

# Rapporti tecnici

## INGV

**Determinazione della composizione isotopica del carbonio inorganico totale disciolto in campioni naturali attraverso tecnica CF-IRMS accoppiata ad un GasBench II**

# 315



## **Direttore Responsabile**

Stefano Gresta

## **Editorial Board**

Luigi Cucci - Editor in Chief (INGV - RM1)

Andrea Tertulliani (INGV - RM1)

Nicola Pagliuca (INGV - RM1)

Umberto Sciacca (INGV - RM2)

Alessandro Settimi (INGV - RM2)

Aldo Winkler (INGV - RM2)

Salvatore Stramondo (INGV - CNT)

Milena Moretti (INGV - CNT)

Gaetano Zonno (INGV - MI)

Viviana Castelli (INGV - BO)

Antonio Guarnieri (INGV - BO)

Mario Castellano (INGV - NA)

Mauro Di Vito (INGV - NA)

Raffaele Azzaro (INGV - CT)

Rosa Anna Corsaro (INGV - CT)

Mario Mattia (INGV - CT)

Marcello Liotta (INGV - PA)

## **Segreteria di Redazione**

Francesca Di Stefano - Referente

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860068

redazionecen@ingv.it

in collaborazione con:

Barbara Angioni (RM1)

# Rapporti tecnici INGV

**DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL  
CARBONIO INORGANICO TOTALE DISCIOLTO IN  
CAMPIONI NATURALI ATTRAVERSO TECNICA CF-IRMS  
ACCOPIATA AD UN GASBENCH II**

Ygor Oliveri

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

# 315



## **Indice**

Introduzione	7
1. Descrizione del metodo	8
2. Strumentazione utilizzata	8
2.1 Thermo Scientific GasBench II	8
2.2 Thermo Scientific Delta V Advantage	10
3. Soluzioni standard	11
4. Campioni naturali	11
5. Preparazione dei campioni	12
6. Risultati e discussioni	14
6.1 Soluzioni standard	14
6.2 Campioni naturali	16
7. Conclusioni	18
Bibliografia	19



## Introduzione

Lo studio dei rapporti isotopici fornisce informazioni in diversi settori scientifici, come in campo ambientale, medico, farmaceutico ecc.. Il carbonio totale presente nelle acque naturali è il risultato della somma della frazione inorganica di carbonio (TDIC) e di quella organica (TOC). Nelle acque naturali il TOC, che deriva dalla trasformazione della sostanza organica costituita prevalentemente da acidi fulvici e umici, viene spesso utilizzato come un indicatore non specifico della qualità dell'acqua.

La somma delle specie carbonatiche inorganiche disciolte in soluzione  $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$  o  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  formano il TDIC. Il TDIC è quindi dato dalla seguente espressione:

$$C_{\text{TDIC}} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

dove:

$C_{\text{TDIC}}$  è il carbonio inorganico totale disciolto

$[\text{CO}_2^*]$  è la somma delle concentrazioni di anidride carbonica e dell'acido carbonico  $[\text{CO}_{2\text{aq}}] + [\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}]$ ;

$[\text{HCO}_3^-]$  è la concentrazione di ioni bicarbonato;

$[\text{CO}_3^{2-}]$  è la concentrazione di ioni carbonato;

Nella geochimica delle acque la determinazione del TDIC e della sua composizione isotopica ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ ) è molto importante, perché rappresenta il risultato di complessi processi di interazione acqua-roccia-gas e trova applicazione in studi per la caratterizzazione e l'individuazione di aree anomale di degassamento. Lo studio dei gas disciolti nelle acque, è stato utilizzato con successo in prospezioni geochimiche per risolvere problemi idrogeologici, geotermici e minerari. Italiano et.al., [2009] attraverso lo studio del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  insieme ad altri parametri chimici e fisici hanno dimostrato l'esistenza di un area di degassamento attivo presente su una vasta area sismica nelle Alpi meridionali (Friuli Regione, NE Italia). Chiodini et al., [1999] dai bilanci di massa sui valori di TDIC e sui valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  determinati nelle acque dei principali acquiferi carbonatici degli Appennini dell'Italia centrale, hanno determinato e quantificato l'apporto di  $\text{CO}_2$  di origine profonda proveniente dal mantello e originata dal termometamorfismo di rocce carbonatiche.

In campo vulcanologico lo studio di variazioni temporali osservati del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  in alcune acque geotermiche di Ischia, è stato riconosciuto come significativo per la sorveglianza vulcanica dell'isola stessa [Caliro et al., 1999].

L'anidride carbonica è, dopo il vapore acqueo, il principale costituente gassoso dei gas vulcanici ed al contrario della maggior parte di gas emessi è caratterizzato da una elevata solubilità in acqua (circa 866 cc/l a  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ atm}$ ) che genera forme ionizzate. Questi aspetti fanno sì che in corrispondenza di aree vulcaniche attive si rinvengano acque particolarmente ricche in specie carbonatiche, generalmente  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , classificate come "peripheral waters" da Giggenbach, proponendole come possibili indicatori di un attività vulcanica e/o sismica.

Negli ultimi anni sono stati messi a punto metodi analitici rapidi per la determinazione sia della composizione isotopica che della concentrazione del TDIC, su campioni acquosi, mediante estrazione della  $\text{CO}_2$  con sistemi automatici di acidificazione accoppiati a spettrometri di massa CF-IRMS [Capasso et al., 2005; Oliveri et al., 2013].

Il metodo analitico introdotto da Capasso et al., [2005] per la determinazione del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  è basato sull'acidificazione del campione con acido orto-fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) al 100% e successiva determinazione tramite tecnica IRMS. La strumentazione utilizzata da Capasso et al., [2005] comprende uno spettrometro di massa a flusso continuo di He "AP2003" connesso ad un sistema automatizzato "Carbonate Prep System" entrambi della Analytical Precision Ltd. Sia lo spettrometro di massa AP2003 che il Carbonate Prep System sono stati da qualche anno sostituiti in commercio con strumenti più sensibili ed efficienti, questo ha portato a nuove standardizzazioni nelle metodiche analitiche di determinazione del  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ .

Uno degli ultimi ritrovati in campo analitico per le analisi del  $\delta^{13}\text{C}$  in campioni solidi e acquosi è il sistema di preparazione Thermo Scientific GasBench II associato allo spettrometro Thermo Scientific Delta V a flusso continuo di He. Il GBII/Delta V ha apportato delle variazioni nelle procedure di analisi automatizzando sempre più le operazioni analitiche, riducendo i tempi di lavoro ed introducendo al tempo stesso una maggiore sensibilità strumentale legata ad un alta flessibilità e versatilità. Con questo nuovo

strumento le determinazioni del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  in campioni solidi possono essere svolte con circa 10ug di campione rispetto al mg di campione richiesto in passato. Il cambiamento tecnologico con l'utilizzo di nuove metodologie ha portato ad un aggiornamento delle tecniche analitiche al fine di acquisire degli standard di laboratorio sempre più alti in conformità con le attuali linee di ricerca.

Il seguente lavoro ha lo scopo di applicare la metodologia utilizzata da Capasso et al., [2005] al Thermo Scientific GasBench II / Delta V. La metodologia è stata testata con alcune soluzioni di  $\text{NaHCO}_3$  in polvere a composizione isotopica nota e su alcuni campioni di acque naturali. Gli strumenti utilizzati e le prove effettuate sono state svolte presso i laboratori analitici dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia della sezione di Palermo.

## 1. Descrizione del metodo

Il principio del metodo si basa sulla conversione delle principali specie carbonatiche inorganiche disciolte in acqua  $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  in anidride carbonica gassosa mediante acidificazione con acido ortofosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) al 100%, attraverso le seguenti reazioni:



Le reazioni di acidificazione avvengono all'interno di un vial di volume noto contenente una quantità di campione ben definita a temperatura costante di  $70^\circ\text{C}$ . Al completamento delle reazioni 2 e 3, parte della  $\text{CO}_2$  gassosa prodotta viene analizzata allo spettrometro di massa per determinarne il  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ .

Il metodo è stato testato su delle soluzioni standard preparate in laboratorio e su campioni naturali. Differentemente da Lai et al., [2006] dove viene utilizzato per ogni analisi un volume di campione costante di 0,5 ml indifferentemente dalla concentrazione di TDIC, nel seguente lavoro in ogni vials, è stata introdotta una certa quantità di campione dipendente dalla concentrazione di specie inorganiche del carbonio disciolte. Questo per ottenere una concentrazione di  $\text{CO}_2$  nello spazio di testa della provetta all'interno dell'intervallo di misura dello strumento, in modo da massimizzare le prestazioni analitiche.

Da una soluzione standard di  $\text{NaHCO}_3$  a composizione isotopica nota, sono state preparate, per diluizione, otto soluzioni a concentrazione decrescenti di bicarbonato da 21.20 a 0.53 mmol/l impiegando volumi di campione per singola analisi compresi in un intervallo da 0.06 a 4 ml. Questo stesso procedimento è stato applicato su un campione naturale. Infine, il metodo è stato applicato su una serie di campioni naturali su cui sono stati determinati il pH e la concentrazione di carbonati e bicarbonati. L'impiego di volumi di campione crescenti ha permesso di determinare gli effetti del frazionamento del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  dovuti alla solubilizzazione della  $\text{CO}_2$  in acqua in funzione dei volumi di campioni utilizzati per singola analisi, Capasso et al., [2005].

## 2. Strumentazione utilizzata

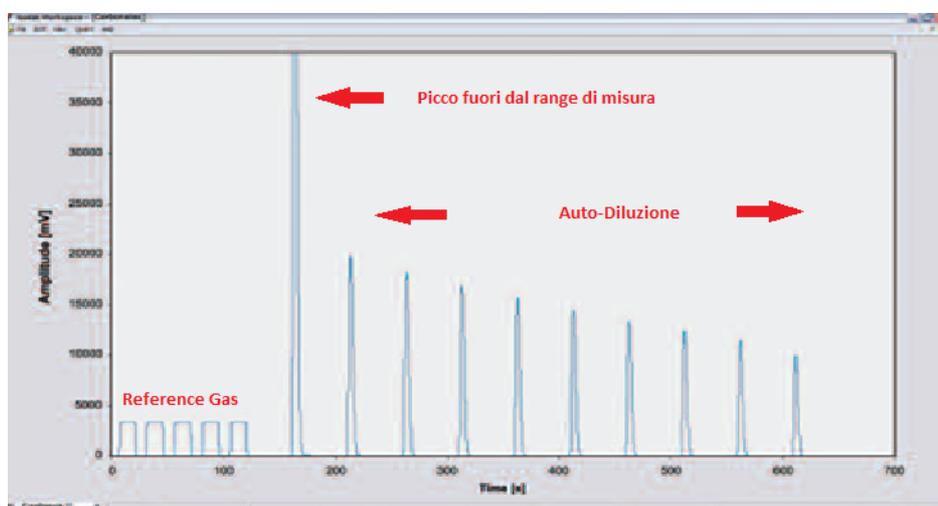
### 2.1 Thermo Scientific GasBench II

Il Thermo Scientific GasBench II, Figura 1, è un sistema automatizzato per la determinazione del  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ . Questo innovativo sistema di analisi accoppiato con un moderno spettrometro di massa permette di determinare composizione isotopiche con un'alta precisione e accuratezza in campioni con concentrazioni di analita superiori a  $10\mu\text{mol}$  con un errore analitico inferiore a 0.1 delta per mille. Il GB II è dotato di un sistema di diluizione che permette di diluire il campione gassoso prelevato al fine di ottenere delle intensità di segnale simili a quelle del gas reference, raggiungendo prestazioni analitiche paragonabili a quelle dei classici IRMS-Dual Inlet System.

Il sistema di diluizione del campione gassoso nello spazio di testa del vial, oltre che aumentare la precisione e l'accuratezza analitica, permette di analizzare la composizione isotopica in campioni di rocce dove la quantità di carbonati è sconosciuta, riducendo così i tempi di lavoro.

