

Geochimica della fase acquosa

- Generalità su struttura e proprietà dell'acqua
- Natura elettrolitica delle soluzioni acquose
 - soluzioni ideali e non ideali: analisi della relazione solvente – soluto
 - energia libera di Gibbs
 - diagrammi Eh-pH
 - reazioni di dissoluzione dei minerali

Il termine **idrosfera** viene comunemente usato per indicare ***l'insieme delle acque che ricoprono la superficie terrestre.***

Per i geochimici va meglio una definizione del tipo: l'idrosfera è il complesso delle acque naturali esistenti nella Terra e rappresenta ***la fase liquida delle reazioni chimiche che sono avvenute ed avvengono nella parte più esterna del globo.***

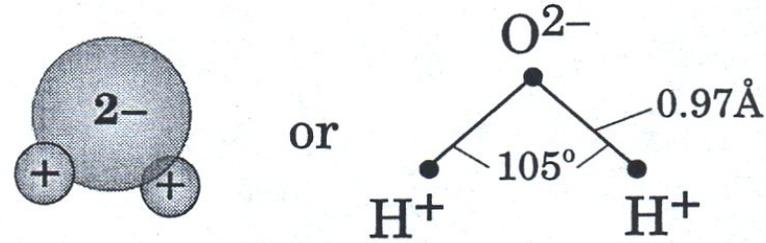
Idrosfera	Volume (km³)	%
Oceani	1.37×10 ⁹	97.00
Ghiacciai	3.40×10 ⁷	2.40
Acquiferi	8.40×10 ⁶	0.59
Laghi e fiumi	2.31×10 ⁵	0.01
Umidità suolo	6.6×10 ⁴	0.004
Atmosfera	1.30×10 ⁴	0.001
Biosfera	1.10×10 ³	8×10 ⁻⁵
<i>Totale</i>	<i>1.41×10⁹</i>	<i>100</i>

Per sottolineare l'importanza delle soluzioni acquose in geochimica basta ricordare che 2/3 del pianeta sono coperti da acqua e che a fronte di circa **1.37×10²⁴ g** di H₂O che costituiscono gli oceani, circa **3.2×10²³ g** sono presenti come acqua di idratazione nelle rocce litosferiche.

L'idrosfera è costituita per il **97%** dalle masse d'acqua oceaniche che, nel loro insieme, occupano circa i 2/3 della superficie terrestre. All'acqua dolce, escludendo le masse d'acqua immagazzinate nei ghiacciai perenni, rimane meno dell'**1%** del totale.

Nella molecola H_2O l'ossigeno ha valenza -2 e l'idrogeno -1

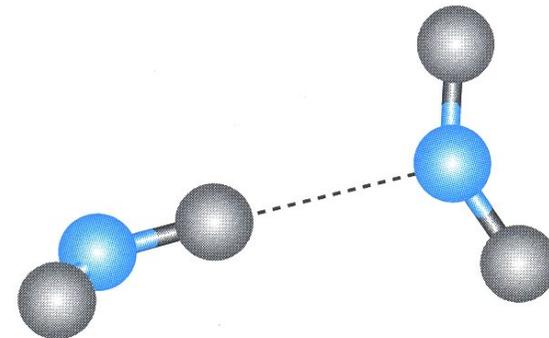
La distanza del legame O-H è circa 0.97 \AA ($1.0 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) con un angolo di legame H-O-H di 105° (angolo tetraedro 109.5°)



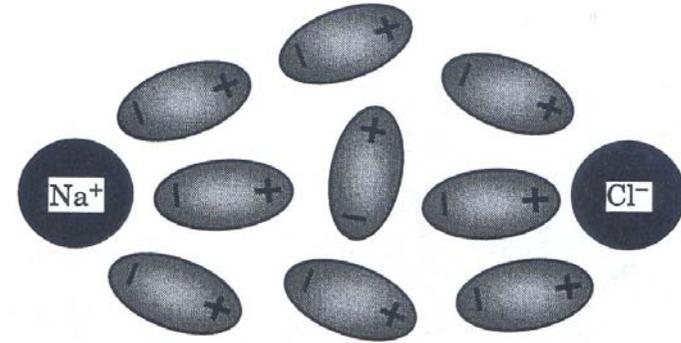
La configurazione elettronica (forma degli orbitali) produce in media una carica negativa nell'intorno dell'ossigeno ed una positiva nei pressi dell'idrogeno

Si genera un **dipolo**: la molecola nel complesso è neutra ma c'è una separazione delle cariche

Ogni molecola di H_2O , a causa della distribuzione asimmetrica delle cariche elettriche può formare dei **legami ad idrogeno** con altre molecole di H_2O



La **natura dipolare** di H₂O è importante per la stabilizzazione di specie ioniche in soluzione



Consideriamo la forza di attrazione F_a tra due particelle con carica opposta nel vuoto (legge di Coulomb, q carica, d distanza di separazione, ϵ_0 costante dielettrica del vuoto):

$$F_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^+ q^-}{d^2}$$

Se tra le cariche è posta una sostanza (non siamo più nel vuoto), l'espressione di F_a diventa:

$$F_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{q^+ q^-}{d^2}$$

con ϵ_r definita costante dielettrica relativa.

Un incremento di ϵ_r diminuisce la forza di attrazione tra due specie caricate in modo opposto in H₂O; quindi invece di combinarsi per formare un composto che può precipitare, un alto valore di ϵ_r **stabilizza** la presenza di specie cariche in soluzione

La costante dielettrica di un solvente liquido come H₂O rappresenta la **capacità** delle sue molecole di **schermare** le cariche degli elettroliti soluti attraverso il processo di solvatazione

Al crescere della temperatura **l'agitazione termica** è causa di perdita di orientazione e quindi la costante dielettrica di H₂O diminuisce

Valori di ϵ_r per alcune sostanze:

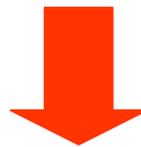
da notare il valore elevato per H₂O e la tendenza alla diminuzione al crescere della temperatura

ϵ	Substance
1.0	Vacuum
1.00054	Dry air (25°C)
Non-hydrogen-bonded	
1.6	CO ₂ (0°C)
2.2	CCl ₄ (25°C)
2.3	Benzene, C ₆ H ₆ (25°C)
Hydrogen-bonded	
16.9	NH ₃ (25°C)
84	HF (0°C)
78.3	H ₂ O (25°C)
77.9	D ₂ O (25°C)
87.9	H ₂ O (0°C and 1 bar) <i>liquid</i>
80.4	H ₂ O (20°C and 1 bar)
55.5	H ₂ O (100°C and 1 bar)
25.5	H ₂ O (300°C and 1 kbar)
19.9	H ₂ O (400°C and 2 kbar)
17.6	H ₂ O (500°C and 4 kbar)
Solids	
5.4–7.0	Mica (25°C)
4.3	Quartz (25°C)
5.7	Diamond
6.1	NaCl (25°C)

Nelle soluzioni acquose però non vi sono solo singoli ioni ma anche **complessi anionici** che risultano particolarmente stabili

Tali **ioni poliatomici** sono tenuti insieme da legami covalenti

Name	Formula
Ammonium	NH_4^+
Bicarbonate	HCO_3^-
Carbonate	CO_3^{2-}
Chromate	CrO_4^{2-}
Dichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Phosphate	PO_4^{3-}
Sulfate	SO_4^{2-}
Sulfite	SO_3^{2-}



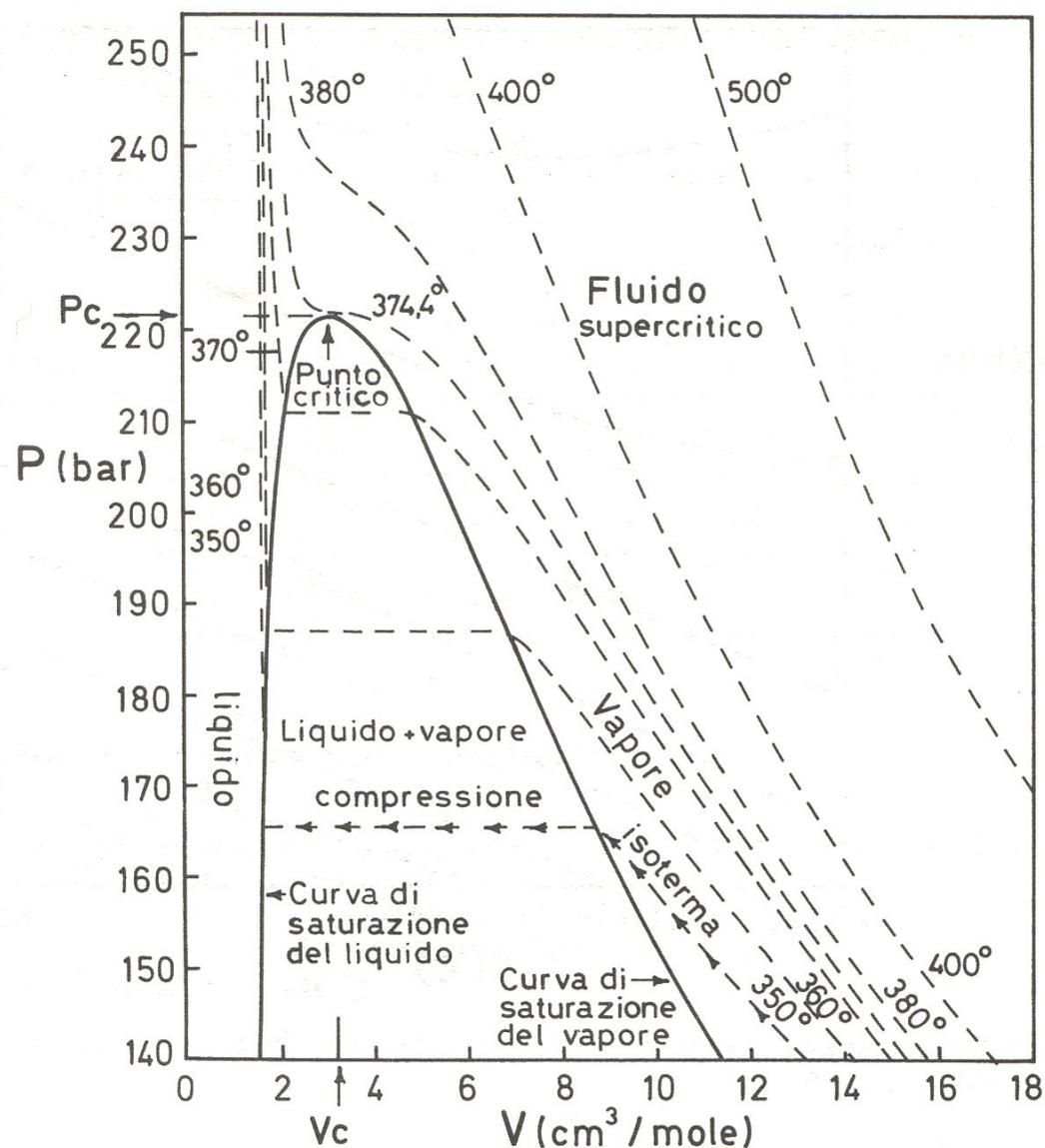
Talvolta anche idrogeno è legato al complesso (es. HPO_4^- , idrogeno-fosfato, H_2PO_4^- , di-idrogeno fosfato, etc.)

Stabilità dell'acqua in funzione delle variabili intensive e temperatura critica

Proiezione sul piano PV del diagramma di stato dell'H₂O nelle vicinanze del punto critico (T_c , P_c , V_c temperatura, pressione e volume critici)

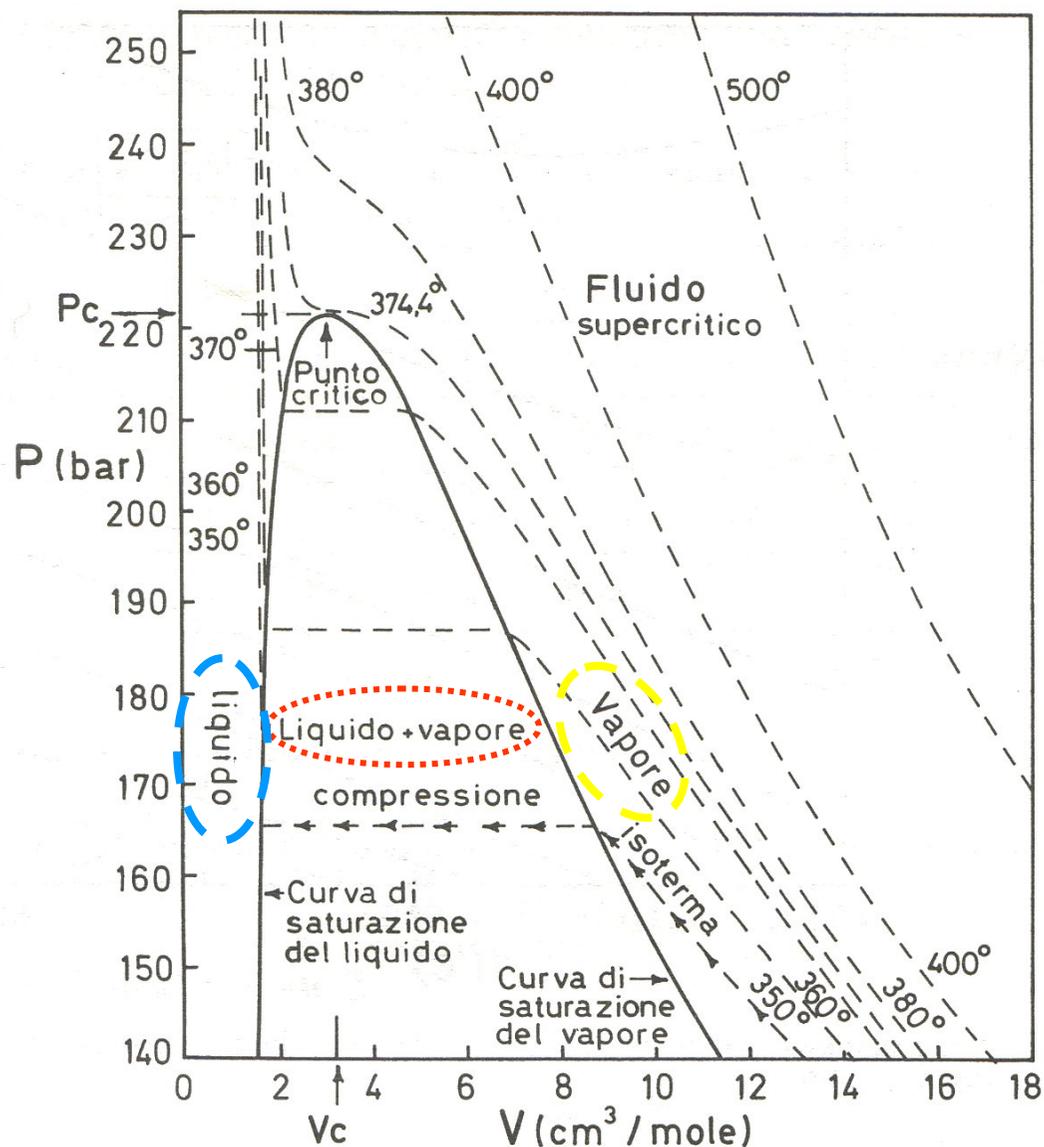
Si riconoscono 4 porzioni distinte delimitate da:

