

Atti e Memorie della Commissione Grotte "E. Boegan"	Vol. 42 (2009)	pp. 53-65	Trieste 2009
---	----------------	-----------	--------------

ENRICO MERLAK (*)

UN ALGORITMO PER L'INTERPRETAZIONE DEI VALORI DI CONDUCIBILITÀ DELLE ACQUE CARSICHE

SUMMARY

MEASUREMENT AND INTERPRETATION OF ELECTRICAL CONDUCTANCE OF KARST WATERS

The measurement of electric conductance of karstic waters has assumed a remarkable importance in the last few years and the conductometer method is applied in the field and in the laboratory for the evaluations of total dissolved solid (TDS) and for the quality check of chemical analyses. Moreover, the measurement finds general applications, among these: water typology, provenience, anthropical pollutions, water-rock interaction.

Data relative to a study on the ratios between electric conductance and physical - chemical characteristic of water solutions of karst aquifer are described in this work.

The author expounds a methodology that allows the average $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ concentration in the karstic waters to be directly determined by the instrumental reading of conductance.

The aim of the work is that of supplying the researcher for the correct interpretation of the strumental data. The first part regards the teory of conductance and the theoretical systems that link the chemical composition of karstic waters to the value of its electrical conductance.

RIASSUNTO

La misura della conducibilità elettrolitica delle acque carsiche ha assunto particolare rilevanza nel corso degli ultimi anni ed il metodo conduttimetrico è correntemente applicato per la soluzione di numerosi problemi chimici. È utilizzato per la verifica del grado di mineralizzazione e per il controllo di qualità delle analisi delle acque (mezzo analitico) oltre che per definirne la tipologia, la provenienza, il livello di inquinamento e le reazioni tra acqua e roccia.

Nel presente studio sono illustrati i dati relativi ai rapporti tra conducibilità elettrolitica e caratteristiche fisico - chimiche delle acque carsiche.

L'autore espone una metodologia di calcolo che consente la valutazione della concentrazione di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in soluzione attraverso la determinazione strumentale della conducibilità.

Scopo del lavoro è fornire agli operatori uno strumento utile per l'interpretazione dei dati. La prima parte del testo riguarda la teoria generale della conducibilità elettrolitica e i metodi matematici che consentono di correlare la composizione chimica delle acque carsiche alla conducibilità stessa.

(*) Commissione Grotte "E. Boegan", Società Alpina delle Giulie, C.A.I., via di Donota 2, I-34121 Trieste.

Introduzione

La conducibilità elettrolitica specifica dell'acqua κ_{rC} , misurata in $\text{microSiemens} \times \text{cm}^{-1}$ alla temperatura $t^\circ\text{C}$ (μScm^{-1}_{rC}), è entrata da tempo nella norma dei monitoraggi delle acque carsiche essendo utilizzata sia nella gestione degli acquedotti che nelle indagini idrogeologiche.

Questa misura ha il vantaggio di poter essere eseguita attraverso registrazione continua in quanto la calibrazione della sonda del conduttimetro, a differenza di altri strumenti, è relativamente stabile con dati affidabili per tempi sufficientemente lunghi, senza dover ricorrere a frequenti tarature strumentali.

Nello schema di classificazione della qualità delle acque sotterranee, la conducibilità è uno dei quattro parametri fondamentali per l'inserimento dell'acqua nella classe di giudizio.

La conducibilità specifica κ è inoltre inserita nei parametri di base che definiscono lo stato dei corpi idrici sotterranei come indicato dal decreto legislativo 152/99.

Si tratta di una determinazione fisico-chimica che indica il grado di mineralizzazione dell'acqua ma che viene utilizzata anche per il controllo di qualità delle analisi e per le titolazioni.

La conducibilità dipende fortemente dalla temperatura crescendo con l'aumentare di questa⁽¹⁾. L'aumento percentuale della conducibilità specifica per ogni grado centigrado viene chiamato "coefficiente di temperatura" e viene indicato di seguito nel testo con la lettera "x". Questo coefficiente x è una costante tipica di una soluzione acquosa. Esso si esprime come valore percentuale (esempio: 2,0%) o come fattore (esempio: 0,020)⁽²⁾.

La conoscenza del coefficiente di temperatura x è indispensabile in quanto, per confrontare tra loro acque diverse a temperature diverse, è necessario riferirsi ad un unico valore "standard" di κ per le correlazioni e le caratterizzazioni specifiche.

"Un valore di conducibilità privo dell'indicazione della relativa temperatura "standard" di riferimento non ha significato specifico."

La temperatura di riferimento "standard" oggi comunemente adottata in campo scientifico è 25°C ($\kappa_{25^\circ\text{C}}$), e per tale valore sono calibrati molti strumenti in commercio.

Laboratori chimici ed aziende utilizzano talvolta la temperatura di riferimento di 20°C o 18°C ($\kappa_{20^\circ\text{C}}$ o $\kappa_{18^\circ\text{C}}$)⁽³⁾.

Le equazioni teoricamente utilizzabili per la conversione alla temperatura standard di 25°C sono le seguenti:

- 1) $\kappa_{25} = \kappa_t (\eta_t / \eta_{25})^{x_1}$
- 2) $\kappa_{25} = \kappa_t [1 + x_2 (25-t)]$
- 3) $\kappa_{25} = \kappa_t / [1 - x_3 (25-t)]$

⁽¹⁾ L'influenza della temperatura sulla conducibilità è dovuta alla variazione del grado di dissociazione molecolare e alla dipendenza dalla temperatura stessa della costante dielettrica ϵ e della viscosità η . In effetti la temperatura modifica sia il numero di ioni sia la mobilità degli stessi in soluzione acquosa.