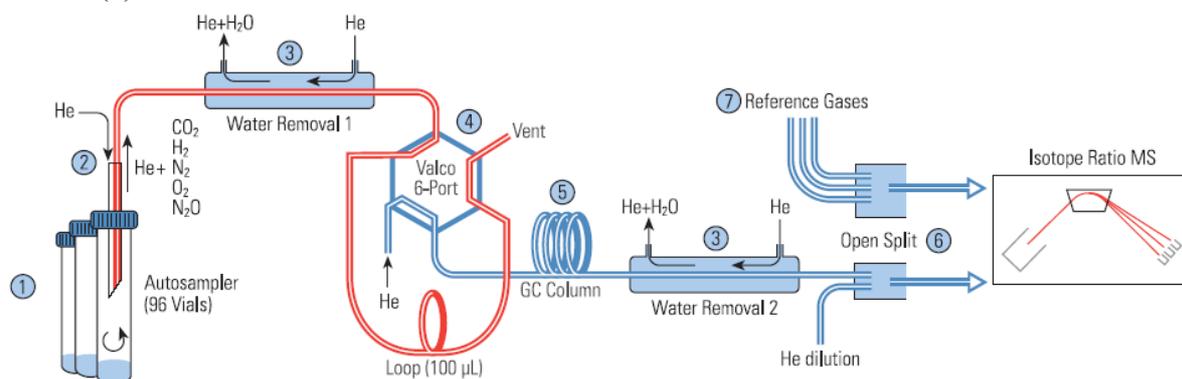


**Figura 1.** Thermo Scientific GasBench II (GBII).



**Figura 2.** Cromatogramma analisi isotopica con diluzione “off” e “on”.

Il GasBench II (Figura 3) è costituito da un auto-campionatore programmabile per diverse sequenze analitiche (1); un ago multiuso per il flusso delle provette e il campionamento del gas (2); due colonne in “Nafion” per la rimozione del vapor d’acqua presente nel campione, poste prima e dopo la colonna cromatografica (3); un loop da 100ul (4); un colonna gas cromatografica posta in una camera termostata a 70 °C per la separazione delle specie gassose (5); un sistema di diluzione del campione regolabile dell’operatore, “open split” (6); un sistema di porte per l’iniezione di tre reference per garantire più analisi simultanee (7).



**Figura 3.** Schema di introduzione del campione dal GasBench II allo spettrometro.

L'auto-campionatore (CTC PAL-LC) è dotato di un vassoio portacampioni (Figura 1). Il portacampioni viene generalmente scelto in funzione delle esigenze lavorative. Per esempio, un vassoio dotato di un termostato per mantenere costante la temperatura nei campioni durante l'analisi, viene utilizzato per determinazioni isotopiche basate sullo scambio isotopico all'equilibrio di un elemento fra una fase liquida ed una fase gassosa in cui il frazionamento  $R_{\text{liquido}}/R_{\text{vapore}}$  è funzione della temperatura, Andreas Hairigh [2008]. Una variazione di alcuni gradi nei campioni durante l'analisi può invalidare il risultato analitico.

## 2.2 Delta V Advantage

Lo spettrometro di massa utilizzato è un Thermo Scientific Delta V Advantage a flusso continuo di He (purezza 5.6) come carrier e la CO<sub>2</sub> (purezza 4.8) come gas di riferimento (Figura 4).



**Figura 4.** Delta V Advantage e GasBench II presenti nei laboratori analitici dell'Istituto di Geofisica e Vulcanologia di Palermo.

Lo strumento è caratterizzato da una alta sensibilità e precisione con un eccellente linearità e stabilità nella determinazione degli isotopi del carbonio, ossigeno, idrogeno, zolfo ed azoto, infatti le performance strumentali rilasciate dalla casa produttrice per la determinazione del  $\delta^{13}\text{C}$  della CO<sub>2</sub>, per campioni superiori ai 100 ug, sono di 0.06 ‰ e 0.02 ‰/nA rispettivamente per la precisione e la linearità strumentale. Al contrario dei suoi predecessori (Delta Plus e Delta XP) il Delta V monta l'analizzatore in senso verticale facilitando l'accesso alla sorgente rendendo più facili le operazioni di manutenzione.

Lo spettrometro di massa è uno strumento che forma ioni e li separa in fase gassosa in base al loro rapporto massa/carica (m/z). Un'analisi allo spettrometro di massa può essere rappresentata dai seguenti passaggi:

- Introduzione e immissione del campione
- Ionizzazione
- Accelerazione degli ioni
- Separazione degli ioni
- Rivelazione degli ioni/analisi dei dati

Nella camera di ionizzazione le molecole del campione da analizzare, in fase gassosa, vengono bombardate da un fascio di elettroni generati da un filamento incandescente di tungsteno. L'impatto delle molecole del gas con gli elettroni provoca l'espulsione di uno o, più raramente, due elettroni generando degli ioni carichi positivamente. Gli ioni vengono accelerati attraverso un campo elettrico ad elevato voltaggio e collimati in un fascio attraverso delle opportune fenditure. Gli ioni, una volta accelerati, saranno deviati da un campo magnetico in base al proprio rapporto massa/carica (m/z) per poi essere quantificati dai detector come segnale elettrico.

### 3. Soluzioni standard

Le soluzioni standard sono ottenute per diluizione da una soluzione iniziale di NaHCO<sub>3</sub> 52.80 mmolare (Sol 50), ottenuta solubilizzando in acqua Millipore 0.95 g di NaHCO<sub>3</sub> puro in polvere (Merck) a composizione isotopica nota ( $\delta^{13}\text{C} = -5.42 \pm 0.1 \text{ ‰}$ ), in un matraccio da 250 ml, vedi Tabella 1.

	Peso (g)	Volume (ml)	TDIC (mmoli/l)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ (‰)
Sol 50	0.95	250	52.80	-5.42

**Tabella 1.** NaHCO<sub>3</sub> pesato per la soluzione Sol 50.

Il bicarbonato di sodio è stato pesato con bilancia tecnica Gibertini, mod Europe (1700 g ± 0.01 g). Prima di pesare NaHCO<sub>3</sub>, quest'ultimo è stato riposto in stufa per una notte ad una temperatura di 105 °C per eliminare l'eventuale umidità presente. La scelta di utilizzare NaHCO<sub>3</sub> per le soluzioni standard è stata dettata dalla sua elevata solubilità in acqua (95,5 g/l) che garantisce una completa solubilizzazione alle concentrazioni utilizzate.

Dalla soluzione Sol 50, per diluizioni crescenti con acqua Millipore, sono state ottenute otto soluzioni a concentrazioni di NaHCO<sub>3</sub> comprese tra 21.20 e 0.53 mmoli/l. In Tabella 2 vengono riportate tutte le soluzioni standard con le relative concentrazioni di TDIC.