- 1) curva di saturazione del liquido
- 2) curva di saturazione del vapore
- 3) punto critico
- 4) Isoterma T_c (374.4 °C)



All'interno della regione tra le due curve di saturazione coesistono stabilmente la fase liquida e la fase vapore (in rosso)

A destra (in giallo) è presente solo vapore, a sinistra (in blu) solo liquido

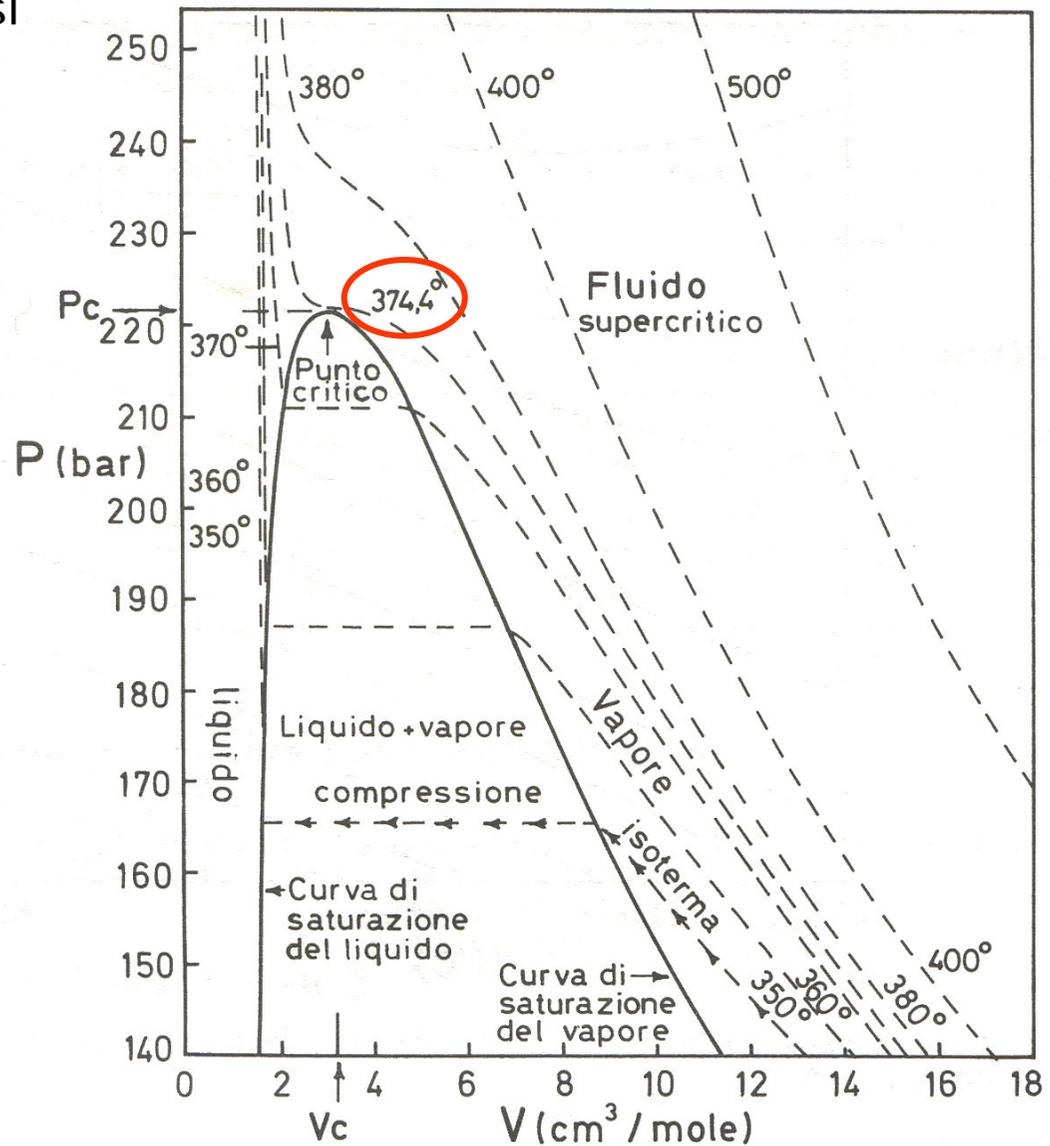


Se si effettua una compressione lungo l'isoterma $T = 374.4 \text{ }^\circ\text{C}$ si raggiungerà un punto (critico) per il quale:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Per $T > T_c$ qualunque lavoro di compressione non porterà mai a formazione di una fase liquida

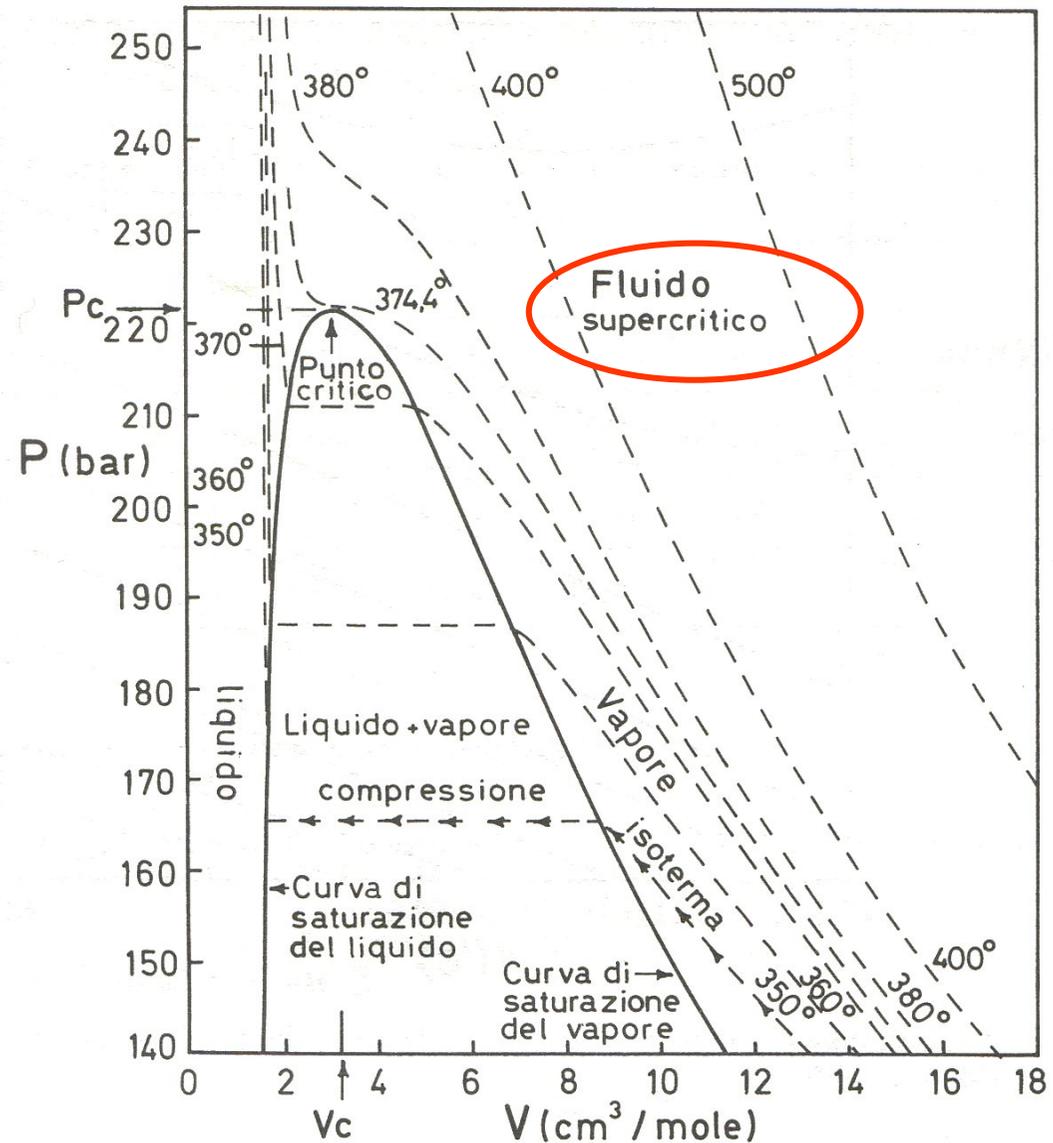
La regione PV delimitata inferiormente dalla isoterma T_c è detta **regione supercritica**



In geochimica vengono comunemente definiti fluidi gli insiemi di fase liquida + gassosa.

Si riserva il termine vapore ad H₂O in condizioni subcritiche

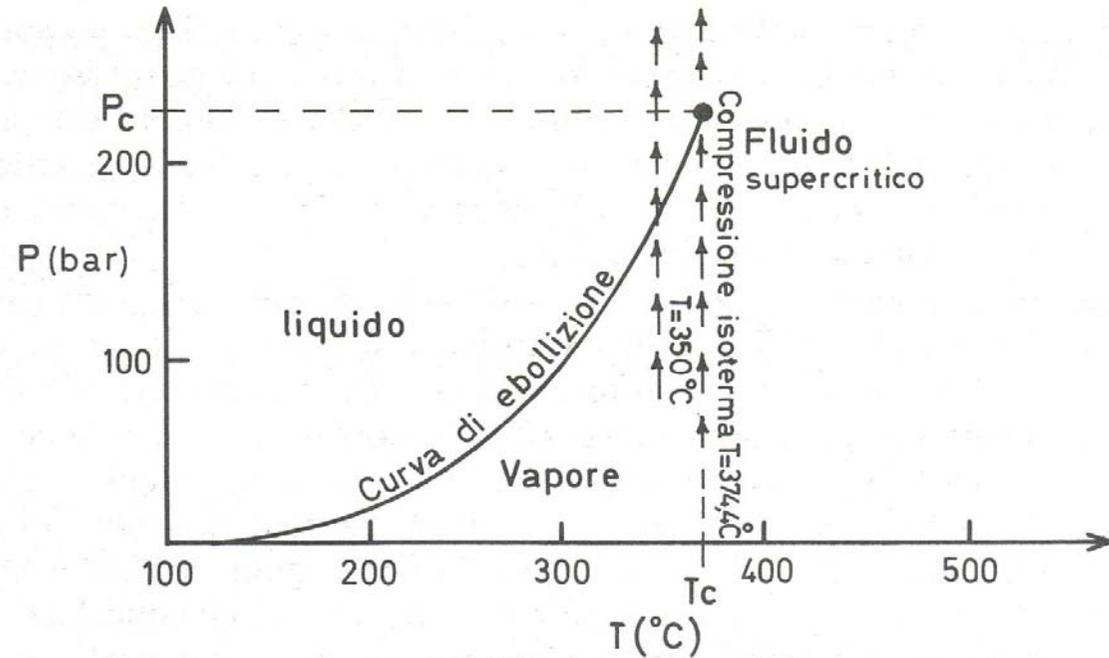
Un fluido supercritico è inoltre necessariamente costituito da una fase puramente gassosa



Proiezione sul piano PT del diagramma di stato dell'H₂O

L'isoterma $T = T_c$ separa
il campo del vapore da
campo del fluido
supercritico

La **curva di
ebollizione** delimita
l'equilibrio univariante
acqua-vapore e termina
al punto critico (P_c , T_c)
dove le due fasi non
sono più distinguibili



Si riserva il termine **"acqua"** a regioni PT delimitate dalla curva
di ebollizione e dalla temperatura di punto critico

Natura elettrolitica delle soluzioni acquose: definizioni

Dal punto di vista della modellizzazione chimica le soluzioni acquose vengono trattate come **soluzioni elettrolitiche**:

soluzioni nelle quali il soluto è presente parzialmente o totalmente in forma ionica

si definisce **speciazione** la ripartizione caratteristica delle specie ioniche presenti in una data soluzione acquosa in forma di ioni semplici, ossia anioni, idrossianioni, accoppiamenti ionici e/o molecole neutre

I soluti in soluzioni acquose vengono definiti **elettroliti** e si distinguono in *elettroliti non associati* ed *elettroliti associati*

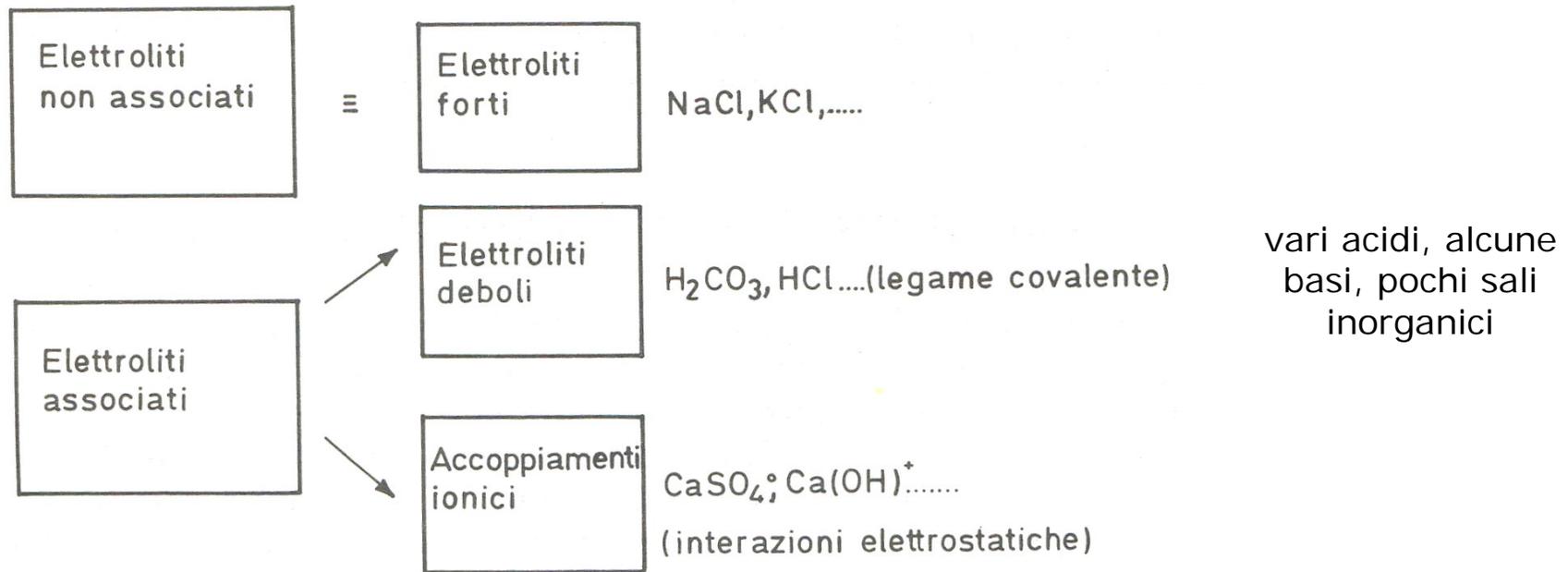


presenti in forma di cationi ed anioni semplici o parzialmente idrati (elettroliti forti, NaCl, Na⁺, Cl⁻)