⁽²⁾ La conducibilità specifica di una qualsiasi acqua naturale aumenta mediamente del 2,0 % per ogni aumento di un grado della temperatura. Questa variazione, di tipo lineare, si ritiene sufficientemente precisa nel comune intervallo di temperatura delle acque presenti in natura (tra 0 e 25°C). Fanno eccezione le acque piovane per le quali x può presentare valori tra 1,5 e 1,9 %.

⁽³⁾ 18°C per laboratori provinciali d'igiene e profilassi, 20°C per l'industria e per le acque minerali, 25°C per laboratori scientifici.

$$4) \kappa_{25} = \kappa_t \times \chi^4(25-t)$$

$$5) \kappa_{25} = \kappa_t \{ [1 + \chi_5(25-t)] / [1 - \chi_5(25-t)] \}$$

con:

- κ_{25} = conducibilità specifica a 25°C
- κ_t = conducibilità specifica a t °C
- η_{25} = viscosità dell'acqua a 25°C
- η_t = viscosità dell'acqua a t °C
- $\chi_{1,2,3,4,5}$ = coefficiente di temperatura della conducibilità o fattore di conversione di cui alle equazioni 1), 2), 3), 4) e 5).

Per le acque dolci presenti in natura i valori medi indicativi dei diversi coefficienti di temperatura $\chi_{1,2,3,4,5}$ sono i seguenti:

$$\chi_1 \cong 0,90 \quad \chi_2 \cong 0,026 \quad \chi_3 \cong 0,020 \quad \chi_4 \cong 1,02 \quad \chi_5 \cong 0,011$$

Questi valori rappresentano i coefficienti medi delle acque dolci naturali con la particolarità che l'equazione 1), giudicata la più attendibile, non è praticamente applicabile in quanto richiederebbe la misura contestuale della viscosità della soluzione acquosa. Per la determinazione della conducibilità specifica alla temperatura di riferimento standard (di 25°C) la formula di riconversione di temperatura generalmente utilizzata in campo strumentale e nei laboratori è:

$$\kappa_{25^\circ\text{C}} = \kappa_{t^\circ\text{C}} / [1 - x \times (25-t)]$$

con:

- x = coefficiente di temperatura $\cong 0,020$
- $\kappa_{t^\circ\text{C}} \text{ mis.}$ = conducibilità specifica misurata alla temperatura t °C all'atto del campionamento
- $\kappa_{25^\circ\text{C}}$ = conducibilità specifica misurata alla temperatura di riferimento standard a 25°C
- t = temperatura del campione d'acqua espressa in °C.

La conversione è automaticamente prevista in molti strumenti.

Esempio: in figura 1 sono riportati i valori della conducibilità specifica, alle varie temperature, di un'acqua carsica proveniente dal Canin (Risorgiva della Boka - Slovenia).

Con una conducibilità specifica di 121 μScm^{-1} misurata a 11°C ($\kappa_{11^\circ\text{C}}$), la conducibilità di riferimento standard a 25°C ($\kappa_{25^\circ\text{C}}$) è di circa 168 μScm^{-1} come dal seguente calcolo:

$$\kappa_{25^\circ\text{C}} \cong \{121 / [1 - 0,02 \times (25-11)]\} \cong 168.$$

Esaminando la figura 1 risulta che, per le acque carsiche, $\kappa = f(t)$ è una funzione di tipo lineare per gli intervalli di temperatura naturali.

Fig. 1) Conducibilità specifica di un'acqua carsica in funzione della temperatura (acqua proveniente dalla risorgiva della Boka nell'altipiano del Canin (Alpi Giulie)

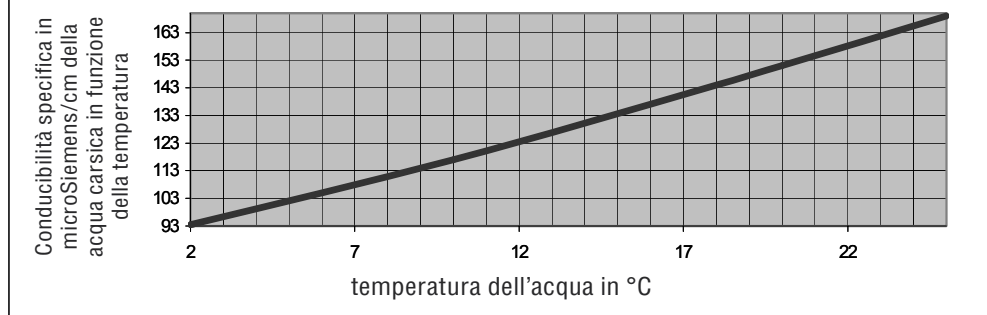


Fig. 1 - Esempio di variazione della conducibilità elettrolitica specifica κ in funzione della temperatura di un'acqua carsica. Per la stessa acqua: a 11°C $\kappa \cong 121 \mu\text{S/cm}$, a 25°C $\kappa \cong 168 \mu\text{S/cm}$.

Calcolo della conducibilità equivalente e della conducibilità specifica

Ciò che il conduttimetro misura nelle acque carsiche è la conducibilità specifica di una miscela di elettroliti.