Nome	TDIC (mmoli/l)
Sol 50	52.80
Sol 20	21.20
Sol 10	10.60
Sol 5	5.30
Sol 2.5	2.65
Sol 1.5	1.59
Sol 1	1.06
Sol 0.8	0.74
Sol 0.5	0.53

**Tabella 2.** Tabella delle soluzioni Standard preparate da NaHCO<sub>3</sub> a composizione di  $\delta^{13}\text{C}$  nota.

Le soluzioni diluite e la soluzione iniziale sono state conservate in frigo a una temperatura di 4°C in boccette di vetro di circa 50 ml, ermeticamente chiuse con tappi di gomma/teflon e ghiera di alluminio. La boccetta di vetro è stata riempita totalmente con il campione di acqua avendo cura che all'interno non rimanessero bolle d'aria, al fine di evitare eventuali frazionamenti delle soluzioni standard fra fase liquida e fase gassosa.

### 4. Campioni naturali

I campioni di acque naturali sono stati prelevati direttamente in sito e in doppio, e conservati in boccette in vetro da 50 ml come per le soluzioni standard. Sulla prima boccetta, in laboratorio, è stata effettuata la misura del pH con un pH-metro portatile Orion Thermo Fisher e l'analisi del bicarbonati/carbonati tramite titolazione volumetrica con HCl 0,1N (Merck) e doppio indicatore. Al contrario delle soluzioni standard dove la concentrazione di TDIC è nota, nei campioni naturali viene calcolata utilizzando la costante di dissociazione dell'acido carbonico, il pH e la concentrazione dei bicarbonati e carbonati. I risultati sono riportati in Tabella 3.

Campione	T (°C)	pH	TDIC (mmol/l)
Poz 1	50	6.42	25.2
Poz 2	45	6.66	41.8
Poz 3	23	6.55	5.9
Poz 4	21	5.41	3.3
Poz 5	58	7.19	4.8
Poz 6	50	8.06	8.9

**Tabella 3.** Tabella TDIC calcolati dei campioni naturali.

Dopo la determinazione del  $\delta^{13}\text{C}$ , il campione Poz 5 è stato diviso in cinque aliquote che sono state diluite in misura crescente con acqua Millipore come riportato in Tabella 4, fino ad ottenere valori di TDIC compresi tra 2.40 mmol/l per la soluzione meno diluita (Poz5-1:1) e 0.80 mmol/l per la soluzione più diluita (Poz5-1:5). Le diluizioni sono state effettuate nel campione termale Poz 5 perché il suo pH si avvicina molto a quello dell'acqua Millipore, pH di circa 7. Non modificando il pH della soluzione le specie carbonatiche hanno conservato il loro equilibrio chimico. Per ognuna delle soluzioni diluite è stato calcolato il volume di campione da iniettare nei vials in funzione del TDIC.

Poz 5	Diluzione	TDIC (mmol/l)	Vol. Camp.(ml)
Poz5 T/Q	0	4.80	0.56
Poz5 1:1	1:1	2.40	1.07
Poz5 1:2	1:2	1.60	1.54
Poz5 1:3	1:3	1.20	2.00
Poz5 1:4	1:4	0.96	2.36
Poz5 1:5	1:5	0.80	2.73

**Tabella 4.** Valori di TDIC e dei volumi di campione calcolati per le soluzioni diluite del campione naturale Poz5.

## 5. Preparazione dei campioni

Per evitare la contaminazione atmosferica del campione, l'estrazione di un aliquota d'acqua avviene capovolgendo la boccetta ed iniettando, con una siringa, circa 10 cc di Ar ultrapuro. Simultaneamente all'introduzione di argon, con una seconda siringa viene estratto un uguale volume di acqua.

Il campione di acqua prelevato viene poi introdotto in vials (Exetainer®) con volume di 12 ml, chiuse con tappi a vite e setti in gomma a tenuta di gas. Ogni vial viene prima flussato con elio (purezza 5.6) per 400 secondi con un flusso costante di 65ml/min per eliminare l'aria presente al suo interno. Per massimizzare la precisione e l'accuratezza nella misura del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ , la percentuale di  $\text{CO}_2$  contenuta nello spazio di testa deve essere all'interno dell'intervallo strumentale preferibilmente dello 0.6 %. Ne consegue che il volume di campione utilizzato deve variare da campione a campione in funzione del contenuto di TDIC. Le quantità di campione da iniettare in provetta variano da 0.06 a 4 ml. In Tabella 5 vengono riportati i volumi per le soluzioni standard e in Tabella 6 i volumi per i campioni naturali.

Campione	TDIC (mmol/l)	Vol. Camp. (ml)	% CO <sub>2</sub>
Sol 50	52.80	0.06	0.59
Sol 20	21.20	0.15	0.59
Sol 10	10.60	0.30	0.60
Sol 5	5.30	0.60	0.62
Sol 2.5	2.65	1.10	0.59
Sol 1.5	1.59	1.80	0.62
Sol 1	1.06	2.40	0.59
Sol 0.7	0.74	3.20	0.60
Sol 0.5	0.53	4.00	0.59

**Tabella 5.** Volumi di soluzioni standard, in ml, introdotte in ogni vials per singola analisi.

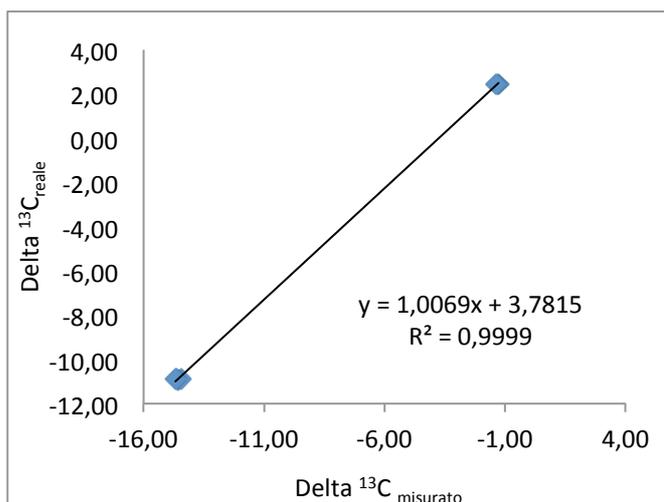
Campione	TDIC (mmol/l)	Vol. Camp. (ml)	% CO <sub>2</sub>
Poz 1	25.20	0.07	0.59
Poz 2	41.80	0.05	0.59
Poz 3	5.90	0.32	0.60
Poz 4	3.30	0.10	0.62
Poz 5	4.80	0.56	0.59
Poz 6	8.90	0.34	0.62

**Tabella 6.** Volumi di campioni naturali, in ml, introdotti in ogni vials per singola analisi.

I campioni vengono poi acidificati con 50  $\mu$ l di acido orto-fosforico al 100% (19 M). Una volta completata l'acidificazione dei campioni, questi ultimi stazionano in un vassoio termostato ad una temperatura di 70 °C per un tempo minimo di 18 ore, necessario per il raggiungimento dell'equilibrio chimico-fisico tra la fase gassosa e quella liquida [Capasso et al. 2005]. A questo punto, il set di campioni è analizzato allo spettrometro di massa (Delta V Advantage) a temperatura di esercizio di 25°C.

