

Rapporti tecnici INGV

Campionatore per misure di T.I.D.C.
in acque profonde

221



Direttore

Enzo Boschi

Editorial Board

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Simona Masina (BO)

Mario Mattia (CT)

Nicola Pagliuca (RM1)

Umberto Sciacca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - Editor in Chief (RM1)

Aldo Winkler (RM2)

Gaetano Zonno (MI)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - coordinatore

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860055

Fax +39 06 36915617

redazionecen@ingv.it



Rapporti tecnici

INGV

CAMPIONATORE PER MISURE DI T.I.D.C. IN ACQUE PROFONDE

Paolo Cosenza¹, Giuseppe Riccobono¹, Antonio Caracausi¹, Marco Nicolosi², Mario Nuccio¹

¹INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo - Geochimica)

²UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO (Dipartimento C.F.T.A.)

221

Indice

Introduzione	5
1. Descrizione del campionatore	5
2. Principio di funzionamento	7
3. Risultati	8
Riferimenti bibliografici	9

Introduzione

La definizione analitica del carbonio inorganico disciolto (Total Inorganic Dissolved Carbon) costituisce un importante parametro geochimico, normalmente riferito alle caratteristiche isotopiche dello stesso. In altri termini, a tale parametro si riferisce normalmente il valore isotopico del $\delta^{13}\text{C}$, definito come:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ campione} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ standard}]}{[(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ standard}]} \times 1000$$

Tuttavia, altrettanto utile risulta essere l'acquisizione della quantità totale di specie carbonatiche disciolte, che in relazione al valore di pH fornisce la distribuzione quantitativa delle varie speciazioni carbonatiche (CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2).

Poiché la solubilità della CO_2 è funzione della pressione, il prelievo di campioni in acque relativamente profonde per la misura quantitativa delle specie carbonatiche disciolte, richiede l'impiego di campionatori a tenuta di pressione, dai quali sia possibile estrarre un'aliquota rappresentativa del T.I.D.C. sotto forma di carbonato precipitato, mantenendo il sistema sotto pressione. Infatti, un'eventuale depressurizzazione del campione d'acqua potrebbe provocare una parziale essoluzione della CO_2 , compromettendo i risultati.

È stato, pertanto, progettato e realizzato un apposito campionatore coi requisiti richiesti, di seguito descritto.

1. Descrizione del campionatore

Il sistema di campionamento costituisce un'evoluzione di un campionatore a valvole pneumatiche per gas disciolti realizzato in precedenza (Cosenza et al., 2008).

Esso è stato progettato sulla base di particolari meccanici realizzati con macchine utensili e l'impiego di prodotti industriali, quali valvole pneumatiche, valvole swagelok, anelli di tenuta O-ring, raccordi con attacco rapido per aria compressa.

Componenti (fig. 1a):

1. corpo centrale
2. estremità filettate
3. valvole pneumatiche
4. valvole swagelok
5. supporto in alluminio

Il sistema è costituito da una camera centrale, alle cui estremità vengono avvitate due valvole pneumatiche normalmente chiuse, le estremità esterne delle valvole vengono a loro volta chiuse mediante dei tappi di plastica dotate di opportuno anello O-ring. Quest'ultimo accorgimento serve a colmare con acqua il volume esterno alla chiusura pneumatica e di sigillare quest'ultimo allo scopo di ottenere una chiusura anche idraulica del campionatore. Particolarmente utile nel caso il cui il processo di estrazione del campione venga effettuato in tempi successivi.

L'apparato è tenuto insieme da un supporto piatto in alluminio che ha anche la funzione di ancoraggio al cavo per la discesa in profondità.

La camera centrale del campionatore è stata costruita con un tubo in acciaio inox del diametro esterno di 48,5 mm, 200 mm di lunghezza, e consente di raccogliere 385 cc di campione d'acqua effettivo.

Sono state realizzate poi, sempre in acciaio inox, le estremità filettate per la connessione con le valvole pneumatiche. Questi elementi, con funzione di raccordo, sono realizzati mediante tornitura dal pieno, secondo la sequenza: filettatura; tornitura conica interna, che agevolerà il passaggio del campione al suo interno; l'alloggio per poter effettuare la connessione saldata con il tubo centrale ed, infine, il foro trasversale per il montaggio delle valvole swagelok. Il tubo centrale viene collegato alle due estremità filettate mediante saldatura Tig e con l'ausilio di un posizionatore a tavola girevole.