Nel caso di miscele di elettroliti, e quindi delle acque carsiche, la misura della conducibilità specifica dà un valore che, in prima approssimazione, è identificabile nella somma delle singole conducibilità attribuibili ai singoli sali le cui molecole sono dissociate o meglio alla somma delle conducibilità specifiche attribuibili agli ioni presenti in soluzione e liberi di trasportare corrente, secondo un'espressione che potrebbe essere così semplicisticamente formulata:

$$\kappa_{tot.} = \sum \kappa_i$$

con:

$\kappa_{tot.}$ = conducibilità specifica misurata dallo strumento

κ_i = frazione di conducibilità specifica attribuibile alla singola specie ionica i presente in soluzione

Per interpretare i valori della conducibilità specifica di un'acqua è necessario quindi determinare il valore della conducibilità stessa in funzione della concentrazione (espressa in milli-equivalenti) di tutte le specie ioniche presenti in soluzione.

In parole più semplici si accoppia la grandezza da misurare con il concetto di concentrazione molare, o meglio, con il concetto di concentrazione equivalente.

Viene così introdotto il concetto di conducibilità ionica equivalente λ_i .

Con questa grandezza si intende la conducibilità che verrebbe osservata dividendo la conducibilità specifica κ (quella misurata strumentalmente) per il numero di equivalenti contenuti in un cm^3 della soluzione considerata, ovvero:

$$\lambda_i = \kappa / c_{\text{milliequiv.}}$$

con il divisore uguale alla millesima parte della concentrazione c della soluzione, espressa in grammi equivalenti per litro.

La conducibilità equivalente λ si esprime in microSiemens $\times \text{cm}^2$.

La conducibilità specifica κ di una soluzione diluita di sali ionizzati, e quindi di un'acqua naturale, può essere dunque calcolata conoscendo il valore della conducibilità equivalente λ_i delle singole specie ioniche presenti nella soluzione stessa e le loro concentrazioni espresse in milliequivalenti.

Per un'acqua contenente più sali e n specie ioniche i ($n \times i$), la conducibilità specifica κ_{tot} potrebbe quindi essere intuitivamente così stimata:

$$\kappa_{\text{tot.}} = \Sigma \{ \lambda_i \times m_i \times |z_i| \}$$

con:

- λ_i = conducibilità equivalente della specie ionica i , corrispondente al rapporto tra conducibilità specifica e concentrazione in milliequivalenti
- m_i = concentrazione molare della specie ionica i
- z_i = carica della specie ionica i

L'ostacolo alla soluzione dell'equazione sopra scritta è rappresentato dal fatto che la conducibilità equivalente di un elettrolita non è un parametro fisso ma varia al variare della concentrazione salina complessiva c dell'elettrolita stesso.

Infatti λ_i diminuisce al crescere della concentrazione salina dell'acqua ed aumenta, fino ad un valore massimo limite λ_{0i} , all'aumentare della diluizione⁽⁴⁾.

Il valore di una conducibilità ionica equivalente λ_i è dunque funzione della concentrazione salina complessiva c della soluzione acquosa e può essere calcolato solamente partendo dalla conoscenza del valore sperimentale di λ_{0i} , ovvero della conducibilità equivalente che la specie ionica i avrebbe alla massima diluizione ovvero al massimo grado di dissociazione ionica.

Ogni specie ionica in soluzione acquosa possiede uno specifico valore λ_{0i} che è in funzione della temperatura.

I valori di λ_{0i} sono stati determinati empiricamente e a varie temperature da Kohlrausch, poi teoricamente verificati da Debye, Huckel e Onsager.

Nella tabella 1 sono riportati i valori di λ_0 in funzione di $t^\circ\text{C}$, ottenuti attraverso una serie di estrapolazioni di dati sperimentali relativi alle principali specie ioniche ed applicabili, nel caso specifico, per il monitoraggio di acque carsiche.

Nella tabella non è inserita la silice in quanto presente nelle acque naturali nella forma indissociata. Non sono inoltre riportati gli ioni complessi $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+$, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ e $\text{Mg}(\text{OH})^+$ che sono sempre presenti in soluzione nelle acque carsiche ed in equilibrio con gli altri ioni, ma in concentrazioni minime, tali da influire sul calcolo della conducibilità solo per valori trascurabili⁽⁵⁾.

⁽⁴⁾ Aumentando la diluizione aumenta il grado di dissociazione e la stessa mobilità ionica. Aumentando le concentrazioni saline della soluzione aumenta la frazione indissociata e diminuisce la mobilità ionica.

⁽⁵⁾ Per un approfondimento del tema riguardante gli ioni complessi presenti in soluzione nelle acque carsiche, si consiglia la lettura di: PISIGAN R. A., SINGLEY J. E. - *Calculating the pH of Calcium Carbonate Saturation*. Journal AWWA, October 1985: 83-91 e CADENA C. F., MIDKIFF W. S. e O'CONNOR G. A. - *The Calcium Carbonate Ion - Pair as limit to hardness removal*. Journal AWWA, September 1974: 524-526.