Prima dell'analisi viene impostata la sequenza analitica inserendo due standard analitici in doppio, ad inizio e a fine sequenza, su cui sarà costruita la retta di calibrazione. Gli standard utilizzati hanno una composizione isotopica rispettivamente di  $+2.45 \pm 0.1 \delta\%$  (MAB) e di  $-10.93 \pm 0.1 \delta\%$  (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e sono stati opportunamente scelti in maniera tale da coprire un ampio range di valori.

Le rette di calibrazione, costruite per ciascuna sequenza analitica, sono ottenute mediante regressione lineare, effettuata con il metodo dei minimi quadrati. I valori reali dei due standard sono riportati in ordinata, mentre i valori misurati sono riportati in ascissa, per un totale di quattro repliche per ciascuno standard. La qualità delle rette di calibrazione viene valutata sulla base dei valori dei due principali parametri ottenuti dalla correlazione lineare (pendenza e coefficiente di Pearson). La pendenza della retta, che indica la linearità strumentale, dovrà avere valori compresi tra 0.9900 e 1.0100 mentre il coefficiente di Pearson ( $R^2$ ), che descrive la dispersione dei valori rispetto al valore reale, dovrà essere maggiore di 0.9996. Qualora i valori di pendenza e/o  $R^2$  non rientrino nel range di valori accettati, si procede per tentativi, eliminando al massimo una misura per ciascuno delle repliche dei due standard finché non si raggiungono i parametri di qualità sopra descritti. In figura 5 è riportato un esempio di una retta di calibrazione.



Standard	Delta <sup>13</sup> C misu	Delta <sup>13</sup> C reale
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-14.58	-10.93
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-14.43	-10.93
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-14.66	-10.93
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-14.68	-10.93
MAB	-1.27	2.45
MAB	-1.29	2.45
MAB	-1.36	2.45
MAB	-1.37	2.45

Figura 5. Retta di calibrazione.

Per ogni campioni sono state svolte almeno tre repliche ritenendo accettabili errori di misura non superiori di  $\pm 0.1\delta\%$ .

Sia l'acidificazione dei campioni e che il flussaggio dei vials viene effettuato automaticamente attraverso il GasBench II. L'introduzione del campione gassoso nello spettrometro avviene con auto-campionatore connesso al GBII, utilizzando una sovrappressione di elio per trasferire il gas dal vial allo strumento. Per ogni campione, vengono prelevate cinque aliquote di gas, ottenendo quindi cinque picchi a intensità decrescente. Prima della misura del campione, allo spettrometro di massa vengono introdotte quattro pulsazioni del gas reference che serviranno per la determinazione della composizione isotopica (Figura 6).

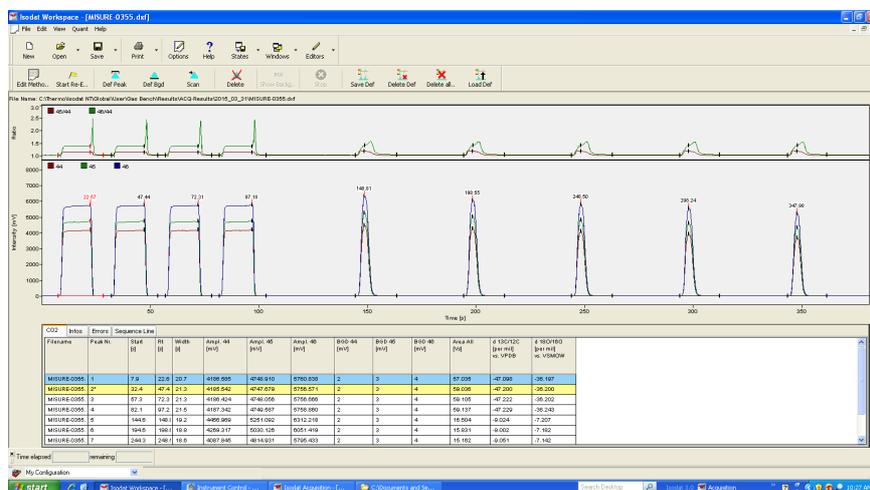


Figura 6. Cromatogramma di una analisi  $\delta^{13}\text{C}$ .

Sia il GasBench II che il Delta V vengono controllati dal unico software Isodat 3.0. Il software ha un grandissima flessibilità sia nella creazione dei metodi che nell'elaborazione e programmazione temporale delle sequenze analitiche.

## 6. Risultati e discussioni

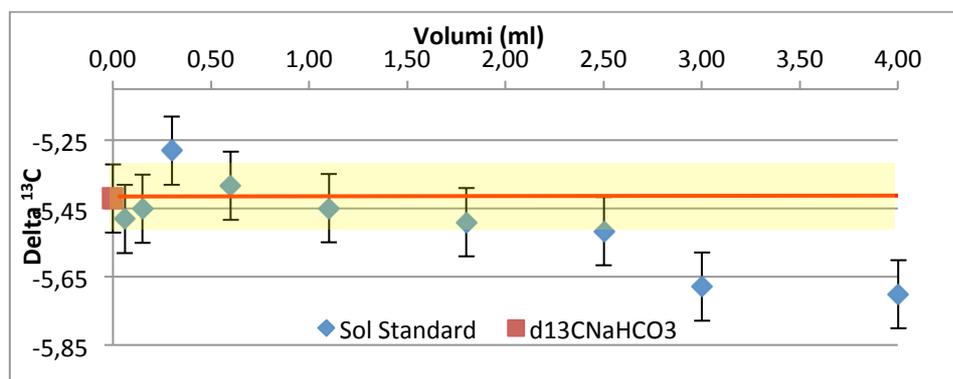
### 6.1 Soluzioni standard

Nella Tabella 7 vengono riportati i risultati analitici relativi ad ognuna delle nove soluzioni standard.

