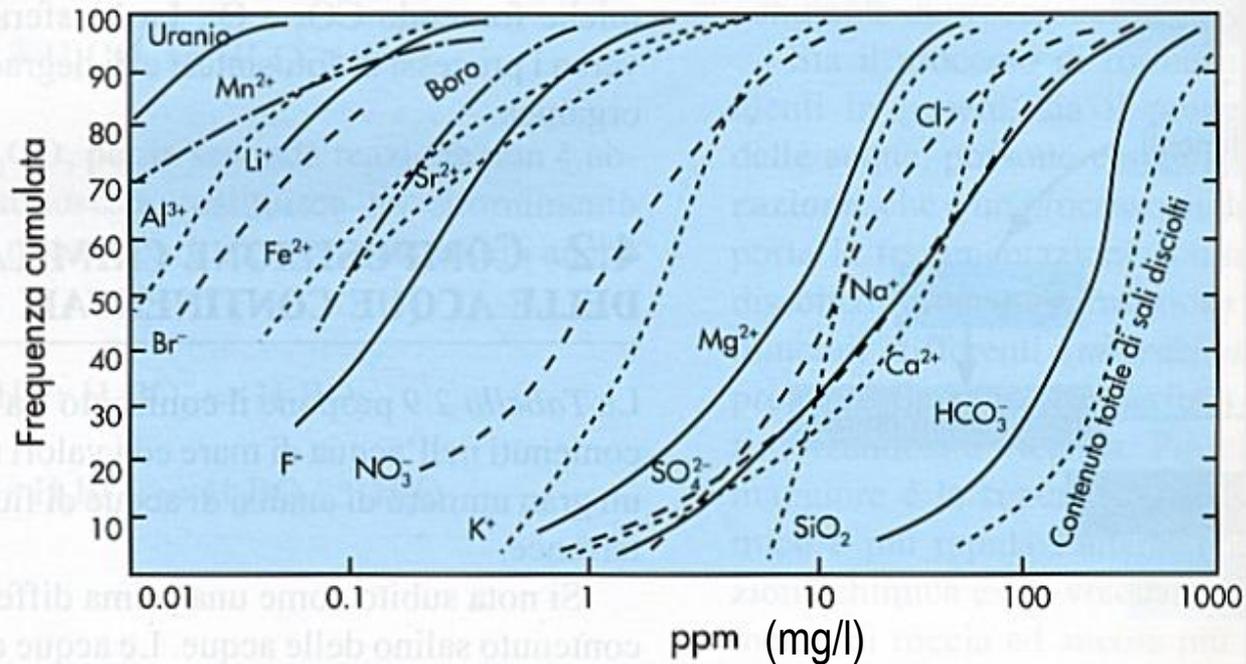
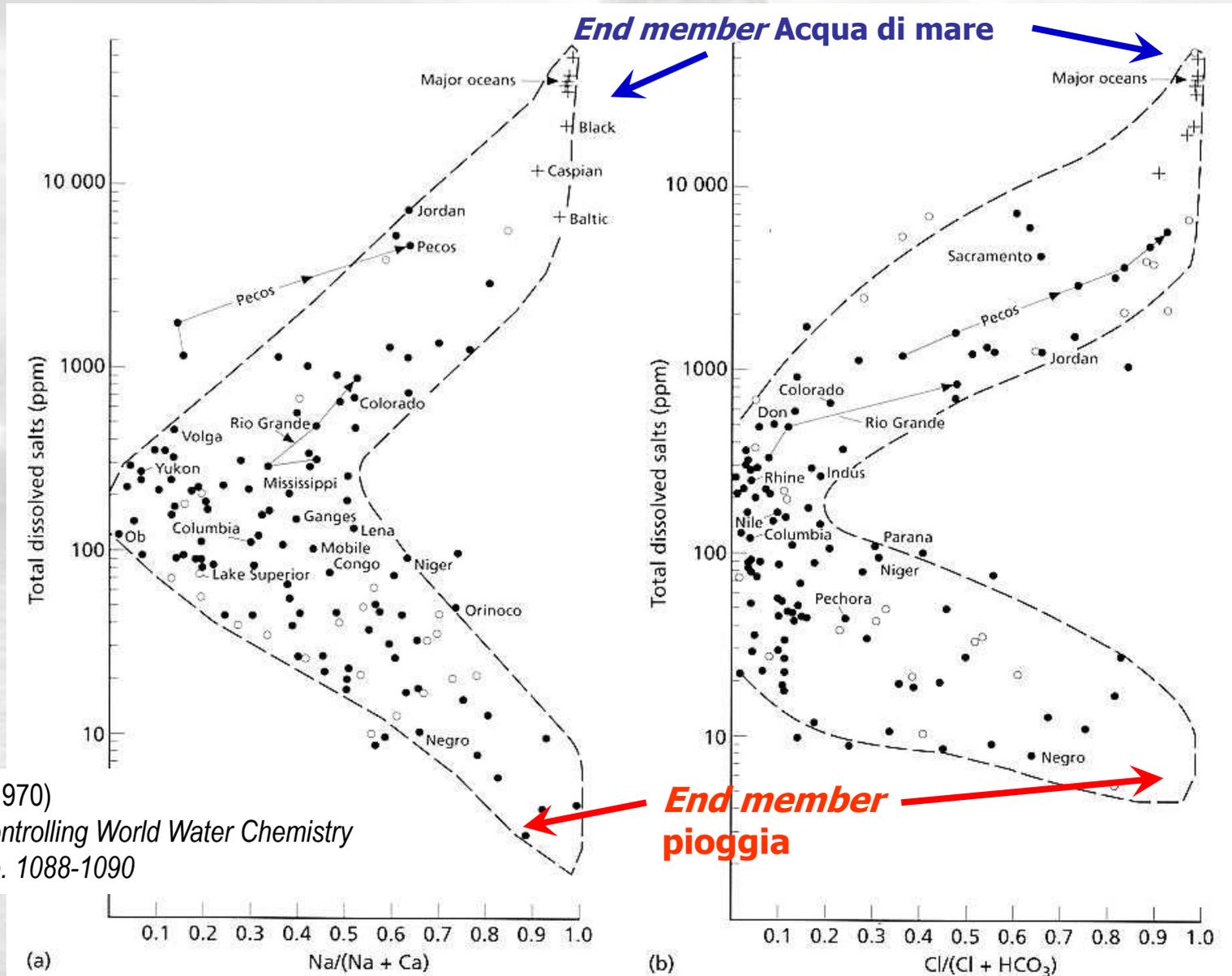


FIGURA 2.21

Frequenza cumulata delle specie ioniche comunemente presenti nelle acque naturali.

Composizione chimica delle acque superficiali

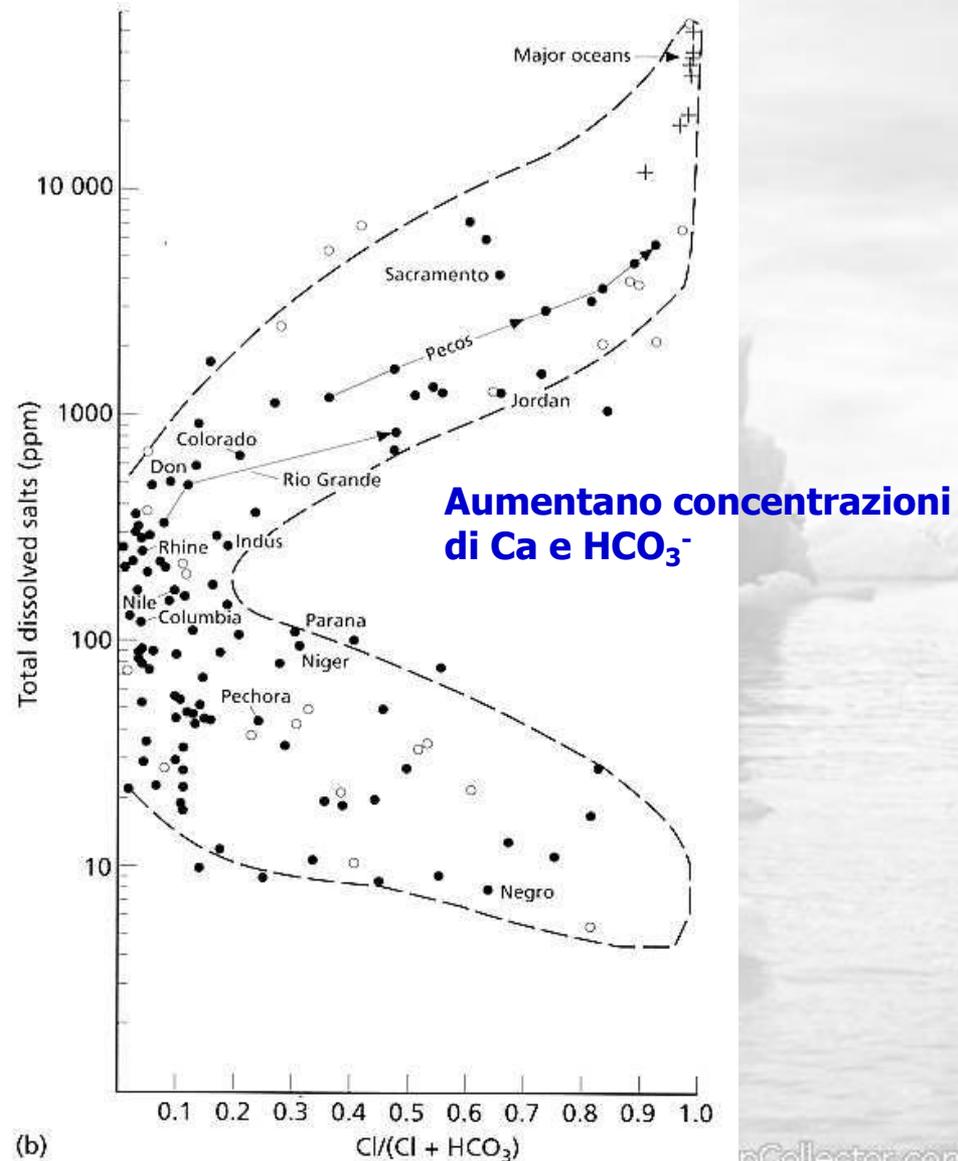
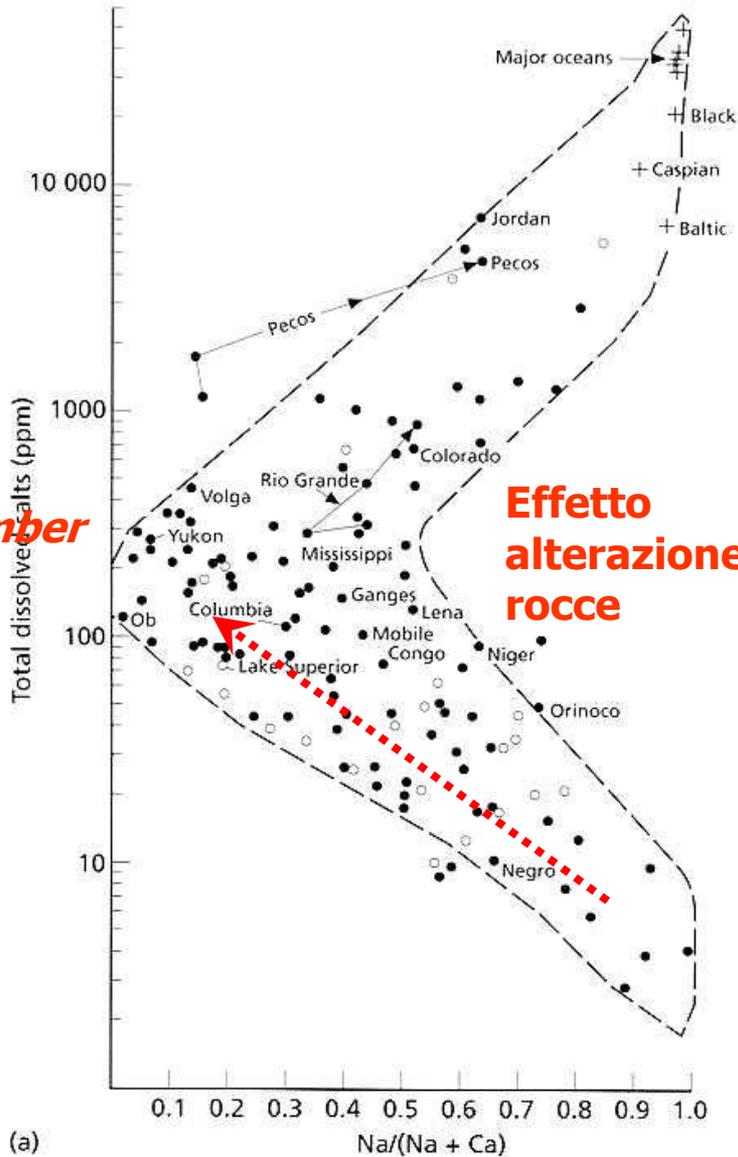
Tipi di acque sulla superficie terrestre possono essere distinte sulla base sia del loro contenuto ionico totale (salinità) che della mutua proporzione con la quale i 4 ioni principali sono presenti (rapporto ionico).



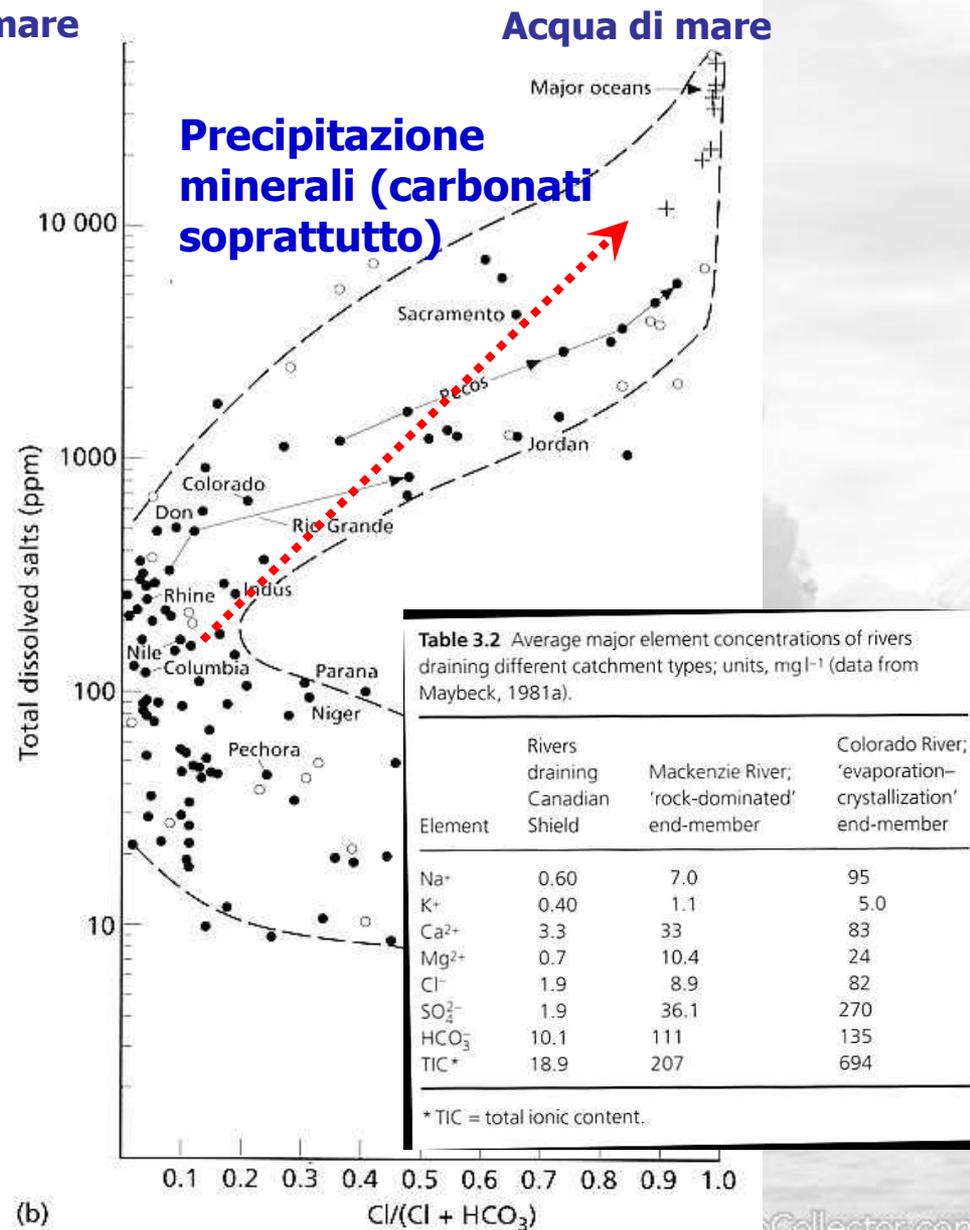
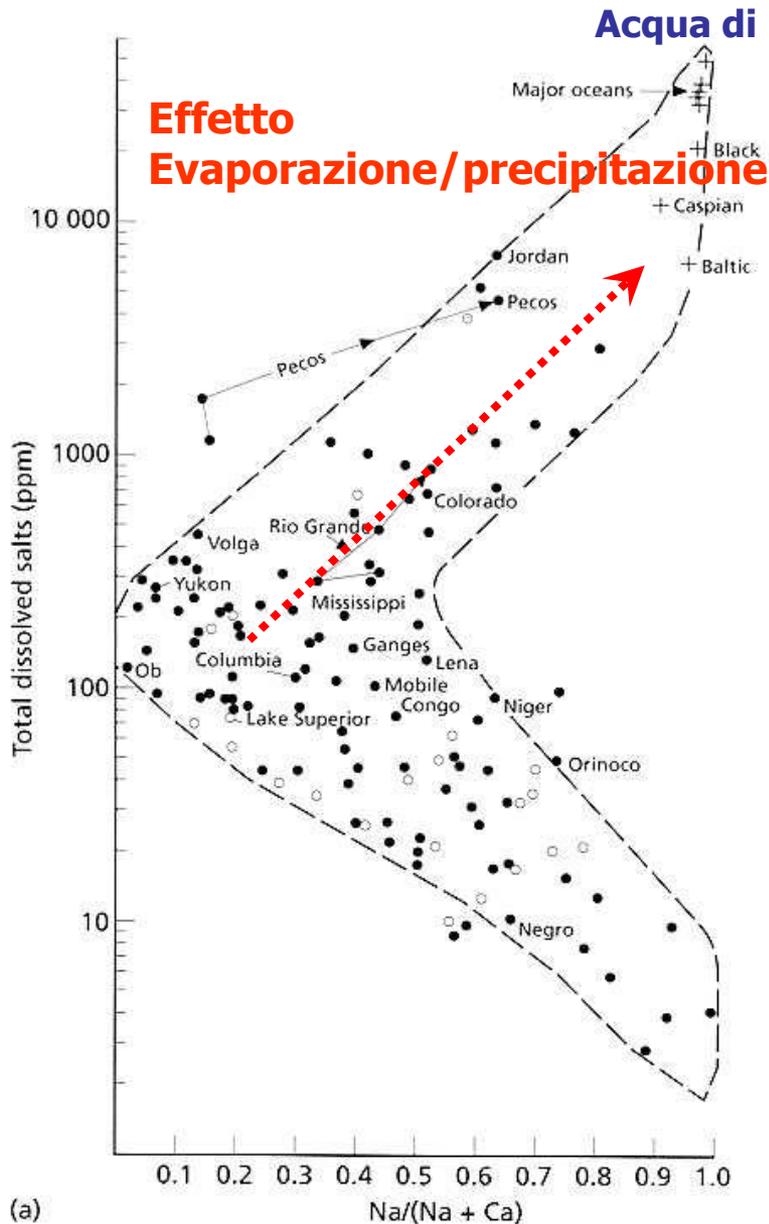
da R.J. Gibbs (1970)
Mechanisms Controlling World Water Chemistry
Science 170, pp. 1088-1090

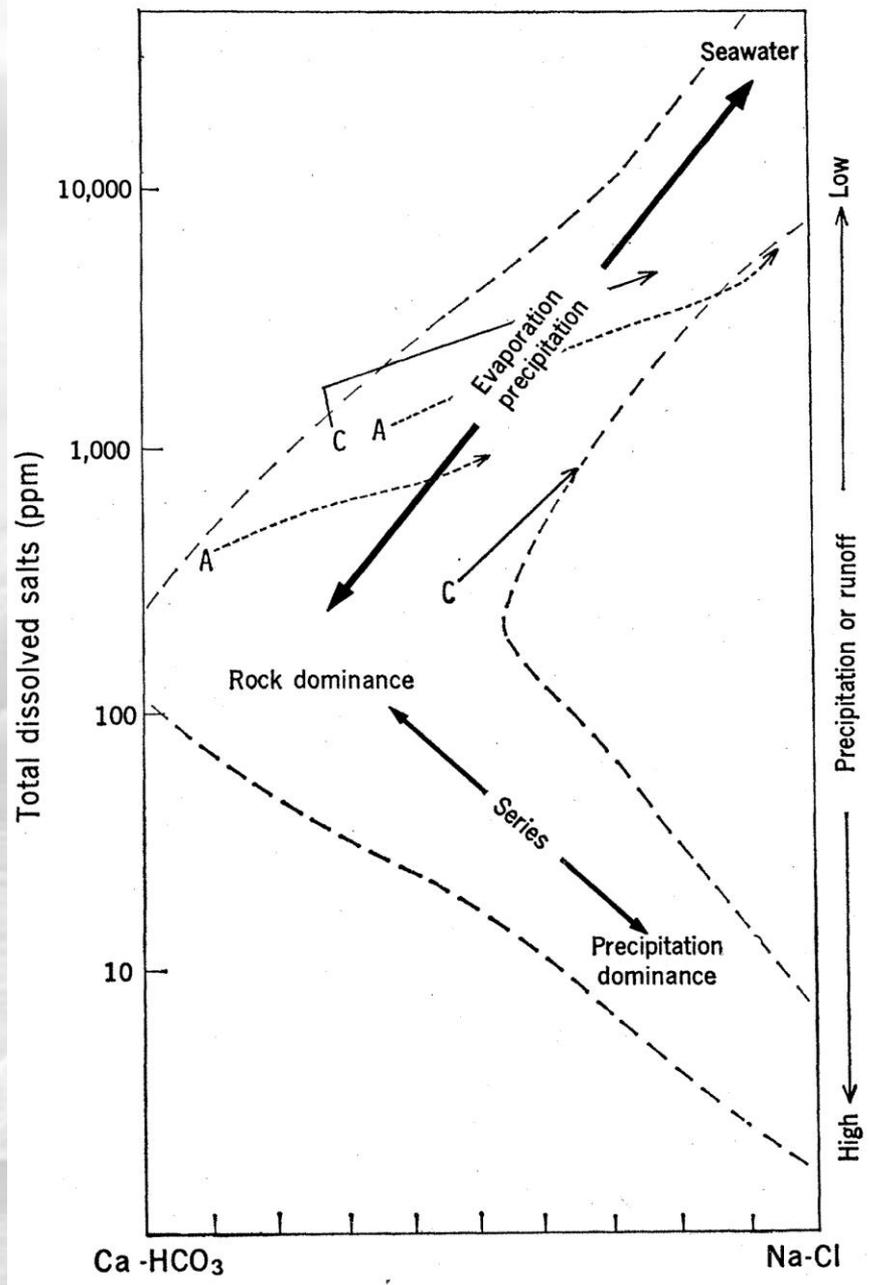
Composizione chimica delle acque superficiali

End member
litologia



Composizione chimica delle acque superficiali





Fattori che regolano la composizione chimica delle acque continentali

A determinare la composizione chimica delle acque continentali sono alcuni processi chimico-fisici che avvengono durante l'interazione acqua-roccia.