Sono riportati a titolo indicativo gli ioni idrogeno H⁺ ed ossidrilie OH⁻, sebbene tra pH 5 e pH 9 essi non forniscano alcun contributo significativo alla conducibilità.

$$\lambda_{0Ca^{2+}}^{t^{\circ}C} = 31,2 + 0,716 \times t + 2,95 \times 10^{-2} \times t^2 + 5,33 \times 10^{-4} \times t^3$$

$$\lambda_{0Mg^{2+}}^{t^{\circ}C} = 28,98 + 0,6957 \times t + 0,0106 \times t^2$$

$$\lambda_{0Na^{+}}^{t^{\circ}C} = 26,47 + 0,69 \times t + 0,0179 \times t^2 + 3 \times 10^{-4} \times t^3$$

$$\lambda_{0K^{+}}^{t^{\circ}C} = 40,6 + 1,139 \times t + 0,0097 \times t^2 + 0,93 \times 10^{-4} \times t^3$$

$$\lambda_{0Cl^{-}}^{t^{\circ}C} = 41,139 + 1,249 \times t + 7,7 \times 10^{-3} \times t^2 - 2,78 \times 10^{-5} \times t^3 - 4 \times 10^{-7} \times t^4$$

$$\lambda_{0NO_3^{-}}^{t^{\circ}C} = 40 + 1,16 \times t + 3,5 \times 10^{-3} \times t^2 - 1,75 \times 10^{-5} \times t^3$$

$$\lambda_{0SO_4^{2-}}^{t^{\circ}C} = 40,16 + 0,85 \times t + 0,05 \times t^2 - 8 \times 10^{-4} \times t^3$$

$$\lambda_{0HCO_3^{-}}^{t^{\circ}C} = 23,13 + 0,756 \times t + 5 \times 10^{-3} \times t^2 - 2,97 \times 10^{-5} \times t^3 - 2,9 \times 10^{-7} \times t^4$$

$$\lambda_{0H^{+}}^{t^{\circ}C} = 221,49 + 4,999 \times t + 0,0095 \times t^2 - 2,215 \times 10^{-4} \times t^3 + 2,2 \times 10^{-6} \times t^4$$

$$\lambda_{0OH^{-}}^{t^{\circ}C} = 105,93 + 4,8 \times t - 0,075 \times t^2 + 0,0015 \times t^3 - 1,1 \times 10^{-5} \times t^4$$

Tab. 1 - Conducibilità equivalente λ_0 degli elettroliti in soluzione acquosa, con diluizioni tendenti all'infinito, alla temperatura t°C. (Sono indicati qui solamente gli elettroliti frequentemente presenti nelle acque carsiche in quantità apprezzabile).

Esempio di applicazione del calcolo della conducibilità equivalente a 25°C in soluzione acquosa di Ca²⁺ e HCO₃⁻ alla massima diluizione (vedi tabella 1 e tabella 2):

$$\lambda_{0Ca^{2+}}^{25^{\circ}C} \cong 31,2 + 0,716 \times 25 + 2,95 \times 10^{-2} \times 25^2 + 5,33 \times 25^3 \times 10^{-4} \cong 59,21 \mu\text{Scm}^2$$

$$\lambda_{0HCO_3^{-}}^{25^{\circ}C} \cong 23,13 + 0,756 \times 25 + 5 \times 10^{-3} \times 25^2 - 2,97 \times 10^{-5} \times 25^3 - 2,9 \times 10^{-7} \times 25^4 \cong 44,58 \mu\text{Scm}^2$$

$$\lambda_{0Ca(HCO_3)_2}^{25^{\circ}C} \cong 59,21 \mu\text{Scm}^2 + 44,58 \mu\text{Scm}^2 \cong 103,79 \mu\text{Scm}^2$$

Estrapolando la curva $\lambda_{0Ca(HCO_3)_2}^{25^{\circ}C} = f(c \text{ millieq.})$ di figura 2 risulta che un valore prossimo a 103,79 μScm^2 corrisponde al valore della conducibilità equivalente limite del bicarbonato di calcio con concentrazione prossima a zero: valore di ascisse $c_{\text{millieq}} = 0$. Ciò equivale a dire che estrapolando la curva sperimentale di Weyl per diluizioni tendenti all'infinito la curva stessa tende al valore di 103,79.

La conoscenza prioritaria dei valori sperimentali di λ_{0i} rappresenta la chiave per il calcolo della reale conducibilità equivalente λ_i in un'acqua composta da più elettroliti e avente una concentrazione salina totale c.

Il calcolo di λ_i trova i fondamenti nella legge limite per la conducibilità equivalente di

un elettrolita semplice completamente dissociato di Onsager (ONSAKER & FUOSS, 1932), così espressa⁽⁶⁾:

$$\lambda = \lambda_0 - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 \cdot (z^+ \cdot z^-) \cdot Q \cdot \Lambda_0}{(\varepsilon T)^{0,5} \cdot (1 + \sqrt{Q})} + \frac{41,25 \cdot (z^+ + z^-)}{\eta \cdot (\varepsilon T)^{0,5}} \right] \cdot \sqrt{c}$$

Formula della legge limite di Onsager, modificata

con :

λ = conducibilità ionica equivalente

λ_0 = conducibilità equivalente limite a diluizione infinita (vedi Tab.1)

z^+, z^- = valenza ionica delle specie ioniche in soluzione

ε = costante dielettrica dell'acqua alla temperatura assoluta T

η = viscosità dell'acqua alla temperatura assoluta T

T = temperatura assoluta della soluzione acquosa = 273,16 + t°C

c = concentrazione in moli/dm³

Q = coefficiente di rilassazione

Nella formula è compreso il coefficiente medio di rilassazione Q, il cui calcolo è necessario per la stima delle singole conducibilità equivalenti in una miscela di diversi elettroliti uni – bivalenti⁽⁷⁾.