presenti come *elettroliti deboli* e *accoppiamenti ionici*

Schema classificativo per elettroliti in soluzioni acquose



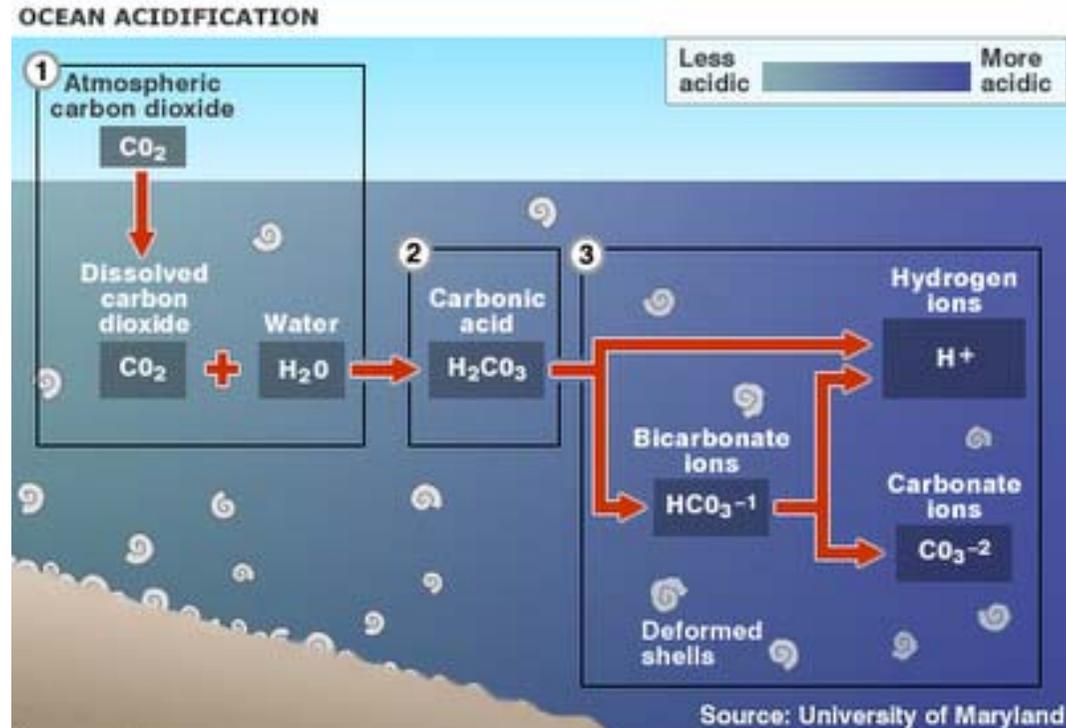
In soluzioni acquose di acido carbonico (H_2CO_3) sono presenti sia molecole non dissociate H_2CO_3 che ioni carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-)

In soluzioni acquose di solfato di calcio CaSO_4 oltre ad ioni Ca^{2+} ed SO_4^{2-} sono presenti particelle neutre CaSO_4^0

ione complesso = tutti gli ioni non monoatomici indipendentemente dalla natura del legame chimico che dà luogo al complesso (es. $\text{Ca}(\text{OH})^+$, CO_3^{2-} , HCO_3^- , HS^- , ZnCl_4^{2-} , $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$)

Quella parte della geochimica che studia l'idrosfera in realtà studia **soluzioni acquose** perché vi sono **sostanze disciolte**.

La dissoluzione e reazione della **CO₂** atmosferica con l'acqua è uno dei processi più importanti che condizionano la chimica delle acque.



Anche la pioggia più pulita che si possa immaginare ha un contenuto di ioni H⁺ superiori (e quindi un pH più basso) di quello che le competerebbe per semplice dissociazione della molecola H₂O, e ciò proprio per la **solubilizzazione** dell'anidride carbonica



Anche volendo considerare l'acqua pura, la geochimica non può trascurare il fatto che gli stessi componenti della molecola d'acqua, idrogeno e ossigeno, esistono in natura sotto **forme isotopiche** diverse e con abbondanze relative piuttosto differenti.

Considerando tutti gli isotopi possibili si possono ottenere ben **18** differenti specie molecolari H₂O.

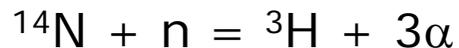
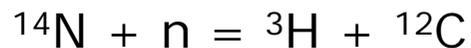
Le differenze di massa e di energia di legame modificano in modo significativo la velocità di diffusione e di reazione.

Anzi, proprio queste caratteristiche fanno delle differenze isotopiche nelle molecole d'acqua un ottimo ***metodo diagnostico per ricostruire la storia non chimica delle masse di acqua.***

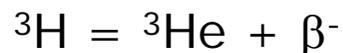
Abbondanze relative degli isotopi dell'idrogeno, dell'ossigeno e di alcune molecole di acqua a differente composizione isotopica

idrogeno	¹ H	99.894%
	² H	0.016%
	³ H	10 ⁻¹⁷ %
ossigeno	¹⁶ O	99.76%
	¹⁷ O	0.04%
	¹⁸ O	0.20%
acqua	¹ H ₂ ¹⁶ O	99.73%
	¹ H ₂ ¹⁸ O	0.20%
	¹ H ₂ ¹⁷ O	0.04%
	¹ H ² H ¹⁶ O	0.032%

Dei tre isotopi dell'idrogeno uno è radioattivo, il **tritio**. Esso si forma per effetto della radiazione cosmica secondaria sui nuclei di azoto atmosferici, secondo le reazioni:

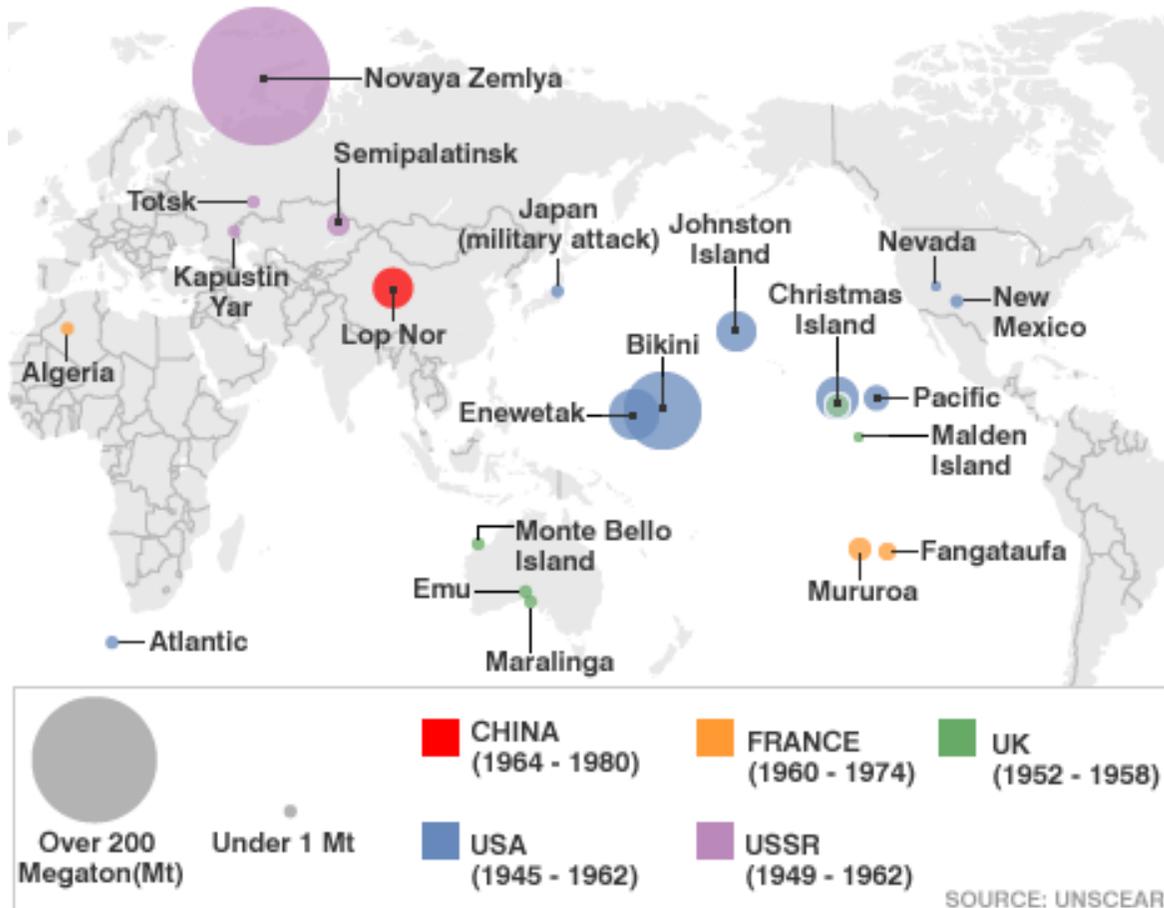


e decade secondo la reazione:

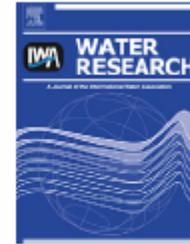


Con un **tempo di dimezzamento di 12.5 anni** particolarmente favorevole per la datazione dei corpi di acqua.

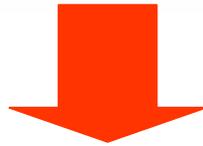
ATMOSPHERIC NUCLEAR TESTS (1945 - 1980)



Il contenuto di tritio nell'atmosfera aumentò notevolmente intorno al **1950** quando vennero effettuate **esplosioni nucleari in atmosfera**, provocando un rischio sanitario per la popolazione mondiale visto che la molecola di acqua contenente tritio è entrata a far parte dei tessuti degli organismi.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Migration of As, and $^3\text{H}/^3\text{He}$ ages, in groundwater from West Bengal: Implications for monitoring



...inquinamento delle acque da (As) in acquiferi posti in pianure alluvionali come prodotto della riduzione microbica di ossi-idrossidi di Fe nel materiale sedimentario

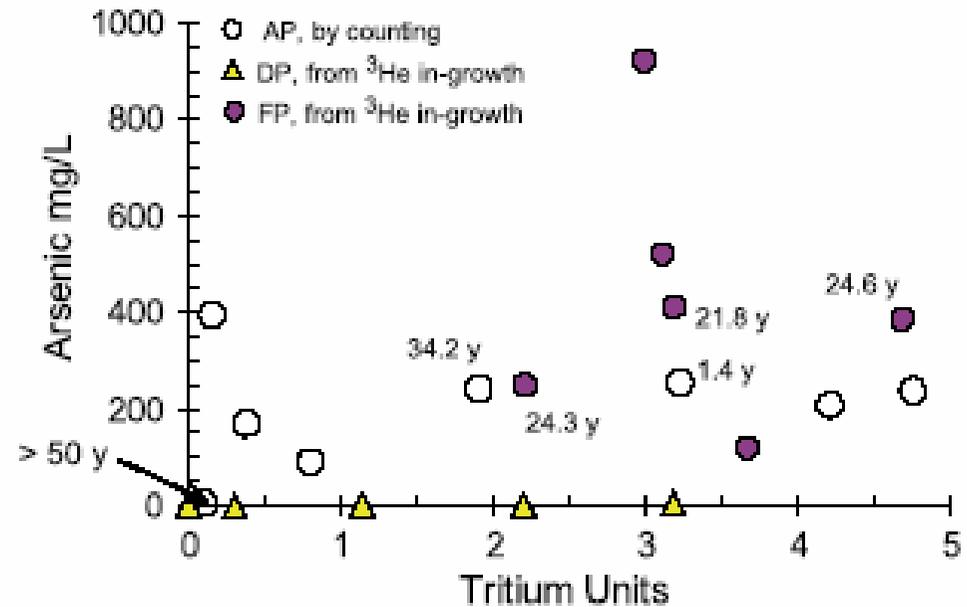
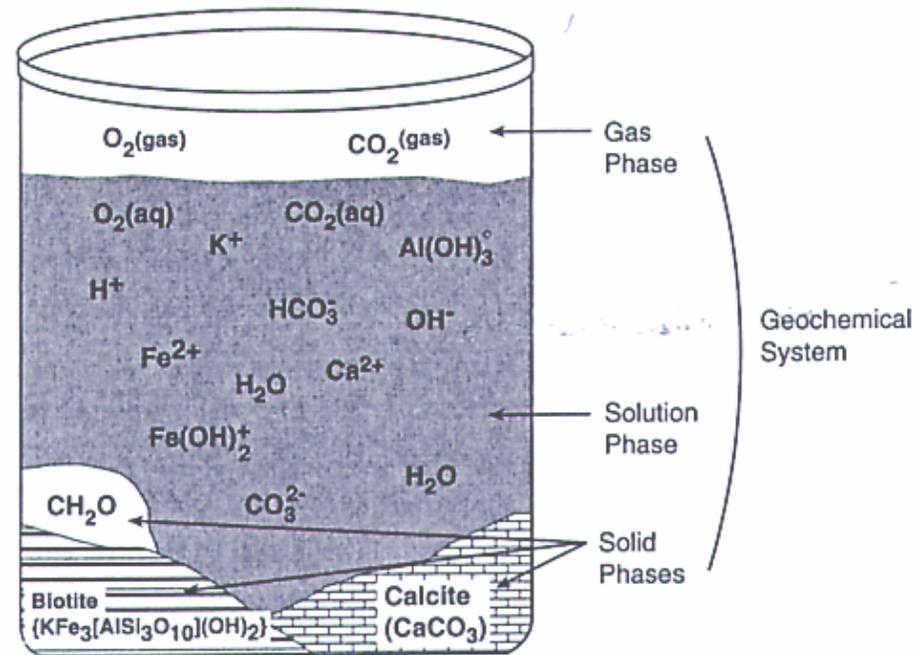