Il passaggio in soluzione degli elementi presenti nella roccia dipende dalle **condizioni chimico-fisiche dell'ambiente in cui avviene l'interazione acqua-roccia (fattori esterni)**.

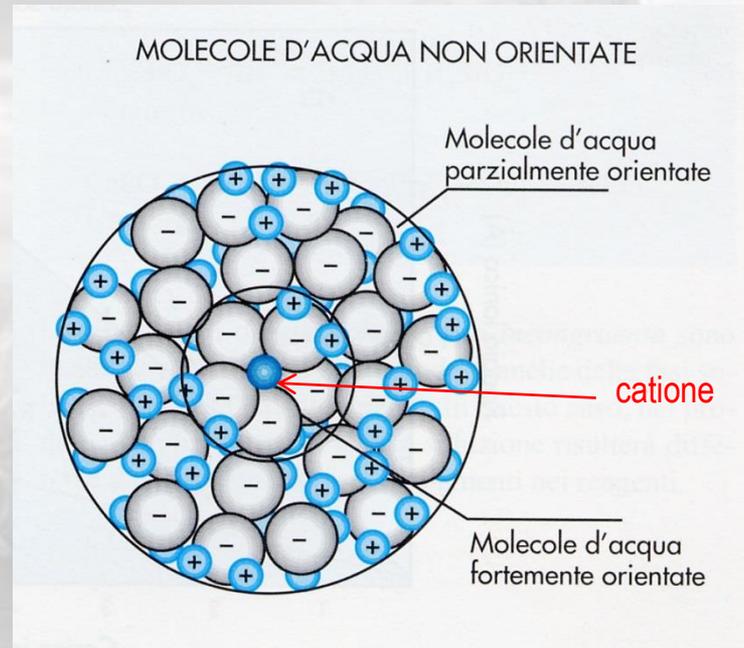
...e dalle **proprietà chimiche dell'elemento (fattori interni)**.

I **fattori interni** dipendono dalla posizione dell'elemento nella tavola periodica:

potenziale ionico, carica, raggio, elettronegatività

Queste proprietà determinano una maggiore o minore affinità di un elemento per la fase liquida e la maggiore o minore tendenza a combinarsi con altri ioni per formare composti insolubili e quindi precipitati.

Le molecole d'acqua, che sono fortemente dipolari, tendono a circondare i cationi disciolti (**solvatazione**) e a formare complessi acquosi



Il numero di molecole di acqua di solvatazione dipende dal campo elettrico esercitato dal catione: a parità di carica (Z), minore è il raggio ionico (r), maggiore sarà il numero di molecole solvatanti.

Il campo elettrico è proporzionale al rapporto Z/r , «**potenziale ionico**», che determina la capacità del catione ad attrarre gli elettroni dell'atomo di ossigeno della molecola H_2O

Mobilità degli elementi

Elementi dotati di elevata mobilità geochimica, formano sali solubili (idrossidi) con gli anioni presenti nelle acque, trasportati a notevoli distanze. N.B! Fe^{2+} in soluzione rispetto alla forma più ossidata

Elementi poco mobili (es. Al, Be, Fe^{3+}), formano ioni complessi con OH^- o O_2^- (es. FeOH^{2+} , UO_2^{2+}) e precipitano come idrossidi/ossidi (es. FeOOH , AlOH_3), insolubili in condizioni normali di pH, ritrovandoli nei sedimenti/suoli

Elementi (es. C, N, S, B, U) che formano anioni complessi (legami covalenti con O_2^-) che rimangono in soluzione, quindi geochimicamente mobili (es. PO_4^{3-} , AsO_4^{3-})

Il potenziale ionico = Z/r (carica ionica/raggio ionico).

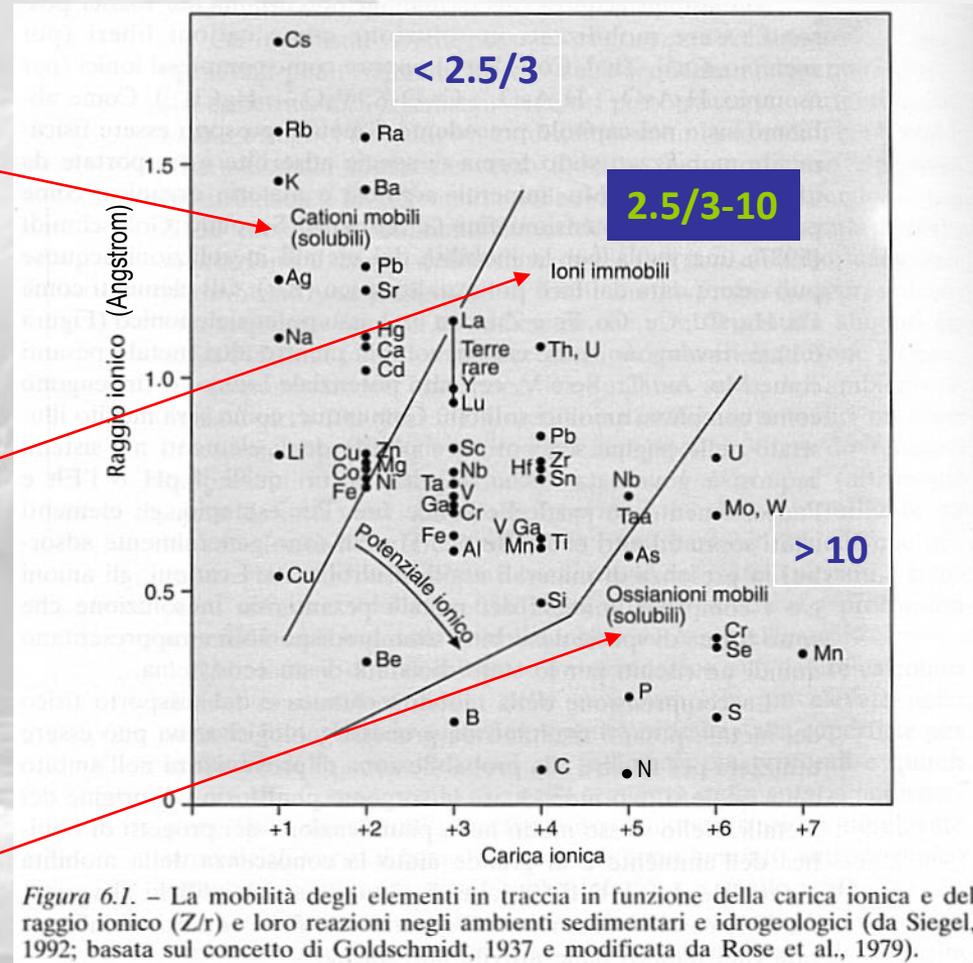


Figura 6.1. – La mobilità degli elementi in traccia in funzione della carica ionica e del raggio ionico (Z/r) e loro reazioni negli ambienti sedimentari e idrogeologici (da Siegel, 1992; basata sul concetto di Goldschmidt, 1937 e modificata da Rose et al., 1979).

Alterazione chimica

La composizione chimica delle acque continentali dipende principalmente dalle reazioni tra l'acqua, gas atmosferici ed i minerali costituenti le rocce.

Avviene per azione delle molecole di acqua, ioni H^+ e O_2 .

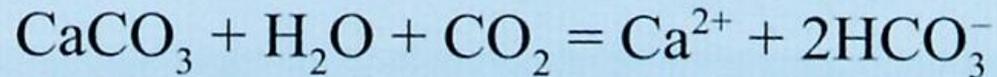
Fattori influenzanti:

- disgregazione meccanica (aumenta la superficie specifica)
- abbondanza di acqua percolante (elimina i prodotti solubili delle reazioni)
- zona di areazione (evita stagnazione, permette ossidazione)
- temperatura (migliora la cinetica)
- attività biologica (aumenta CO_2 ed acidi organici)

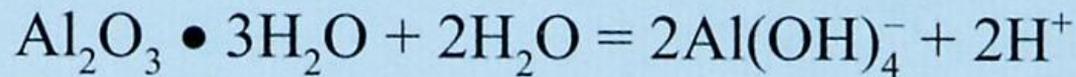
Ne scaturiscono: **Reazioni di dissoluzione congruente**
Reazioni di dissoluzione incongruente
Reazioni redox

Per reazioni di **dissoluzione congruente** si intende quelle reazioni dove tutti i prodotti sono solubili (stesso rapporto per gli elementi tra i reagenti ed in soluzione)

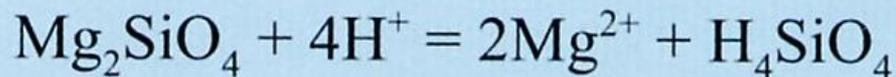
Esempi di reazioni di dissoluzione congruente:



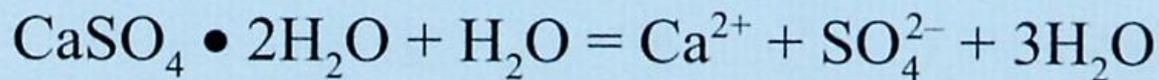
Calcite



Bauxite

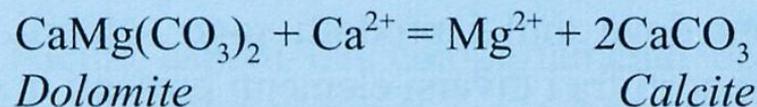
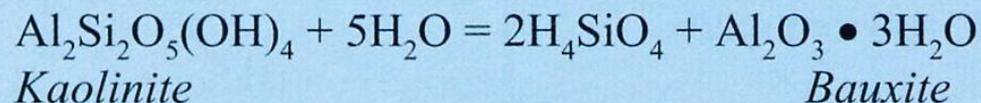
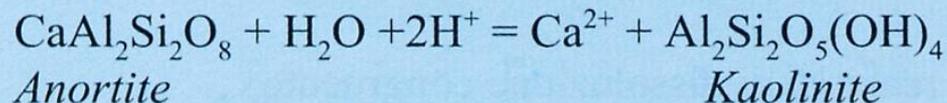
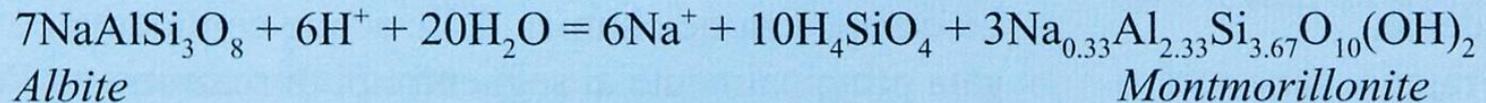
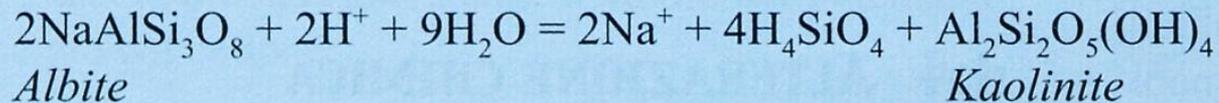
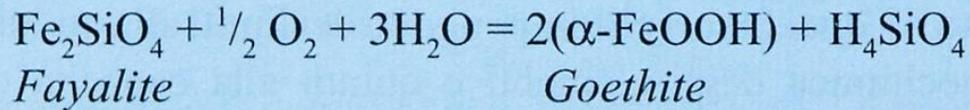


Forsterite

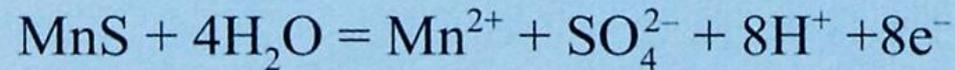


Gesso

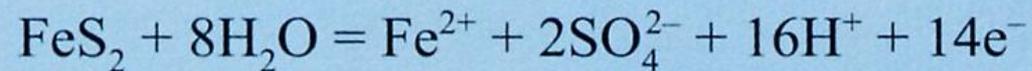
Le reazioni di **dissoluzione incongruente** sono quelle dove si formano tra i prodotti anche fasi solide differenti da quelle iniziali.



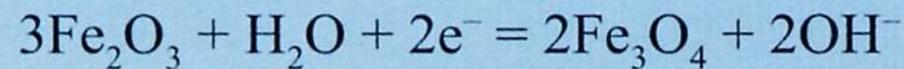
Le reazioni **redox** sono quelle in cui si ha variazione del numero di ossidazione di uno o più elementi



Alabandite



Pirite



Ematite

Magnetite

Effetti delle reazioni:

- liberazione di silice e anioni
- liberazione di cationi
- variazioni di pH
- neoformazione di minerali di alterazione

Interazione acqua-roccia: equilibri di solubilità

consideriamo un qualsiasi reazione di solubilità:



con **A, B** reagenti e **a,b** rispettivi coefficienti di reazione
C, D prodotti **c,d**

possiamo scrivere la Kps della reazione all'equilibrio

$$K_{eq} = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

es.



$$K_{eq} = [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]^2 / [CO_2]$$

in quanto $CaCO_3$ è un solido e stiamo considerando una soluzione acquosa

Introduciamo la grandezza **Q**, **quoziente della reazione**, per una situazione di non equilibrio:

$$Q = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

è ovvio che **$Q = K_{eq}$** solo all'equilibrio

Consideriamo ora la funzione di stato dell'energia libera della reazione proposta da Gibbs:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

poichè $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_{eq}$

si avrà:

$$\Delta G_r = RT \ln(Q/K_{eq})$$

se

$\Delta G_r = 0$ siamo in condizioni di equilibrio con la fase solida

$\Delta G_r < 0$ la reazione tende a procedere da sinistra verso destra (soluzione)

$\Delta G_r > 0$ la soluzione è sovrasatura e il minerale inizierà a precipitare



Indice di Saturazione di un'acqua rispetto al minerale: $SI = \log(Q/K_{eq})$

Ruolo della CO₂ nell'alterazione chimica

Gli ioni H⁺ presenti in soluzione acquosa sono per la massima parte determinati da reazioni in cui è coinvolta la CO₂

L'acqua meteorica, prima di giungere al suolo ed iniziare il processo di interazione con le rocce, discioglie, **in equilibrio, la CO₂ (0,037 % o 10^{-3.43} atm) presente in atmosfera** si ha infatti:



molto spesso, la concentrazione di H₂CO₃ nelle acque del suolo è superiore a quella in equilibrio con la CO₂ atmosferica per effetto dell'attività di respirazione delle radici delle piante e la decomposizione di materiale organico (fino a 7% di CO₂!).

Ma.... in assenza di altri inquinanti (NO_x, SO_x) l'acqua in contatto con l'atmosfera che valore di pH assume?

Quale è il pH “normale” di una pioggia?

In ambienti a contatto con atmosfera, molto importante è la presenza di CO_2 ($[\text{CO}_2] = 10^{-3.5}$ atm, la pressione parziale di CO_2 in atmosfera)



Reazione che combina la dissoluzione di CO_2 in acqua e la dissociazione dell'acido carbonico



La costante di equilibrio per la reazione [1] risulta uguale a:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-7.83}$$

Per condizioni di elettroneutralità:

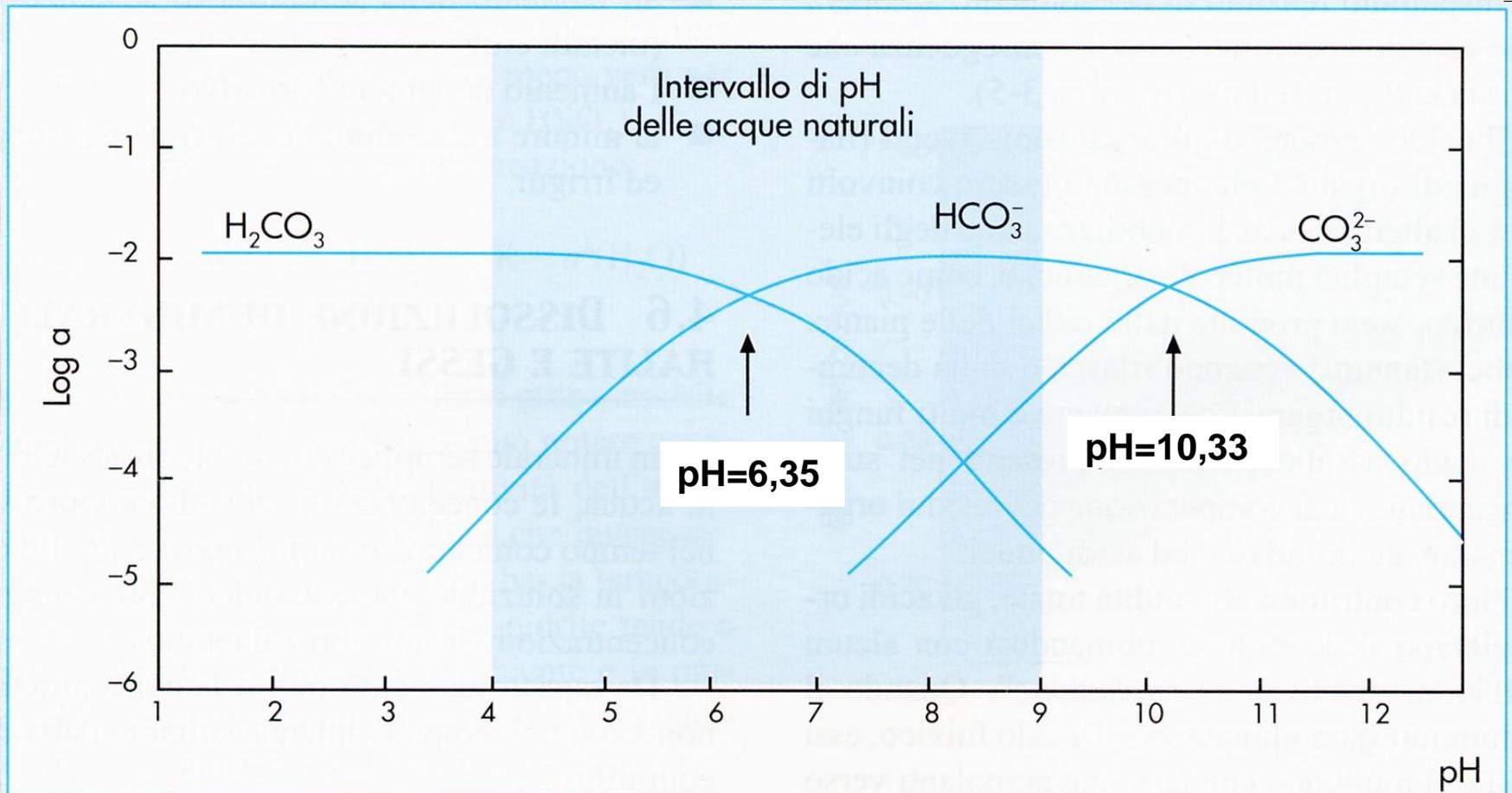
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] \text{ ovvero } [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-7.83} [\text{CO}_2]} = 10^{-5.6}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 5.6$$

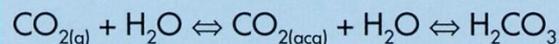
La CO_2 che si scioglie in acqua determina la contemporanea presenza di H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} ed anche H^+ e OH^- .

Quale specie predomina in soluzione? ..dipende dal pH



Le concentrazioni di CO₂ che si discostano dal valore limite (P_{CO2} = 10^{-3.43} atm dalla legge di Henry) riflettono la presenza di altre reazioni nelle acque naturali

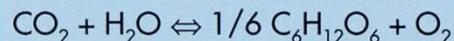
Processi e reazioni che influenzano la presenza di CO₂ (e di H⁺) nelle acque naturali



⇒ Dissoluzione

⇐ Essoluzione

①



⇒ Fotosintesi

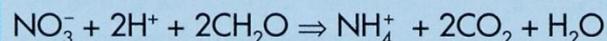
⇐ Decomposizione e respirazione

②



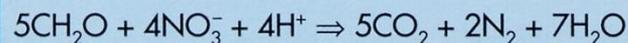
⇒ Fermentazione

③



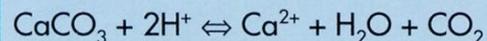
⇒ Riduzione dei nitrati

④



⇒ Denitrificazione

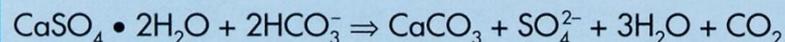
⑤



⇒ Dissoluzione

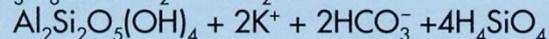
⇐ Precipitazione

⑥



⇒ Precipitazione della calcite

⑦



⇒ Alterazione chimica dei silicati

⑧

P_{CO2} più elevata in acque segregate (degassazione lenta)

P_{CO2} più bassa/elevata in acque superficiali

P_{CO2} aumenta, in acque sotterranee povere di O₂, il pH aumenta

P_{CO2} diminuisce, pH aumenta in acque sotterranee

**Per un'acqua che percola attraverso un suolo....
.....un'altra grossa fonte di CO₂ è per esempio la decomposizione della sostanza organica nei suoli o la respirazione delle radici delle piante.**

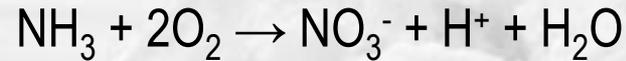
Nel suolo **più superficiale**, l'acidità è dominata dagli **acidi organici** prodotti dalle radici delle piante (**acido acetico e citrico**), rilasciati dalla decomposizione delle piante (**acidi fenolici**) e dall'attività batterica (**acido fulvico e acidi umici**).

Anche **il clima influenza il tipo di acidità**: **climi freddi** dominati dall'alterazione degli **acidi organici** (decomposizione lenta ed incompleta), quelli **temperato-caldi** dall'**acido carbonico**.

Nel suolo, l' H_2CO_3 è importante nella porzione più profonda!

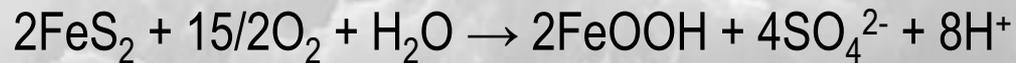
Altri fonti di acidificazione:

Ossidazione dell'ammoniaca



Oppure

Ossidazione dei solfuri



Questa nuova fonte arricchisce le acque in ioni H^+ che vanno a solubilizzare le rocce carbonatiche presenti negli acquiferi interessati dalla circolazione idrica, con il risultato di avere una percentuale molto più alta di Ca^{2+} in soluzione.

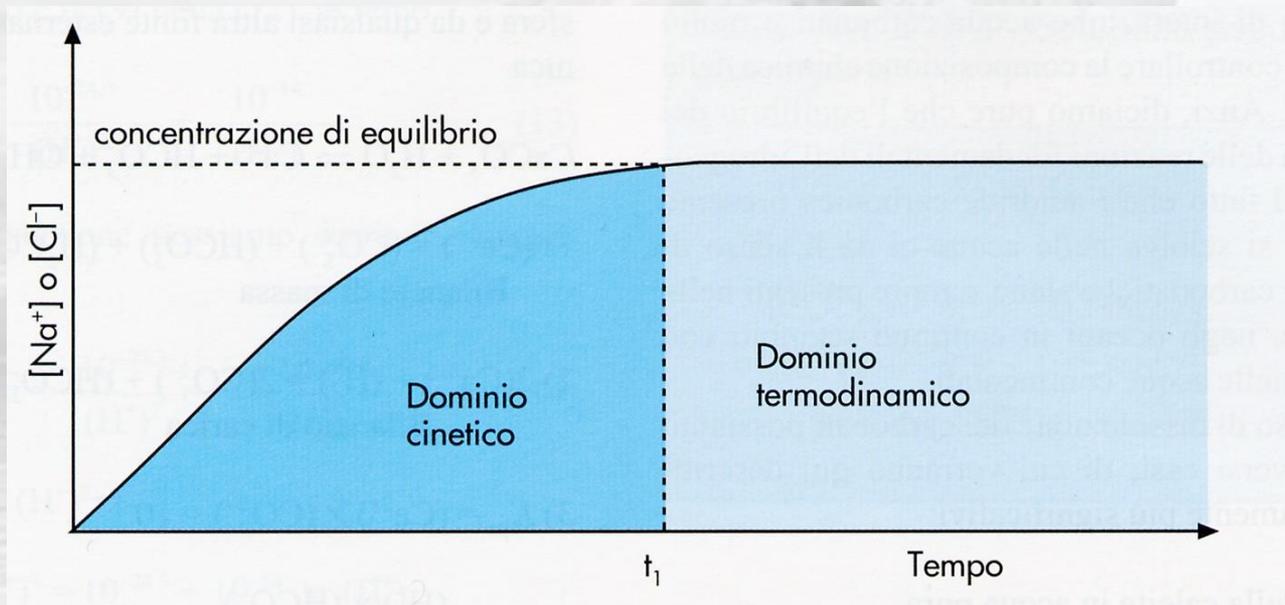
Conseguenze dell'acidità delle acque:

- **maggiore capacità delle acque di aggredire rocce e materiali lapidei**
- **maggiore contenuto in sali disciolti (spesso maggior durezza)**
- **aumento della solubilità di elementi potenzialmente tossici**
- **aumento del potere corrosivo**
- **minore fruibilità dell'acqua (potabile ed irrigua)**

Dissoluzione dei minerali

Halite (NaCl)

la dissoluzione dell'Halite avviene in modo molto semplice trattandosi di un composto polare che si scioglie facilmente in acqua.



A 0 °C la soluzione satura contiene 35,7 grammi di sale ogni 100 grammi di acqua.

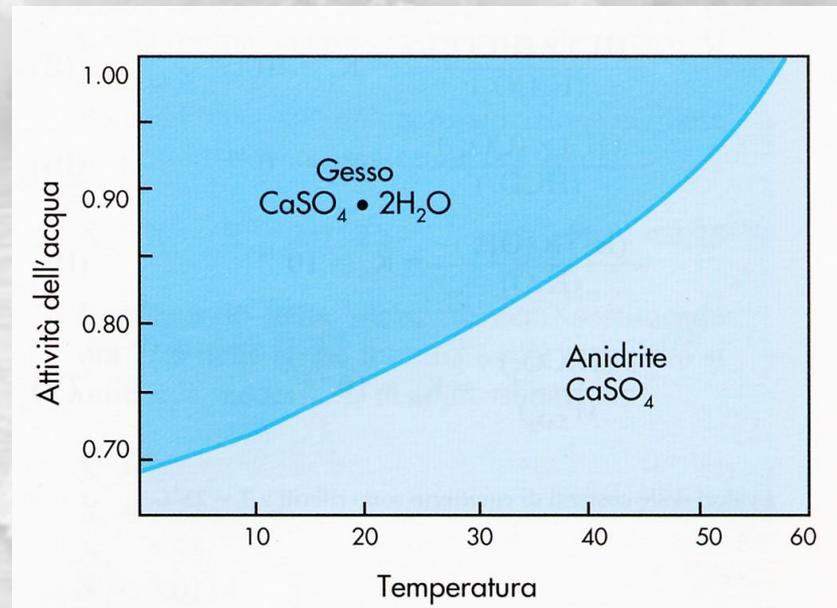
L'andamento della dissoluzione dell'Halite avviene in condizioni cinetiche fino a raggiungere l'equilibrio termodinamico $K_{\text{halite}} = (\text{Na}^+) (\text{Cl}^-)$

Gesso e Anidrite

Il processo di soluzione del gesso è regolato dalla reazione:



Nel caso di questo minerale bisogna tener conto della reazione che lega il gesso e l'anidrite in funzione della temperatura e dell'attività dell'acqua:



Carbonati

Calcari e Dolomie, anche perché maggiormente diffusi rispetto agli altri carbonati, **sono i più importanti nelle reazioni con l'acqua.**

L'**interazione acqua-carbonati** è un processo particolarmente importante per il controllo della composizione chimica delle acque naturali.

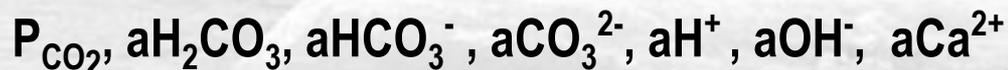
Possiamo distinguere tre casi importanti di dissoluzione dei carbonati:

1) reazione della calcite in acqua pura

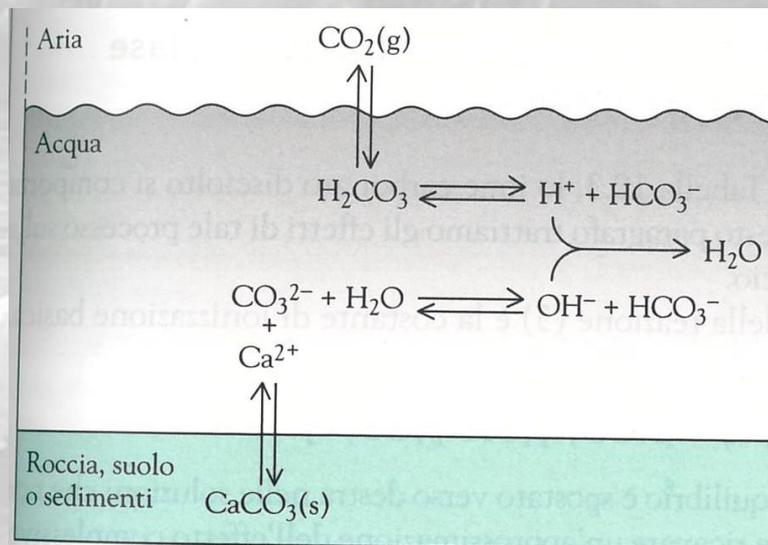
2) reazione della calcite con acqua in presenza di CO₂

3) reazione della calcite con acqua inizialmente in equilibrio con CO₂ atmosferica e poi sottratta dal contatto con il gas.

ricordiamo che nel sistema **CaCO₃ - H₂O - CO₂**
sono presenti le variabili:



Numero delle reazioni	Reazioni	Costante di equilibrio	Valore di K a 25 °C
1	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$4,5 \times 10^{-7}$
2	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_2 (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$4,7 \times 10^{-11}$
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	K_H	$3,4 \times 10^{-2}$
4	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	K_{sp}	$4,6 \times 10^{-9}$
5	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_b (\text{CO}_3^{2-})$	$2,1 \times 10^{-4}$
6	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$		
7	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$1/K_w$	$1,0 \times 10^{14}$
8	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$		



1) Reazione della calcite in acqua pura (sistema bifase: $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$)

Il sistema deve essere considerato puramente ideale in quanto si dovrebbe considerare l'acqua fuori dal contatto dell'atmosfera e da qualsiasi fonte esterna di CO_2 .

Consideriamo la reazione di solubilizzazione della calcite:



e la dissociazione dell'acqua



avverranno delle reazioni successive del tipo:



Le costanti di equilibrio da considerare saranno:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,3}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6,35}$$

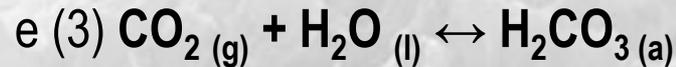
$$K_2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10,33}$$

associando queste relazioni con l'equazione del bilancio di massa e di carica, otteniamo un sistema di sei equazioni in sei incognite che fornisce il valore delle concentrazioni delle specie in equilibrio in tale processo.

2) Reazione della calcite con acqua in presenza di CO₂ (sistema a tre componenti: CaCO₃ - H₂O - CO₂)

E' il caso dell'acqua in equilibrio con la CO₂ atmosferica con pressione parziale
 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm

Considerando la reazione di solubilizzazione:



Con la costante di equilibrio tra H₂CO₃ e la pressione parziale di CO₂ dalla legge di Henry

$$K_H = \frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{P_{\text{CO}_2}} = 10^{-1,47}$$

e le già citate costanti di equilibrio K_{ps}, K_W, K_1, K_2 e le relazioni del bilancio di massa e di carica...

...otteniamo il valore delle concentrazioni delle specie in equilibrio nel sistema CaCO₃ - H₂O - CO₂

3) acqua inizialmente in equilibrio con CO₂ atmosferica e poi sottratta dal contatto con il gas ed interagente con la calcite.

Può essere considerato come il caso di unione tra i due precedenti.

La pioggia, in equilibrio con la CO₂ atmosferica, dopo aver attraversato una zona di suolo non reattivo entra in contatto con una roccia carbonatica.

Le specie carbonatiche disciolte nella pioggia sono:



quindi la reazione da considerare sarà:



e riprendendo in considerazione le equazioni delle costanti di equilibrio K_{ps} , K_W , K_1 , K_2 e **le relazioni del bilancio di massa e di carica**,

otteniamo i risultati della tabella seguente

Caso 1

Caso 2

Caso 3

Solubilità della Calcite in acqua pura [moli · l ⁻¹]	Solubilità della Calcite in acqua in equilibrio con la P _{CO₂} atmosferica [moli · l ⁻¹]	Solubilità della Calcite in acqua inizialmente in equilibrio con CO ₂ gassosa e poi isolata dall'ambiente esterno [moli · l ⁻¹]
$[Ca^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-4}$ $[HCO_3^-] = 8,9 \cdot 10^{-5}$ $[CO_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ $[H_2CO_3] = 2,3 \cdot 10^{-8}$ $[H^+] = 1,12 \cdot 10^{-10}$ pH = 9,95	$[Ca^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ $[HCO_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $[CO_3^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-5}$ $[H_2CO_3] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ $[H^+] = 3,98 \cdot 10^{-9}$ pH = 8,4	$[Ca^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-4}$ $[HCO_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ $[CO_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ $[H_2CO_3] = 3,16 \cdot 10^{-8}$ $[H^+] = 1,26 \cdot 10^{-10}$ pH = 9,9

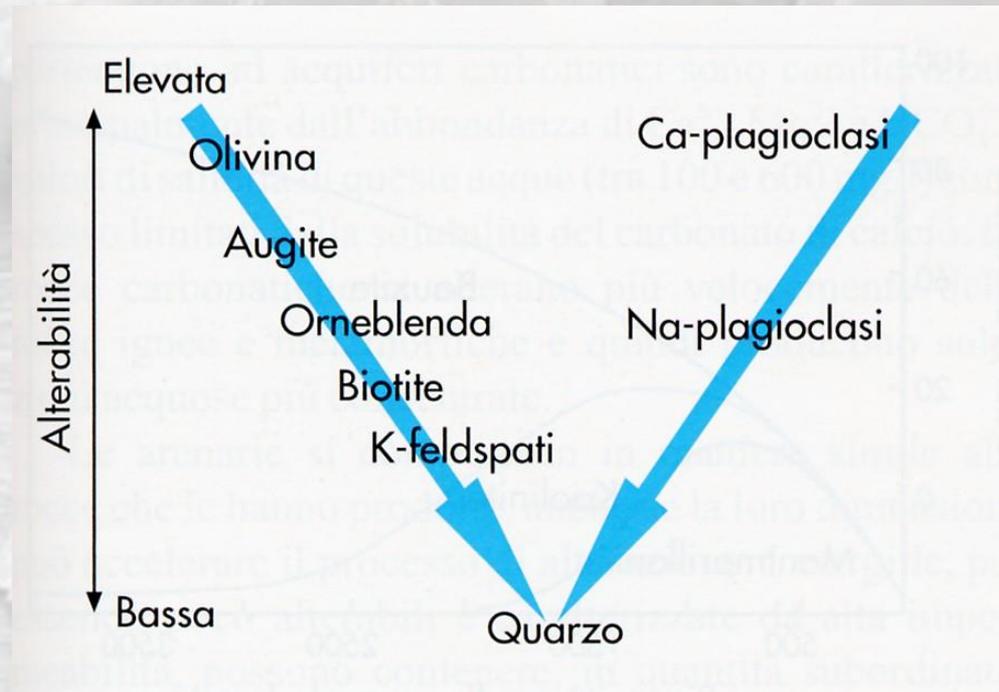
Apparentemente il terzo caso non si discosta molto dal primo in quanto la quantità di CO₂ atmosferica disciolta nell'acqua è molto limitata e viene utilizzata rapidamente riducendo notevolmente il potere aggressivo dell'acqua.

Alterazione dei minerali silicatici

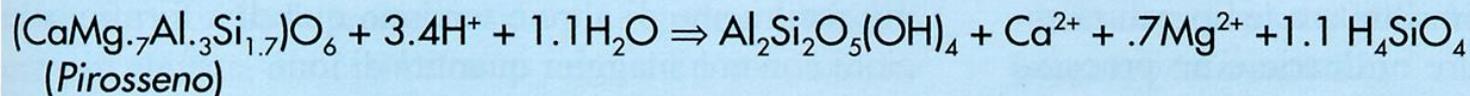
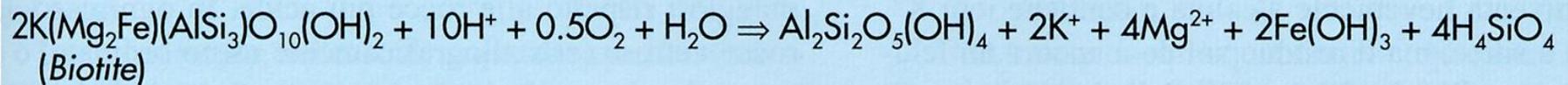
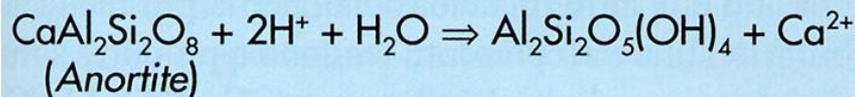
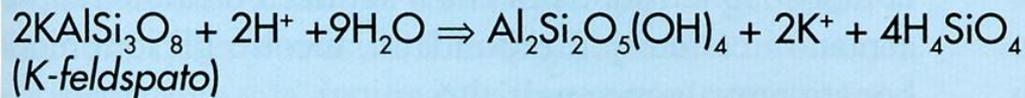
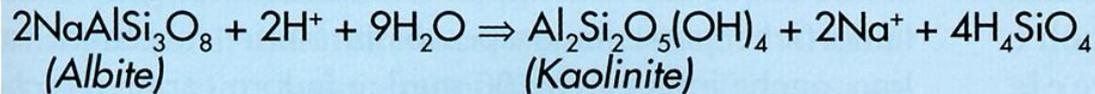
Questi minerali presentano alterabilità decrescente partendo dai minerali femici per arrivare al quarzo

La sequenza di alterazione di figura è regolata da fattori cinetici e viene anche chiamata "**serie di Goldich**" ed è l'opposto della serie di Bowen di cristallizzazione magmatica.

Infatti, i minerali che si sono formati a temperature più alte sono meno stabili nei confronti dell'alterazione.



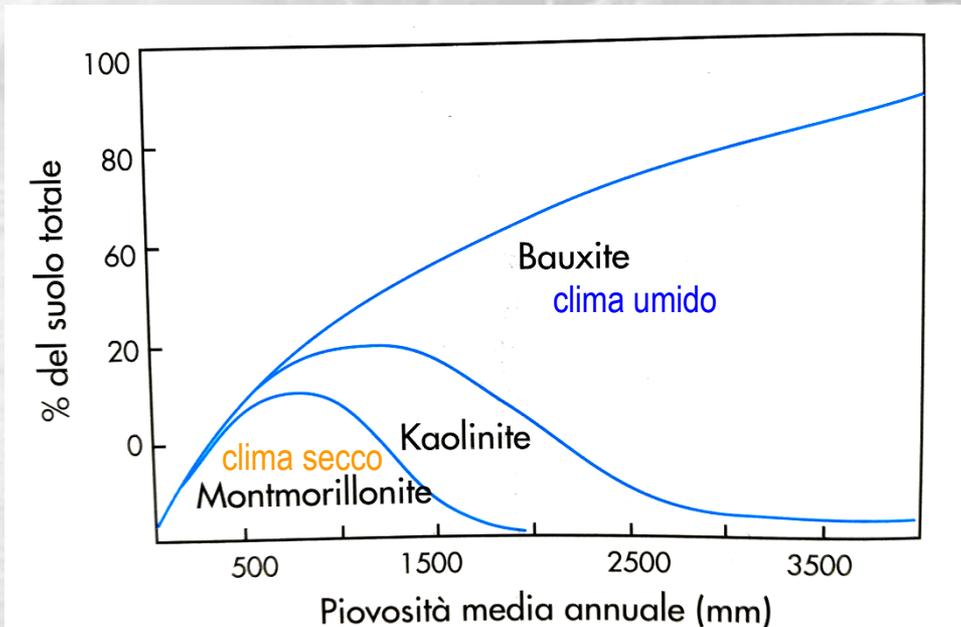
Un'altra importante considerazione: il processo di dissoluzione dei silicati è di tipo incongruente e quindi si formano **residui minerali insolubili** come le **argille** e gli **ossidi di ferro**



Gli effetti dell'alterazione dei silicati sulla composizione chimica dell'acqua sono quelli di aggiungere cationi, silice, e aumentare il pH.