Vengono poi saldati mediante saldo brasatura 2 tubi in acciaio inox con curva a 90° , questi consentiranno di collegare mediante le valvole swagelok la camera centrale con 2 siringhe esterne per le analisi di laboratorio. L'imbutto collegato alla porzione inferiore del campionatore (fig. 2), ha la funzione di

convogliare l'acqua attraverso la valvola pneumatica posta in basso durante la discesa per il campionamento, garantendo il pronto rinnovo della sezione di acqua intercettata alle varie profondità.

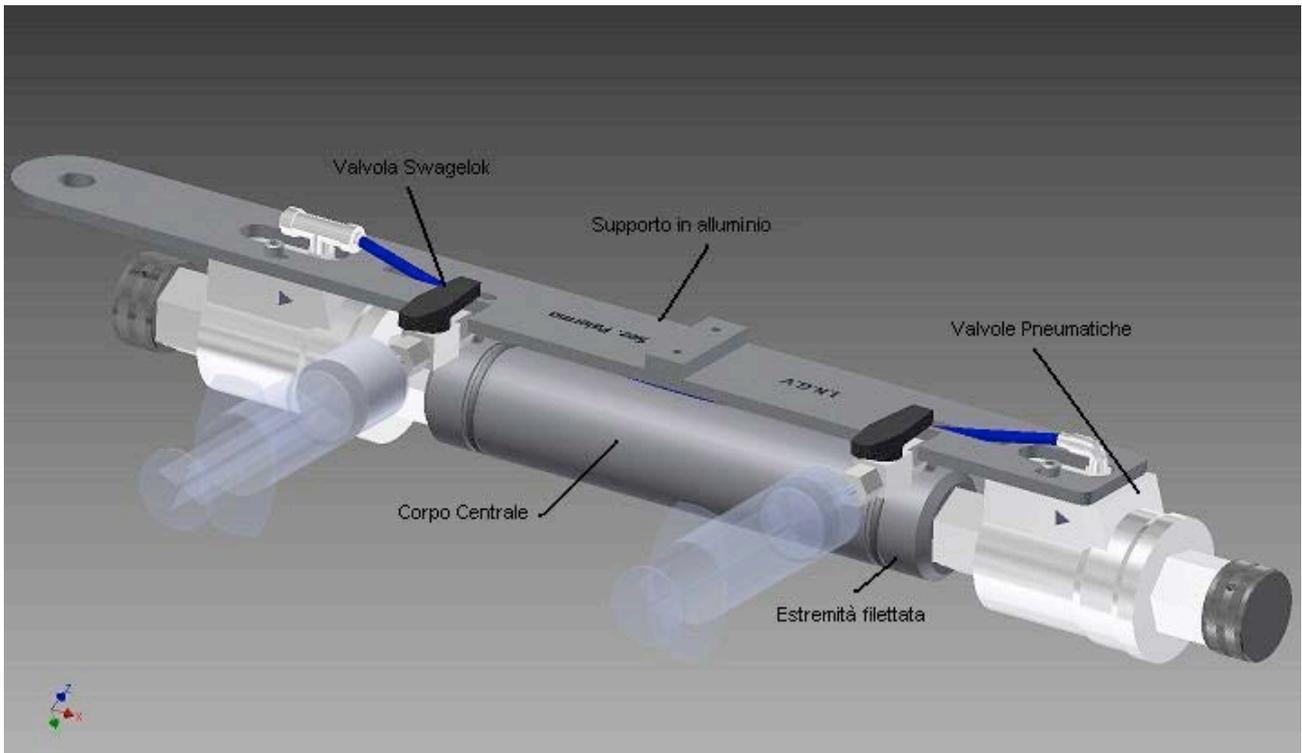


Figura 1a. Vista generale del campionatore assemblato. Alle due estremità del corpo tubolare sono avvitate due tappi in plastica, provvisti di O-ring per garantire una eventuale chiusura idraulica supplementare.