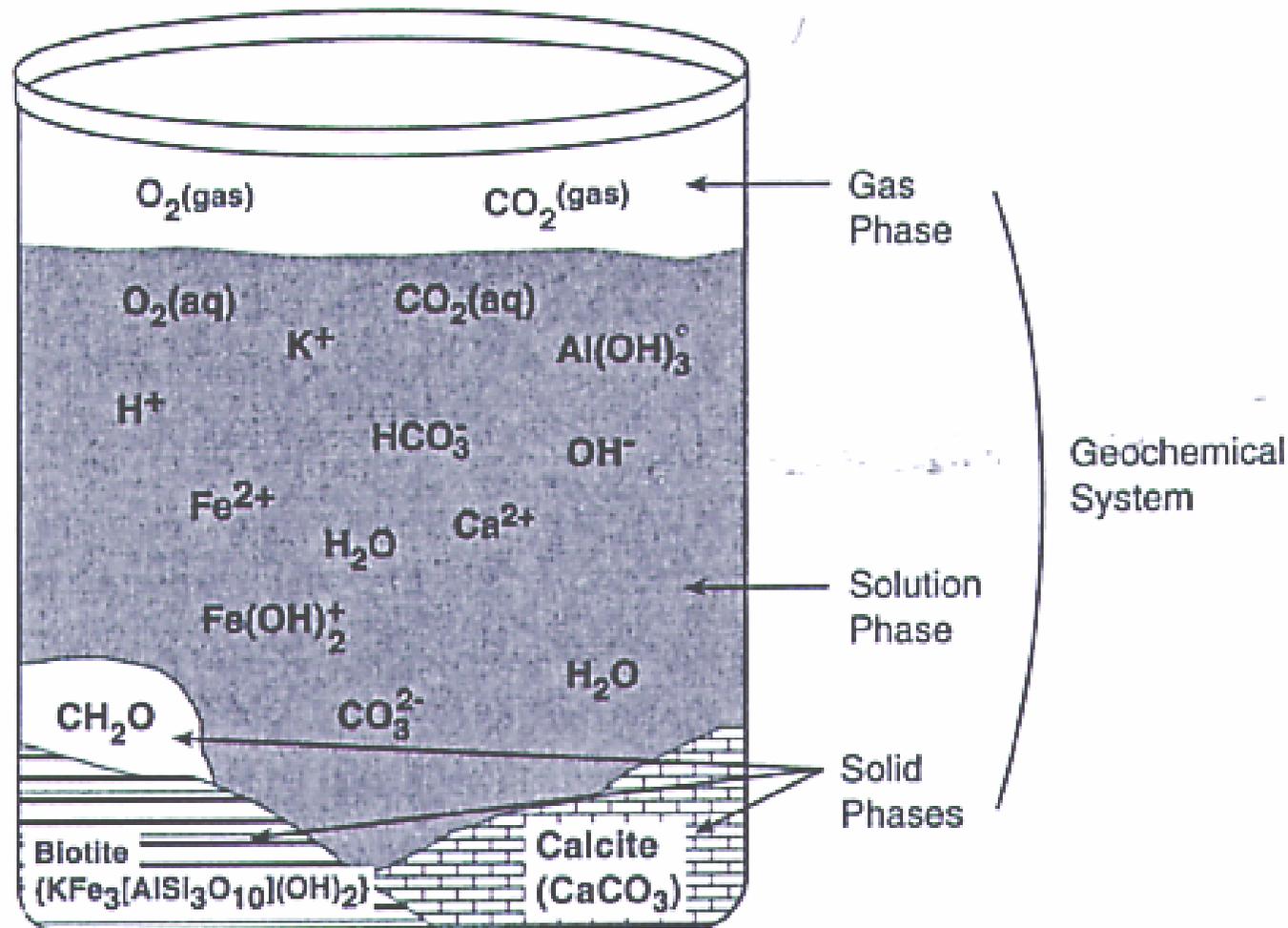
Fig. 10 – Cross-plot of tritium concentrations against concentrations of As for piezometers AP, DP and FP. There is no relation between the two, nor between the age of a groundwater in years and its concentration of arsenic.

**soluzioni
acquose:**
riconosciamo un
solvente (H_2O) e
dei **soluti**



Le soluzioni acquose (elettrolitiche = il soluto è presente parzialmente o totalmente in forma ionica) non mostrano strutture periodiche su larga scala come accade per i fusi silicatici e per i solidi. Tuttavia le molecole del solvente e i soluti **NON possono essere trattati** semplicemente come una **miscela di due specie indipendenti**

Il sistema di interesse dal punto di vista geochimico è quello della **fase liquida** in condizioni di bassa temperatura ed ha come argomento principale lo studio delle **interazioni acqua/roccia** in acque di falda e superficiali

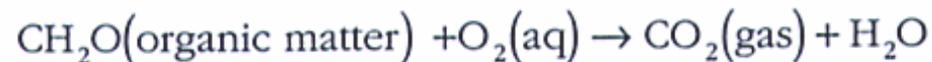
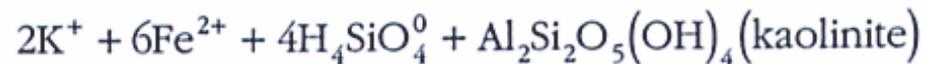
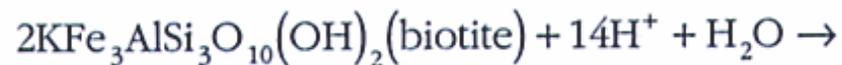
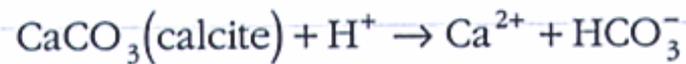
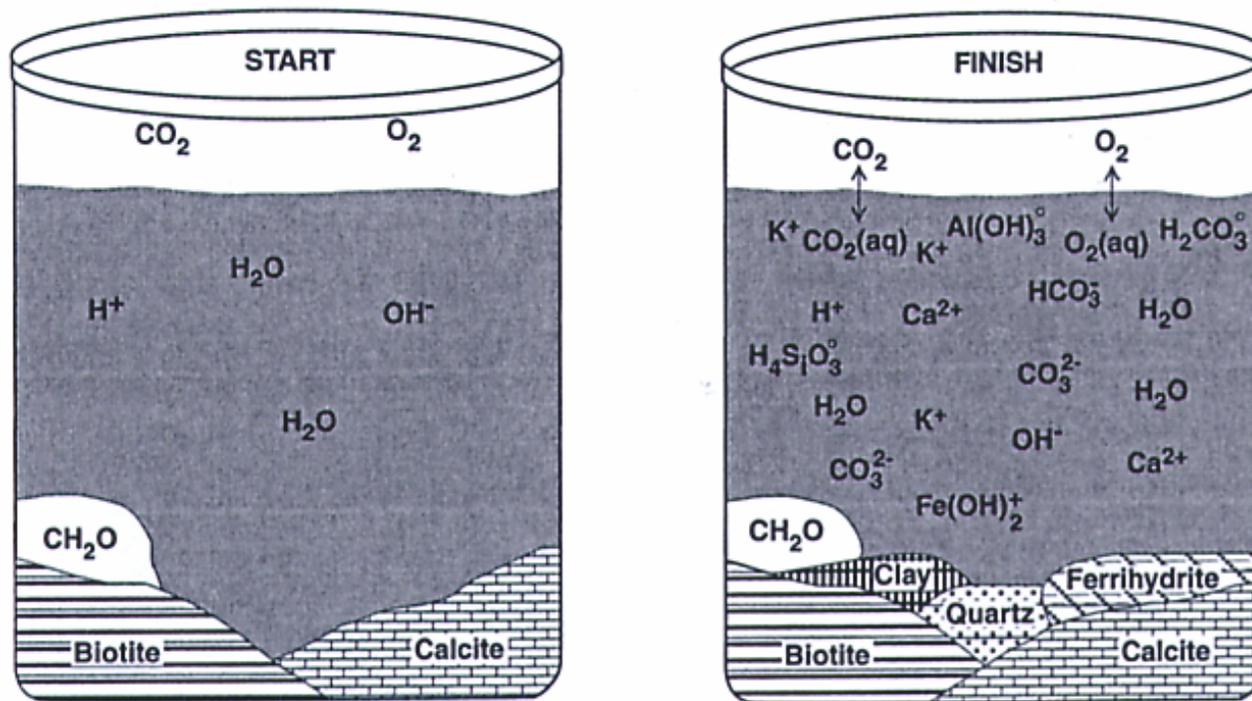


Le **5 fasi** che caratterizzano questo sistema sono la **soluzione acquosa**, **una fase gassosa** e **tre fasi solide** (materia organica (CH_2O), biotite e calcite)

In un sistema geochimico naturale un'acqua può avere inizialmente pochi costituenti disciolti e **cambiare la sua composizione chimica** via via che si sviluppano reazioni chimiche con le fasi gassosa e solide che incontra

Le reazioni chimiche avvengono perché la fase liquida **non è in equilibrio termodinamico** con le fasi solide e gassose con cui viene in contatto; è il **disequilibrio** che guida le reazioni e che governa il cambiamento della composizione chimica

Anche questa situazione può essere descritta con un **modello a 2 beakers**, uno che rappresenta una situazione iniziale, dato da H_2O in contatto con fasi solide e gassose, l'altro che rappresenta un stadio finale, dopo che alcune reazioni hanno preso luogo...



L'**energia libera** di Gibbs (J. W. Gibbs, 1839-1903) indica al geochimico quale effetto hanno sulla **spontaneità** le variazioni di entalpia e di entropia.

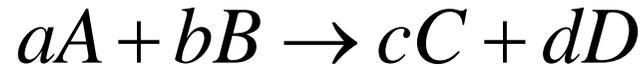
$$\Delta G = G_{finale} - G_{iniziale} \longrightarrow \text{può essere uno stato di riferimento standard (25 °C, 1 atm)}$$

Una trasformazione può essere spontanea solo se accompagnata da una diminuzione dell'energia libera ($G_{finale} < G_{iniziale}$, $\Delta G < 0$).

	$\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$
$\Delta S > 0$	spontaneo solo per T alte	spontaneo per tutti i valori di T
$\Delta S < 0$	non spontaneo per tutti i valori di T	spontaneo solo per T basse

Effetti globali di ΔH e ΔS sulla spontaneità. Quando $\Delta G = 0$ il sistema è in uno stato di equilibrio.

In generale:



$$\frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} = k$$

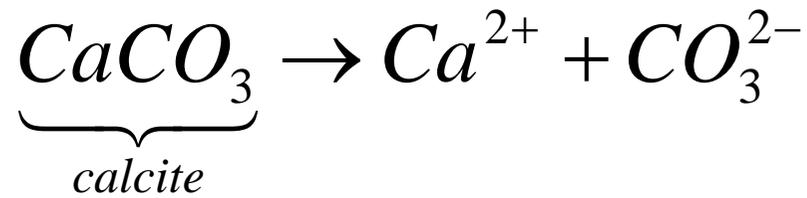
Legge di azione
di massa,
Guldberg &
Waage, 1863.

$$\Delta G_R - \Delta G_R^0 = RT \ln Q \longrightarrow$$

Quoziente di
reazione, diventa
costante di equilibrio
 k quando $\Delta G_R = 0$

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln k \longrightarrow k = 10^{\frac{-\Delta G_R^0}{1.364}}$$

L'**energia libera di Gibbs standard di formazione** di un composto è la variazione dell'energia libera della reazione attraverso cui il composto si forma dagli elementi nello stato standard.



ΔG_R° è positivo,
calcite precipita

$$\Delta G_R^\circ = [(-132.3) + (-126.17)] - [(-269.9)] = +11.43 \text{ kcal}$$

Compound or species	Mineral name	$G_f^\circ, \text{kcal/mol}$	$H_f^\circ, \text{kcal/mol}$
CO ⁰		-28.66 ⁽²⁾	-28.91 ⁽²⁾
CO ₂ (g)	carbon dioxide	-94.254 ⁽²⁾	-94.051 ⁽²⁾
CO ₂ ⁰		-92.27 ⁽¹⁾	-98.85 ⁽¹⁾
CO ₂ ⁰		-92.26 ⁽²⁾	-98.90 ⁽²⁾
HCN ⁰		+28.6 ⁽¹⁾	+25.6 ⁽¹⁾
CN ⁻		-41.2 ⁽¹⁾	+36.0 ⁽¹⁾
CH ₂ O ⁰		-31.00 ⁽⁷⁾	
CO ₃ ²⁻		-126.17 ^(1,2,4)	-161.8 ^(1,2)
HCO ₃ ⁻		-140.26 ^(1,2,4)	-165.39 ^(1,2)
H ₂ CO ₃ ⁰	carbonic acid	-148.94 ^(1,2)	-167.22 ^(1,2)
H ₂ CO ₃ ⁰		-149.00 ⁽⁴⁾	
CH ₄ (g)	methane	-12.13 ^(1,2)	-17.88 ^(1,2)
CH ₄ ⁰		-8.22 ^(1,2)	-21.28 ^(1,2)
CH ₄ ⁰		-8.28 ⁽⁴⁾	
CH ₃ COO ⁻		-88.29 ^(1,2)	-116.16 ^(1,2)
CH ₃ COOH(l)		-93.2 ⁽²⁾	-115.8 ⁽²⁾
CH ₃ COOH ⁰	acetic acid	-94.8 ⁽²⁾	-116.10 ⁽²⁾
C ₂ O ₄ ²⁻		-161.1 ⁽⁵⁾	-195.7 ⁽⁷⁾
HC ₂ O ₄ ⁻		-159.5 ⁽¹⁾	-193.2 to -195.6 ⁽¹⁾
HC ₂ O ₄ ⁻		-166.93 ⁽⁵⁾	-195.7 ^(1,7)
HC ₂ O ₄ ⁻		-165.1 ⁽¹⁾	
H ₂ C ₂ O ₄ ⁰	oxalic acid	-166.8 ⁽¹⁾	-197.2 ⁽²⁾
H ₂ C ₂ O ₄ ⁰			-195.6 ⁽¹⁾
Ca (calcium)			
Ca(c)		0.00	0.00
Ca ²⁺		-132.30 ^(2,4)	-129.74 ^(1,2)
Ca ²⁺		-132.2 ⁽¹⁾	
CaHCO ₃ ⁺		-274.33 ^(3,5)	
CaHCO ₃ ⁺		-273.7 ⁽¹⁾	
CaCO ₃ ⁰		-258.47 ⁽²⁾	-291.58 ⁽²⁾
CaCO ₃ ⁰		-262.7 ⁽¹⁾	
CaCO ₃	aragonite	-269.55 ^(2,4)	-288.51 ⁽²⁾
CaCO ₃		-269.7 ⁽¹⁾	-288.6 ⁽¹⁾
CaCO ₃	calcite	-269.80 ^(2,4)	-288.46 ⁽²⁾
CaCO ₃		-269.9 ⁽¹⁾	-288.6 ⁽¹⁾
CaCO ₃	vaterite (hexag.)	-269.0 ⁽¹⁾	
CaCO ₃ · H ₂ O(c)		-325.4 ⁽¹⁾	-258.1 ⁽¹⁾
CaMg(CO ₃) ₂	dolomite	-517.1 ⁽²⁾	-556.0 ⁽²⁾
CaMg(CO ₃) ₂		-514.3 to -520.5 ⁽¹⁾	-553.2 to -557.5 ⁽¹⁾
CaMg ₃ (CO ₃) ₄	huntite	-1007.7 ⁽⁷⁾	-1082.6 ⁽¹⁾
CaMg ₃ (CO ₃) ₄		-1004.6 to -1007.7 ⁽¹⁾	
CaBa(CO ₃) ₂	alstonite	-543.0 ^(1,7)	
CaBa(CO ₃) ₂	barytocalcite	-542.9 ^(1,7)	

$$k = 10^{\frac{-\Delta G_R^\circ}{1.364}} = 10^{-8.38}$$

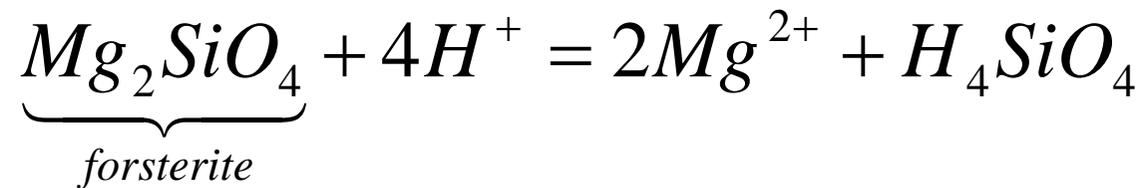
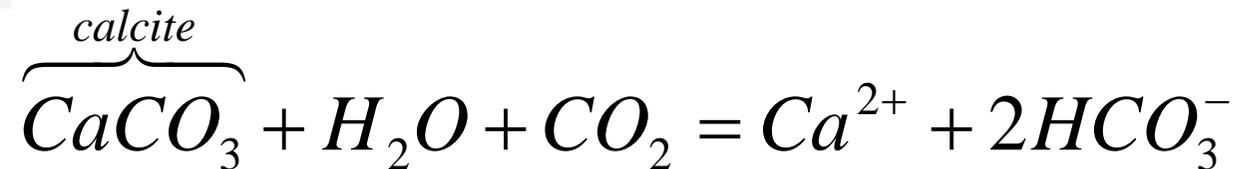


Come arrivano (e come rimangono) in soluzione gli elementi chimici?