Campione	TDIC (mmol/l)	Vol. Camp.(ml)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}} (\delta\text{‰})$	$\sigma_{\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}}$
SOL 50	52.80	0.06	-5.48	0.1
SOL 20	21.20	0.15	-5.45	0.1
SOL 10	10.60	0.30	-5.28	0.1
SOL 5	5.28	0.60	-5.38	0.1
SOL 2.5	2.65	1.10	-5.45	0.1
SOL 1.5	1.59	1.80	-5.37	0.1
SOL 1	1.06	2.50	-5.52	0.1
SOL 0.7	0.74	3.00	-5.68	0.1
SOL 0.5	0.53	4.00	-5.70	0.1
$\text{NaHCO}_3$ solido			-5.42	0.1

**Tabella 7.** Risultati analitici  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}$  soluzioni standard.

Riportando in un grafico i valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}$  delle nove soluzioni contro i volumi di campione utilizzato (Figura 7) si vede come quasi tutti i valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}$  cadono all'interno dell'errore di misura del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{NaHCO}_3}$ , area evidenziata in giallo, utilizzato per la preparazione delle soluzioni. Gli unici due valori che cadono al di fuori dall'area gialla del grafico sono quelli relativi alle soluzioni Sol 0.5 e Sol 0.7. Questo risultato può essere spiegato considerando la solubilità della  $\text{CO}_2$  in acqua. Infatti parte della  $\text{CO}_2$  prodotta dalla reazione di acidificazione all'interno del vial si solubilizza in acqua provocando un frazionamento isotopico che risulta essere maggiormente marcato per volumi di campione superiori a 3 ml, necessari quando la concentrazione di TDIC è inferiore a 1.06 mmoli/l.



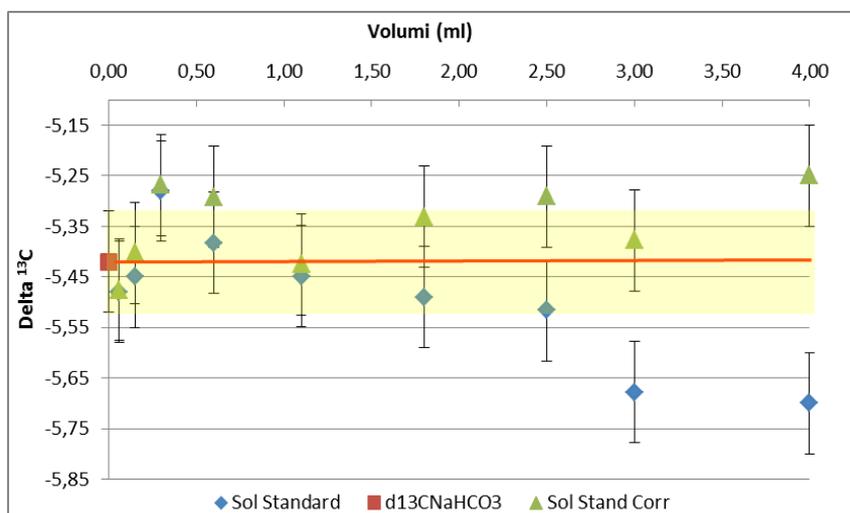
**Figura 7.** Grafico dei volumi di campione impiegato per ogni analisi contro  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}$  espressi in delta per mille.

In accordo a quanto riportato da Capasso et al., [2005] il frazionamento isotopico può essere calcolato e il valore di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}$  può essere corretto tramite un fattore di correzione ( $F_c$ ), come riportato in Tabella 8.

Campione	TDIC (mmol/l)	Vol. Camp.(ml)	$F_c (\delta\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Std-ric}} (\delta\text{‰})$
Sol 50	52.80	0,06	<0.01	-5.48
Sol 20	21.20	0,15	0.01	-5.43
Sol 10	10.60	0,30	0.02	-5.29
Sol 5	5.30	0,60	0.05	-5.29
Sol 2.5	2.65	1,10	0.09	-5.43
Sol 1.5	1.59	1,80	0.16	-5.33
Sol 1	1.06	2,50	0.23	-5.29
Sol 0.7	0.74	3.00	0.30	-5.38
Sol 0.5	0.53	4.00	0.45	-5.25

**Tabella 8.** Valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std-ric}}$  per le soluzioni standard.

Come è possibile osservare dalla Tabella 8, l'entità del frazionamento isotopico risulta trascurabile per concentrazione di TDIC maggiori di 1.06 mmoli/l (volumi di campione fino a 2.5 ml), mentre diviene significativo per concentrazione di TDIC inferiori ai 1.06 mmoli/l (volumi di campione superiori ai 2.5 ml). Nelle analisi dove viene impiegato poco campione questo può essere considerato trascurabile all'interno dell'errore di misura  $\pm 0.1\delta\%$ . Riportando nel grafico in Figura 6 anche i valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std-ric}}$  otteniamo il grafico riportato di seguito.



**Figura 8.** Grafico volumi di campione impiegato per ogni analisi contro  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}$  e  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std-corretti}}$  espressi in  $\delta\%$ .

Dal grafico in Figura 8 notiamo come i valori  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std}}$  sono inclusi in un intervallo compreso tra -5.70 e -5.30  $\delta\%$  con un valore medio di -5.50  $\delta\%$  e una deviazione standard di 0.13  $\delta\%$ ; mentre i valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Std-ric}}$  sono compresi all'interno di un intervallo di misura meno ampio tra -5.25 a -5.48  $\delta\%$  con un valore medio di -5.35  $\delta\%$  e una deviazione standard di 0.08  $\delta\%$  evidenziando una miglior risultato analitico in termini di accuratezza e precisione del dato analitico.

In definitiva dalle prove effettuate sulle soluzioni standard, il fattore di correzione applicato ( $F_c$ ) risulta determinante per concentrazioni di TDIC inferiori a 1.06 mmoli/l mentre per concentrazioni più alte il fattore di correzione può essere considerato trascurabile all'interno dell'errore di misura.