Alterazione dei minerali silicatici

Agisce in maniera diversa in relazione all'abbondanza di H₂O partendo da un determinato minerale, l'Albite ad esempio:



Effetto del dilavamento
sull'alterazione di rocce
basaltiche

Processi di ossido-riduzione (redox)

Un elemento che perde elettroni (aumentando la sua carica) si ossida oppure si riduce se ne acquista (diminuendo la sua carica):



Reazioni legate a scambi di elettroni sono definite **reazioni «redox»** indicate dall'**Eh**, espressione numerica rappresentativa del potenziale di un ambiente a svolgere attività ossidante o riducente nei confronti di alcuni suoi componenti.

Da un punto di vista qualitativo [in natura](#) esistono vari tipi di [indicatori di potenziali redox](#):

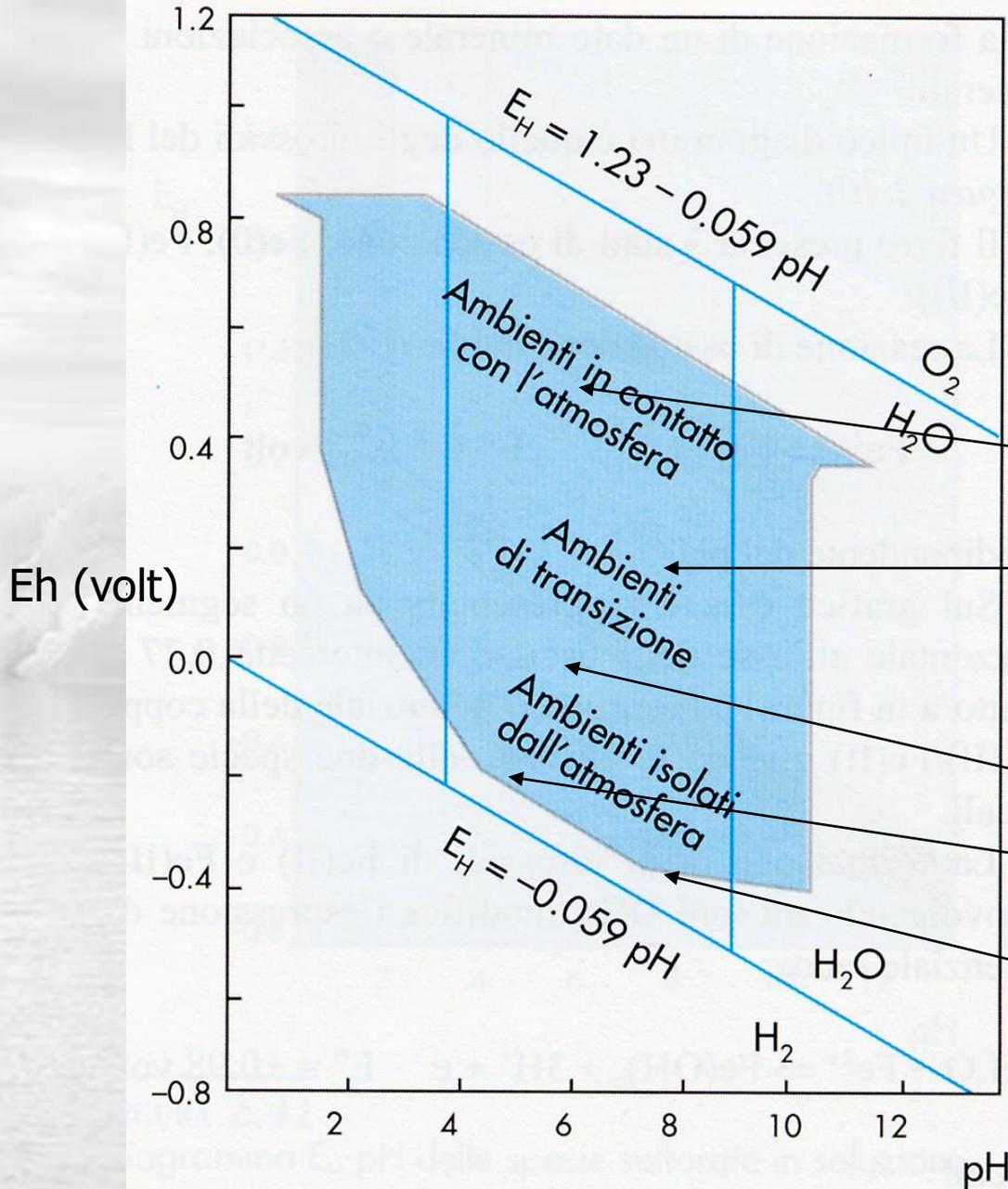
Geochimici: presenza o assenza di certi elementi, stato di ossidazione degli elementi.

Mineralogici: presenza o assenza di alcune fasi mineralogiche (solfuri: ambiente riducente, glauconite: ambiente ossidante)

Biologici: presenza o assenza di sostanza organica



Diagramma E_H -pH di stabilità delle acque naturali



pioggia, fiumi,
acqua marina normale

acque salmastre aperte

acque profonde
acque di palude

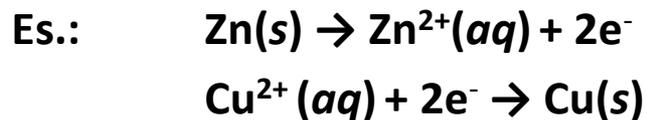
acque di impregnazione
del suolo

ambiente marino euxinico

Processi redox

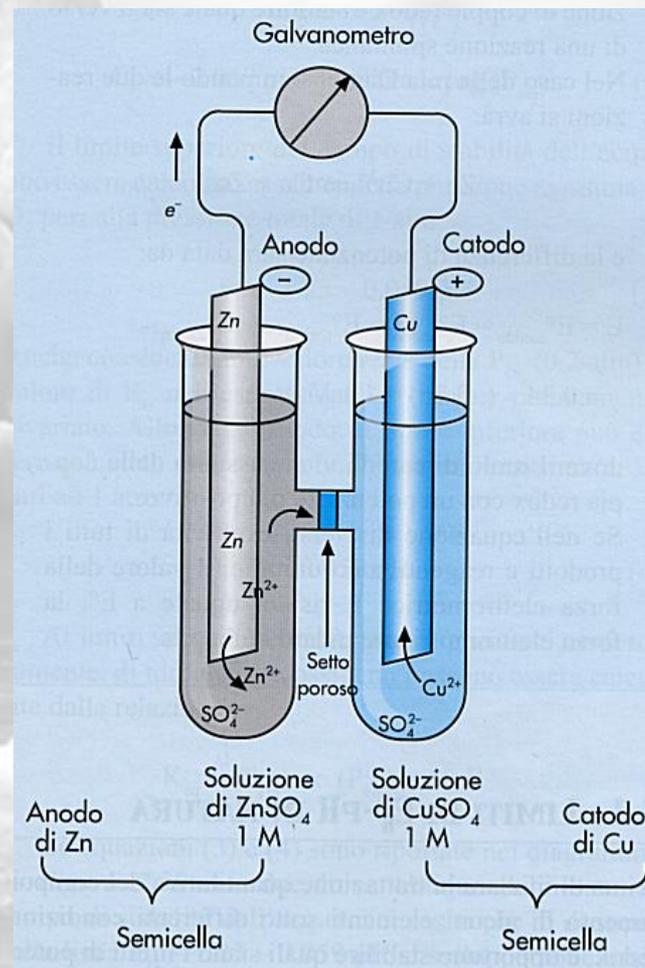
Il potenziale di ossido-riduzione " E_H " di una soluzione è la grandezza che sta ad indicare il carattere ossidante o riducente di un ambiente.

In ciascuna delle semicelle le specie chimiche ossidate e ridotte formano una coppia redox (forma ossidata e forma ridotta).



Gli elettroni sono spinti dalla reazione di ossidazione ed accettati dalla reazione di riduzione.

Si genera corrente elettrica (potenziale di cella, o forza elettromotrice) misurabile in Volt



Processi redox

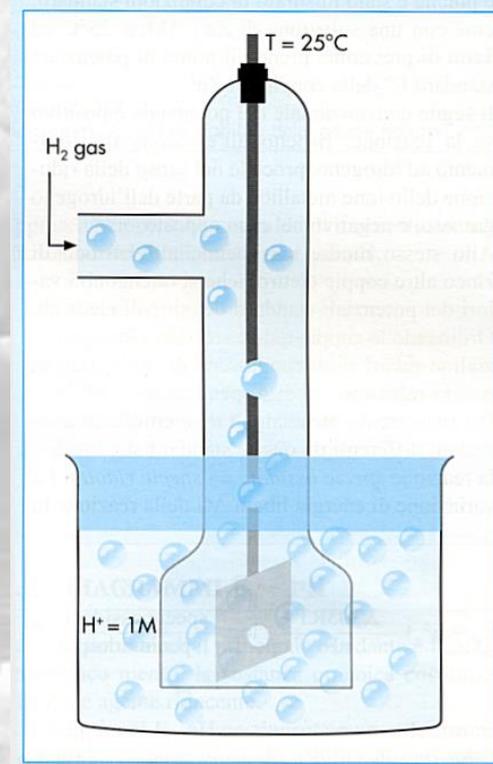
Più precisamente E_H sta ad indicare il **potenziale elettrico** di un sistema rispetto **all'elettrodo standard di idrogeno (elettrodo a gas)**.

All'interfaccia lamina di Pt-soluzione si instaura l'equilibrio $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

se agisce da catodo: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

se agisce da anodo: $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$

viene assegnato convenzionalmente il valore del potenziale di 0 Volts a 25°C e alla pressione di 1 Atm ad una soluzione contenente ioni H^+ con attività = 1 (concentrazione di H^+ ca. 1M) in cui è fatto gorgogliare H_2 .



Processi redox

L'elettrodo standard di idrogeno costituisce il riferimento per le altre possibili coppie redox. **E' utile considerare il potenziale di cella come la differenza dei due potenziali di elettrodo:**

$$E^0 = E^0(\text{catodo}) - E^0(\text{anodo})$$

Combinando in una pila l'elettrodo di riferimento ad idrogeno con l'elettrodo Zn/Zn²⁺,



Il potenziale della reazione è -0.762 V.

Poiché è il potenziale **misurato in condizioni standard, tale valore prende il nome di potenziale standard "E⁰" per la coppia Zn/Zn²⁺.**

Il segno è positivo (+) se la reazione, rispetto all'elettrodo di riferimento all'idrogeno, procede nel senso della riduzione dello ione metallico da parte dell'idrogeno, è negativo nel caso opposto.

TABELLA A.8 Potenziali redox

Semireazioni	E°/V	Semireazioni	E°/V
$F_2 + 2e^- \Rightarrow 2F^-$	2.87	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$	0.40
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow O_2 + H_2O$	2.07	$Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$	0.34
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \Rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.05	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0.32
$Co^{3+} + e^- \Rightarrow Co^{2+}$	1.81	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \Rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.27
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2H_2O$	1.78	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	0.17
$Au^+ + e^- \Rightarrow Au$	1.69	$Pt(OH)_2 + 2e^- \Rightarrow Pt + 2OH^-$	0.16
$Pb^{4+} + 2e^- \Rightarrow Pb^{2+}$	1.67	$Cu^{2+} + e^- \Rightarrow Cu^+$	0.15
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$S + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2S$	0.14
$Au^{3+} + 3e^- \Rightarrow Au$	1.36	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \Rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$Cl_2 + 2e^- \Rightarrow 2Cl^-$	1.33	$2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$	0.00
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$	1.23	$Pb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pb$	-0.126
$Pt^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pt$	1.20	$Ni^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ni$	-0.236
$Br_2 + 2e^- \Rightarrow 2Br^-$	1.09	$Co^{2+} + 2e^- \Rightarrow Co$	-0.282
$Pd^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pd$	0.98	$PbSO_4 + 2e^- \Rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow NO + 2H_2O$	0.96	$Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe$	-0.41
$2Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92	$S + H_2O + 2e^- \Rightarrow HS^- + OH^-$	-0.47
$H_2O_2 + 2e^- \Rightarrow 2OH^-$	0.88	$S + 2e^- \Rightarrow S^{2-}$	-0.48
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \Rightarrow NO_2 + H_2O$	0.80	$Cr^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cr$	-0.74
$Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag$	0.80	$Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$	-0.762
$Hg_2^{2+} + 2e^- \Rightarrow 2Hg$	0.79	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow HPO_4^{2-} + 3OH^-$	-1.05
$Fe^{3+} + e^- \Rightarrow Fe^{2+}$	0.77	$Mn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mn$	-1.182
$Sb_2O_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow Sb_2O_3 + 2H_2O$	0.69	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e^- \Rightarrow U + 2H_2O$	-1.44
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O_2$	0.68	$Al^{3+} + 3e^- \Rightarrow Al$	-1.68
$Sb_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \Rightarrow 2SbO^+ + 3H_2O$	0.64	$Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mg$	-2.357
$UO_2^{2+} + 4H^+ + e^- \Rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	0.61	$La^{3+} + 3e^- \Rightarrow La$	-2.362
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \Rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.60	$Na^+ + e^- \Rightarrow Na$	-2.714
$MnO_4^- + e^- \Rightarrow MnO_4^{2-}$	0.56	$Ca^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ca$	-2.869
$I_2 + 2e^- \Rightarrow 2I^-$	0.54	$Ba^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ba$	-2.90
$Cu^+ + e^- \Rightarrow Cu$	0.52	$K^+ + e^- \Rightarrow K$	-2.93
$NiO(OH) + H_2O + e^- \Rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	0.49	$Li^+ + e^- \Rightarrow Li$	-3.040
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow S + 3H_2O$	0.45		

Ordinando i potenziali redox per ogni semi-reazione.....

I potenziali redox vengono misurati come differenza di potenziale che si stabilisce tra un elemento e una soluzione dei suoi ioni in concentrazione 1 molare avendo come elettrodo di riferimento quello di idrogeno

I potenziali di tutte le reazioni misurate relativamente alla reazione nelle medesime condizioni di temperatura, pressione e attività, vengono indicati come **potenziali standard "E°"**

Per calcolare E_H, il potenziale di qualsiasi coppia redox (non in condizioni standard), **si considera la reazione *specie ossidata* => *specie ridotta*** definita quantitativamente

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\textit{specie - ridotta}]}{[\textit{specie - ossidata}]}$$

R costante dei gas
(0.0821 L atm K⁻¹ mol⁻¹)

T temperatura in K

Poiché in termini di energia elettrochimica $\Delta G = -nEF$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\textit{specie - ridotta}]}{[\textit{specie - ossidata}]}$$

n numero di elettroni

F costante di Faraday (9.65 kC mol⁻¹)

E_H , il potenziale di qualsiasi coppia redox, è ricavato dalla nota **equazione di Nerst**:

$$E_H = E^\circ + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[specie - ossidata]}{[specie - ridotta]}$$

con:	E° potenziale standard	2,303	fattore di conversione ln-log
	R costante dei gas (0.0821 L atm K ⁻¹ mol ⁻¹)	T	temperatura in K
	n numero di elettroni	F	costante di Faraday (9.65 kC mol ⁻¹)

Mentre il **pH** indica la capacità di un sistema di fornire protoni, l' E_H da indicazioni sulla capacità di fornire elettroni ad un agente ossidante!

Per convenzione, **più positivo** è il valore del potenziale **più ossidante** è il sistema considerato rispetto all'elettrodo all'idrogeno

Se ritorniamo al caso della pila.....



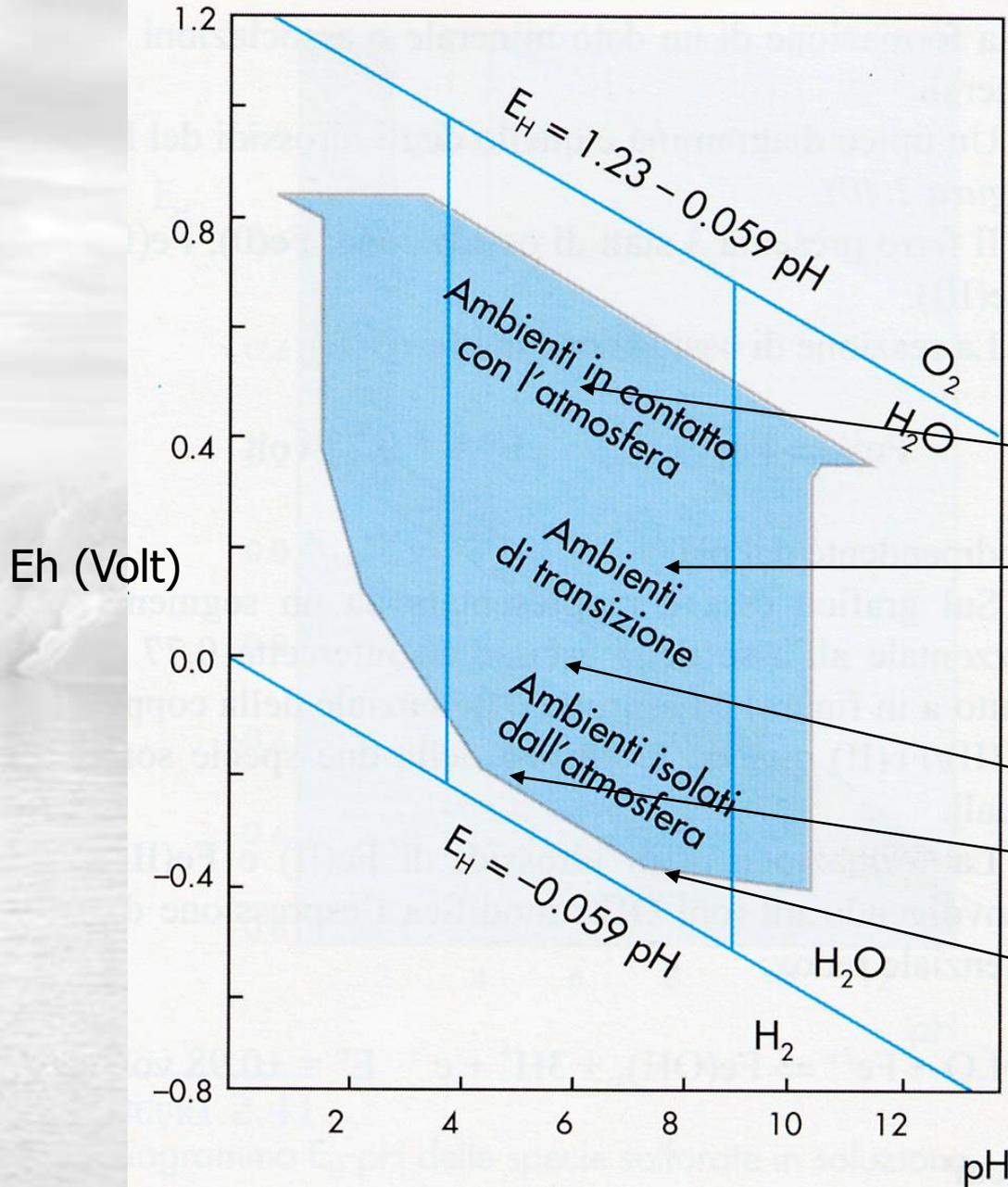
$$E_H = E^0 \text{ catodo} - E^0 \text{ anodo}$$

$$E_H = E^0_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

$$E_H = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

Il ruolo del catodo è assunto dalla coppia redox con un potenziale più positivo

Diagramma E_H -pH di stabilità delle acque naturali



pioggia, fiumi,
acqua marina normale

acque salmastre aperte

acque profonde
acque di palude

acque di impregnazione
del suolo

ambiente marino
euxinico

Limiti di E_H e pH in ambienti naturali

La presenza di acqua sulla superficie terrestre indica che non ci sono condizioni ossidanti tali da ossidare l'acqua secondo la reazione:



nè condizioni tanto riducenti da determinare la riduzione dell'acqua secondo la:



Le reazioni sono dipendenti dal pH.

Applicando l'equazione di Nerst alle due reazioni si ottiene:

$$E_H = 1,23 + 0,059/2 \times \log (P_{\text{O}_2})^{1/2} \times (\text{H}^+)^2$$
$$E_H = 1,23 + 0,0148 \times \log (P_{\text{O}_2}) - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{a})$$

$$E_H = - 0,059/2 \times \log (P_{\text{H}_2})/(\text{H}^+)^2$$
$$E_H = - 0,059/2 + 0,0296 \times \log (P_{\text{H}_2}) \quad (\text{b})$$

Il limite superiore del campo di stabilità dell'acqua può essere calcolato assumendo la pressione massima di O_2 pari a quella atmosferica (**1 atm**), otteniamo quindi:

$$\text{a')} \quad E_H = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

mentre per il limite inferiore possiamo considerare il limite massimo della pressione di H_2 pari a quella atmosferica e avremo

$$\text{b')} \quad E_H = - 0,059 \text{ pH}$$

Diagramma E_H -pH (Ferro)

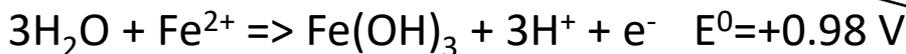
Sono un utile strumento per definire le condizioni di stabilità dei minerali nelle differenti condizioni ambientali.

a) ossidazione



$$E^0 = +0.77 \text{ V}$$

b) formazione di idrossidi (amb. acido)



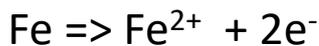
da cui $E_H = 0.98 - 1.77\text{pH}$

c) formazione di idrossidi (amb. basico)



da cui $E_H = 0.27 - 0.059\text{pH}$

d) riduzione del ferro nativo



$$E^0 = -0.41 \text{ V}$$

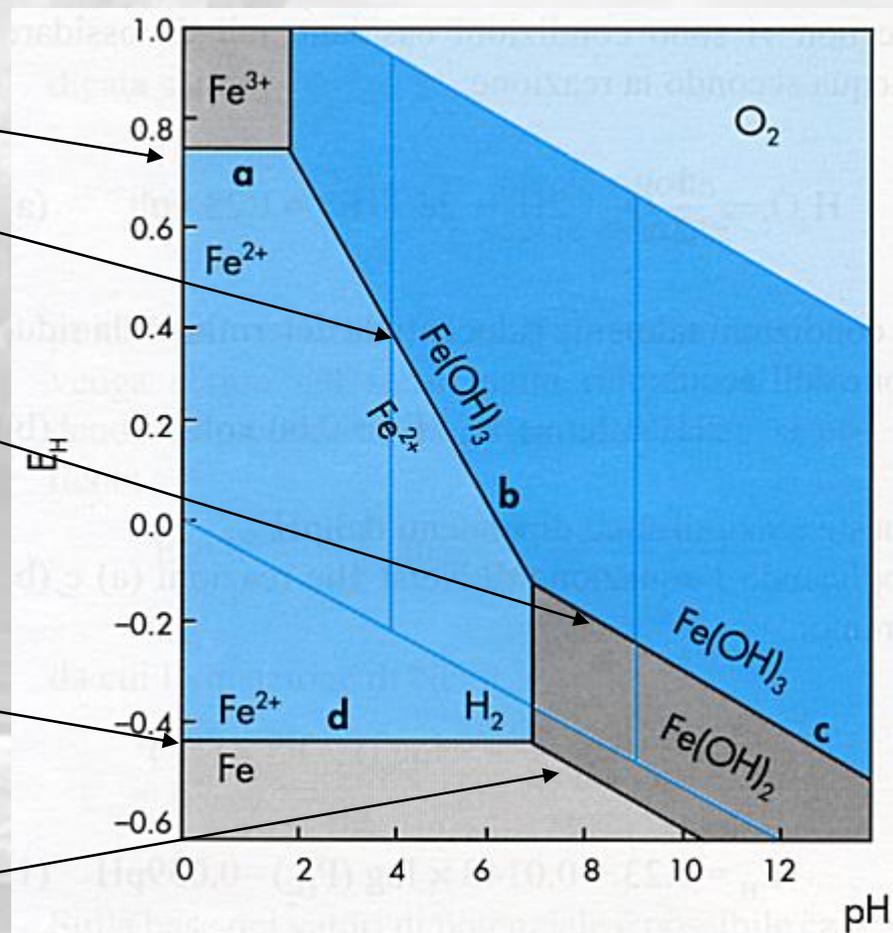
c) formazione di idrossidi (amb. basico)



$$E^0 = -0.89 \text{ V}$$

da cui $E_H = -0.064 - 0.059\text{pH}$

Stati di ossidazione: Fe (0), Fe(II), Fe(III)



Reazioni redox nelle acque naturali

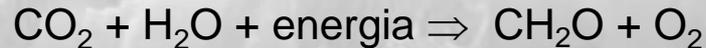
- Le condizioni redox, ossidanti o riducenti, di un sistema naturale dipendono da due processi contrapposti:

FOTOSINTESI e RESPIRAZIONE (mineralizzazione della sostanza organica)

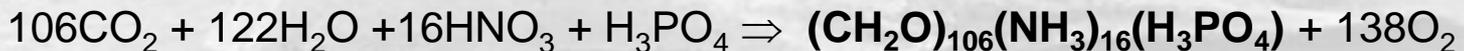
- **Il punto di partenza ?**

la sostanza organica terrestre oppure acquatica

- **Nell'ambiente marino, il FITOPLANCTON è il produttore primario più abbondante.**



- **Il fitoplancton ha bisogno, oltre che di H₂O e CO₂, di N inorganico disciolto e P che possono essere definiti come reagenti limitanti la fotosintesi. Incrementando questi elementi chimici si stimola la crescita della biomassa vegetale, questa è la ragione per cui vengono definiti nutrienti.**



La rimineralizzazione della sostanza organica

Tramite la respirazione degli organismi eterotrofi, si ha la reazione inversa:



In queste reazioni **gioca un ruolo importante l'O₂ disciolto** nelle acque in quanto viene utilizzato in queste reazioni.

Il processo di ossidazione della sostanza organica può seguire due vie:

- 1. Metabolismo aerobico:** può essere rimineralizzata dall'attività metabolica dei batteri eterotrofi oppure dalla respirazione aerobica quando l'O₂ è presente in quantità sufficienti nella colonna d'acqua soprastante il sedimento o nelle acque interstiziali producendo CO₂, NO₃ (nitrificazione) e PO₄.
- 2. Metabolismo anaerobico:** esaurito l'O₂, i microrganismi si spostano su un altro "accettore" di elettroni tra gli ossidanti secondari (NO₃, MnO₂, Fe₂O₃ e SO₄).

Reazioni di ossidazione: la sequenza

acqua

sedimento

Sostanza organica

Reazioni principali



degradazione aerobica



denitrificazione



manganese riduzione



ferro riduzione



solfato riduzione



metanogenesi



Quantitativi di energia libera prodotta da diversi elettroni-accettori (ossidanti) per la sostanza organica.

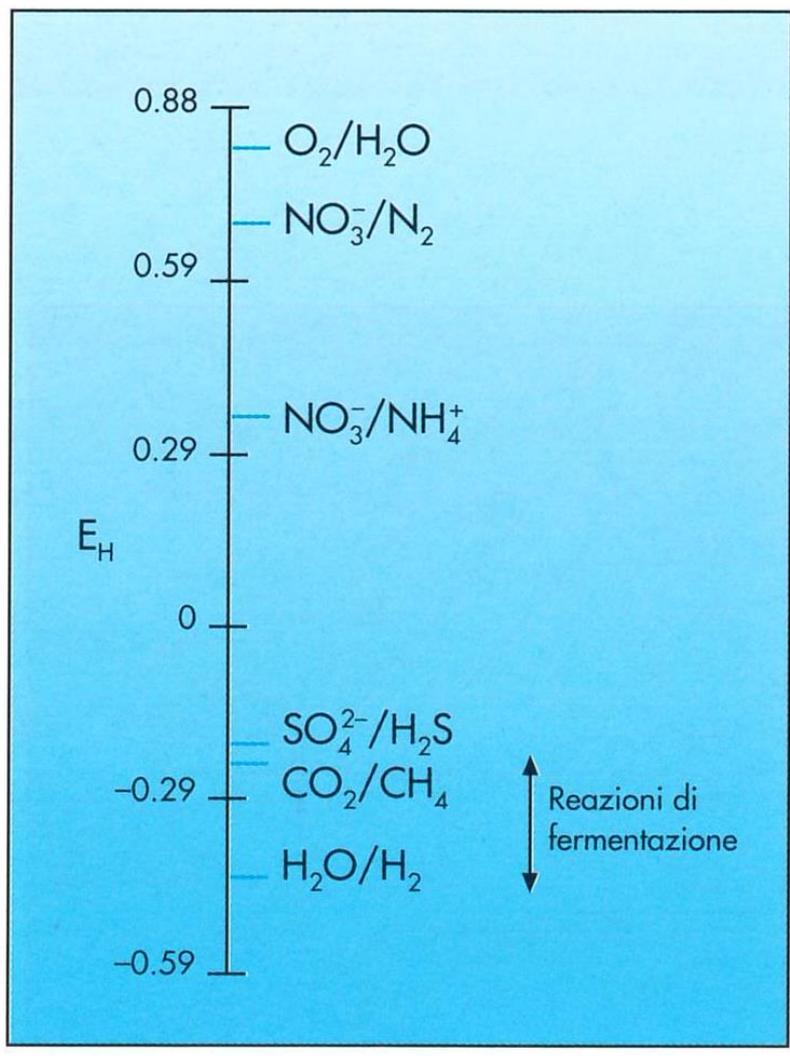
I valori di ΔG^0 sono riferiti a moli di glucosio.

Agente ossidante	ΔG^0 (kJ/mole)
O_2	-3190
NO_3	-3090
MnO_2	-2750
Fe_2O_3	-1410
SO_4	-380
Formazione di CH_4	-350

Esiste una sequenza ordinata di reazioni redox, nella quale le più favorite dal punto di vista energetico avvengono prima

Reazioni di ossidazione coinvolgenti la sostanza organica al variare del Eh con pH = 7 a 25 °C

Potenziali standard di alcune semireazioni coinvolgenti l'ossidazione della sostanza organica



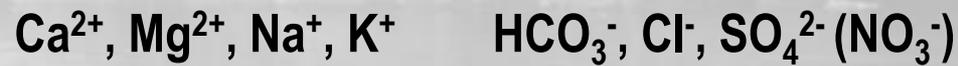
Reazioni	E_H ($H^+ = 10^{-7} M$)
Riduzione O_2 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	0.812
Riduzione dei nitrati $2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \Leftrightarrow N_2 + 6H_2O$	0.747
Riduzione di Mn^{4+} a Mn^{2+} $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	0.526
Riduzione di Fe^{3+} a Fe^{2+} $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	-0.047
Riduzione dei solfati $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \Leftrightarrow H_2S + 4H_2O$	-0.021
Fermentazione $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \Leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.244

Classificazione chimica delle acque naturali

Per classificazione chimica delle acque si intende il riconoscimento di gruppi di acque con caratteristiche chimico fisiche omogenee e distinguibili da altri gruppi.

La classificazione chimica delle acque si avvale di differenti diagrammi interpretativi quali i diagrammi quadrati di Langelier e Ludwig, bitriangolari di Piper, diagrammi di Stiff, di Schoeller e di salinità e/o altri diagrammi.

Partendo dalla considerazione che gli ioni fondamentali disciolti nelle acque naturali sono:



Altri 3 parametri risultano fondamentali:

Temperatura (T), conducibilità elettrica (EC), pH

Classificazione chimica delle acque naturali: le unità di misura

La concentrazione delle sostanze disciolte nelle acque può essere riportata in differenti unità di misura che dipendono dall'obiettivo della presentazione così come dalla tradizione.

mg/L	milligrammi per litro di campione
µg/L	microgrammi per litro di campione
ppm	parti per milione su peso del campione
ppb	parti per miliardo su peso del campione
mmol/L	millimoli per litro di campione (Molarità)
µmol/L	micromoli per litro di campione
meq/L	milliequivalenti per litro di campione
mmol _c /L	milliequivalenti per litro di campione
m	molalità, moli per kg di H ₂ O
N	equivalenti per litro

} mg/L (µg/L) / p.m.

Qual è la migliore?

**ANALISI CHIMICA
E FISICO-CHIMICA
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA
Pavia, 15 Luglio 2013**

Residuo fisso a 180°C	139 mg/L	Anidride carbonica libera	
pH alla temperatura dell'acqua		alla sorgente	3,7 mg/L
alla sorgente	8,0	Temperatura	
Conducibilità elettrica		alla sorgente	10,4 °C
specifica a 20°C	216 µS/cm		

ELEMENTI CARATTERIZZANTI IN mg/L

Bicarbonati	HCO ₃ ⁻	103	Magnesio	Mg ²⁺	6,2
Calcio	Ca ²⁺	32,0	Nitrati	NO ₃ ⁻	2,9
Solfati	SO ₄ ²⁻	22,0	Potassio	K ⁺	0,8
Cloruri	Cl ⁻	8,5	Fluoruri	F ⁻	<0,1
Silice	SiO ₂	7,0	Ione Ammonio	NH ₄ ⁺	<0,05
Sodio	Na ⁺	6,4	Nitriti	NO ₂ ⁻	<0,002
Durezza totale in gradi francesi (°f):					10,6

Conservare in un luogo fresco, asciutto, pulito e senza odori, al riparo dalla luce e da fonti di calore. Si consiglia di non congelare la bottiglia e di richiuderla dopo l'uso.

Esempi di ricalcolo delle unità di misura

1) 1 mmol di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) si solubilizza in acqua.

La concentrazione della soluzione aumenta di quanti mg/L in Ca^{2+} e in SO_4^{2-} ?

40,08 mg/L di Ca^{2+} e 96,06 mg/L di SO_4^{2-} (= 32,06 mg di S e 4 x 15,9994 mg di O)

2) Un corso d'acqua presenta una concentrazione di Na^+ di 1,2 mg/L. Voglio esprimere le concentrazioni in mmol/L partendo da mg/L

$1,2 / 22,99 = 0,052$ mmol/L di Na^+

3) Quale è il numero di ioni (o molecole) di Na^+ nell'acqua?

$0,052 \times 10^{-3} \times 6,022 \times 10^{23} = 3,11 \times 10^{19}$ ioni di Na^+ in un litro di acqua!

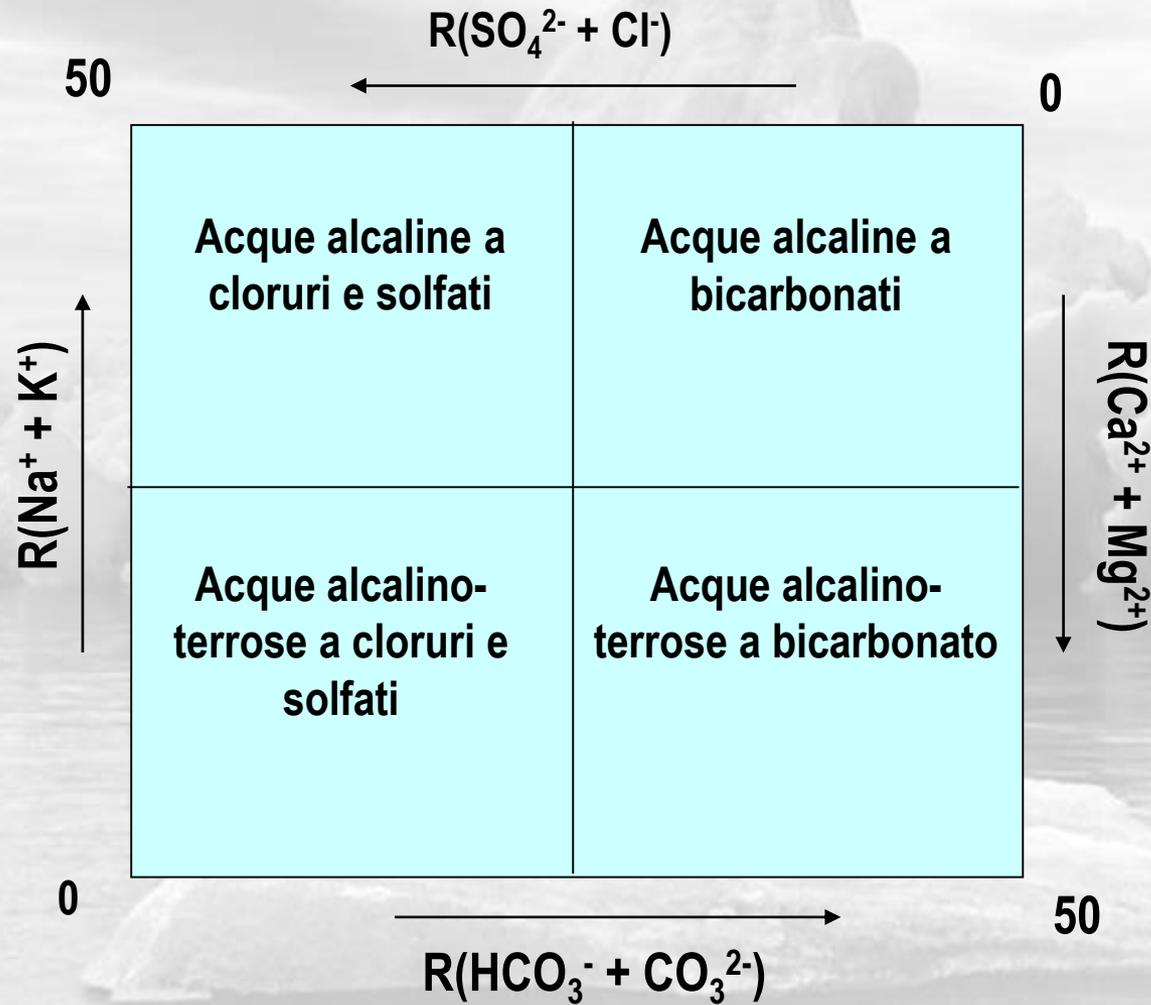
4) Come faccio a sapere la carica apportata dagli ioni in una determinata soluzione considerando che la somma delle cariche positive e negative deve essere in equilibrio (elettroneutralità della soluzione)?

$0,052$ mmol/L di $\text{Na}^+ \times 1 = 0,052$ meq/L

$1,8$ mmol/L di $\text{Ca}^{2+} \times 2 = 3,6$ meq/L

$0,41$ mmol/L di $\text{SO}_4^{2-} \times -2 = -0,82$ meq/L

Langelier e Ludwig classificarono le acque naturali utilizzando il grafico quadrato che prende il loro nome:



La costruzione del grafico deve tener conto di alcune considerazioni:

- le acque sono neutre dal punto di vista dell'equilibrio elettrico (elettroneutralità)
- sotto questa condizione la **sommatoria degli anioni e dei cationi**, quando espressi in **meq/l** cioè $([mg/l]/[P.M.]) \times carica$, deve risultare uguale.

Supponendo di fissare a 100 la \sum degli anioni e dei cationi in **meq/l**, deve risultare:

$$\sum cat = \sum an = 50$$

per procedere nella compilazione del grafico si devono calcolare i valori delle grandezze:



Le grandezze sono così definite:

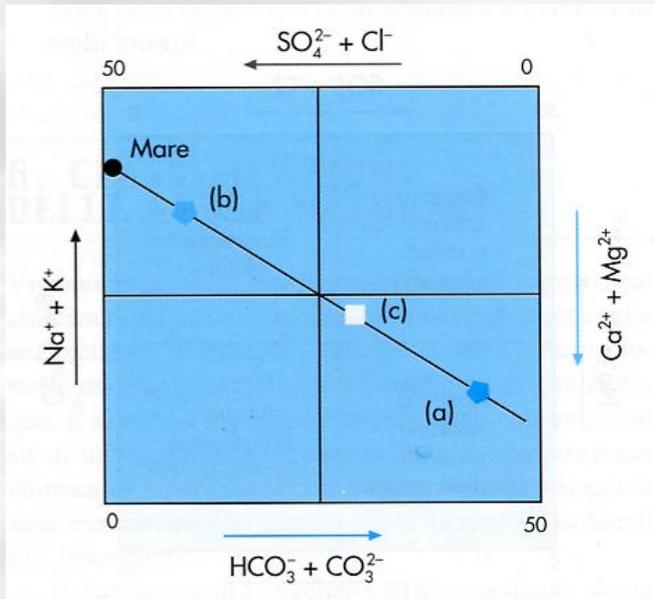
$$R(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+]}{\sum_{\text{cat}}} \cdot 50$$

$$R(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{\sum_{\text{cat}}} \cdot 50$$

$$R(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}{\sum_{\text{an}}} \cdot 50$$

$$R(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]}{\sum_{\text{an}}} \cdot 50$$

Nei casi dove altri ioni sono particolarmente presenti si possono scegliere altri raggruppamenti per esprimere "R"

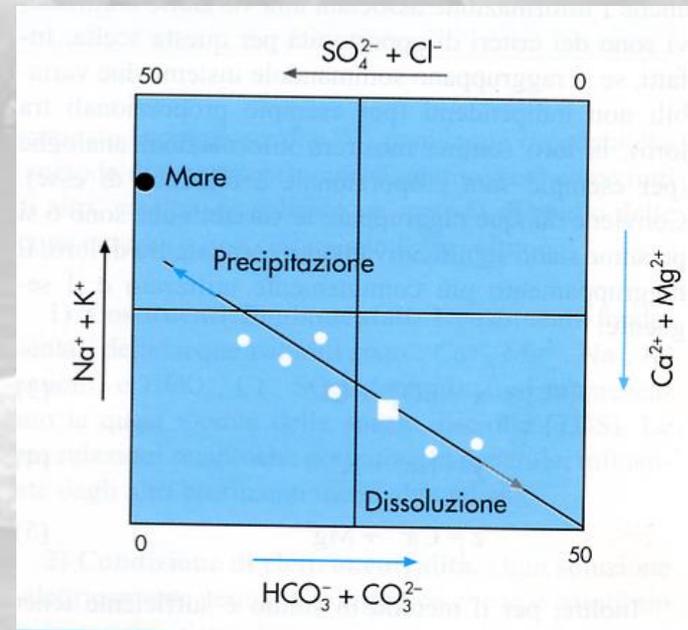


Si ha il vantaggio di confrontare più campioni ma lo svantaggio di perdere le informazioni originali.

Un allineamento dei punti verso il punto rappresentativo dell'acqua di mare suggerisce, ma non dimostra, l'influenza di acqua marina.

Punti coincidenti possono rappresentare campioni che differiscono tra loro.

Punti che si avvicinano o si allontanano dal vertice $Ca+Mg=50$ e $HCO_3^-+CO_3^{2-}=50$ indicano, rispettivamente, dissoluzione della calcite o precipitazione della stessa.