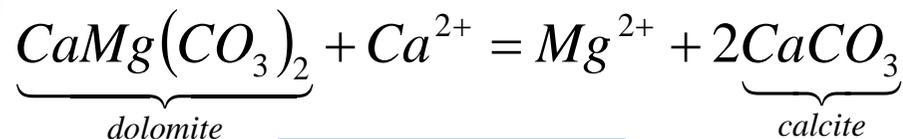
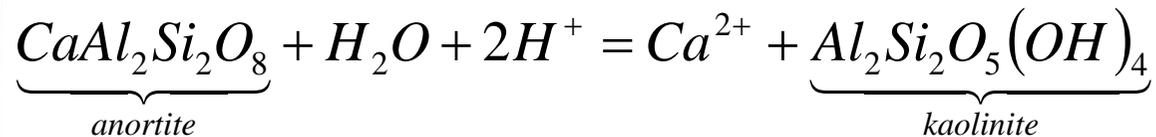
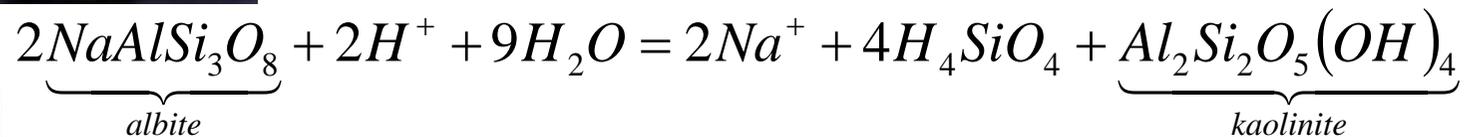
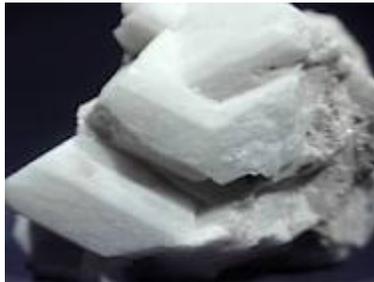
La composizione chimica delle acque continentali è legata principalmente ai seguenti tipi di reazione tra l'acqua, i gas atmosferici ed i minerali delle rocce:

- ✓ Reazioni di dissoluzione congruente;
- ✓ Reazioni di dissoluzione incongruente;
- ✓ Reazioni redox.

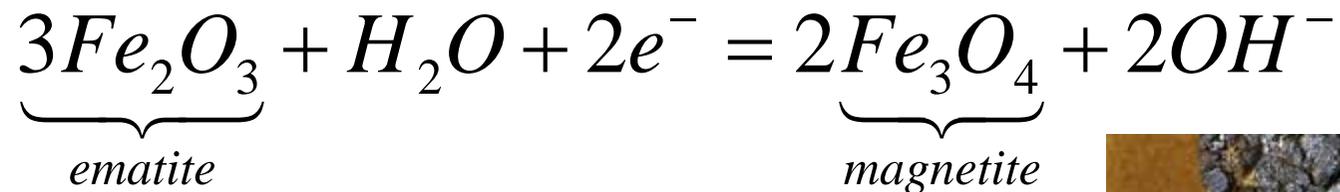
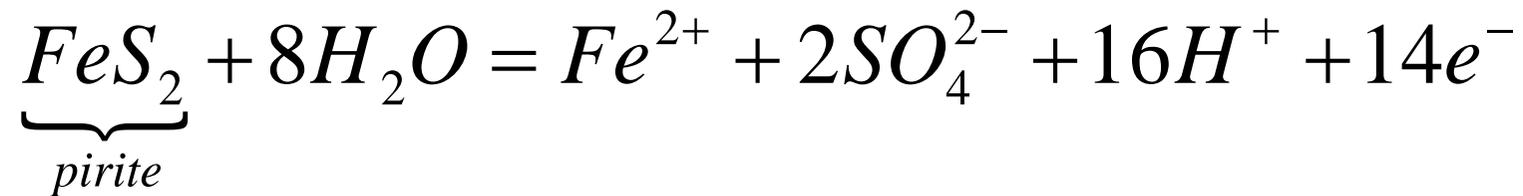
Per reazioni di **dissoluzione congruente** si intendono quelle reazioni dove tutti i prodotti sono solubili in modo che i rapporti fra i diversi elementi presenti in soluzione, sotto forma di ioni liberi o complessati, ed i rapporti fra quelli presenti fra i reagenti risultino **uguali**.



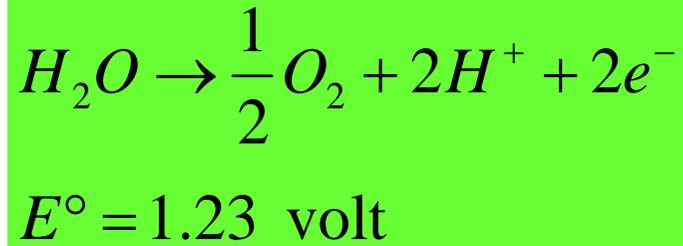
Le reazioni di **dissoluzione incongruente** sono quelle dove si formano tra i prodotti anche delle fasi solide differenti da quelle iniziali. In tal caso, nei prodotti il rapporto tra gli ioni in soluzione risulterà **diversa** dal rapporto degli stessi elementi nei reagenti.



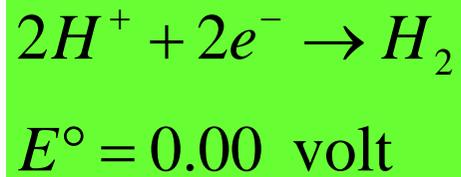
Le **reazioni redox** sono quelle in cui si ha variazione del **numero di ossidazione** di uno i più elementi:



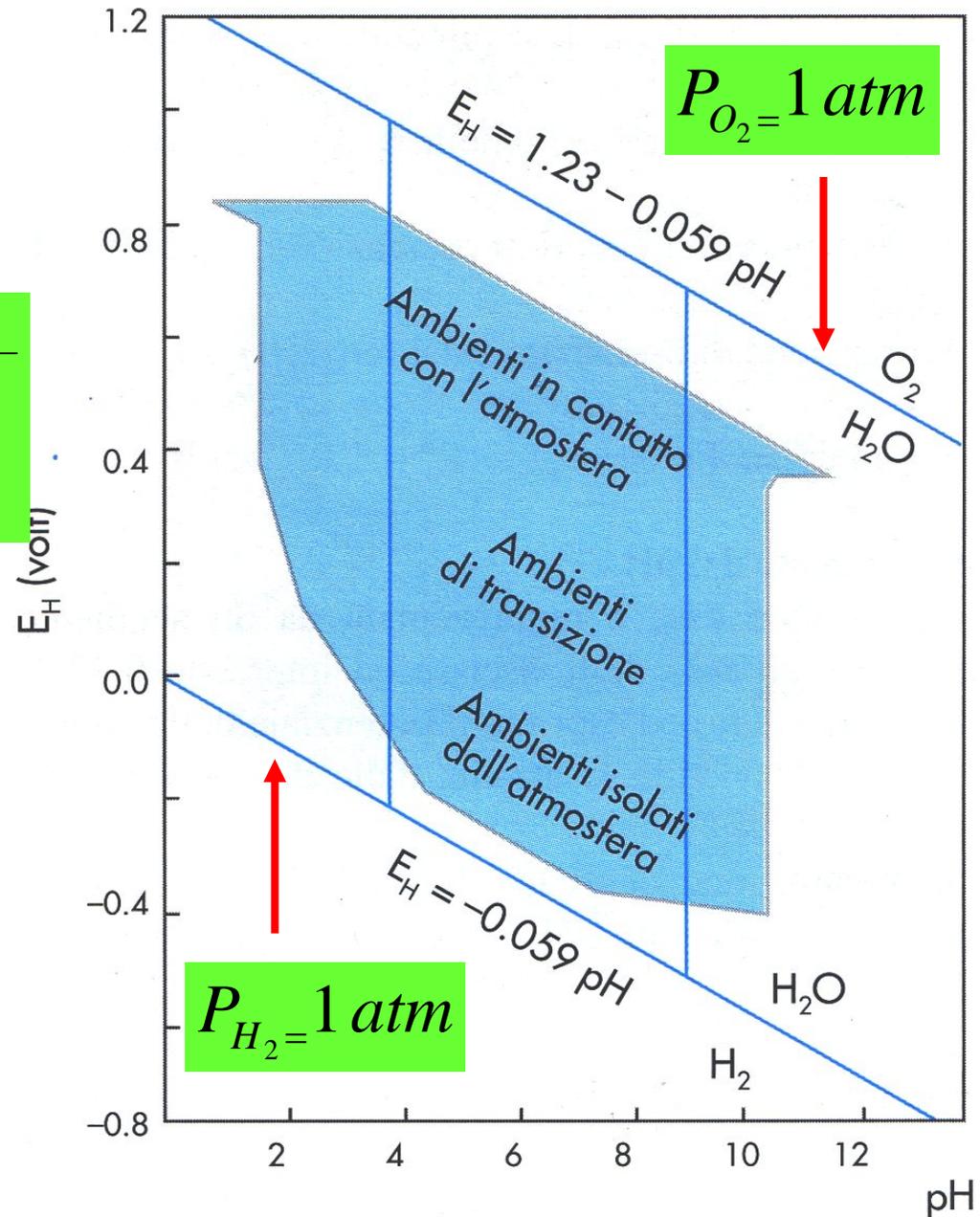
La presenza di H_2O sulla superficie terrestre indica che non vi sono condizioni ossidanti tali da ossidare l'acqua secondo la reazione:



né condizioni talmente riducenti da determinare la riduzione dell'acqua:



Le reazioni sono dipendenti dal pH.



Un **diagramma Eh-pH** mostra le specie presenti in fase acquosa e quelle solide relative alle condizioni di saturazione

(concentrazione totale degli elementi = 10^{-10} mol/kg)

LLNL	JNC-TDB
Fe[2+], Fe[3+], Fe(OH) ₂ (aq), Fe(OH) ₂ [+], Fe(OH) ₃ (aq), Fe(OH) ₃ [-], Fe(OH) ₄ [-], Fe ₂ (OH) ₂ [4+], Fe ₃ (OH) ₄ [5+], FeOH[+], FeOH[2+], Fe(OH) ₂ (ppd), Fe(OH) ₃ (ppd), FeO(c) Goethite, Hematite, Magnetite, Wustite	Fe[2+], Fe[3+], FeOH[2+], Fe(OH) ₂ [+], Fe(OH) ₃ (aq), FeOH ₄ [-], Fe ₂ (OH) ₂ [4+], Fe ₃ (OH) ₄ [5+], FeOH[+], Fe(OH) ₂ (aq), Fe(OH) ₃ [-], Fe(OH) ₃ (a) Hematite, Magnetite, Goethite

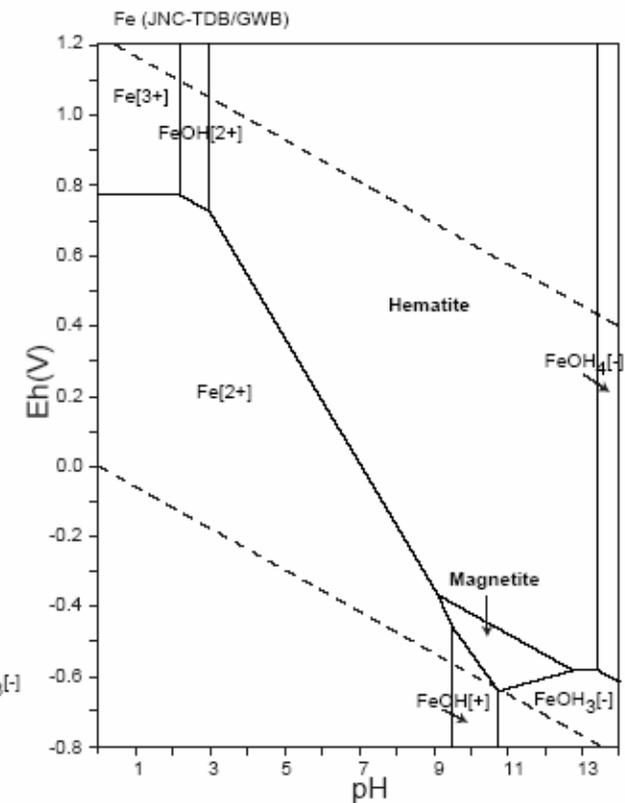
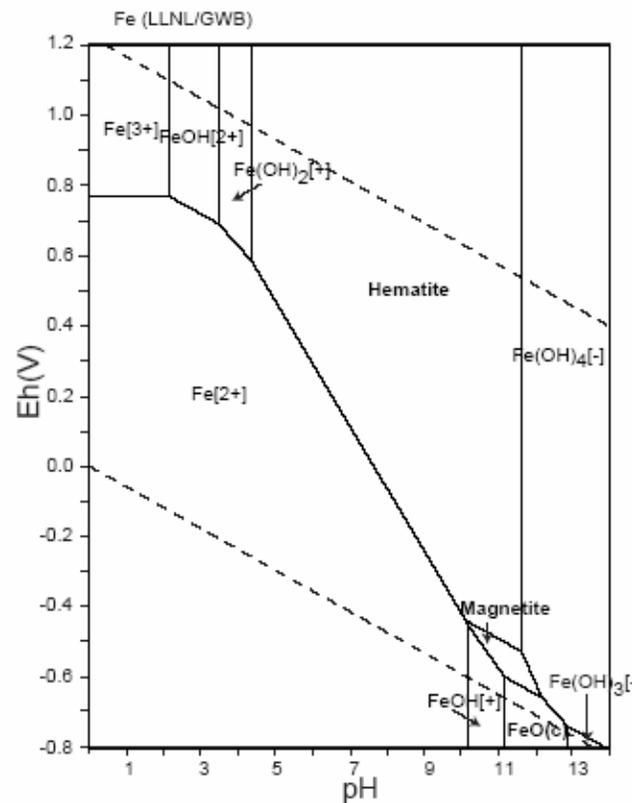