L'equazione può essere utilizzata per acque costituite da miscele di più elettroliti con concentrazioni fino a 0,05N (50 milli – equivalenti) sostituendo il termine $[\sqrt{c}]$ nel termine, ritenuto più appropriato, $[\sqrt{i} / (1 + Ba \sqrt{i})]$, con:

i = forza ionica della soluzione⁽⁸⁾

B = costante specifica variante in funzione della temperatura

a = parametro legato al raggio ionico in soluzione

Poiché in una soluzione mista di elettroliti il valore di Ba è mediamente prossimo all'unità, lo stesso termine $[\sqrt{i} / (1 + Ba \sqrt{i})]$ può essere semplificato in $[\sqrt{i} / (1 + \sqrt{i})]$ senza incorrere in errori sensibili.

A questo punto, attraverso un programma di calcolo, è possibile stimare la conducibilità equivalente di una specie ionica e di un sale in soluzione acquosa, a qualsiasi temperatura, conoscendo la composizione chimica.

⁽⁶⁾ Questa equazione è il risultato di una serie di verifiche pratiche e teoriche comprendenti gli effetti di elettroforesi e di rilassazione. Per un approfondimento cfr. ROBINSON R. A., STOKES R. H. (1955).

⁽⁷⁾ Per il calcolo del coefficiente di rilassazione Q viene qui utilizzato il metodo indicato da ROSSUM J. R. (*Checking the Accuracy of Water Analyses Through the Use of Conductivity*. Journal AWWA, April 1975: 204-205): ad esempio, per acque contenenti esclusivamente sali mono-monovalenti (es.: NaCl) e di-divalenti (es.: CaSO₄) il valore di Q è 0,500; tale valore scende a circa 0,45 (-10%) per acque contenenti prevalentemente cationi divalenti e anioni monovalenti e viceversa, esempio Ca(HCO₃)₂. Da ciò si deduce l'influenza del valore Q nel calcolo della conducibilità per le acque calcareo-dolomitiche.

⁽⁸⁾ La forza ionica è la funzione così definita: $i = 0,5 \sum m_i z_i^2$. La sommatoria è estesa a tutti gli ioni in soluzione moltiplicando la molalità di ognuno per il quadrato della sua carica.

Verifiche del sistema di calcolo

È stato elaborato un foglio di calcolo per la determinazione teorica della conducibilità specifica delle acque carsiche a temperatura compresa tra 2 e 25°C e per concentrazioni complessive di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ inferiori a 800 mg/l⁽⁹⁾.

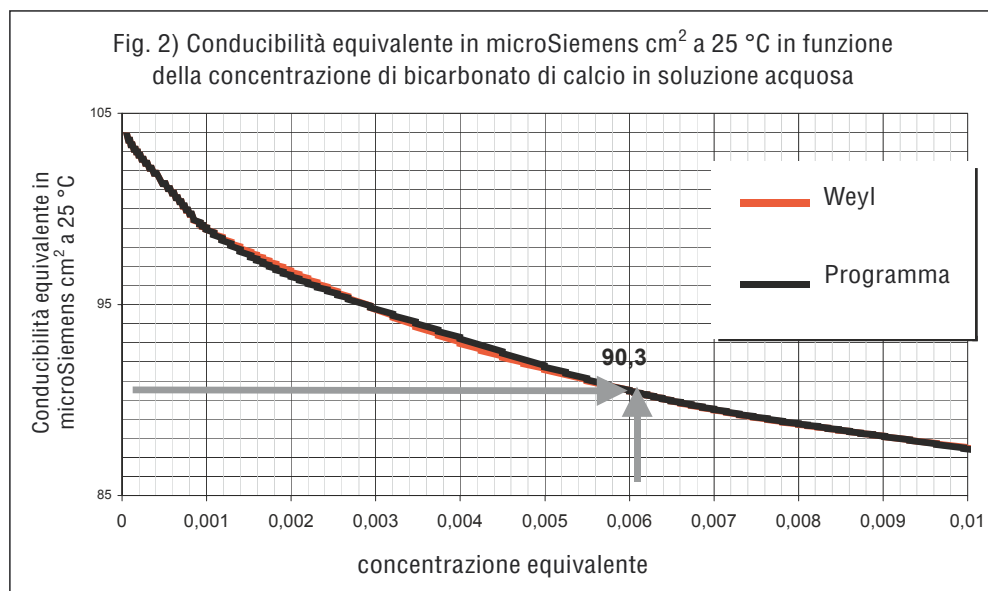


Fig. 2 - Conducibilità equivalente sperimentale di una soluzione di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in funzione della concentrazione (da WEYL, 1959, modificato). Le frecce indicano il punto di conducibilità equivalente che corrisponde alla concentrazione in soluzione acquosa di 486 mg/l ovvero 6 milli-equivalenti di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Le due curve sono, nella pratica, sovrapponibili.

Il sistema prevede il calcolo della forza ionica della soluzione, del coefficiente di rilassazione e dei vari parametri fisico-chimici dell'acqua, oltre al calcolo automatico di λ riportato in tabella 1.

Specificatamente per le acque carsiche, il programma può essere testato confrontandolo con i dati sperimentali indicati da WEYL (1959) e relativi alle accurate misure sperimentali della conducibilità del bicarbonato di calcio in soluzione acquosa a diverse concentrazioni e alla temperatura di 25°C.

I dati stessi sono riportati in figura 2 con i rispettivi valori della conducibilità equivalente (in μScm^2) in funzione della concentrazione in equivalenti di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ⁽¹⁰⁾. Le due curve si riferiscono rispettivamente ai dati sperimentali riportati da Weyl e al programma di calcolo qui esposto.

⁽⁹⁾ In soluzioni di più sali, con concentrazioni elevate, il calcolo della conducibilità perde di affidabilità.

⁽¹⁰⁾ A 1 mg/l di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in soluzione corrispondono circa 0,61 mg/l di CaCO_3 , disciolti.

In alcuni tratti le curve presentano differenze inferiori all'1%, per il resto sono sovrapponibili.

Le due frecce in figura 2 convergono in un punto della funzione con concentrazione equivalente 0,006 N (6 milli-equivalenti) corrispondente ad un'acqua con 120 mg/l di Ca^{2+} e 366 mg/l di HCO_3 . A questa concentrazione, la conducibilità equivalente $\lambda_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}$ è 90,26 μScm^2 mentre la conducibilità specifica strumentale è data da:

$$1000 \text{ cm}^3 \times 0,006 \times 90,3 = 542 \mu\text{Scm}^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C}.$$

Questo è il valore segnato dal conduttimetro, calibrato per la lettura ad una temperatura di riferimento standard di 25°C.

Il valore di 542 $\mu\text{Scm}^{-1}_{25^\circ\text{C}}$ è anche ricavabile da Tab. 2:

ione	mg/l	moli/l $\times 10^{-3}$	mequiv/l $\times 10^{-3}$	$\lambda_0 \mu\text{Scm}^2 \text{ tab. 1}$	$\lambda \mu\text{Scm}^2$ formula di Onsager	$\kappa \mu\text{Scm}^{-1}$ (mequiv. $\times \lambda$ $\mu\text{Scm}^2_{25^\circ}$)
Ca	120	3	6	59,21	49,27	295,6
HCO_3	366	6	6	44,58	41,09	246,6
Conducibilità specifica totale a 25°C					90,36	542,2 μScm^{-1}

Tab. 2 – Quadro sinottico per il calcolo teorico della conducibilità specifica a 25°C di una soluzione acquosa avente una concentrazione di 6 milli – equivalenti di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ corrispondenti a circa 300 mg/l di calcare puro disciolto.

Applicazione pratica del sistema di calcolo

È riportato un esempio di applicazione del sistema di calcolo su un'acqua carsica.

Esempio:

Risorgiva della Boka (Altipiano del Canin, versante sloveno della Val Trenta, Slovenia). Campionatura del 2 febbraio 1999, in regime non influenzato.

Le caratteristiche fisico-chimiche di quest'acqua sono indicati in tabella 2⁽¹¹⁾.

Ca	Mg	Na	K	HCO_3	Cl	NO_3	SO_4	SiO_2	pH	$\kappa \text{ mis.}_{20^\circ\text{C}}$
30	3,1	0,3	0,3	99	0,5	1,9	1,6	0,4	7,8	150

Tab. 3 - Caratteristiche chimiche del campione di acqua carsica utilizzato per la verifica del sistema di calcolo.

⁽¹¹⁾ Analisi effettuate dal dott. F. Gemitì nel Laboratorio Analisi e Controllo dell'AC.E.GAS. di Trieste: la temperatura di riferimento standard utilizzata dal Laboratorio è di 20 °C.

Tabella di calcolo

I dati di composizione chimica contenuti nella tabella 2 sono stati inseriti nel programma di calcolo qui proposto: vedi tabella 4.

parametri	valori	ioni	mg/l	meq/l	c.eq.inf. in microSiemens × cm ²	c.eq. in microSiemens × cm ²	cond.spec. in microSiemens × cm ⁻¹
t°C	20	Ca	30,0	1,500	53,06	48,16	72,2
T assoluta	293,16	Mg	3,1	0,255	47,13	40,07	10,2
C diel.	80,366	Na	0,30	0,013	45,03	43,26	0,6
visc.	0,01004	K	0,30	0,008	66,52	64,12	0,5
pH sol.	7,8						
forza ion. i	0,00263	H	0,00	0,000	323,85	318,88	0,0
radice quadrata di i	0,05131						
rqi / (1 + rqi)	0,04881						
Q rilassazione	0,4580	Cl	0,50	0,014	68,91	66,89	0,9
		NO ₃	1,90	0,031	64,74	62,77	1,9
		SO ₄	1,60	0,033	70,76	61,07	2,0
		HCO ₃	99	1,623	39,97	38,25	62,1
		OH	0,0	0,000	182,17	178,98	0,0
		SiO ₂	0,4	0,007	monomero in soluzione		
		eq. cation.		1,776		Kt°Ccalc.	150,4
		eq. anion.		1,701		Kt°C mis.	150,0
						diff % K	0,2

Tab. 4 - Foglio di calcolo.

Per il campione d'acqua descritto in tabelle 2 e 3 il calcolo prevede una conducibilità teorica a 20°C ($\kappa_{\text{calc. } 20^\circ\text{C}}$) di 150,4 μScm^{-1} contro i 150 μScm^{-1} rilevati strumentalmente in laboratorio ($\kappa_{\text{meas. } 20^\circ\text{C}}$), con una differenza dello 0,2%.

Ca(HCO₃)₂ rappresenta l'87% dei componenti totali mentre gli elementi caratteristici incidono quindi per circa il 13%.

Il contributo alla conducibilità specifica totale fornito dagli elementi caratteristici è di circa 25 μScm^{-1} su 150,4 μScm^{-1} .

Altri 5 campioni di acque analizzate delle risorgive del Canin sono stati sottoposti allo stesso sistema di calcolo dando risultati simili, con scarti, tra κ calcolata e κ misurata, dell'ordine dell'1%.

Per questi corpi idrici del Canin (Sart, Goriuda, Mogenza, Glijun, Zvičar, Boka) la percen-

tuale di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ cambia stagionalmente e secondo il regime idrico, mentre la quantità degli elementi caratteristici rimane relativamente costante. Ciò rende possibile, per queste acque, stimare il contenuto di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ direttamente dalla misura di κ .

Alcune verifiche statistiche sull'affidabilità del sistema di calcolo

È stata eseguita una ricerca statistica su 60 acque carsiche della Regione Friuli Venezia Giulia, e di composizione certa, per la determinazione delle differenze tra conducibilità misurata κ_{mis} (strumentale) e conducibilità teorica κ_{calc} (calcolata con l'algoritmo qui proposto).

La ricerca ha riguardato:

- 23 acque delle risorgive del Canin e dei Monti Musi,
- 23 acque delle risorgive carsiche di San Giovanni di Duino (Timavo e Sardosch)
- 14 acque provenienti dai pozzi di San Pier d'Isonzo e Cassegliano (bassa isontina) e destinate all'approvvigionamento idrico di Trieste⁽¹²⁾.

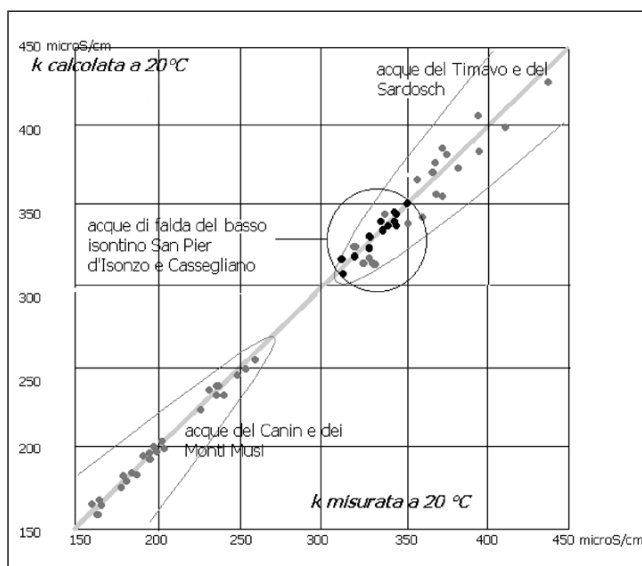
Tutti i dati analitici utilizzati per il calcolo derivano dalle analisi effettuate dal dott. F. Gemiti nel Laboratorio Analisi e Controllo dell'AC.E.GAS. di Trieste e pubblicati su più riviste ad eccezione delle acque di falda della bassa isontina i cui dati sono resi pubblici dallo stesso Laboratorio attraverso i bollettini periodici.

La temperatura di riferimento standard utilizzata dal Laboratorio per la conducibilità è 20°C.

I risultati sono sinteticamente riportati in fig.3:

Fig.3 - Rapporti tra conducibilità specifica misurata (strumentale) e conducibilità specifica calcolata (teorica) a 20°C di 3 gruppi di acque carsiche della Regione Friuli Venezia Giulia.

In basso a sinistra il campo delle acque di Canin e Musi (punti grigi); in alto a destra il campo delle acque di Sardosch e Timavo (punti grigi). Al centro le acque della Bassa Isontina (punti neri). Le aree della Bassa Isontina e del gruppo Sardosch-Timavo si compenetrano in un limitato campo di conducibilità. La linea retta grigia indica l'equazione $\kappa_{\text{calc.}} = \kappa_{\text{mis.}}$. I punti frequentemente più distanti dalla linea grigia sono quelli (grigi) appartenenti al gruppo di acque Timavo-Sardosch.



⁽¹²⁾ Si tratta di acque di falda della pianura friulana, estratte da qualche centinaio di metri di profondità, non propriamente carsiche ma con caratteristiche fisico-chimiche tali da essere assimilabili alle acque carsiche.

- in ascisse è indicata la conducibilità specifica misurata (strumentale) a $20^{\circ}\text{C} = \kappa_{\text{mis. } 20^{\circ}\text{C}}$
 - in ordinata è indicata la conducibilità specifica calcolata (teorica) a $20^{\circ}\text{C} = \kappa_{\text{calc. } 20^{\circ}\text{C}}$
 - la linea continua trasversale (colore grigio) è rappresentativa dell'equazione: $k_{\text{calc.}} = k_{\text{mis.}}$
- Nella parte in basso a sinistra del diagramma (punti grigi) sono rappresentate le acque del Canin e dei Monti Musi. Si tratta di acque leggere, a bassa durezza e basso contenuto minerale complessivo, con la caratteristica di presentare concentrazioni di elementi caratteristici (Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^- , ecc.) relativamente costanti nel tempo, sia in funzione stagionale sia in funzione di regime. I punti corrispondenti a $\kappa_{\text{calc.}} = f(\kappa_{\text{mis.}})$ cadono tutti in prossimità della linea grigia, indice questo di un'ottima corrispondenza tra conducibilità specifica calcolata e conducibilità specifica misurata.
- Nel settore in alto a destra (punti grigi) sono rappresentate le acque del gruppo di risorgive di San Giovanni di Duino (Timavo e Sardosch). Sono acque di media durezza che presentano forti variazioni sia in funzione stagionale sia in funzione delle portate. In particolare esistono notevoli variazioni delle concentrazioni di alcuni componenti “caratteristici” ovvero di Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} . Molti punti corrispondenti a $k_{\text{calc.}} = f(k_{\text{mis.}})$ cadono distanti dalla linea di eguaglianza, con differenze anche del 10%.
- Al centro del diagramma (punti neri) sono rappresentate le acque estratte dalla falda della bassa isontina ed utilizzate per l'acquedotto triestino. Sono acque di durezza medio-bassa con la caratteristica di presentare concentrazioni costanti nel tempo di tutti i componenti caratteristici. Nella sostanza per queste acque le variazioni stagionali e di regime riguardano essenzialmente Ca^{+2} e HCO_3^- . I punti corrispondenti a $\kappa_{\text{calc.}} = f(\kappa_{\text{mis.}})$ cadono tutti in prossimità della linea grigia, indice questo di una buona corrispondenza tra conducibilità specifica calcolata e conducibilità specifica misurata.

Dall'evidenza statistica dei dati utilizzati per i tre esempi risulta che, attraverso il solo monitoraggio in continuo della conducibilità specifica, per le acque del gruppo Canin-Musi e per quelle della falda basso-isontina è possibile ottenere una valutazione del contenuto in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Ciò non è possibile per le acque delle risorgive del Carso (Timavo e Sardosch) in quanto i componenti caratteristici variano spesso ed in quantità tale da rendere non affidabile l'uso della conducibilità per la stima delle concentrazione in bicarbonati.

Discussione

Alcuni principi generali sull'utilizzo della conducibilità specifica per lo studio delle acque carsiche sono richiamati da KRAWCZYK W. E. nel suo *Manual for Karst Water Analysis*, pubblicazione promossa dall'International Union of Speleology ed edita dall'International Journal of Speleology. Si tratta di indicazioni che non citano il sistema di calcolo della conducibilità ionica equivalente né le metodologie matematiche per la determinazione della stessa conducibilità equivalente in funzione della concentrazione salina. I valori di riferimento riportati nel manuale sono riferiti allo standard di 25°C .

In precedenza diversi autori si sono occupati dei rapporti intercorrenti tra la conducibilità specifica misurata e le concentrazioni saline dell'acqua carsica con la creazione di formule empiriche utilizzate soprattutto per i calcoli di denudazione chimica di calcari e di rocce in genere.

Si tratta di valutazioni che, per il tipo di formulazione, tengono conto dei solidi totali disciolti (TDS) e del rapporto medio intercorrente tra κ (a 25°C) e TDS proponendo formule semplificate per definire relazioni tra conducibilità e salinità.

Principalmente, lo studio della conducibilità specifica delle acque carsiche viene impiegato per la caratterizzazione di massima di un'acqua e per l'eventuale individuazione di provenienze e mescolanze utilizzando il principio che lega la conducibilità specifica stessa al grado di mineralizzazione.

L'utilizzazione del programma di calcolo qui proposto presenta elementi utili per lo studio ed il monitoraggio delle acque carsiche (oltre che per il controllo di qualità delle analisi delle acque stesse) utilizzando alcune opportunità:

- l'algoritmo è strutturato sulla conducibilità specifica sperimentale di $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in funzione delle concentrazioni, già rilevata attraverso dati di laboratorio (vedi fig.2). In pratica il programma è specificatamente adattato allo studio delle acque carsiche prevalentemente calcaree, tenendo conto della concentrazione complessiva di tutti i sali presenti;
- la conversione della conducibilità specifica a qualsiasi temperatura di riferimento (18, 20, 25°C, o altra) è facilitata dal foglio di calcolo;
- il sistema consente la lettura e l'interpretazione dei dati ricavati da un monitoraggio strumentale in continuo in tutti i casi nei quali le variazioni degli elementi caratteristici sono minime.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- HARNED H. S., OWEN B. B., 1943 – *Electrolytic Solutions*. Reinhold Publishing Corporation. New York.
- JOHN EGGERT, 1949 – *Chimica Fisica ed Elettrochimica*. Ulrico Hoepli: 522-570.
- KORTUM G., 1960 – *Trattato di elettrochimica*. Piccin Editore, Padova.
- LEE W.H., WHEATON R.J., 1978 – *Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Parts 1 and 2*. J. Chem. Soc. Faraday, 2, 74: 743-766 e 1456-1482.
- ONSAGER L., FUOSS R. M., 1932 – *Irreversible processes in electrolytes, diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes*. J. Phys. Chem., 36: 2689-2778.
- ROBINSON R. A., STOKES R. H., 1955 – *Electrolyte Solutions*. Butterworths Scientific Publications. London.
- ROSSUM J.R., 1975 - *Checking the accuracy of Water Analysis through the use of conductivity*. Journ. Americ. Water Work Assoc., 67: 204-205.
- SORENSEN J. A., GLASS G.E. 1987 – *Ion and temperature dependence of electrical conductance for natural waters*. Anal. Chem., 59: 1594-1597.
- TALBOT J.D.R., HOUSE W.A., PETHYBRIDGE A.D. 1990 – *Prediction of the temperature dependance of electrical conductance for river waters*. Water Research, 24, 10: 1295-1304.
- WEYL P. K., 1959 – *The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 17: 214-225.