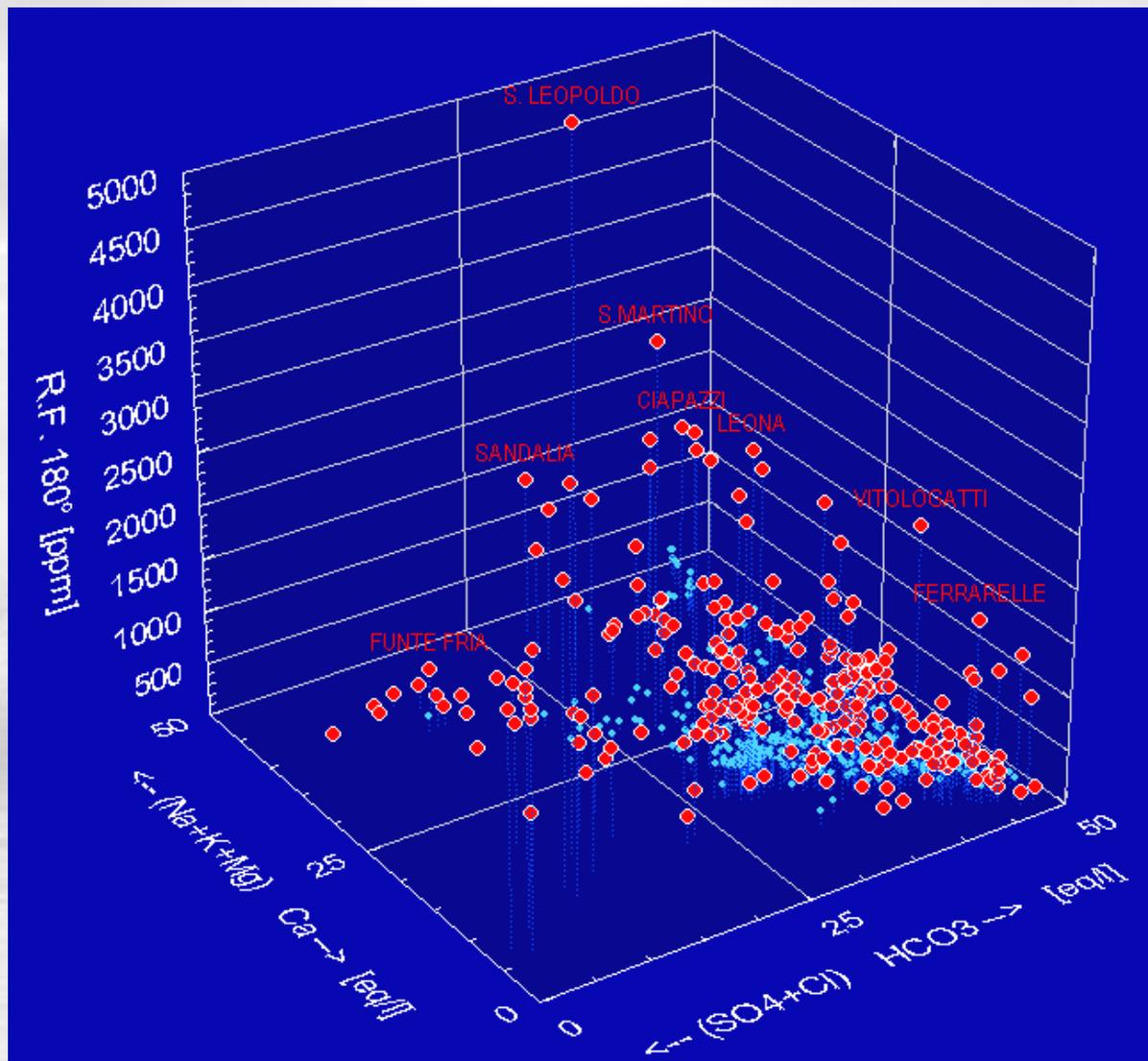


Diagramma di Langelier-Ludwig con il terzo asse (z) riferito al Residuo Fisso (180°C): confronto tra acque minerali in commercio (punti rossi) e acquedotti (punti azzurri) della Provincia di La Spezia (G. Brozzo, 2002).

Come possiamo valutare la «bontà» di un'analisi chimica di un campione d'acqua?

pH = 8.22
 Conducibilità = 290 $\mu\text{S}/\text{cm}$

	mg/l		Peso mol.	=	mmol/l		carica	=	meq/l
Ca^{2+}	42.5	/	40.08	=	1.06	x	2	=	2.12
Mg^{2+}	3.21	/	24.31	=	0.13	X	2	=	0.26
Na^+	13.7	/	22.99	=	0.60	X	1	=	0.06
K^+	1.18	/	39.1	=	0.03	X	1	=	0.03
							S⁺	=	+3.01
Cl^-	31.2	/	35.45	=	0.88	X	-1	=	-0.88
SO_4^{2-}	39	/	96.06	=	0.41	X	-2	=	-0.82
HCO_3^-	79.9	/	61.02	=	1.31	X	-1	=	-1.31
NO_3^-	1.3	/	62.0	=	0.02	X	-1	=	-0.02
							S⁻	=	-3.03

Condizione di elettroneutralità

$$\text{E. N. (\%)} = \frac{(S^+ + S^-)}{(S^+ - S^-)} \times 100$$

Esempio: $[3.01 + (-3.03)] / [3.01 - (-3.03)] \times 100 = [-0.02/6.04] \times 100 = -0.33\%$

**Un'analisi accettabile avrà una differenza inferiore al 10%,
sebbene < 5% è ottimale.**

**Significa che tutti gli ioni maggiori sono stati inclusi nel
sistema e l'analisi si definisce "completa"**

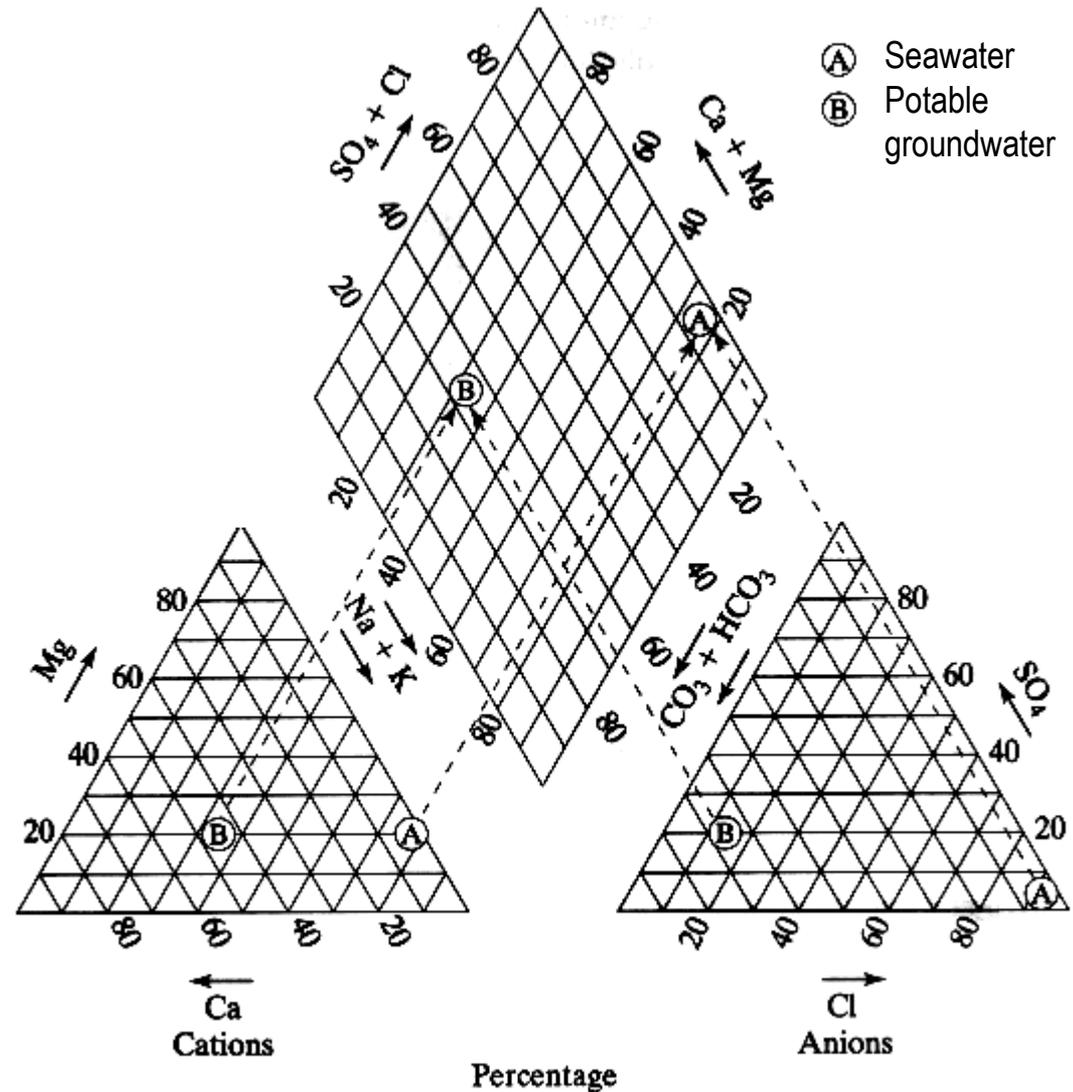
Se non c'è bilanciamento?

**non considerati ioni importanti quali Fe, Si, Al, o OH, NO₃
diluizioni errate
campioni molto diluiti
errori casuali o di calcolo
contaminazione dei campioni**

Diagramma di Piper

E' costituito da un rombo al di sotto del quale vi sono due triangoli equilateri, nei quali sono rispettivamente indicate le proporzioni tra le concentrazioni dei cationi Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ e K^+ , e degli anioni HCO_3^- , Cl^- e SO_4^- (esprese in meq/l e normalizzate a 100).

In base alla posizione che assume un determinato campione analizzato nei triangoli in basso si determina la diversa "facies chimica" dello stesso.



Ad ogni settore del rombo corrispondono acque a chimismo differente:

1) solfato-clorurato-alcalino-terrose

2) solfato-clorurato-alcaline

3) bicarbonato-alcaline

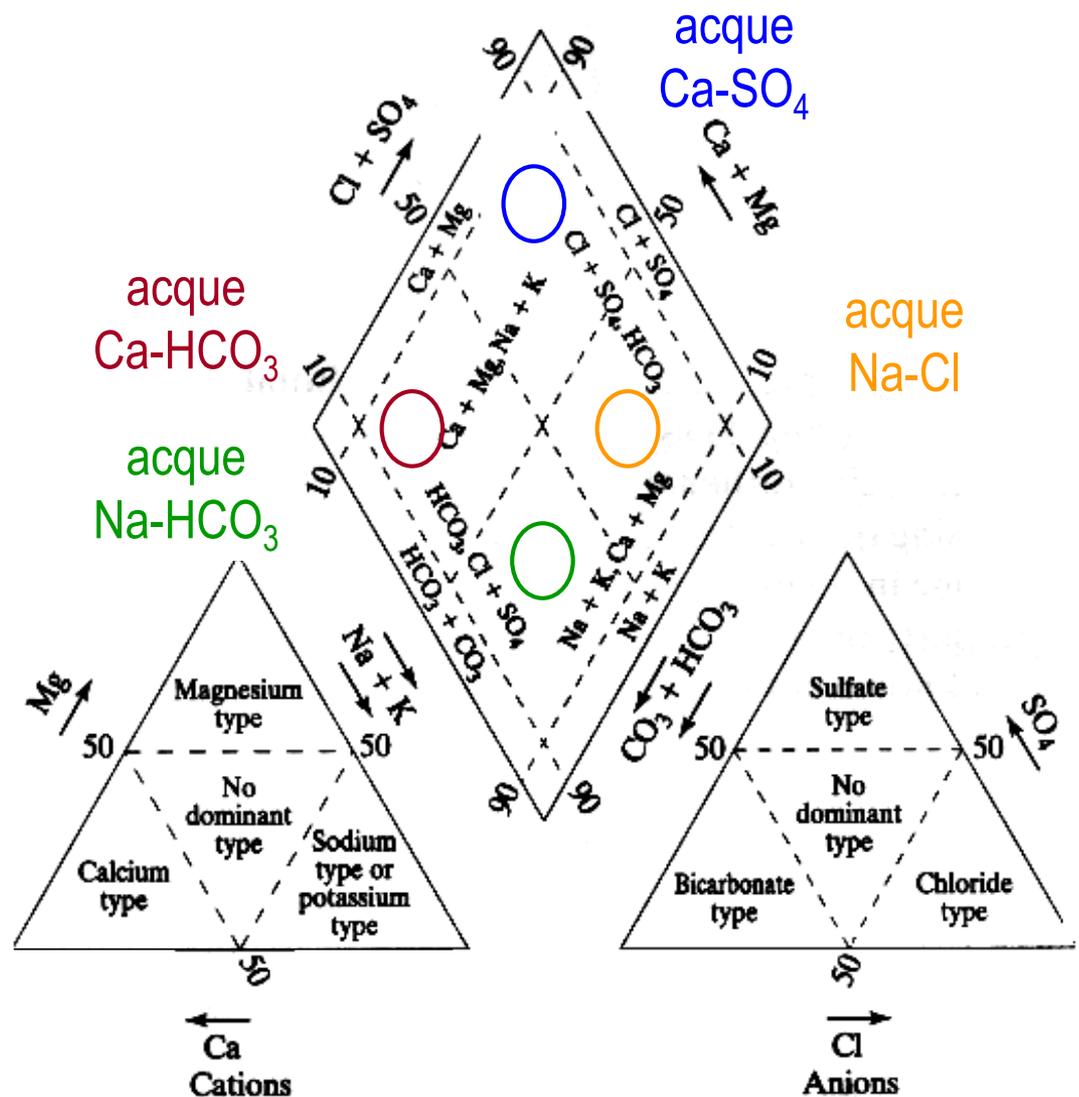
4) bicarbonato-alcalino-terrose

1) substrati gessosi

2) acque marine o acque sotterrane e profonde, antiche e saline

3) acque sotterranee non saline più profonde influenzate da processi di scambio ionico

4) falde poco profonde non saline e di substrati carbonatici



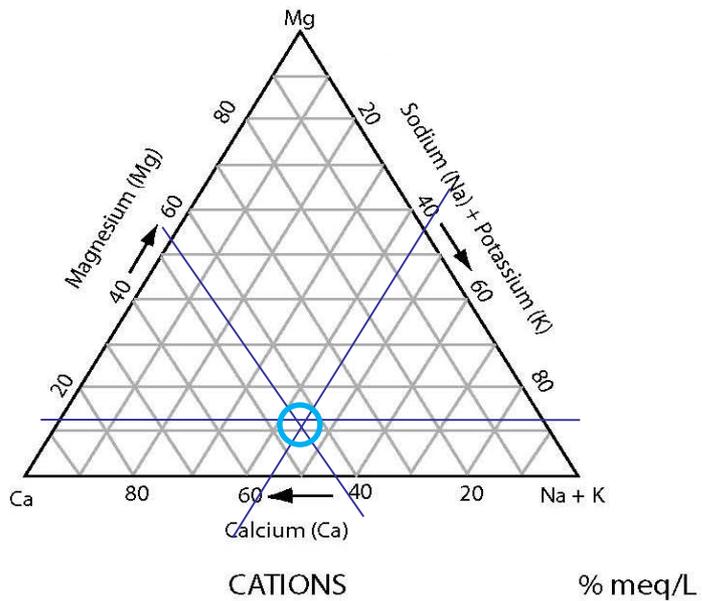
Esempio

% meq/l

Ioni	Conc. (mg/l)	carica	Peso mol.	Conc. (meq/l)	(% meq/l)
Ca ²⁺	151	+2	40.08	7.53	44.03
Mg ²⁺	23	+2	24.31	1.90	11.11
Na ⁺	165	+1	22.99	7.18	41.99
K ⁺	19	+1	39.10	0.49	2.86
meq/l cationi totali:				17.10	100
HCO ₃ ⁻	401	-1	61.02	-6.57	37.52
SO ₄ ²⁻	58	-2	96.06	-1.21	6.91
Cl ⁻	345	-1	35.45	-9.73	55.57
meq/l anioni totali:				-17.51	100

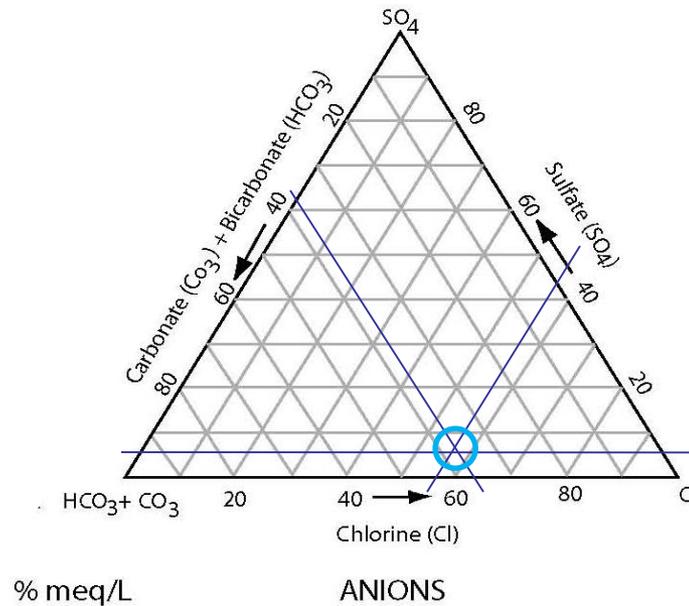
Cationi

Ioni	Conc. (mg/l)	carica	Peso mol.	Conc. (meq/l)	(% meq/l)
Ca²⁺	151	+2	40.08	7.40	44.03
Mg²⁺	23	+2	24.31	1.91	11.11
Na⁺	165	+1	22.99	7.18	41.99
K⁺	19	+1	39.10	0.49	2.86

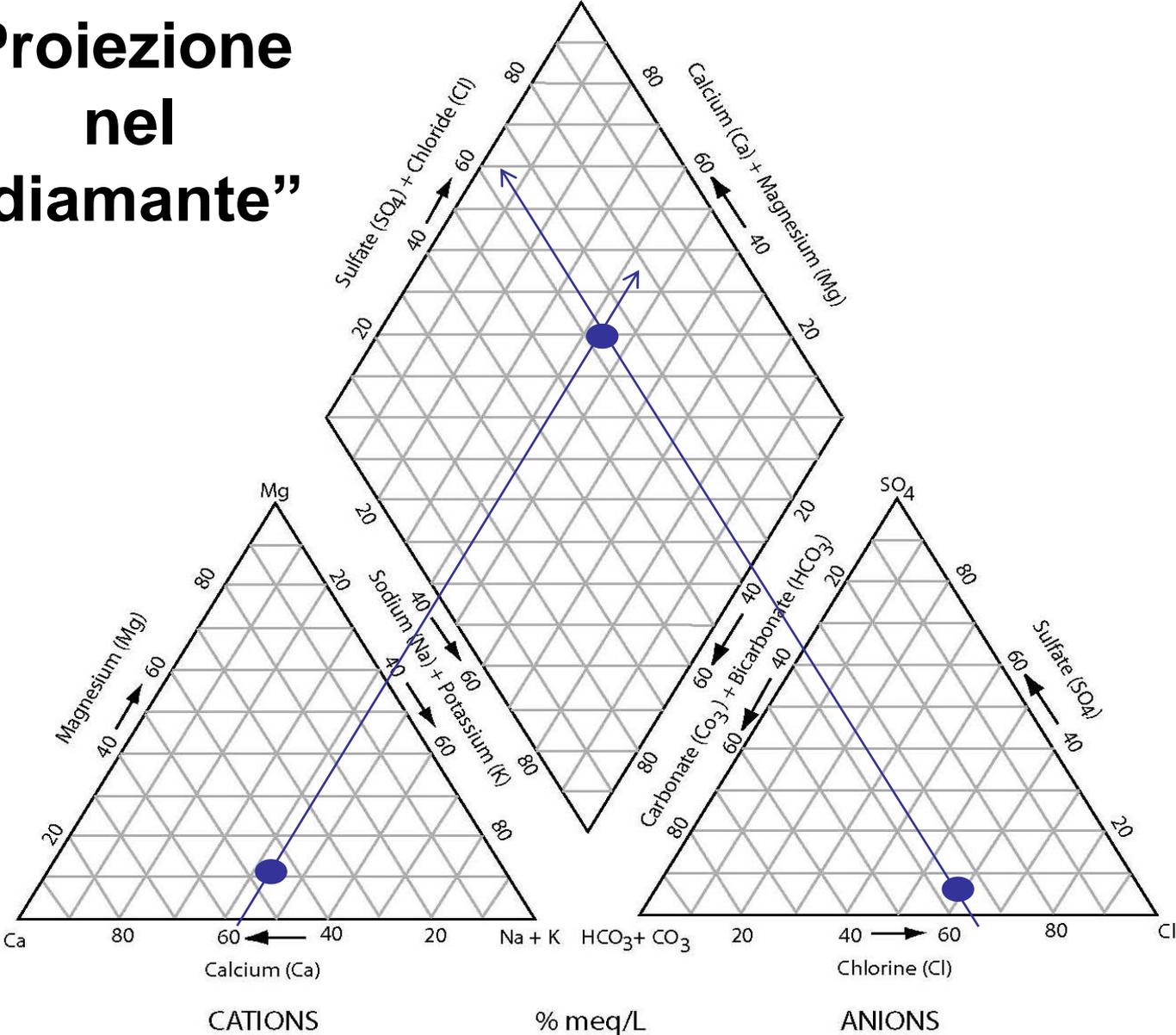


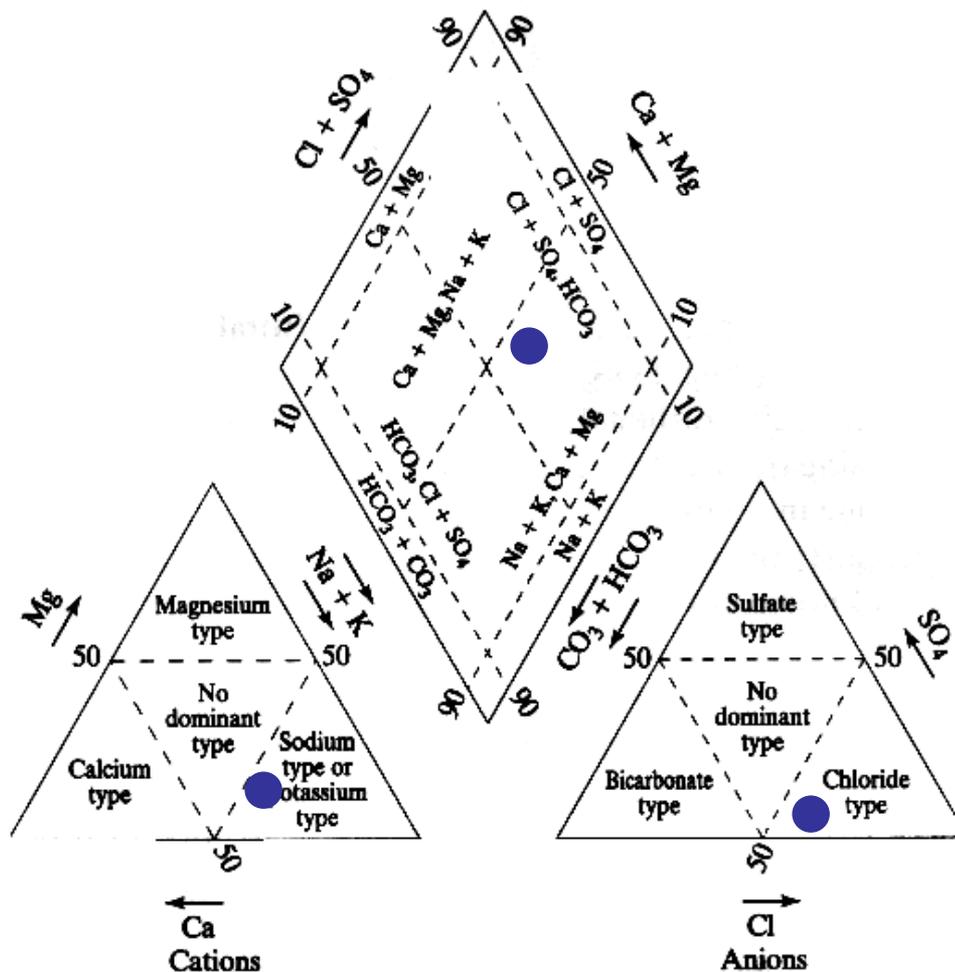
Anioni

Ioni	Conc. (mg/l)	carica	Peso mol.	Conc. (meq/l)	(% meq/l)
HCO_3^{-1}	401	-1	61.02	6.57	37.52
SO_4^{-2}	58	-2	96.06	1.21	6.91
Cl^{-1}	345	-1	35.45	9.73	55.57



Proiezione nel “diamante”





Classification of *hydrochemical facies* using the Piper plot (from Kehew, 2001).

VANTAGGI

- Molti campioni possono essere rappresentati sullo stesso diagramma
- Classifica le acque in “tipi” o “*facies idrogeochimiche.*”
- Individua fenomeni di mescolamento tra acque diverse.
- Può individuare relazioni spaziali e temporali.

SVANTAGGI

- Concentrazioni normalizzate.
- Non adatto per acque particolari con contenuti significativi di altri ioni.

Durov Diagram

- **Primary:** Cations (*i.e.* $Na + K$, Ca and Mg) and Anions (*i.e.* Cl , HCO_3 and SO_4), and total cations vs. total anions only.
- **Expanded:** TDS and pH added

Data points

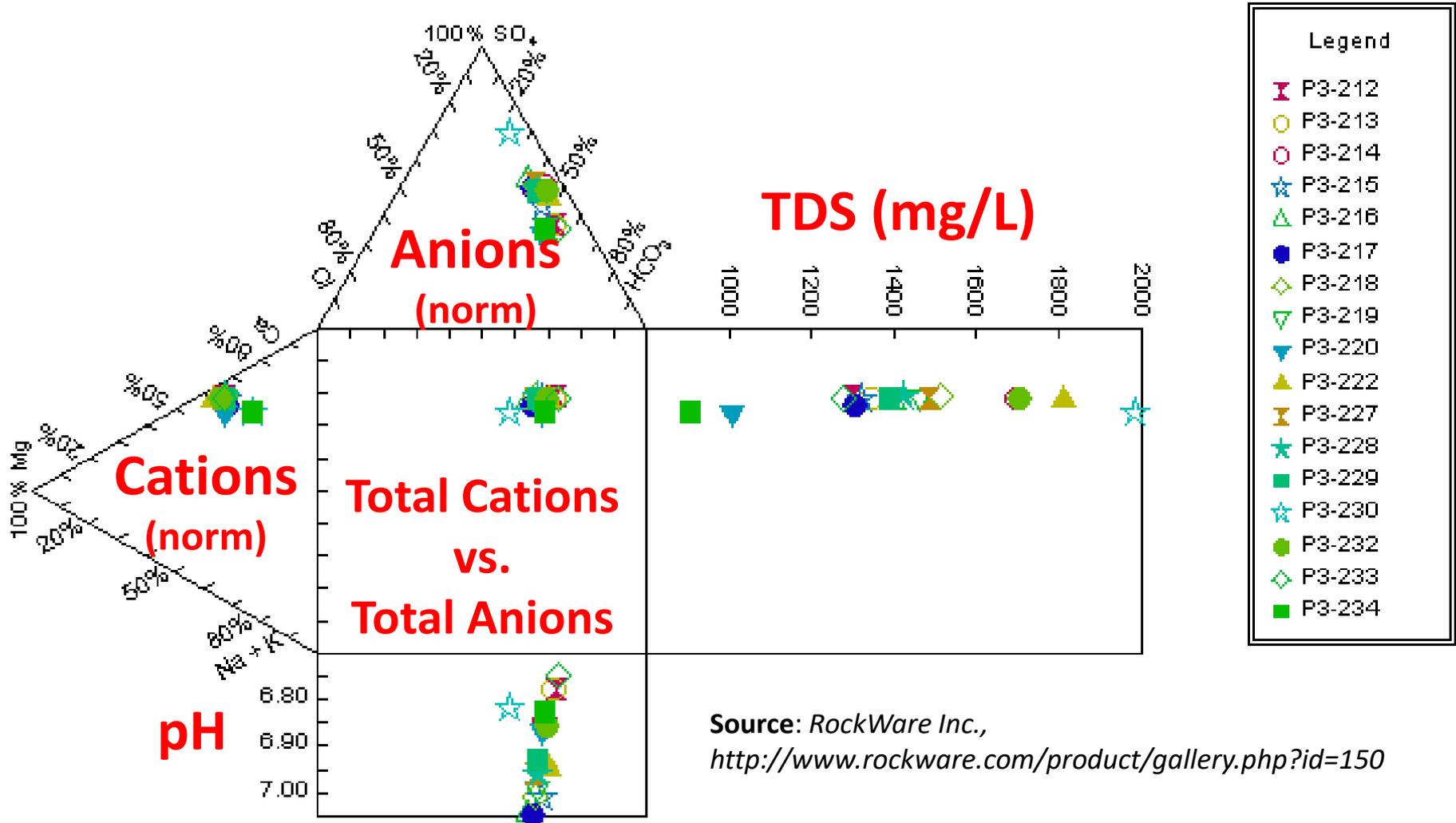
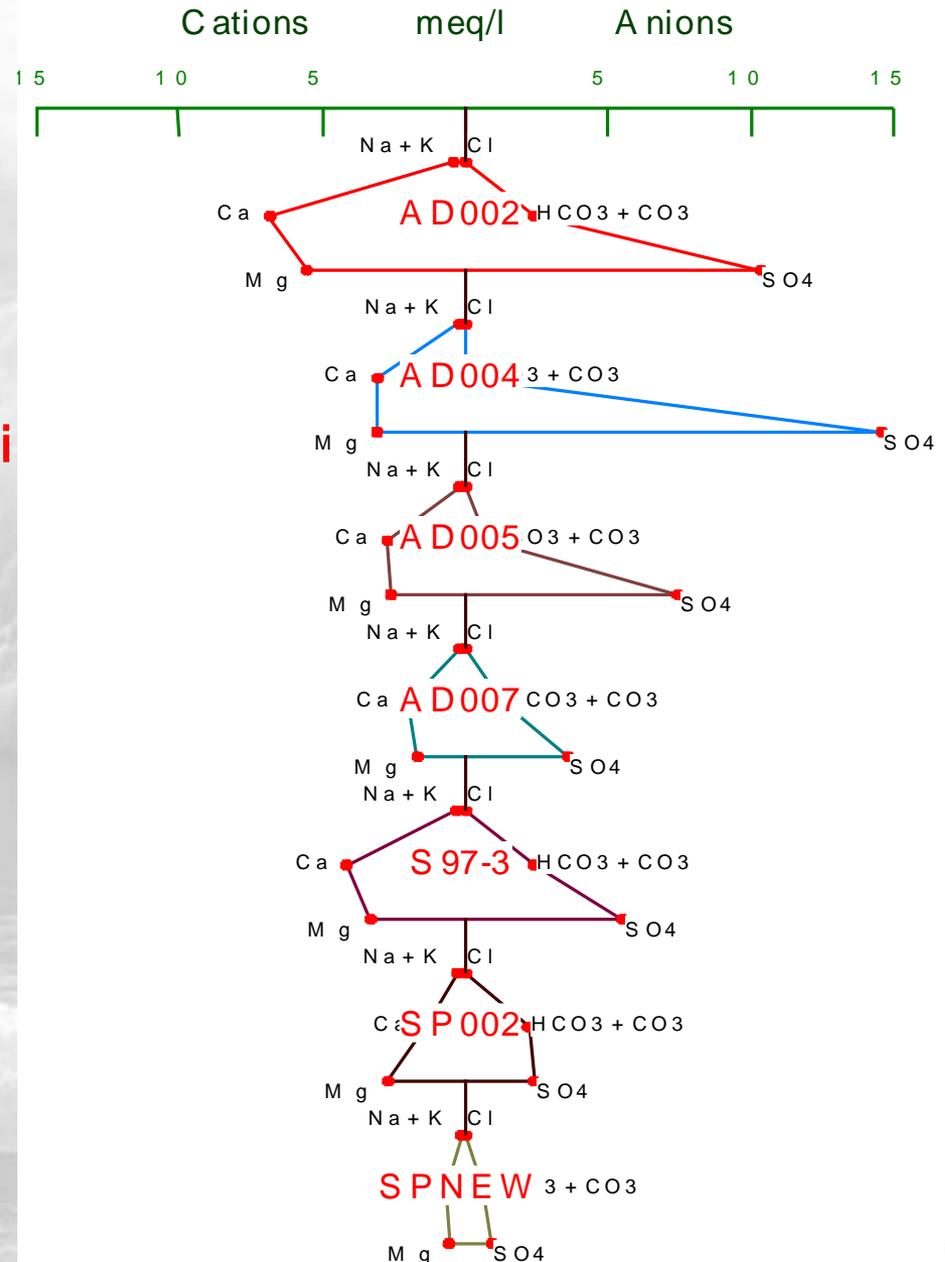


Diagramma di STIFF

- La concentrazione degli ioni è riportata sull'asse orizzontale in meq/L
- Il valore dei **cationi** sono inseriti nel semiasse di sinistra mentre gli **anioni** nel semiasse di destra
- I dati sono inseriti su tre righe e i punti sono collegati tra loro per formare un poligono
- Vantaggi: ogni tipo di acqua è rappresentata da un particolare poligono
- Svantaggi: dovendo inserire i dati per ogni singola acqua si può rappresentare un numero limitato di campioni.



I vertici di Na, K e Cl rimangono vicini all'asse verticale...

...ciò indica che questi ioni sono relativamente poco importanti.

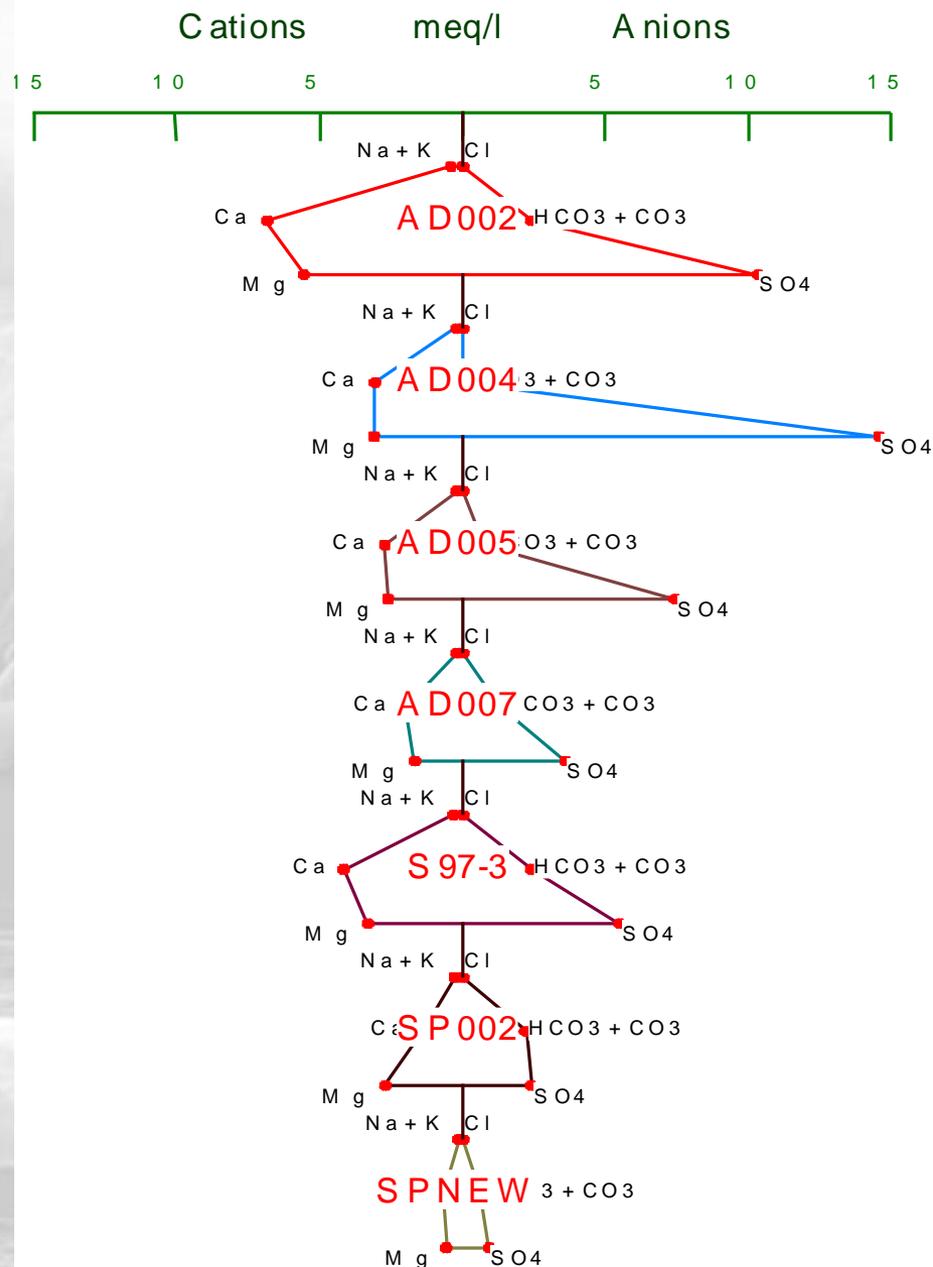
Ca e Mg?

... sono i cationi più importanti e generalmente in concentrazioni analoghe.

La maggior parte delle acque mostra una lunga "coda" al vertice dei SO_4^{2-}

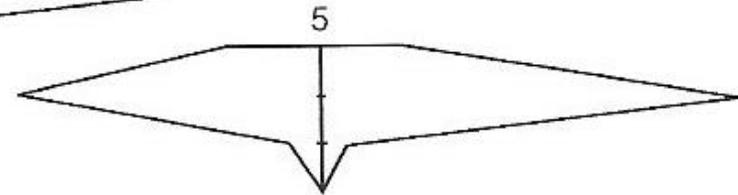
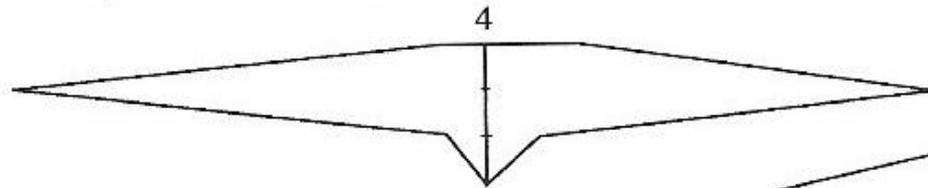
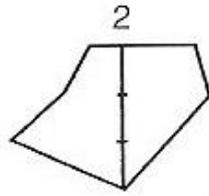
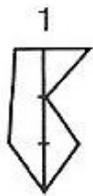
....indicando che il solfato è l'anione dominante.

I carbonati sono presenti in concentrazioni significative, ma generalmente inferiori ai solfati

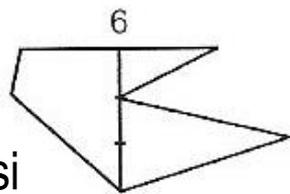


Acqua piovana

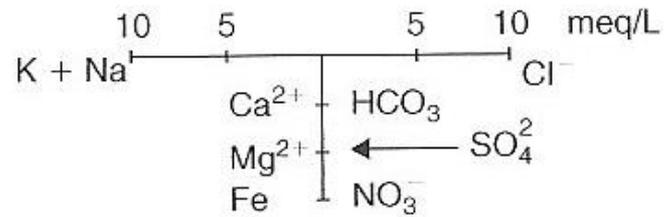
Roccia dolomitica



Roccia carbonatica

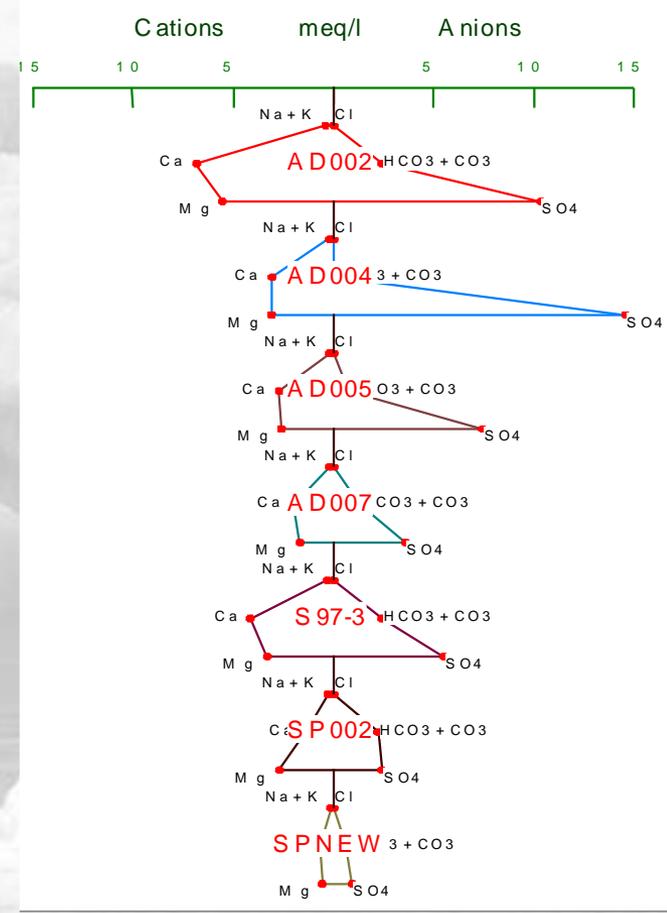
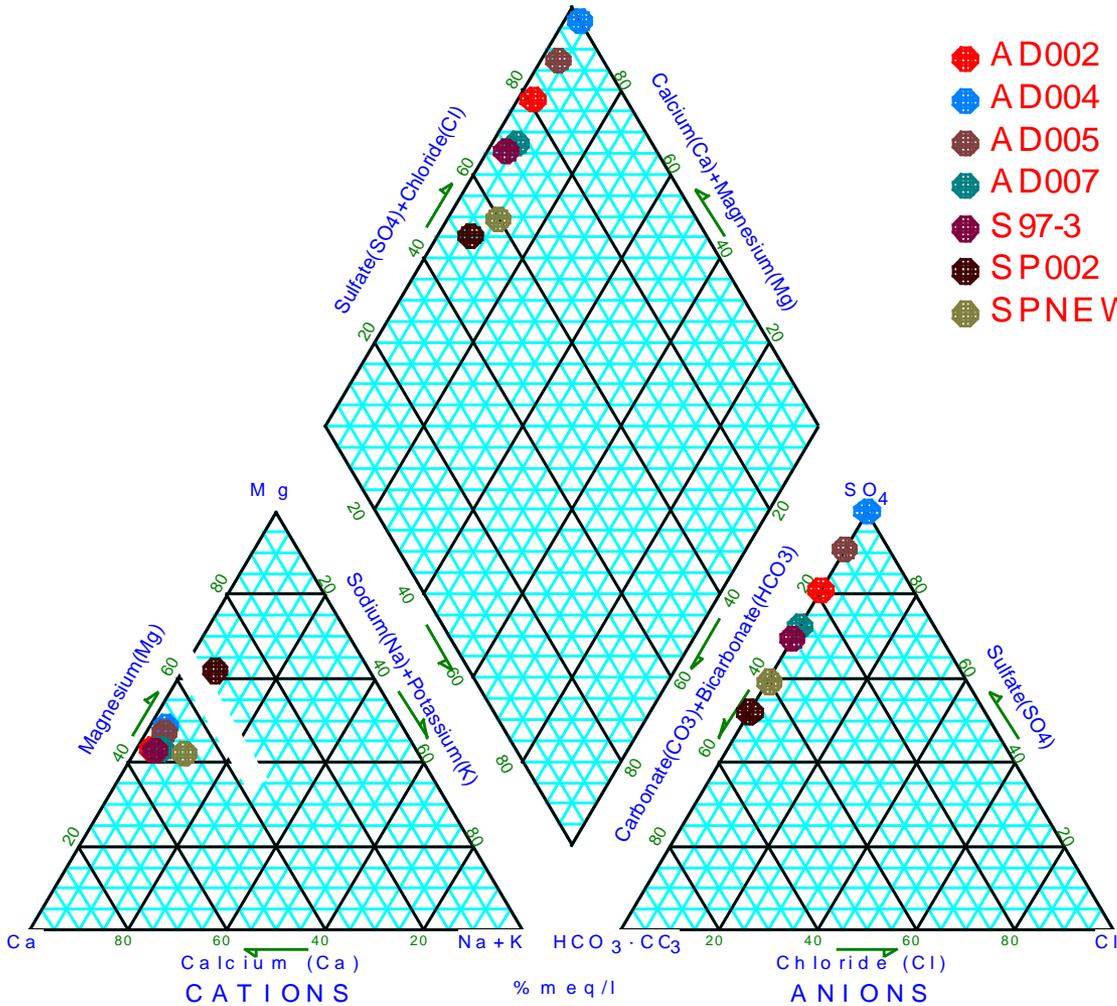


Gessi



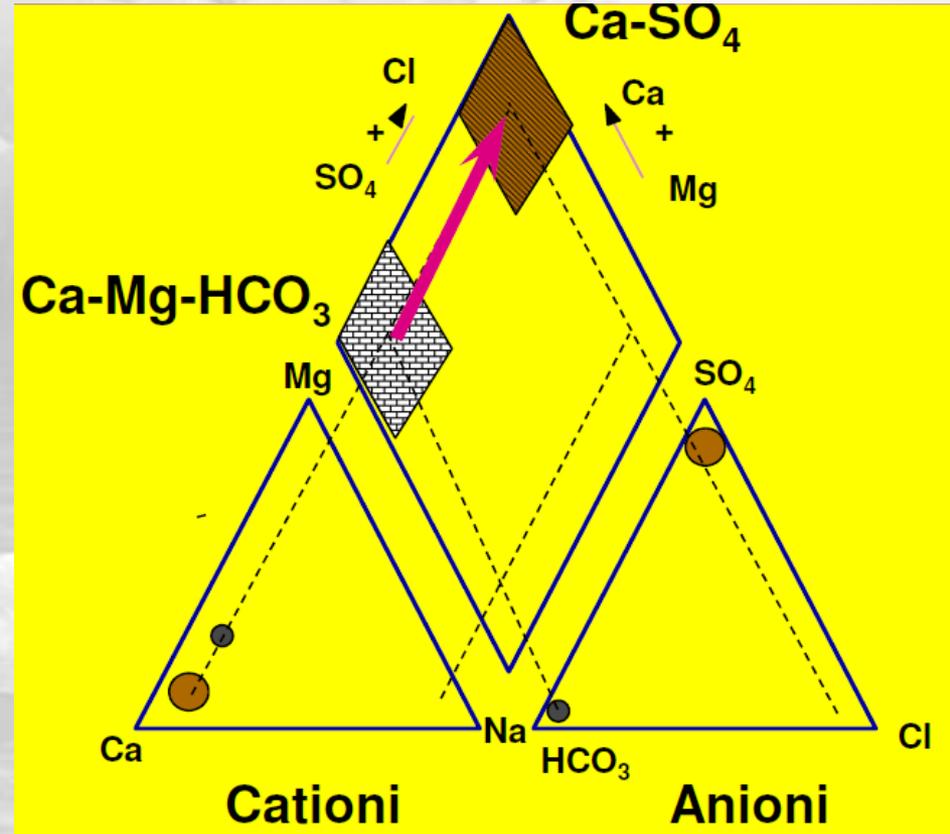
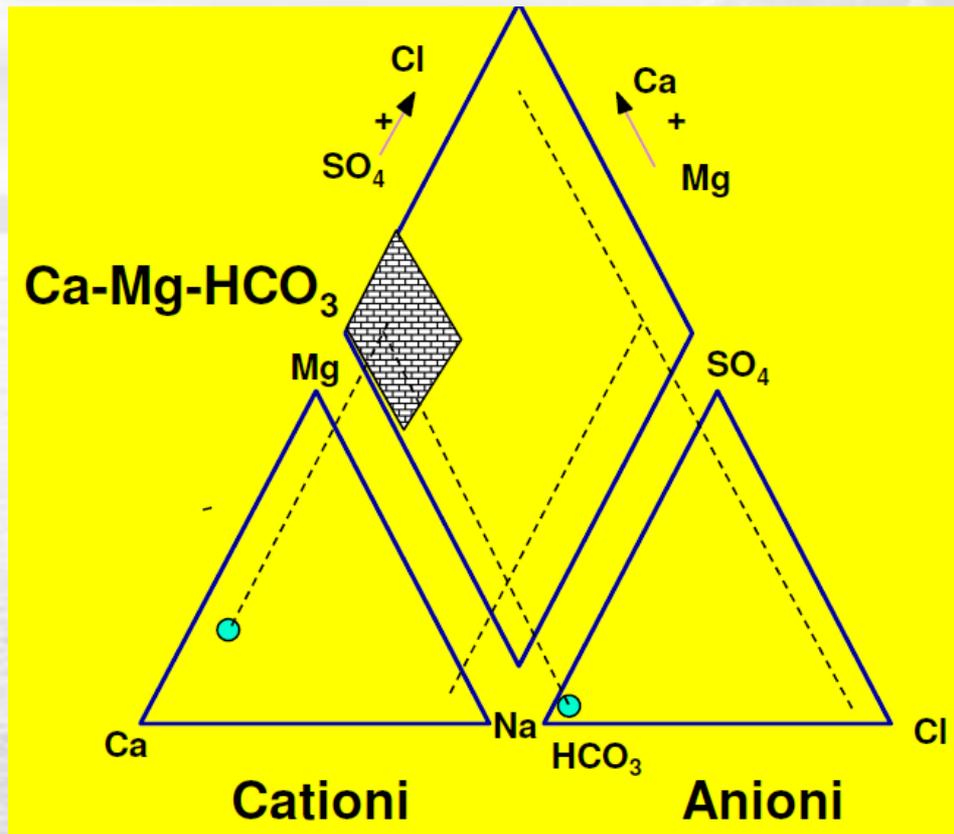
Pine Creek, CDA Valley, Idaho

Mine Waters



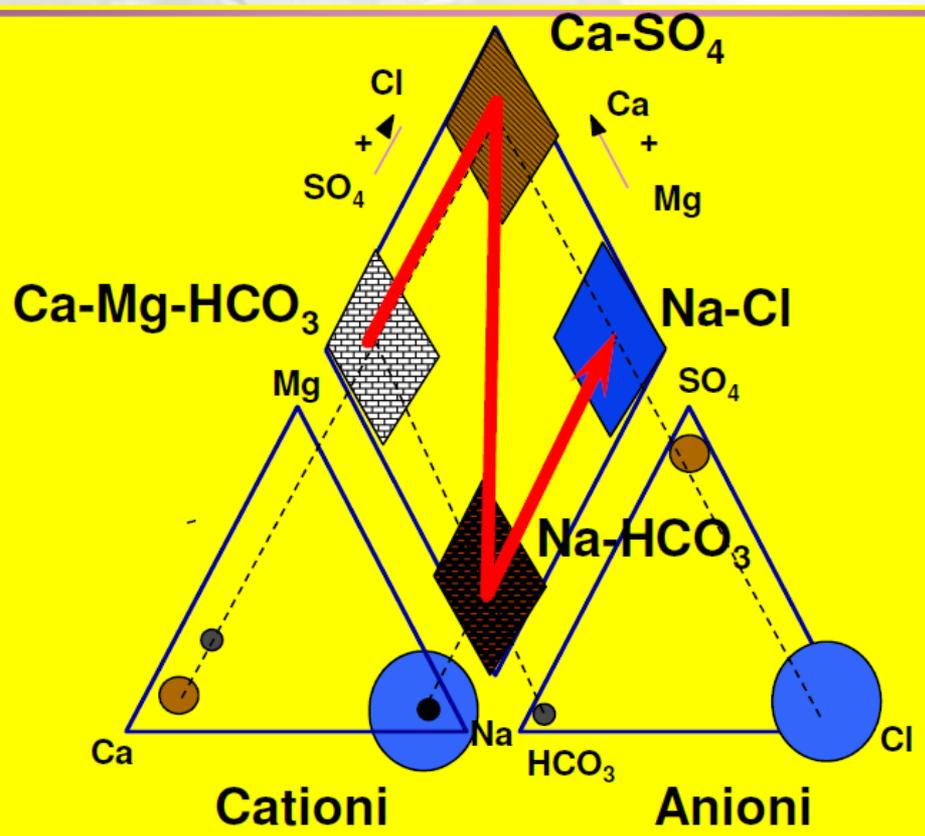
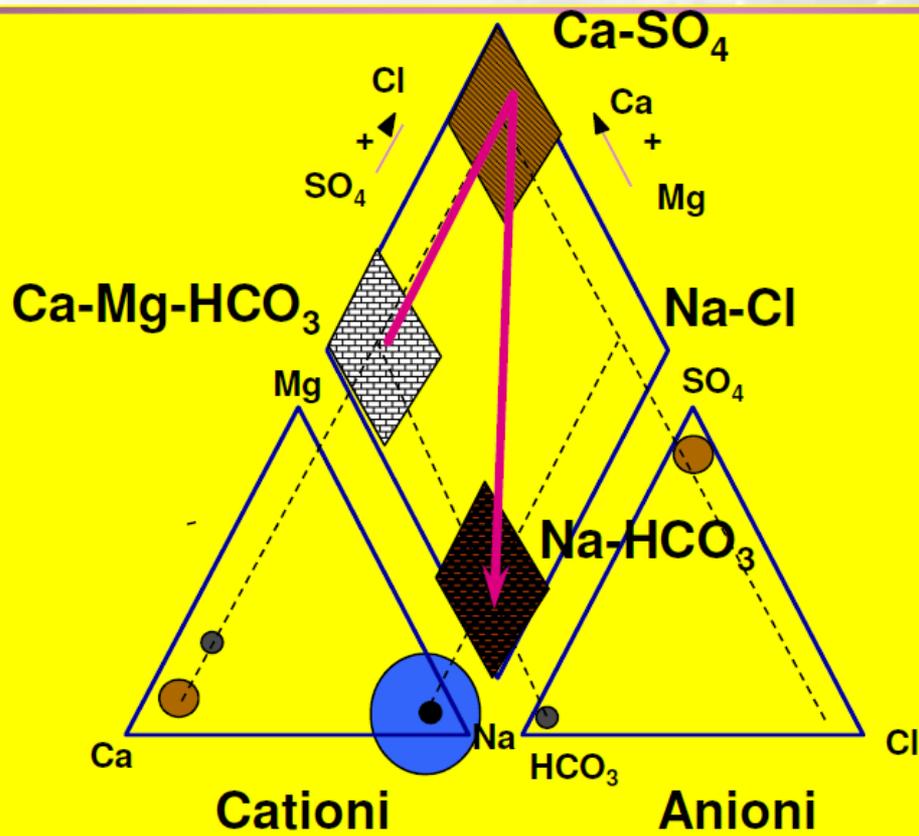
Cosa succede quando...

1. Acqua originata in un acquifero calcareo..
2. Passa attraverso gessi ..



Cosa succede quando...

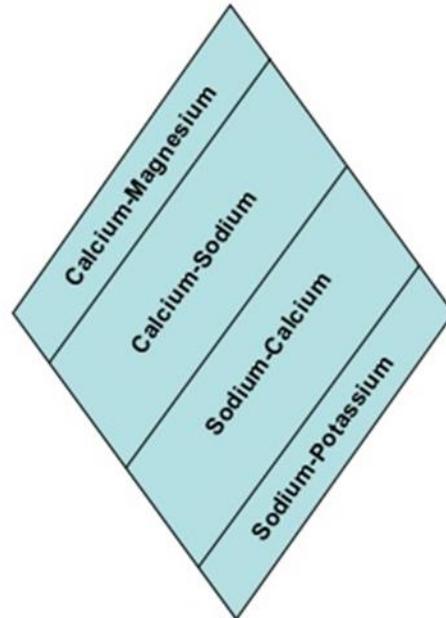
1. Acqua originata in un acquifero calcareo..
2. Passa attraverso gessi ..
3. Quindi reagisce con argille..
4. Infine defluisce dopo essersi miscelata con una brina...





Plotting a Piper Diagram

Cations



Anions

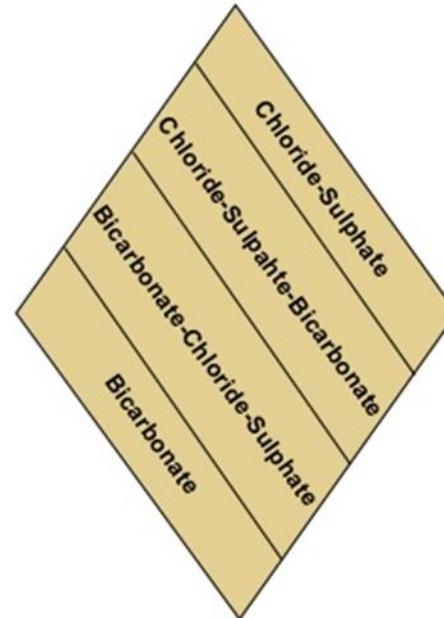
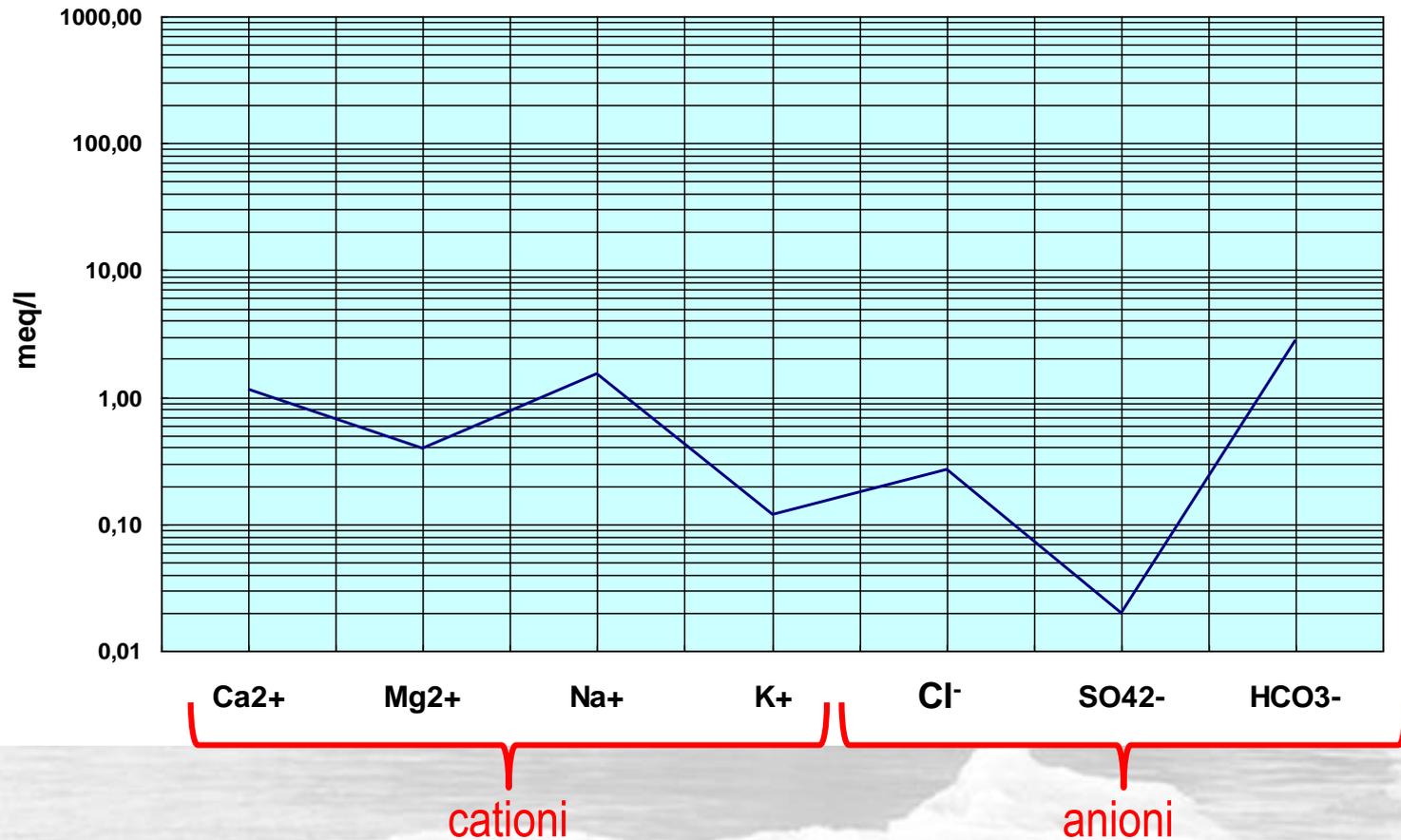
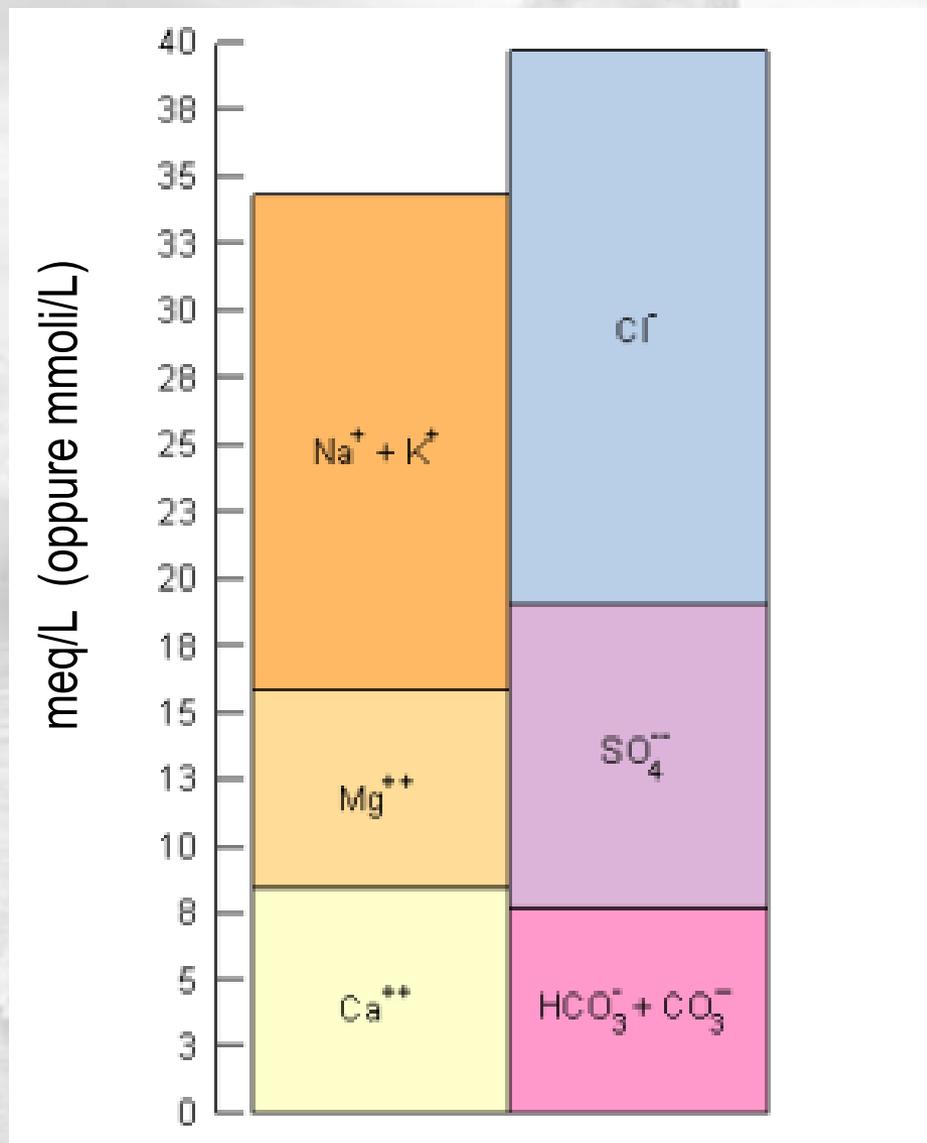


Diagramma semilogaritmico di SCHOELLER



	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
mg/L	23.0	4.7	35.0	4.7	171.0	0.0	1.0	9.5
PM	40.0	24.3	23.0	39.1	61.0	60.0	96.0	35.5
meq/L	1.15	0.39	1.52	0.12	2.80	0.00	0.02	0.27

Diagramma a barre del bilancio ionico (Collins, 1923): abbondanza relativa di cationi e anioni maggiori



Composizione delle acque minerali d'Europa e relazione con le rocce-acquifero