Table 4: List of Al species

FACT	SUPCRT	LLNL	JNC-TDB
Al [3+], AlO ₂ [-], AlOH[2+], Al(s), AlH ₃ (s), Al ₂ O ₃ (s), Al ₂ O ₃ (s2), Al ₂ O ₃ (s3), Al ₂ O ₃ (s4), Al(OH) ₃ (s), Al ₂ O ₃ (H ₂ O)(s), Al ₂ O ₃ (H ₂ O)(s2), Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₃ (s)	AlO[+], HALO ₂ (aq), Al [3+], AlO ₂ [-], AlOH[2+], Al ₂ O ₃ (Corundum), AlO(OH)(Diaspore), AlO(OH)(Boehmite), Al(OH) ₃ (Gibbsite), AlO[+], HALO ₂ (aq)	Al [3+], Al(OH) ₂ [+], Al(OH) ₃ (aq), Al(OH) ₄ [-], Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ [7+], Al ₂ (OH) ₂ [4+], Al ₃ (OH) ₄ [5+], AlOH[2+], Boehmite, Corundum, Diaspore, Gibbsite	Al [3+], AlOH[2+], Al(OH) ₂ [+], Al(OH) ₃ (aq), Al(OH) ₄ [-], Gibbsite

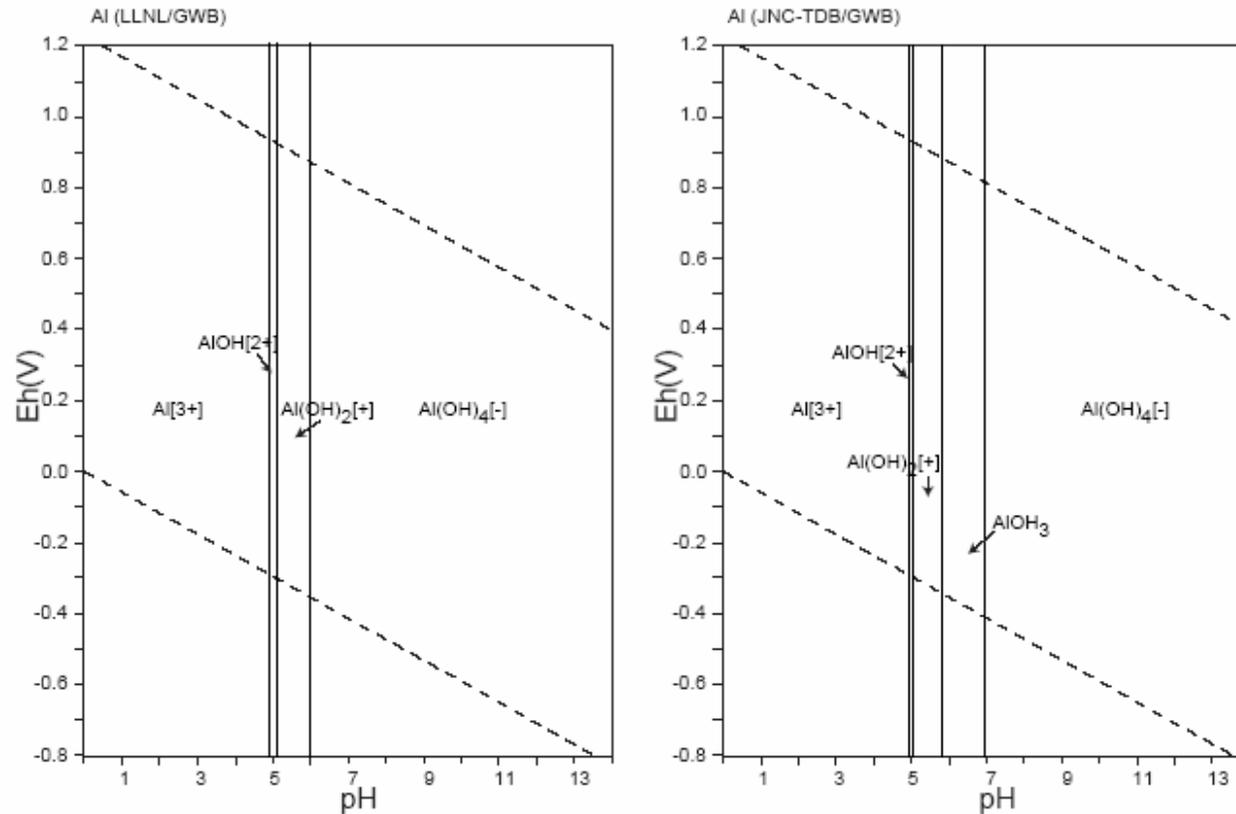


Figure 7: Eh-pH diagrams of the system Al-O-H (1). $\Sigma \text{Al} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.

LLNL	JNC-TDB
HCO ₃ ^[-] , (O-phth) ^[2-] , CH ₃ COO ^[-] , CH ₄ (aq), CO ₂ (aq), CO ₃ ^[2-] , H(O-phth) ^[-] , H ₂ (O-phth), HCH ₃ COO, Graphite, O-phth acid(c), CH ₄ (g), CO ₂ (g)	CO ₃ ^[2-] , CH ₄ (aq), HCO ₃ ^[-] , CO ₂ (aq), C(c), CH ₄ (g), C(g), CO(g), CO ₂ (g)

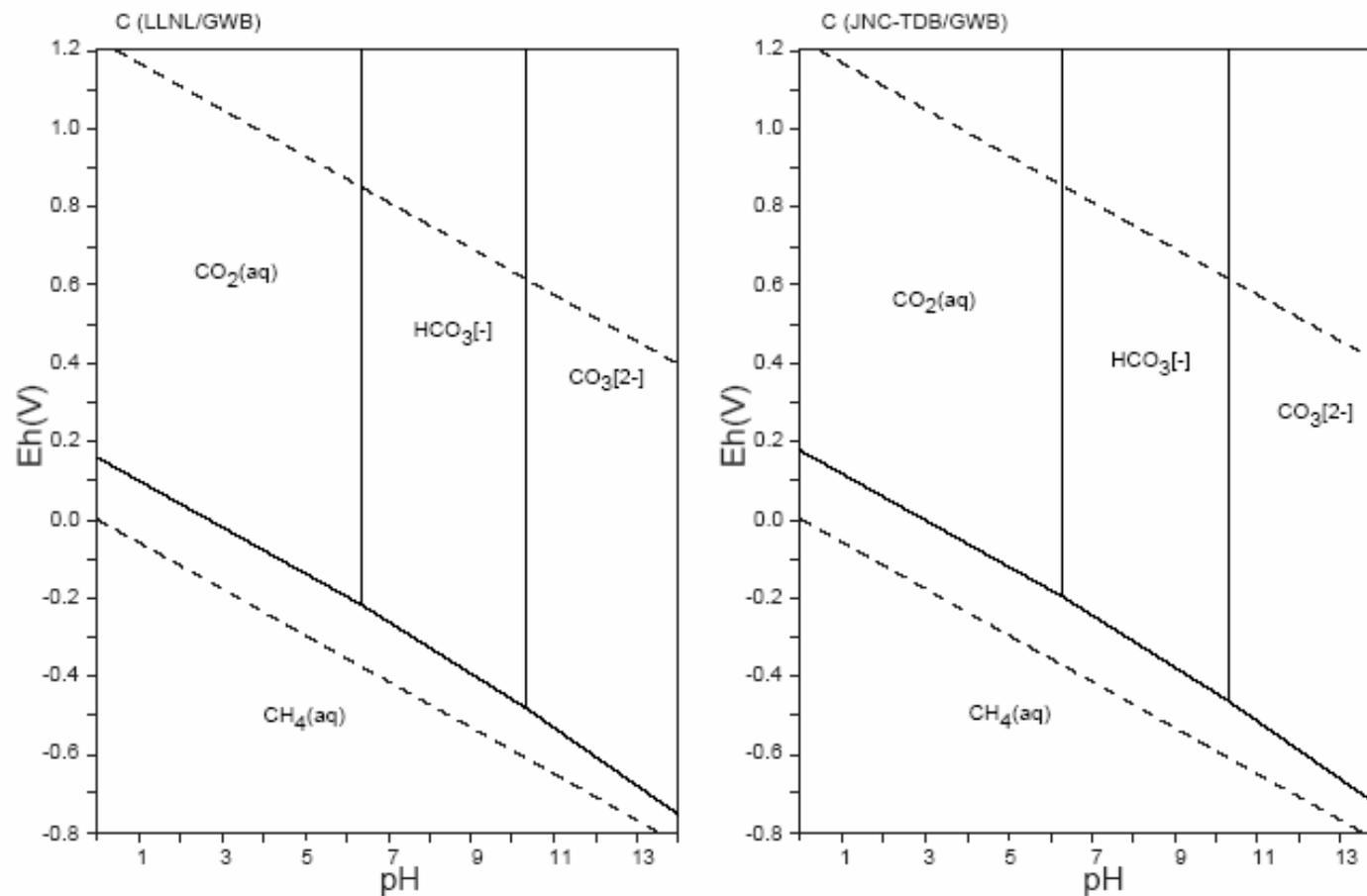


Figure 22: Eh-pH diagrams of the system C-O-H (1). $\sum C = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.

Table 15: List of Ca species

FACT	SUPCRT	LLNL	JNC-TDB
Ca[2+], CaOH[+], Ca(s), Ca(s2), CaH ₂ (s), CaO ₂ (s), Ca(OH) ₂ (s), CaO(s)	Ca[2+], CaOH[+], CaO(Lime)	Ca[2+], CaOH[+], Ca(OH) ₂ (c), Lime, Portlandite	Ca[2+], CaOH[+], CaO(s, Lime_qu), Ca(c), CaO(c), Ca(g)

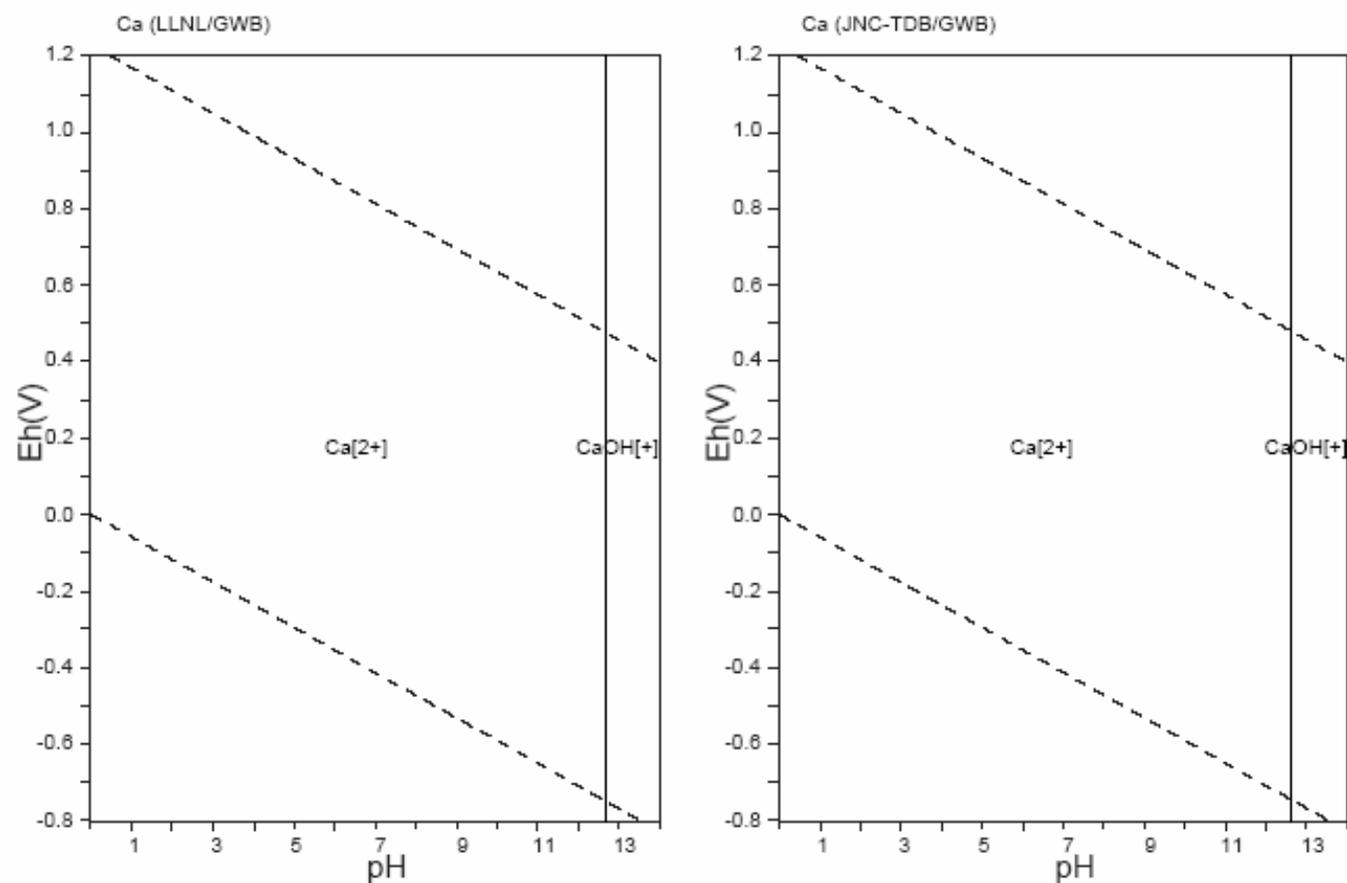


Figure 24: Eh-pH diagrams of the system Ca-O-H (1). $\sum \text{Ca} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.