## 6.2 Campioni naturali

Nella Tabella 9 vengono riportati i risultati analitici per la determinazione del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nat}}$  ottenuti per i campioni naturali.

Campione	TDIC (mmol/l)	Vol. Camp. (ml)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{nat}}$ ( $\delta\%$ )	$\sigma_{\delta^{13}\text{C}_{\text{nat}}}$
Poz 1	25.20	0.07	2.61	0.1
Poz 2	41.80	0.05	5.59	0.1
Poz 3	5.90	0.32	4.03	0.1
Poz 4	3.30	0.10	7.98	0.1
Poz 5	4.80	0.56	-2.68	0.1
Poz 6	8.90	0.34	2.14	0.1

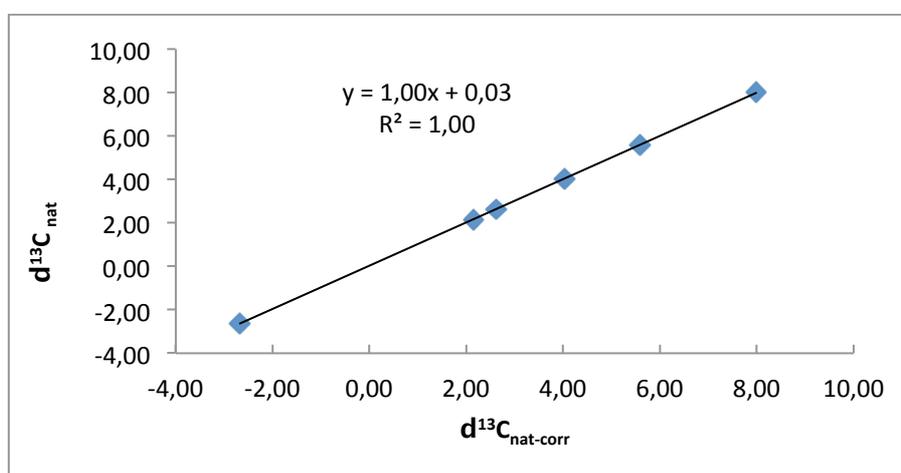
**Tabella 9.** Risultati analitici  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nat}}$  per i campioni naturali.

Come per le soluzioni standard anche per i campioni naturali sono state applicate le correzioni al  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nat}}$  in funzione della quantità di campione introdotta all'interno del vial. I valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{nat-ric}}$  sono riportati in Tabella 10.

Nome	TDIC (mmol/l)	Vol Camp (ml)	F <sub>c</sub> (‰)	δ <sup>13</sup> C <sub>nat-ric</sub> (‰)
Poz 1	25.20	0.07	0.01	2.61
Poz 2	41.80	0.05	<0.01	5.60
Poz 3	5.90	0.32	0.02	4.05
Poz 4	3.30	0.10	0.01	7.99
Poz 5	4.80	0.56	0.04	-2.63
Poz 6	8.90	0.34	0.03	2.17

**Tabella 10.** Valori di δ<sup>13</sup>C<sub>nat-corretti</sub> per i campioni naturali.

Come visibile in Tabella 10, i fattori di correzione (F<sub>c</sub>) del δ<sup>13</sup>C risultano essere del tutto trascurabili rispetto all'errore di misura, σ<sub>δ<sup>13</sup>CStd</sub>, riportato in Tabella 9. Quanto detto è evidenziato dal grafico riportato in Figura 9, dove la pendenza e l'intercetta confermano che per volumi minori di 0.56 ml il frazionamento isotopico della CO<sub>2</sub> è del tutto trascurabile essendo ampiamente all'interno dell'errore di misura.



**Figura 9.** Grafico δ<sup>13</sup>C<sub>nat</sub> Vs δ<sup>13</sup>C<sub>nat-ric</sub> espressi in delta per mille.

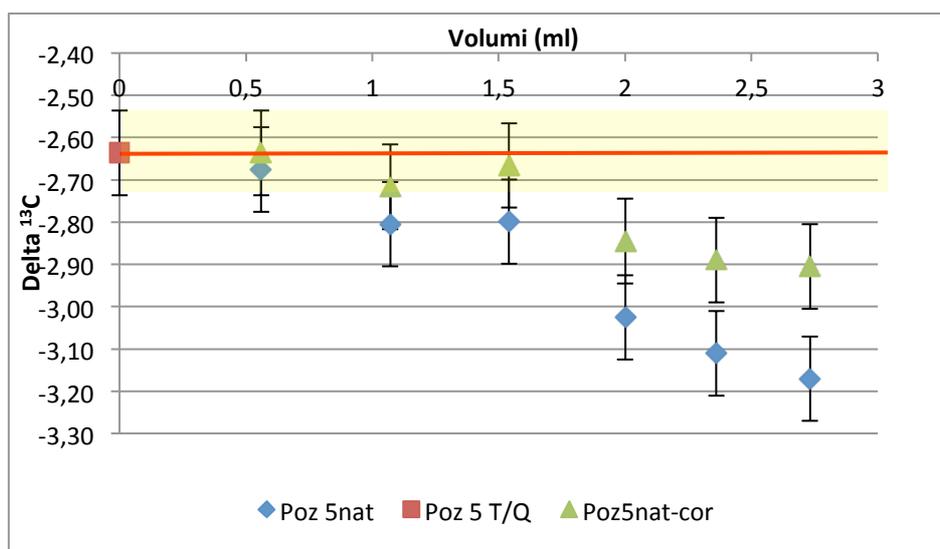
Nella Tabella 11 sono riportati le analisi di δ<sup>13</sup>C per il campione Poz 5, sia per il campione tal quale che per le soluzioni diluite, insieme ai valori di δ<sup>13</sup>C corretti per il frazionamento isotopico.