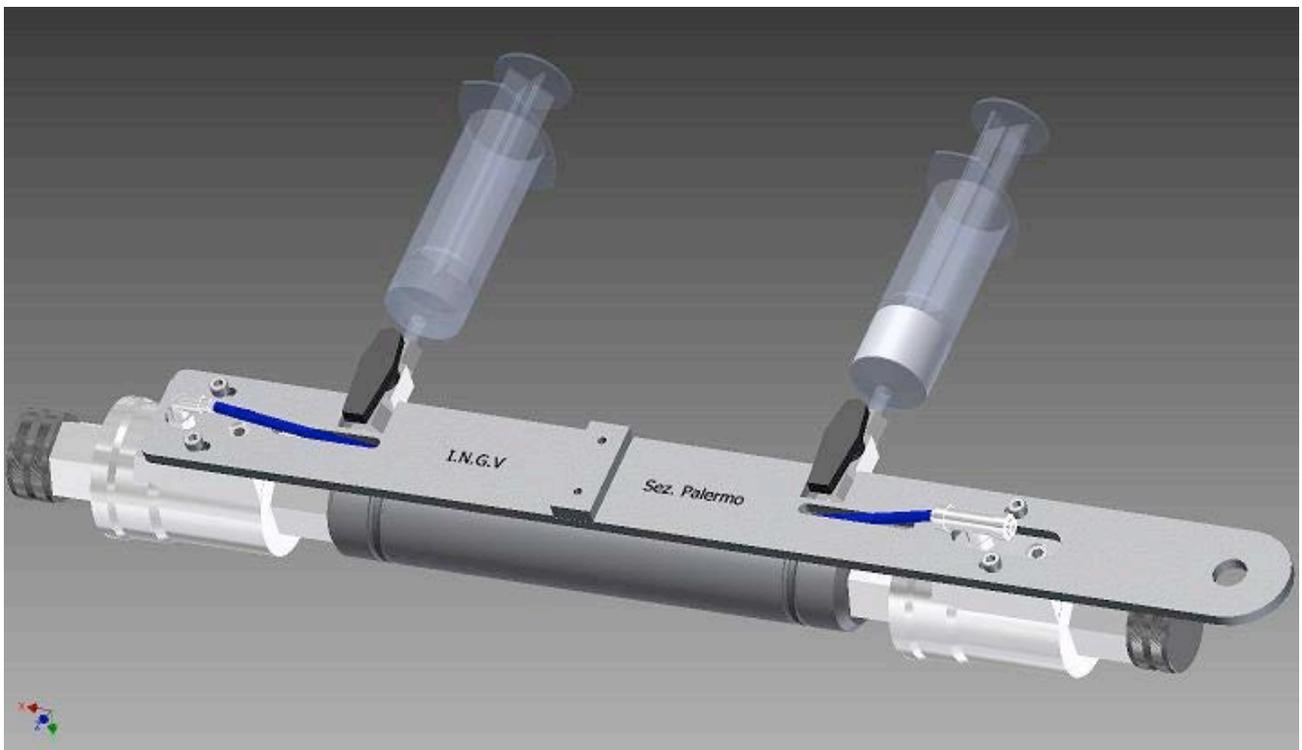


Figura 1b. Alle due valvole swagelok, provviste di chiusura a rubinetto, posso essere avvitate due siringhe da 50 cc in plastica per l'estrazione di un'aliquota dell'acqua campionata e la contemporanea precipitazione di tutte le specie carbonatiche disciolte.

Non si è ritenuto necessario l'interposizione di un filtro tra l'imbuto e la valvola d'ingresso, in considerazione del fatto che il prelievo della porzione di acqua campionata L'insieme della camera centrale, delle valvole pneumatiche e delle valvole swagelok viene tenuto insieme dal supporto in alluminio realizzato mediante fresatura di un piatto 50 x 6 mm che porta incisi i dati del sistema di campionamento.

Questo elemento facilita l'allineamento di tutti i componenti del sistema nella fase di montaggio e costituisce il supporto per l'aggancio del campionatore al cavo di collegamento con la superficie, costituito da una calzamaglia in acciaio, rivestita in plastica, e da un tubicino centrale per il trasporto dell'aria compressa necessaria al comando di apertura delle valvole pneumatiche.