Table 18: List of Cl species

PACT	SUPCRT	LLNL	JNC-TDB
Cl ₂ (aq), Cl ₃ [-], ClO ₂ (aq), Cl[-], ClO[-], ClO ₂ [-], ClO ₃ [-], ClO ₄ [-], HOCl(aq), HClO ₂ (aq)	Cl[-], ClO[-], ClO ₂ [-], ClO ₃ [-], ClO ₄ [-], HClO(aq), HClO ₂ (aq), HCl(aq)	Cl[-], ClO ₄ [-], HCl(aq)	Cl[-], ClO[-], ClO ₂ [-], ClO ₃ [-], ClO ₄ [-], HClO(aq), HClO ₂ (aq), Cl(g), Cl ₂ (g), HCl(g)

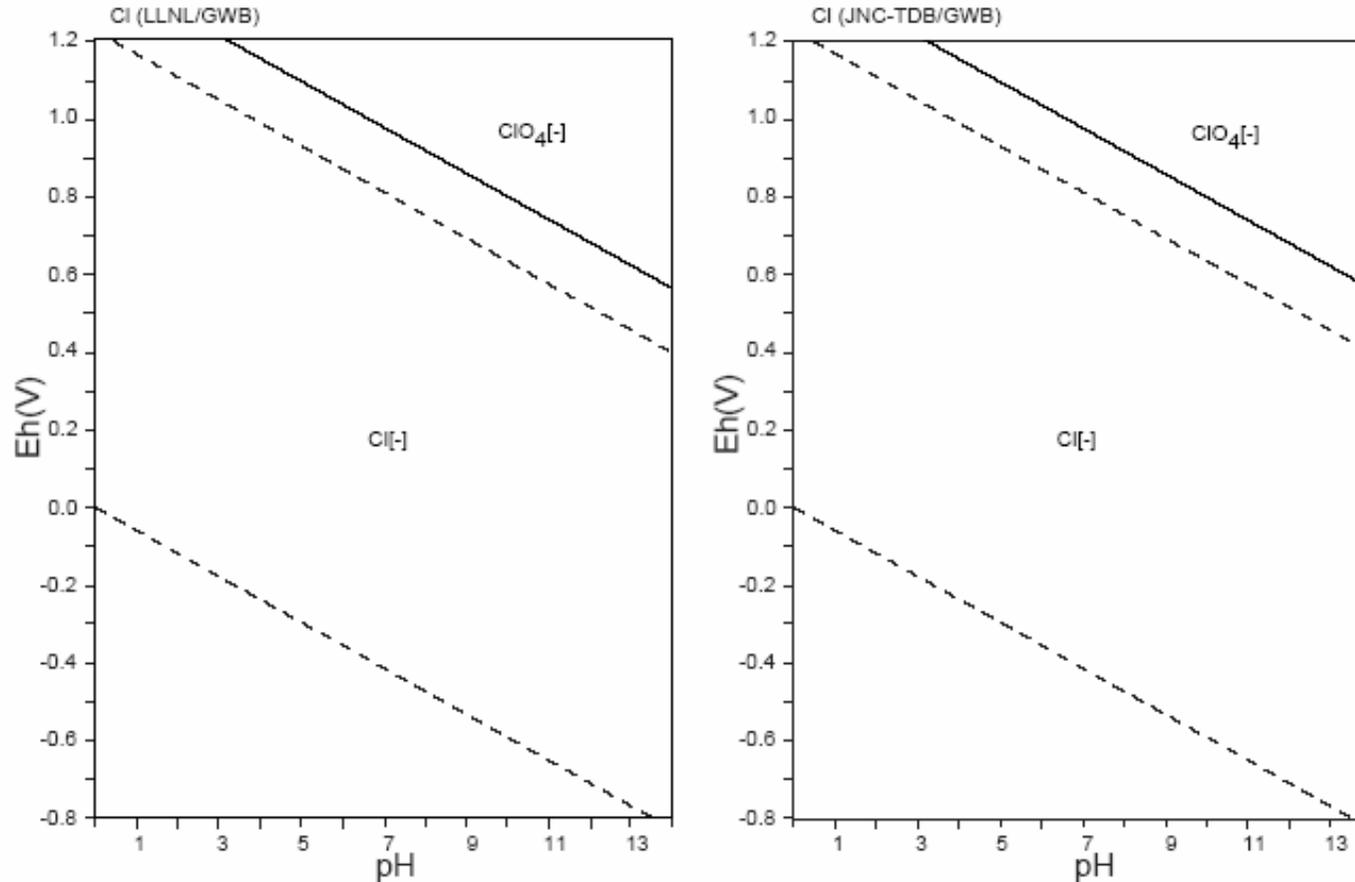


Figure 30: Eh-pH diagrams of the system Cl-O-H. $\Sigma \text{Cl} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.

Il **ciclo esogeno** è di fondamentale importanza per la distribuzione degli elementi nella litosfera superiore, sia per il loro trasporto sia per il modo con cui essi si presentano (formazione di minerali diversi).

L'alterazione infatti costituisce un meccanismo per **separare** e **concentrare** un notevole numero di elementi chimici.



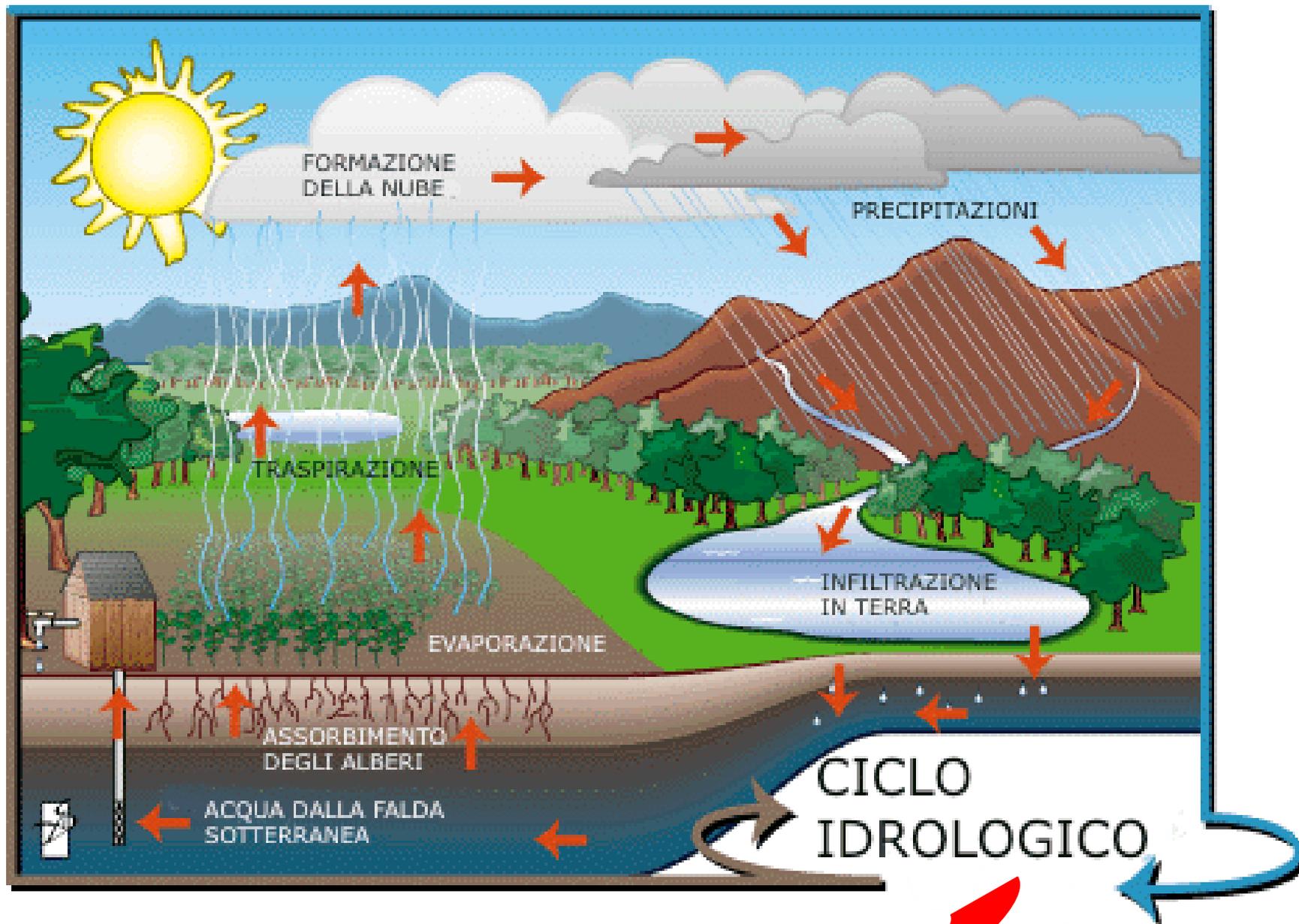
Cicli geochimici degli elementi

l'**idrosfera** partecipa alla migrazione della materia:

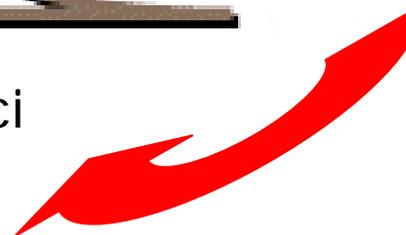
- come trasportatore della materia in forma sospesa e disciolta;
- come un reagente nelle trasformazioni chimiche della materia;

l'**atmosfera** partecipa a queste trasformazioni chimiche fornendo CO_2 e O_2 .

la **biosfera** partecipa attraverso i processi di fotosintesi e di degrado della sostanza organica.



cicli degli elementi chimici



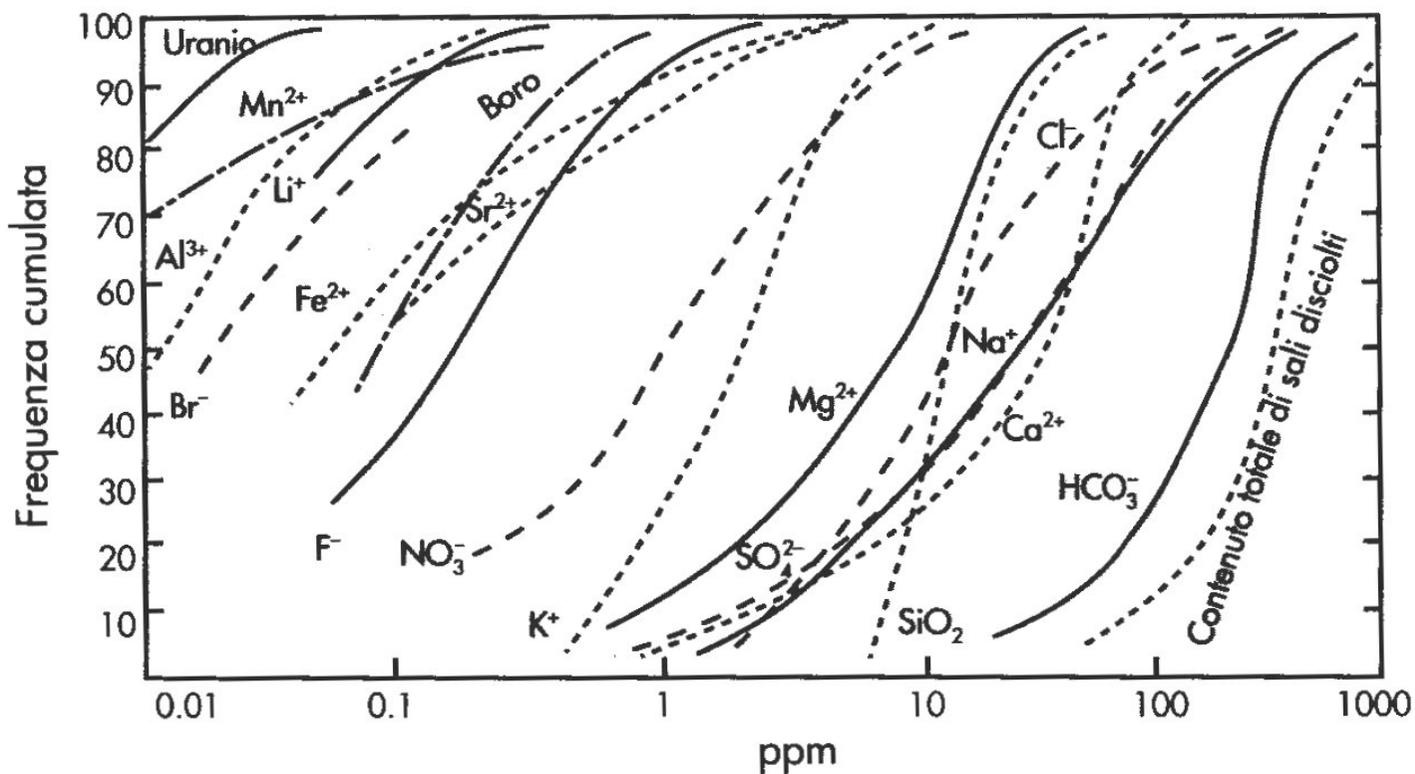
Composizione chimica delle acque continentali

Confronto tra i soluti maggiori contenuti nell'acqua di mare ed i valori medi calcolati da un gran numero di analisi di acque di fiume e sotterranee

Una prima differenza è data dal **contenuto salino** delle acque. Le acque continentali sono molto meno saline dell'acqua degli oceani e le acque dei fiumi contengono, in genere, meno sali disciolti delle acque sotterranee.

Ione meq/L	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 (mg/L)	35000	120	350

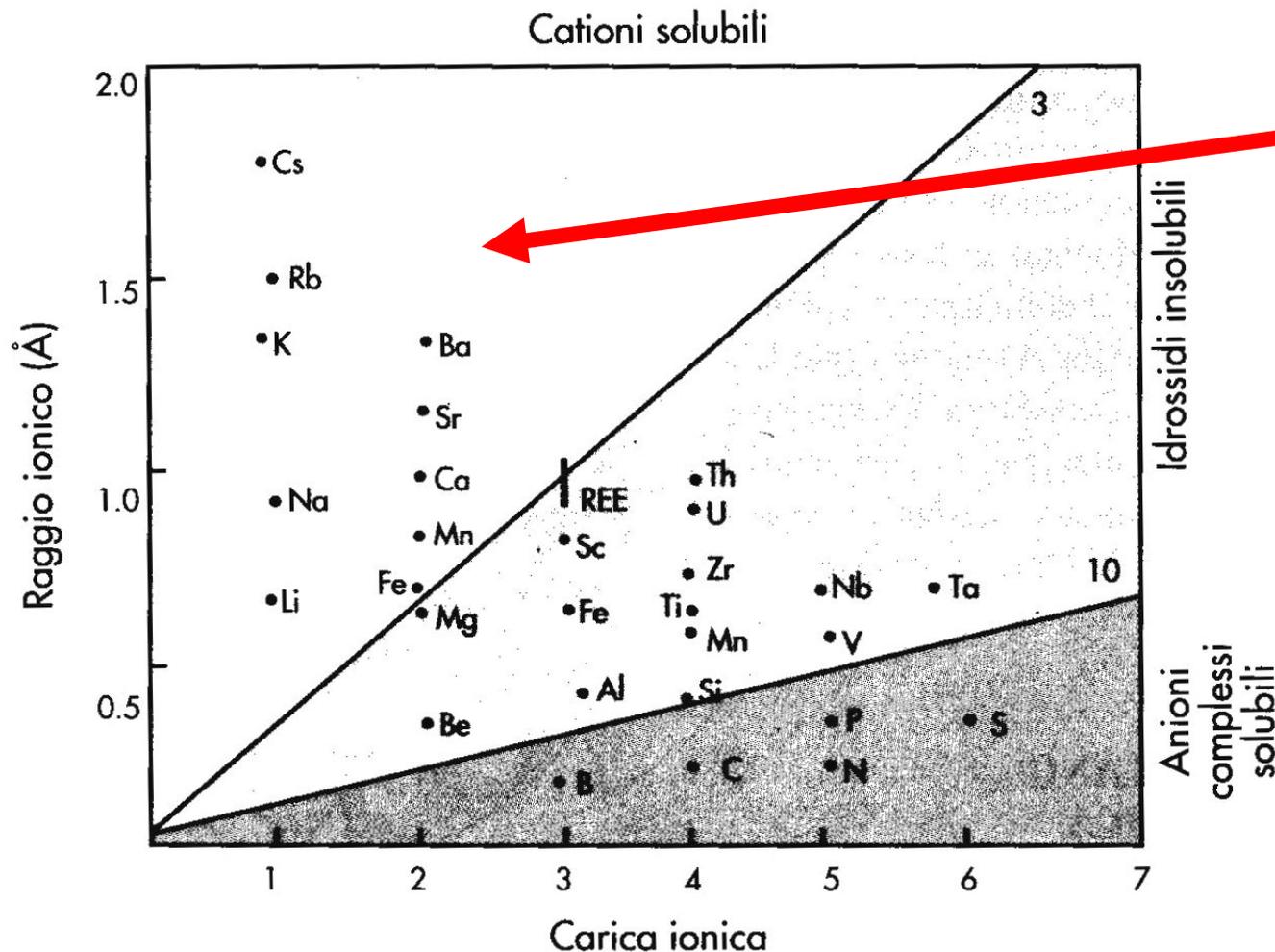
Mentre per le acque degli oceani in genere: **Na⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺** ed **Cl⁻ > SO₄²⁻ > HCO₃**, le acque continentali non presentano ordini prestabiliti anche se spesso i metalli alcalini terrosi prevalgono sugli alcalini e lo ione bicarbonato riveste un ruolo predominante.



Frequenza cumulata delle specie ioniche comunemente presenti nelle acque naturali

Se si considera il TDS si osserva che il **10%** dei campioni contiene poco più di **100 ppm** di sali, mentre il **90%** ne contiene meno di **1000 ppm**.

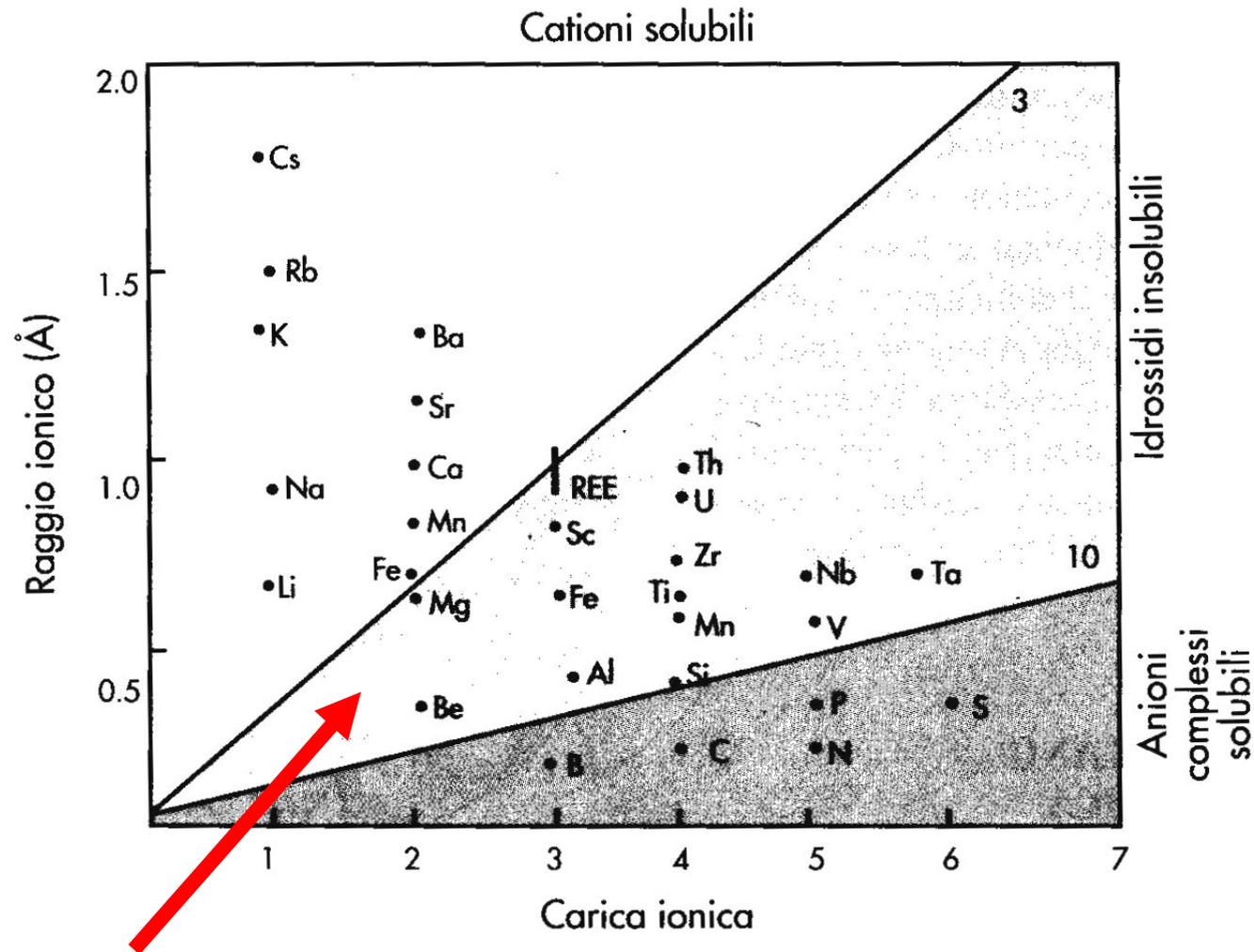
Questo intervallo di salinità **non è comparabile** con quello dell'acqua del mare ma è molto più ampio di quanto riscontrato nelle precipitazioni atmosferiche. Se ne desume che l'acquisizione di soluti avviene attraverso l'interazione con i suoli e le rocce.



Elementi con rapporto **carica/raggio** < 3 quali i metalli alcalini e alcalino terrosi, tendono ad essere soltanto ***solvatati*** e formano cationi solubili.

Questi elementi tendono ad arricchirsi in soluzione e sono dotati di ***elevata mobilità geochimica***.

Nel gruppo sono inseriti anche il Fe^{2+} e il Mn^{2+} (se presenti con un più elevato stato di ossidazione formano ossidi e idrossidi insolubili).



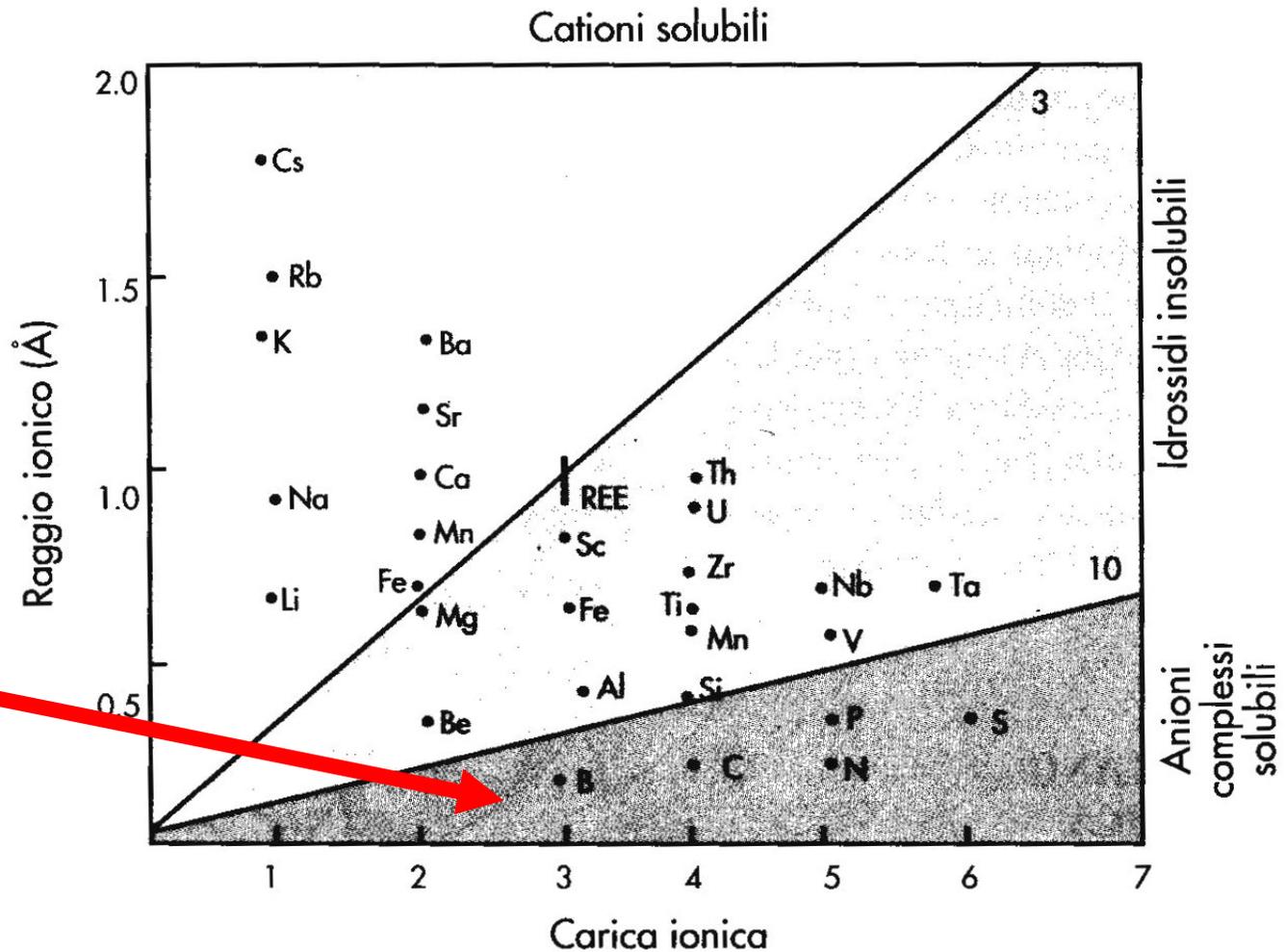
Se il rapporto **carica/raggio** > 3 (aumento del potere polarizzante) i cationi esistono in soluzione legati agli ioni OH⁻ o O²⁻.

In questa zona del diagramma si trovano ioni complessi FeOH²⁺, FeOH₄⁻, FeOH₆³⁻, AlOH₂⁺, AlOH₄⁻, ossicazioni solubili quali UO₂²⁺, VO₂⁺ o anche composti insolubili (AlOH₃, FeOOH, Fe₂O₃, MnO₂, TiO₂, UO₂).

In questa parte del diagramma la **mobilità geochimica** degli elementi è **decisamente inferiore** a quella del gruppo precedente.

Con valori del rapporto **carica/raggio** > **10** troviamo ioni che, per il loro forte potere polarizzante, formano forti legami covalenti con la specie O^{2-} , formando ossianioni solubili del tipo CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , BO_3^{3-} , AsO_4^{3-} .

Nuovamente in questa parte del diagramma è presente un gruppo di elementi/ioni **geochimicamente mobili**.



Intervallo di concentrazione di ioni e specie ioniche in acque dolci non inquinate e potenziale loro sorgente

Element	Concentrations (mmol/l)	Source
Na ⁺	0.1 – 2	Feldspar, Rock-salt, Zeolite, Atmosphere
K ⁺	0.01 – 0.2	Feldspar, Mica
Mg ²⁺	0.05 – 2	Dolomite, Serpentine, Pyroxene, Amfibole, Olivine, Mica
Ca ²⁺	0.05 – 5	Carbonate, Gypsum, Feldspar, Pyroxene, Amfibole
Cl ⁻	0.05 – 2	Rock-salt, Atmosphere
HCO ₃ ⁻	0 – 5	Carbonates, Organic matter
SO ₄ ²⁻	0.01 – 5	Atmosphere, Gypsum, Sulfides
NO ₃ ⁻	0.001 – 0.2	Atmosphere, Organic matter
SiO ₂	0.02 – 1	Silicates
Fe ²⁺	0 – 0.5	Silicates, Siderite, Hydroxides, Sulfides
PO ₄ -total	0 – 0.02	Organic matter, Phosphates

Processi geochimici e limiti alla concentrazione

Element	Process	Concentration limits
Na ⁺	Dissolution, Cation exchange in coastal aquifers	Kinetics of silicate weathering
K ⁺	Dissolution, adsorption, decomposition	Solubility of clay minerals, vegetation uptake
Mg ²⁺	Dissolution	Solubility of clay minerals
Ca ²⁺	Dissolution	Solubility of calcite
Cl ⁻	Evapotranspiration	None
HCO ₃ ⁻	Soil CO ₂ -pressure, weathering	Organic matter decomposition
SO ₄ ²⁻	Dissolution, oxidation	Removal by reduction
NO ₃ ⁻	Oxidation	Uptake, removal by reduction
Si	Dissolution, adsorption	Chert, chalcedone solubility
Fe	Reduction	Redox-potential, Fe ³⁺ solubility, siderite, sulfide
PO ₄	Dissolution	Solubility of apatite, Fe, Al phosphates. Biological uptake

Alterabilità dei minerali in ordine di resistenza crescente



Halite
Gypsum, anhydrite
Pyrite
Calcite
Dolomite
Volcanic glass
Olivine
Ca-plagioclase
Pyroxenes
Ca-Na plagioclase
Amphiboles
Na-plagioclase
Biotite
K-feldspar
Muscovite
Vermiculite, smectite
Quartz
Kaolinite
Gibbsite, hematite, goethite

*Modified from Berner and Berner (1996).

Reazioni di weathering ed energie libere

Mineral	Weathering reaction	ΔG_R^0 kJ mol ⁻¹	ΔG_R^0 kJ (g atom) ⁻¹
Fayalite	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	-220.5	-27.53
Forsterite	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	-184.1	-16.74
Clinoenstatite	$\text{MgSiO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	-87.4	-12.47
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$	-159.4	-11.38
Anthophyllite	$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ \rightarrow 7\text{Mg}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{SiO}_2$	-574.0	-10.42
Tremolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{SiO}_2$	-515.5	-9.37
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+}$	-100.0	-5.52
Albite	$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{Na}^+$	-96.7	-3.14
Microcline	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$	-72.4	-1.34
Muscovite	$2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + 3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-72.4	-1.34

*Data from Curtis (1976).

Reazioni di decomposizione per i più comuni minerali

Mineral	Composition	Commonly occur in rock type(s)	Reaction
Olivine	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$	Igneous	Oxidation of Fe Congruent dissolution by acids
Pyroxenes	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$	Igneous	Oxidation of Fe Congruent dissolution by acids
Amphiboles	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (also some Na and Al)	Igneous Metamorphic	Oxidation of Fe Congruent dissolution by acids
Plagioclase feldspar	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ to $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Igneous Metamorphic	Incongruent dissolution by acids
K-feldspar	KAlSi_3O_8	Igneous Metamorphic Sedimentary	Incongruent dissolution by acids
Biotite	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Metamorphic Igneous	Incongruent dissolution by acids Oxidation of Fe
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Metamorphic	Incongruent dissolution by acids
Volcanic glass (not a mineral)	Ca,Mg,Na,K,Al,Fe-silicate	Igneous	Incongruent dissolution by acids Incongruent dissolution by water
Quartz	SiO_2	Igneous Metamorphic Sedimentary	Resistant to dissolution
Calcite	CaCO_3	Sedimentary	Congruent dissolution by acids
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Sedimentary	Congruent dissolution by acids
Pyrite	FeS_2	Sedimentary	Oxidation of Fe and S
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sedimentary	Congruent dissolution by water
Anhydrite	CaSO_4	Sedimentary	Congruent dissolution by water
Halite	NaCl	Sedimentary	Congruent dissolution by water

*Adapted from Berner and Berner (1996).