Nome	Diluzione	TDIC (mmol/l)	Vol Camp (ml)	F <sub>c</sub> (‰)	δ <sup>13</sup> C <sub>Poz5</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>Poz5-corr</sub>
Poz5 T/Q	0	4.80	0.56	0.04	-2.68	-2.64
Poz5 1:1	1:1	2.40	1.07	0.09	-2.80	-2.71
Poz5 1:2	1:2	1.60	1.54	0.13	-2.79	-2.66
Poz5 1:3	1:3	1.20	2.00	0.18	-3.02	-2.84
Poz5 1:4	1:4	0.96	2.36	0.22	-3.11	-2.89
Poz5 1:5	1:5	0.80	2.73	0.27	-3.17	-2.90

**Tabella 11.** Valori δ<sup>13</sup>C per il campione Poz5 tal quale e diluito.

Come per le soluzioni standard anche per il campione naturale all'aumentare del volume di campione introdotto nel vial (e al diminuire della concentrazione di TDIC) i valori di  $\delta^{13}\text{C}$  si frazionano per la maggior quantità di  $\text{CO}_2$  che si solubilizza in acqua. I valori corretti, riportati in Tabella 11, sono compresi in un intervallo di misura tra  $-2.64$  e  $-2.90$  ‰ con un valore medio di  $-2.79$  ‰ e una deviazione standard di  $0.12$  ‰. I valori  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Poz5}}$  non corretti sono inclusi in un intervallo più ampio, compreso tra  $-2.68$  e  $-3.17$  ‰ con un valore medio di  $-2.93$  ‰ e una deviazione standard di  $0.20$  ‰.

Riportando in un grafico i volumi di campione impiegato per ogni analisi contro  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Poz5}}$  e  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Poz5-ric}}$  espressi in ‰ otteniamo quanto segue.



**Figura 10.** Grafico volumi di campione impiegato per ogni analisi contro  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Poz5}}$  e espressi in ‰.

Dal grafico in Figura 10, notiamo un andamento ben preciso in cui il fattore di frazionamento può considerarsi trascurabile per volumi di campione al di sotto di  $0.56$  ml (TDIC maggiori di  $4.80$  mmoli/l) mentre per volumi compresi tra  $0.56$  e  $1.54$  ml (valori di TDIC compresi tra  $4.80$  e  $1.60$  mmoli/l) i delta isotopici senza correzione possono essere considerati esatti al limite dell'errore di misura, area gialla del grafico in Figura 10. Per volumi sopra i  $1.54$  ml (concentrazione di TDIC al disotto di  $1.60$  mmoli/l) il fattore di correzione risulta necessario per l'accuratezza del dato analitico.

## 7. Conclusioni

In conclusione possiamo affermare che il sistema di analisi GasBench II/Delta V dà ottimi risultati per la determinazione del TDIC in campioni acquosi con errori analitici al di sotto dello  $0.1$  ‰. Il frazionamento isotopico della  $\text{CO}_2$  in acqua, è legato ad un effetto fisico il quale può essere corretto empiricamente calcolando un fattore di correzione.

Malgrado una leggera discrepanza tra i risultati ottenuti tra le soluzioni standard e le soluzioni diluite del campione Poz 5, le prove effettuate hanno evidenziato andamenti simili. Per concentrazioni di TDIC maggiori a  $4.80$  mmol/l il  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  può essere considerato rappresentativo del sistema di origine. Per concentrazioni di TDIC comprese tra  $4.80$  e  $1.60$  mmoli/l i valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  non corretti sono al limite dell'errore di misura. Per campioni dove la concentrazione di TDIC è più bassa di  $1.60$  mmoli/l il frazionamento isotopico della  $\text{CO}_2$  risulta essere più significativo e il  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  deve essere corretto.

## Bibliografia

- Caliro S., Panichi C. and Stazione D., (1999). *Variation in the total dissolved carbon isotopic composition of thermal water of the Island of Ischia (Italy) and its implication for volcanic surveillance*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 90, 219-240.
- Chiodini G., Frondini F., Cardellini C., Parello F., Peruzzi L., (1999). *Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of central Apennine, Italy*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth., 105, 8243-8434.
- Capasso G., Favara R., Grassa F., Inguaggiato S. and Longo M., (2005). *On-line technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ( $\delta^{13}C$ )*. Annals of Geophysics, 48, 159-166.
- Lai M.-Y., Yang, T. and Jiang, S.-Y., (2006). *Determination of carbon, hydrogen and oxygen isotopic compositions in pore water using continuous flow isotope ratio mass spectrometer coupled with GasBench II*. Geochimica et Cosmochimica, 70 (18), 340.
- Andreas W.H., Hairigh A., (2008).  *$^{18}O$ -Equilibration on Water, Fruit Juice and Wine Using Thermo Scientific GasBench II*. Thermo Fisher Scientific. Application Note: 30048.
- Italiano F., Bonfanti P., Ditta M., Petrini R., Slejko F., (2009). *Helium and carbon isotopes in the dissolved gases of Friuli Region (NE Italy): Geochemical evidence of CO<sub>2</sub> production and degassing over a seismically active area*. Chemical Geology., 266, 76-85.
- Oliveri Y., Capasso G., Grassa F., Sollami A., (2013). *Determinazione quantitativa del carbonio inorganico totale disciolto (TDIC) in campioni di acque naturali attraverso metodologia IRMS*. Rapporti Tecnici INGV, n. 263 ISSN 2039-7941.

# Quaderni di Geofisica

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/quaderni-di-geofisica/>

I Quaderni di Geofisica coprono tutti i campi disciplinari sviluppati all'interno dell'INGV, dando particolare risalto alla pubblicazione di dati, misure, osservazioni e loro elaborazioni anche preliminari, che per tipologia e dettaglio necessitano di una rapida diffusione nella comunità scientifica nazionale ed internazionale. La pubblicazione on-line fornisce accesso immediato a tutti i possibili utenti. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

# Rapporti tecnici INGV

ISSN 2039-7941

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/>

I Rapporti Tecnici INGV pubblicano contributi, sia in italiano che in inglese, di tipo tecnologico e di rilevante interesse tecnico-scientifico per gli ambiti disciplinari propri dell'INGV. La collana Rapporti Tecnici INGV pubblica esclusivamente on-line per garantire agli autori rapidità di diffusione e agli utenti accesso immediato ai dati pubblicati. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

# Miscellanea INGV

ISSN 2039-6651

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/miscellanea-ingv/>

La collana Miscellanea INGV nasce con l'intento di favorire la pubblicazione di contributi scientifici riguardanti le attività svolte dall'INGV (sismologia, vulcanologia, geologia, geomagnetismo, geochimica, aeronomia e innovazione tecnologica). In particolare, la collana Miscellanea INGV raccoglie reports di progetti scientifici, proceedings di convegni, manuali, monografie di rilevante interesse, raccolte di articoli ecc..

**Coordinamento editoriale e impaginazione**

Centro Editoriale Nazionale | INGV

**Progetto grafico e redazionale**

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2015 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**