2. Principio di funzionamento

Immediatamente dopo il campionamento dell'acqua in profondità, secondo le stesse procedure adottate per i campionatori di profondità per gas disciolti (Cosenza et al., 2008; Nicolosi, 2011), si procederà all'estrazione di una aliquota di acqua campionata. A tale scopo vengono collegate due siringhe, del volume di 50 cc alle due valvole "swagelok" (montate in prossimità delle due estremità del campionatore stesso: fig. 1a, b), avendo cura che tutta l'aria in bolle o comunque presente nel circuito di collegamento venga eliminata.

In una delle due siringhe sono stati immessi in precedenza circa 50-100 cc di acqua (Fig. 2), mentre nell'altra sono stati introdotti circa 10-20 cc di una soluzione alcalina, a base di SrCl_2 e di NaOH , normalmente utilizzata per misure di T.I.D.C. in spettrometria di massa (Capasso et al., 2005).

È da notare che in considerazione dei tempi di estrazione e dell'elevato pH (~14) della soluzione presente nella siringa, capace di distruggere qualsiasi organismo vivente, non sono necessari particolari accorgimenti per l'eventuale presenza di organismi microfitoplanctonici, la cui attività avrebbe potuto alterare la concentrazione del carbonio inorganico disciolto.

Esercitando pressione sul pistone della siringa contenente acqua, allo scopo di mantenere sempre sotto pressione tutto il sistema, si procede ad aprire le valvole swagelok ed introdurre nel corpo del campionatore abbastanza acqua da riempire l'altra siringa contenente la soluzione alcalina, quindi, disconnettere quest'ultima dal campionatore e sigillare con parafilm per prevenire scambi con l'aria. Agitare la siringa per assicurare che la reazione tra la soluzione alcalina e l'acqua campionata possa essere condotta a completezza con la formazione di un precipitato bianco, costituito da carbonato di Sr, idrossidi e possibili impurità.

Come verrà esposto in seguito, l'eventuale presenza nel precipitato di idrossidi ed impurità non compromette l'accuratezza dei risultati, poiché verrà tenuto conto soltanto dell'aliquota netta di SrCO_3 .



Figura 2. Immissione in siringa di un volume noto di acqua campionata in presenza di soluzione alcalina, con la formazione di un precipitato costituito da carbonato di Sr ed idrossidi.

Dopo aver lasciato depositare il precipitato, decantare il surnatante e filtrare. Allo scopo di evitare la formazione di ulteriore carbonato a spese della CO₂ atmosferica, lavare il filtrato con un poco acqua distillata (l'eccesso potrebbe causare una parziale dissoluzione dello stesso). Il precipitato, specie se da acqua marina, può contenere una certa quantità di idrossido di Mg e altre impurità. L'analisi quantitativa del carbonato presente consentirà di ottenere i dati necessari al ricalcolo dell'effettiva quantità di SrCO₃ precipitato dal volume di acqua campionato.

Essiccare il filtro insieme al precipitato. Si procederà quindi ad una doppia pesata: 1) del totale filtro + precipitato; 2) del solo filtro, dopo aver omogeneizzato il precipitato e suddiviso in due o più aliquote, in relazione all'abbondanza disponibile per le analisi. Pesare ciascuna aliquota prima di sottoporla ad analisi isotopica e quantitativa del carbonato presente.

Le procedure analitiche per la misura isotopica e quantitativa del T.I.D.C. sono descritte in Assayag et al. (2006) e verificate per un ampio intervallo di valori della salinità.

Le quantità misurate dovranno essere normalizzate ad un litro di acqua, tenendo conto della frazione di precipitato e della quantità d'acqua (campionata) introdotta in siringa per la precipitazione del carbonato. Inoltre, la misura in situ del pH, della temperatura e conducibilità elettrica (tramite sonda CTD) consentirà di acquisire i parametri utili al ricalcolo delle abbondanze per ciascuna speciazione carbonatica (CO₃²⁻, HCO₃⁻, CO₂).

3. Risultati

A titolo d'esempio vengono di seguito riportati i risultati ottenuti dall'impiego di tale strumento al fine di effettuare stime quantitative ed isotopiche del T.I.D.C. nelle acque profonde a bassa salinità del Lago Piccolo di Monticchio (Nicolosi, 2011). I precipitati di carbonato ottenuti, in seguito al prelievo di campioni di acqua alle varie profondità, sono stati sottoposti ad analisi di laboratorio.

Le quantità delle singole specie, ricavate dal sistema degli equilibri tra le specie carbonati (capitolo 4 in Stumm and Morgan, 1996) sulla base dei parametri acquisiti, sono riportati in Tabella 1a e b. È da notare che il sistema indagato è costituito da acque a bassa forza ionica, rispetto a quelle marine. È comunque possibile avvalersi di software di calcolo come PHREEQC per la determinazione della speciazione delle specie carbonatiche.

Tabella 1a. Dati relativi alle quantità di precipitato e carbonato ottenuti da aliquote di 20 cc di acqua campionata a varie profondità del Lago Piccolo di Monticchio (Monte Vulture, Basilicata) nel maggio 2009.

Profondità (metri)	Precipitato (mg)	% Carbonato Media	Carbonato (mg)	Carbonato (mmoli)	Carbonato (moli/0.02litri)	Carbonato (moli/litro)
3	9,75	69,44	6,77	0,046	4,59E-05	2,29E-03
12	12,86	85,78	11,03	0,075	7,47E-05	3,74E-03
18	38,16	86,45	32,99	0,223	2,24E-04	1,12E-02
25	62,01	86,63	53,72	0,364	3,64E-04	1,82E-02
28	63,98	92,18	58,98	0,340	4,00E-04	2,00E-02
32	66,26	87,03	57,66	0,391	3,91E-04	1,95E-02
36,5	90,29	82,50	74,49	0,505	5,05E-04	2,52E-02

Tabella 1b. Carbonio Inorganico Disciolto Totale (TDIC) e speciazione dei carbonati disciolti ricalcolati, lungo un profilo verticale del Lago Piccolo di Monticchio. I valori isotopici del δ¹³C_{TDIC} sono espressi in ‰ contro lo standard isotopico internazionale V-PDB (da Nicolosi, 2011).

Profondità (metri)	T (°C)	EC (mS cm ⁻¹)	pH	TDIC (mol/litro)	CO ₃ ²⁻ (mol/litro)	HCO ₃ ⁻ (mol/litro)	CO _{2(acq)} (mol/litro)	δ ¹³ C _{TDIC} ‰ vs. V-PDB
3	14,38	0,37	8,22	2.29E-03	1.38E-05	2.24E-03	3.56E-05	-3.21

12	5,82	0,42	6,66	3.74E-03	2.89E-07	2.20E-03	1.54E-03	-5.16
18	7,20	0,92	5,91	1.12E-02	5.71E-08	2.33E-03	8.85E-03	-2.85
25	7,84	0,98	5,93	1.82E-02	1.04E-07	3.99E-03	1.42E-02	-1.87
28	7,98	0,98	5,95	2.00E-02	1.25E-07	4.55E-03	1.54E-02	-1.37
32	8,39	1,22	5,98	1.95E-02	1.41E-07	4.72E-03	1.48E-02	-1.03
36,5	8,93	1,6	6,08	2.52E-02	2.79E-07	7.30E-03	1.79E-02	-0.21

Riferimenti bibliografici

Assayag N., Rivé K., Ader M., Jézéquel D., Agrinier P. (2006) *Improved method for isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples*. Rapid Commun. Mass Spectrom., vol.20, 2243–2251.

Capasso G., Favara R., Grassa F., Inguaggiato S., Longo M. (2005) *On-line technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ($\delta^{13}C_{TDIC}$)*. Annals of Geophysics, vol.48 n.1,158-166.

Cosenza P., Riccobono G., Caracausi A., Nicolosi M. (2008) *Campionatore di profondità per gas disciolti*. Rapporti tecnici INGV, n. 66, 8 pp.

Nicolosi M. (2011) *The Monticchio crater lakes: fluid geochemistry and circulation dynamics*. Tesi non pubblicata del Dottorato di Ricerca in Geochimica, XXII ciclo (2008 – 2010), Università degli Studi di Palermo. 124 pp.

Stumm W. and Morgan J.J.(1996) *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third Edition. Environmental Science and Technology. A Wiley-Interscience Series of Texts and Monographs. pp.1022. New York

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2012 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia