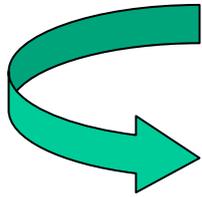


Cicli Geochimici

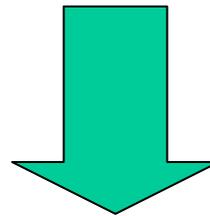
- I processi geochimici agiscono sulla superficie della terra in modo continuo
- La materia è continuamente riciclata
- Il **riciclaggio** coinvolge serbatoi differenti, con diverso volume, tra loro connessi

- Gli elementi chimici si muovono continuamente da un serbatoio all'altro
- Il volume dei serbatoi ed il periodo di tempo durante il quale un elemento risiede entro uno di essi dipendono dalle **proprietà** geochimiche dell'elemento
- Ogni elemento ha un **ciclo geochimico** caratteristico che riflette le sue proprietà

- I cicli geochimici degli elementi (le loro proprietà) hanno influenzato l'ambiente terrestre superficiale

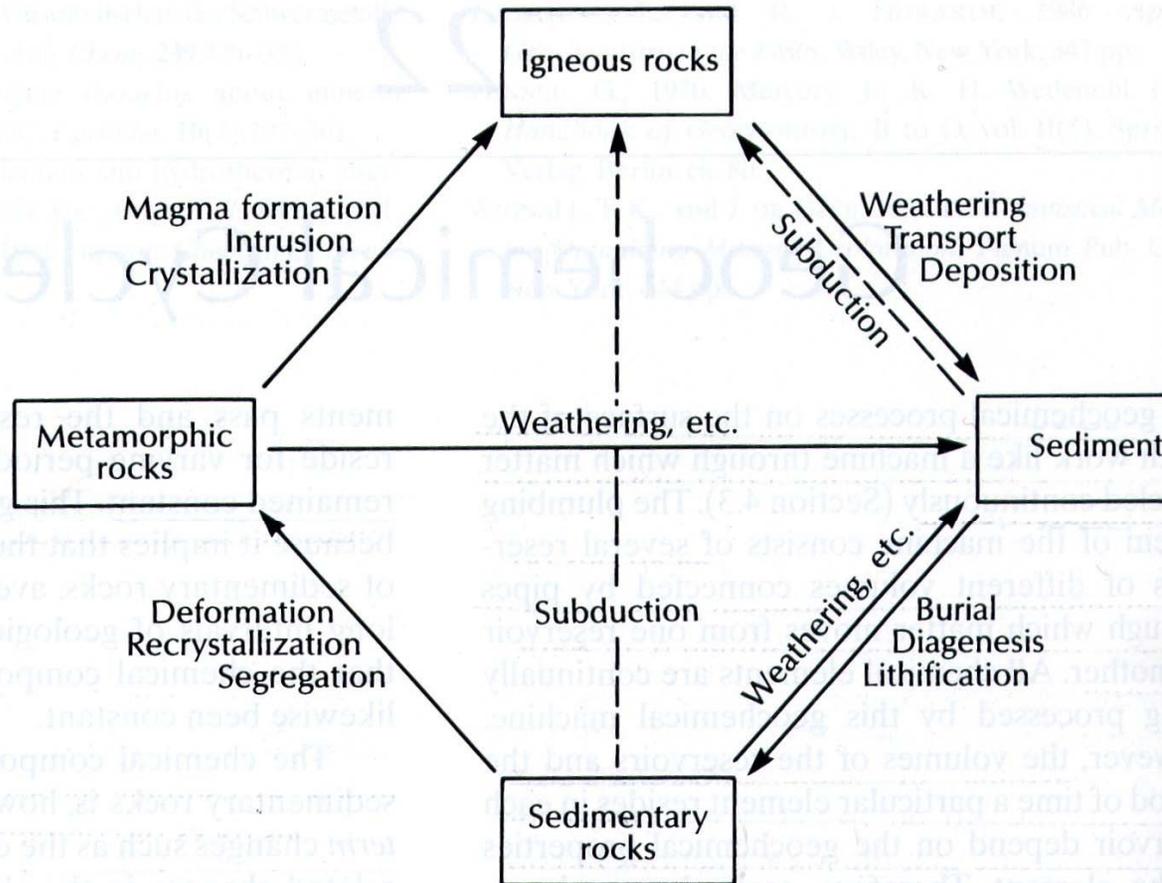


- I cicli geochimici hanno subito gli effetti delle variazioni che hanno caratterizzato l'ambiente superficiale



- **Perturbazioni** recenti dei cicli geochimici sono dovute all'azione dell'uomo

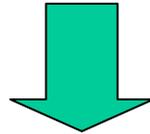
Il ciclo delle rocce



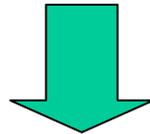
The rock cycle consisting of igneous, sedimentary, and metamorphic rocks. The arrows indicate the geological and geochemical processes that cause the required transformations of matter.

Concetto di stato stazionario

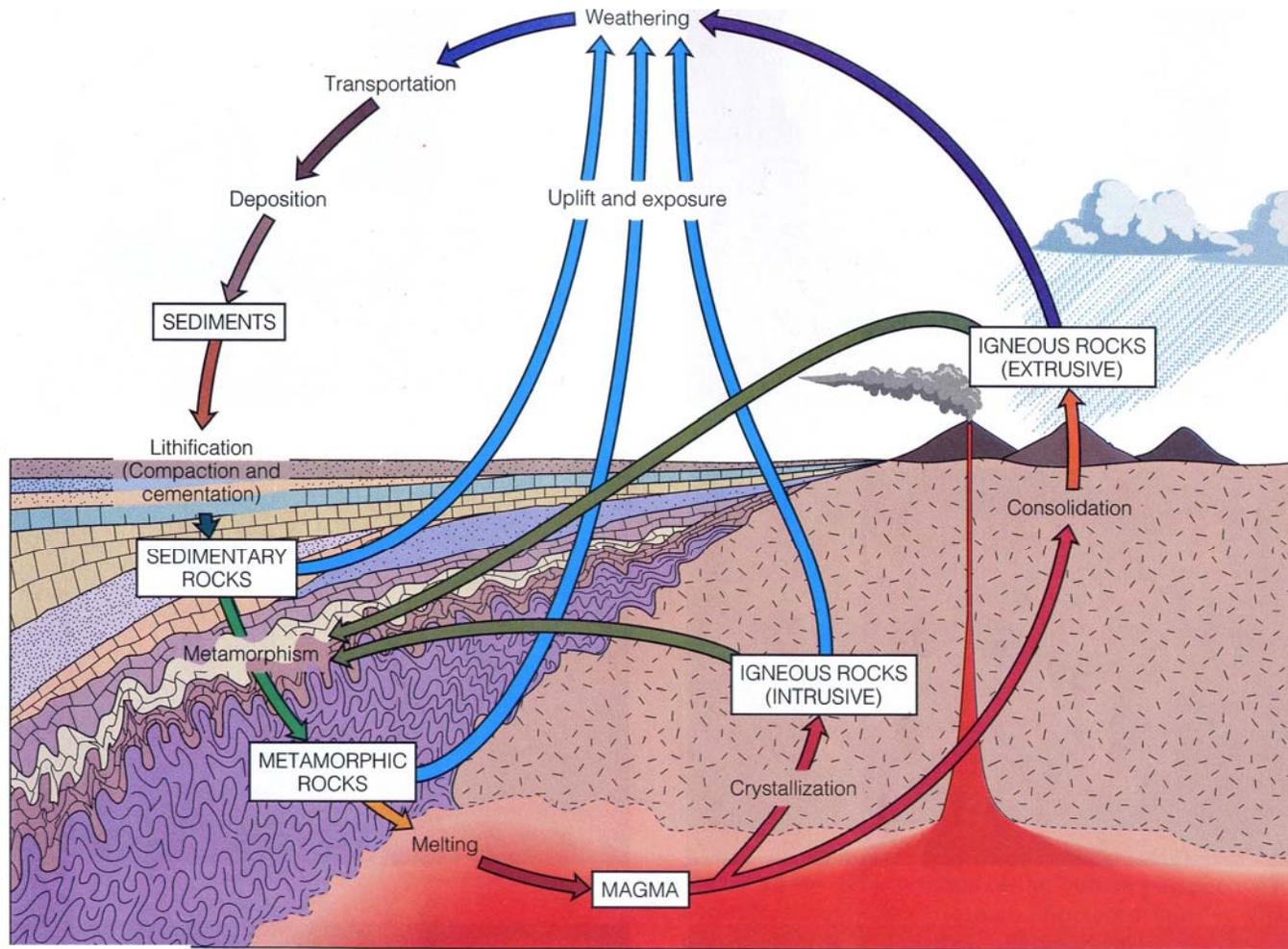
- Il ciclo delle rocce ha operato per tutta la storia della terra



- si assume che abbia raggiunto uno stato stazionario (ipotesi)



- la composizione chimica dei condotti attraverso cui gli elementi passano e quella dei serbatoi in cui risiedono è rimasta **costante** nel corso di vari periodi di tempo



The rock cycle showing the interrelationships between the Earth's internal and external processes and how each of the three major rock groups is related to the others.

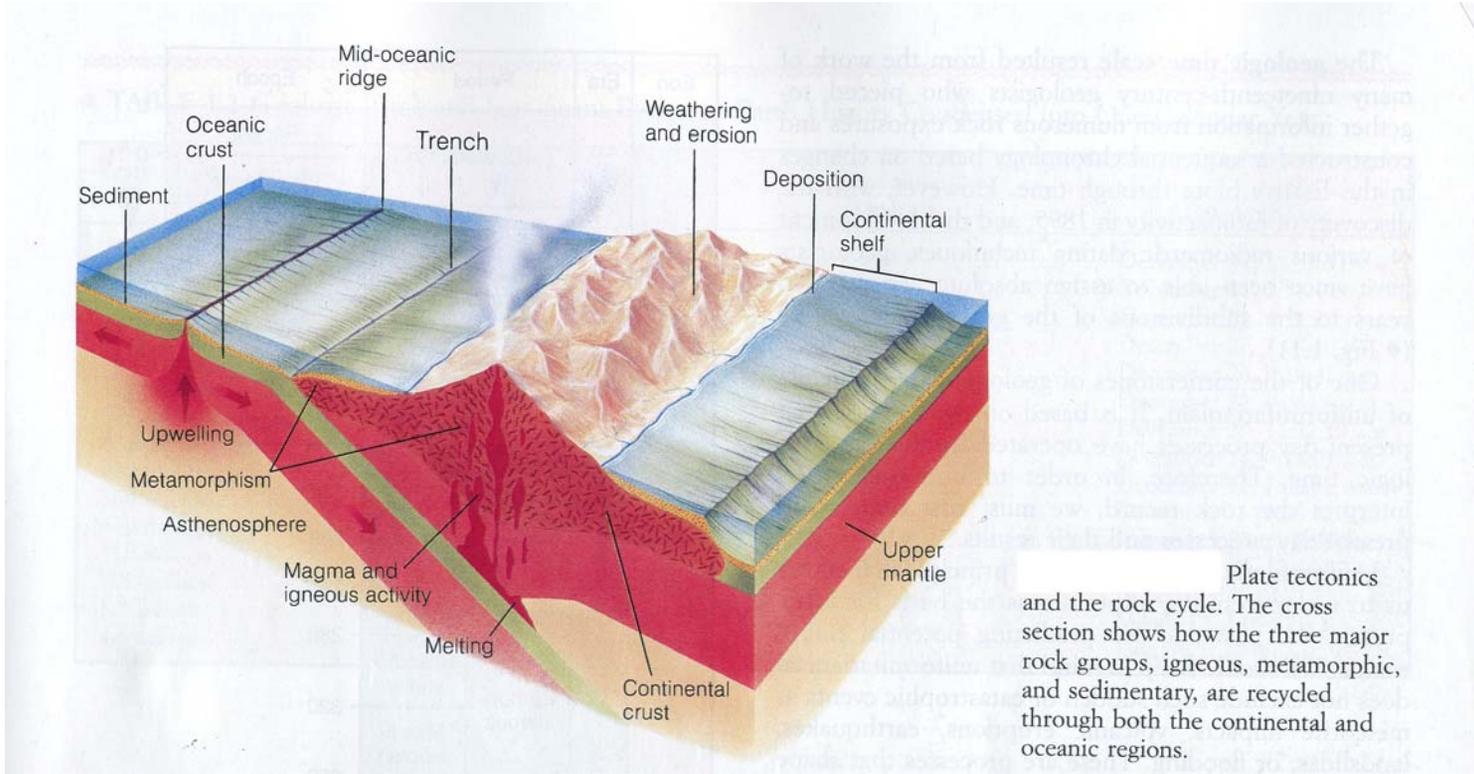
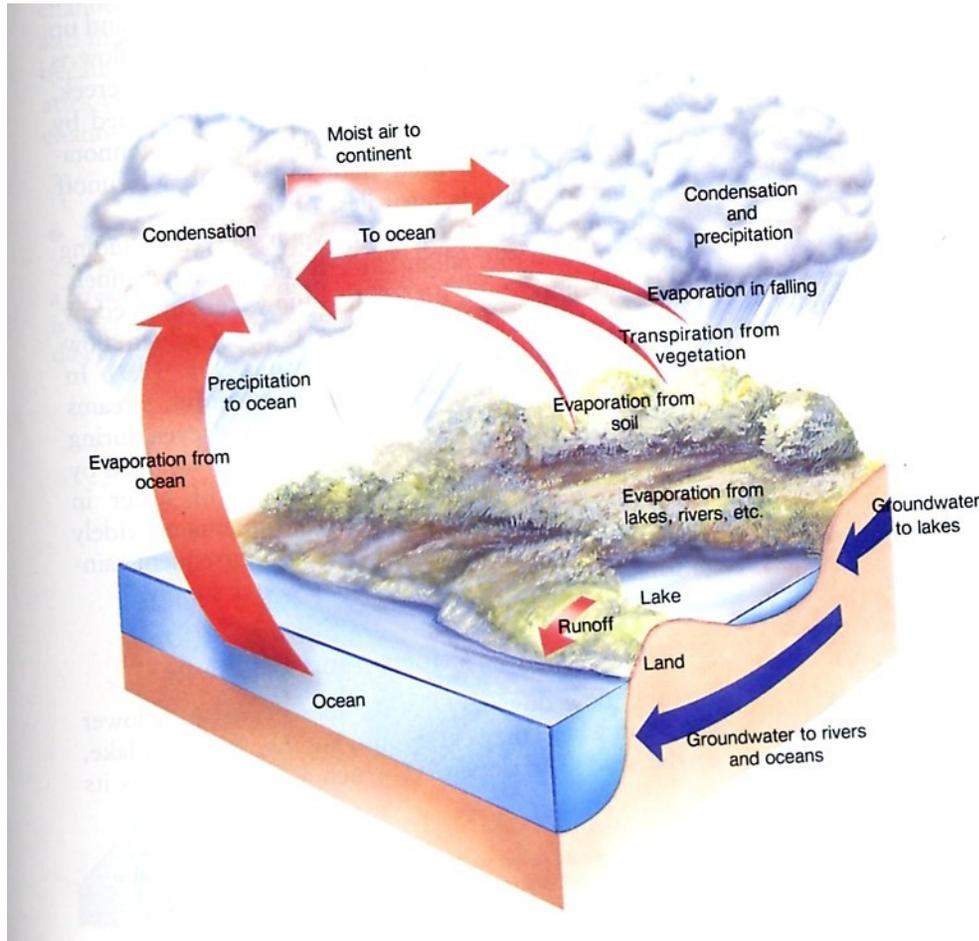


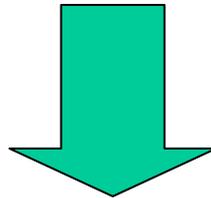
Plate tectonics and the rock cycle. The cross section shows how the three major rock groups, igneous, metamorphic, and sedimentary, are recycled through both the continental and oceanic regions.



Il ciclo idrologico

Conseguenze dell'ipotesi...

- La composizione chimica media delle rocce sedimentarie è rimasta costante se consideriamo intervalli di tempo sufficientemente lunghi



- La composizione chimica dell'acqua marina è rimasta costante

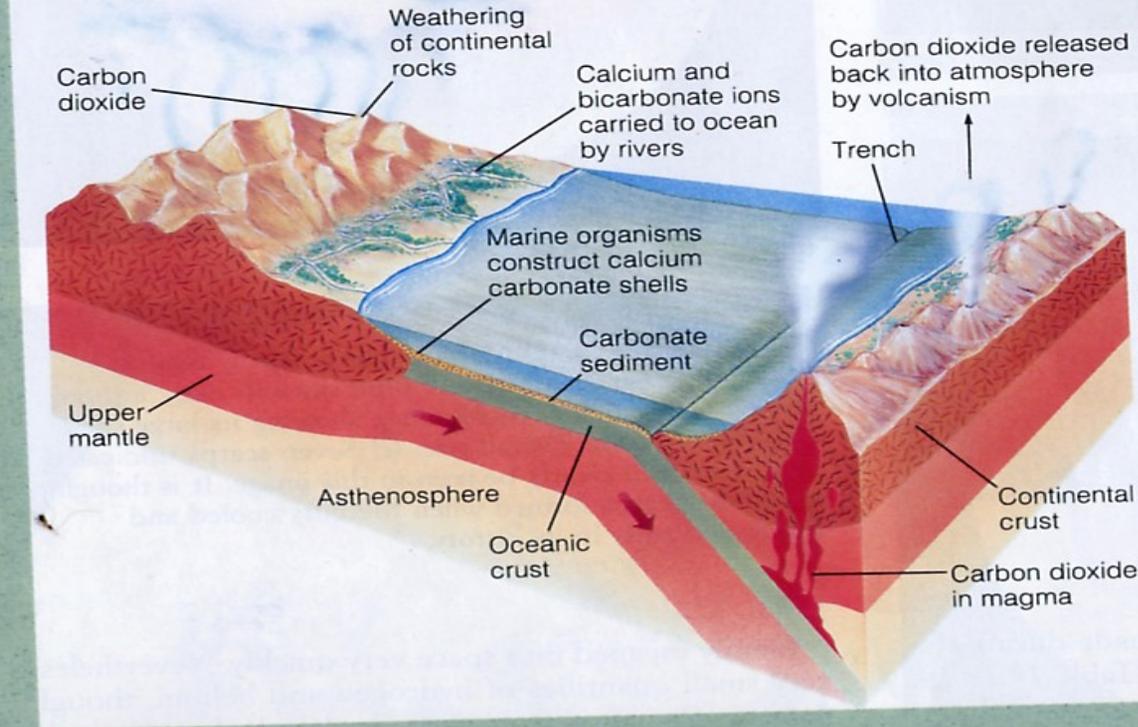
- In realtà...



la composizione chimica dell'acqua marina e delle rocce sedimentarie è stata influenzata da variazioni di lungo termine dovute a:

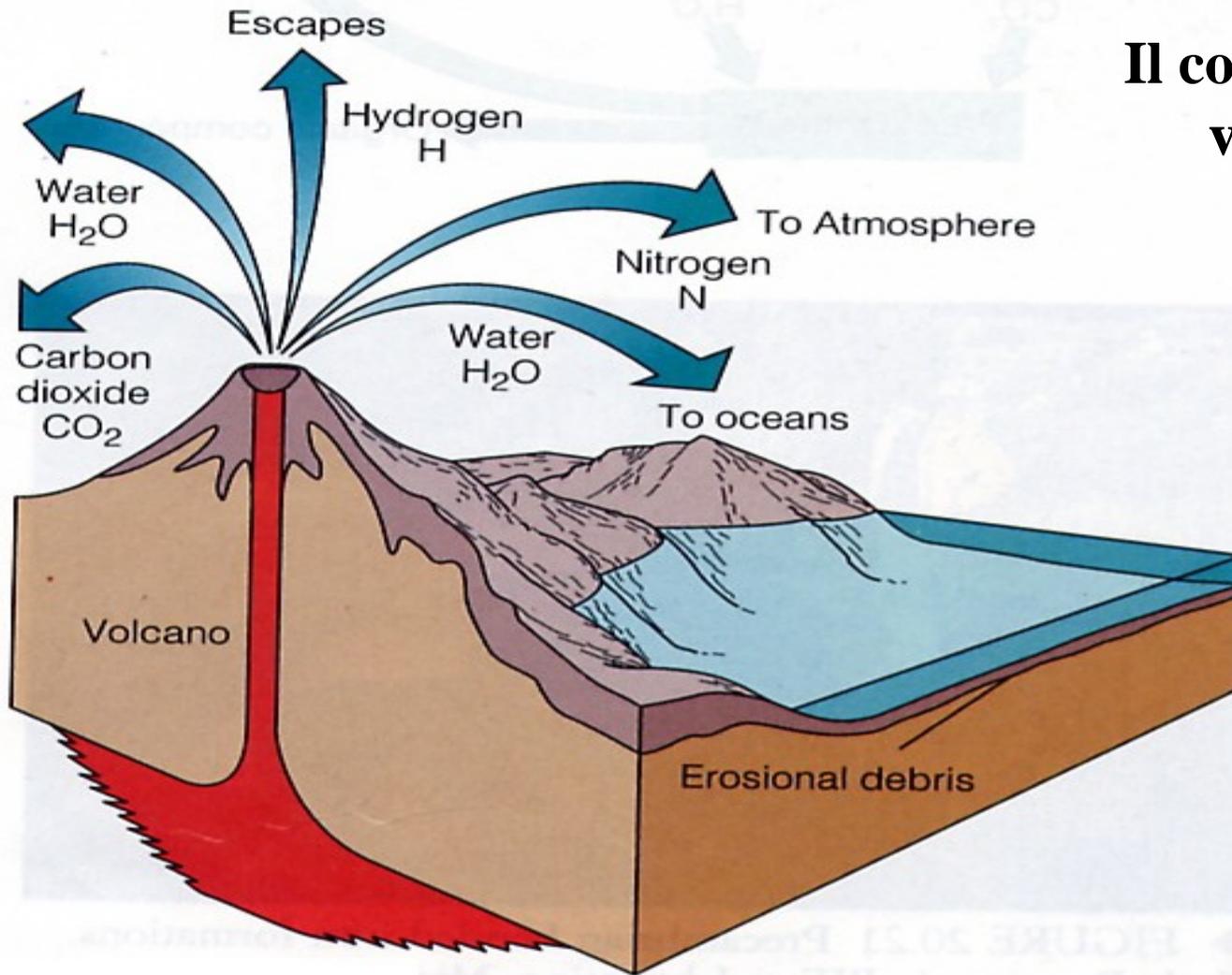
- *evoluzione della vita*
- *conseguente variazione della composizione dell'atmosfera*

L'esempio del Carbonio...



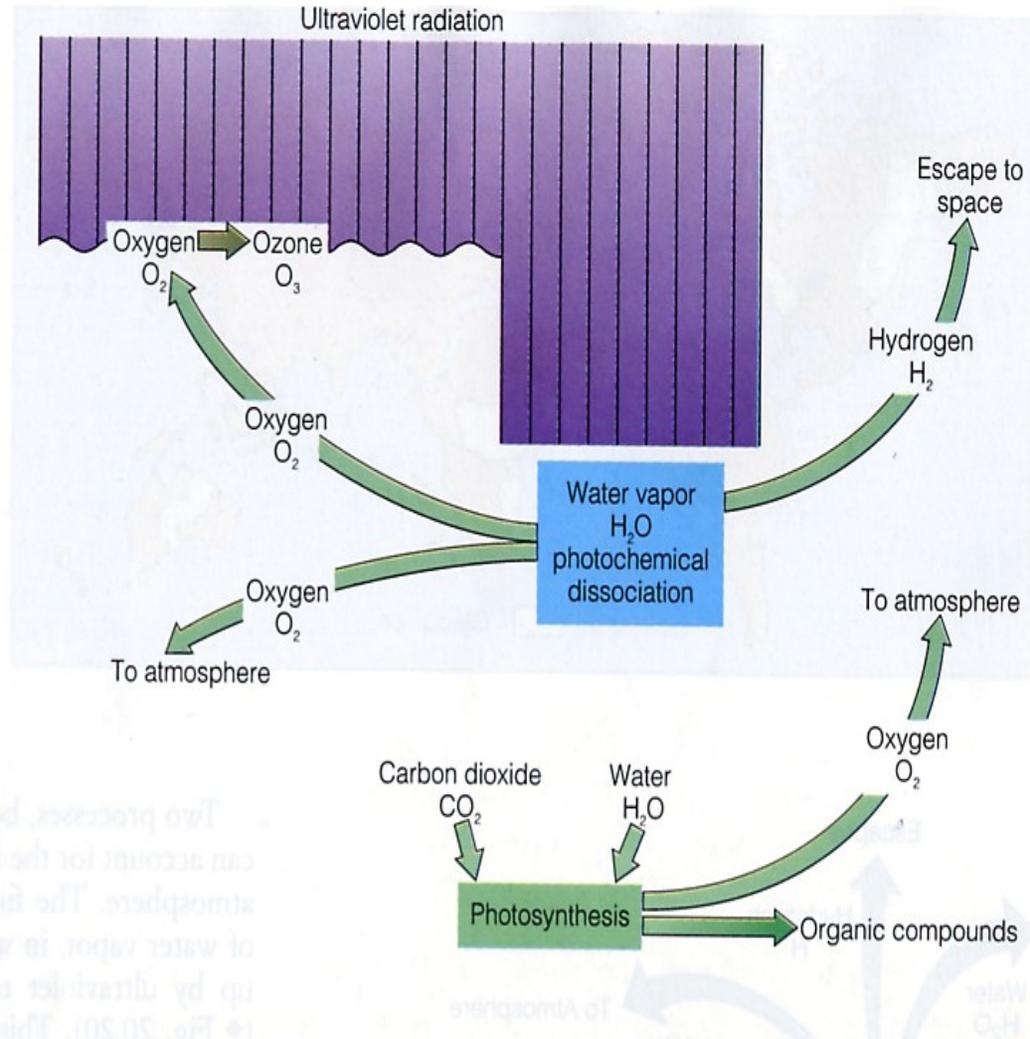
The carbon-silicate geochemical cycle illustrates how carbon dioxide is recycled. Carbon dioxide is removed from the atmosphere by combining with water and forming slightly acidic rain that falls on the Earth's surface and decomposes rocks. This decomposition releases calcium and bicarbonate ions that ultimately reach the oceans. Marine organisms use these ions to construct shells of calcium carbonate. When they die, the shells become part of the carbonate sediments that are eventually subducted. As the sediments are subjected to heat and pressure, they release carbon dioxide gas back into the atmosphere primarily through volcanic eruptions.

Il contributo dei vulcani...



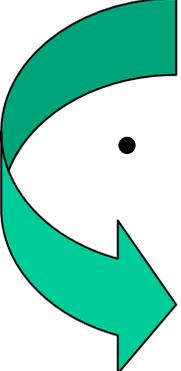
Outgassing supplied gases to form an early atmosphere composed of the gases shown. Chemical reactions in the atmosphere also probably yielded methane (CH₄) and ammonia (NH₃).

Il contributo del processo di fotosintesi...



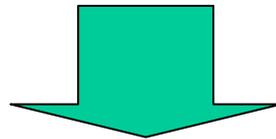
The processes of photochemical dissociation and photosynthesis added free oxygen to the atmosphere. Once free oxygen was present, an ozone layer formed in the upper atmosphere and blocked most incoming ultraviolet radiation.

Quindi...

- 
- i serbatoi sono influenzati dai fenomeni orogenetici, attività vulcanica, sviluppo della vita, etc.

Inoltre...

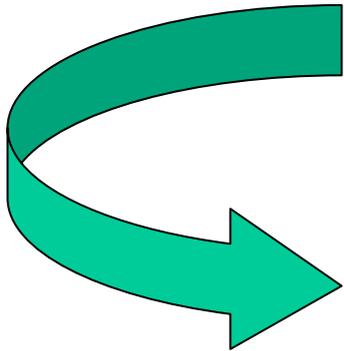
- la differenziazione geochimica del mantello e della crosta continentale ha condotto a differenze nella distribuzione degli isotopi stabili



le abbondanze di **Ca, Sr, Nd, Hf, Os, Pb** negli oceani e nelle rocce sedimentarie sono variate nel corso del tempo

Il concetto di Bilancio di Massa

- Se i cicli geochimici degli elementi sono in uno **stato stazionario**...



La massa totale di un elemento non volatile rilasciata dall'alterazione delle rocce ignee della crosta deve essere **uguale** a quella riscontrata nelle sedimentarie e negli oceani

Il concetto diventa una equazione...

$$M_{ig} C_{ig}^i = M_{sed} \sum a_j C_{sed}^i + M_{sw} C_{sw}^i$$

Massa rocce ignee nella
crosta continentale che si
sono alterate

Massa attuale delle
rocce sedimentarie
(inclusi sedimenti
oceanici)

Concentrazione
elemento i nelle rocce
sedimentarie (inclusi
sedimenti oceanici)

Concentrazione elemento i nelle
rocce ignee della crosta

Massa acqua negli
oceani

Concentrazione
elemento i nell'acqua
marina

a_j = frazione della massa dei differenti tipi di rocce sedimentarie e sedimenti negli oceani

L'equazione...

- ✓ *trascura* l'acqua di falda, le acque superficiali e l'acqua delle calotte glaciali (**2.75%** dell'acqua dell'idrosfera)
- ✓ *non include* i minerali argillosi, ossidi, idrossidi dovuti a dissoluzione incongruente di minerali allumo-silicatici in quanto incorporati nelle rocce sedimentarie

Stima delle masse dei vari serbatoi...

massa rocce
sed. \longrightarrow $M_{sed} = 2.5 \pm 0.4 \times 10^{24} \text{ g}$

(Li, 1972; Ronov & Yaroshevsky, 1976)

$M_{ig} = 0.88 M_{sed}$ 

massa rocce ignee

Include elementi volatili e composti derivati dal degassamento dell'interno della Terra (H_2O , CO_2 , gas nobili) (Li, 1972)

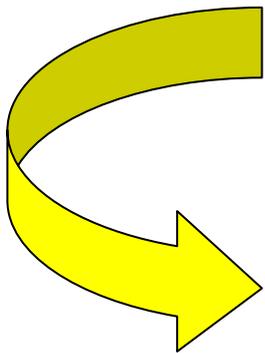
$M_{sw} = 1.4 \times 10^{24} \text{ g}$ *(Sverdrup et al., 1942)*

massa acqua oceani

Calcolo dei valori di a_j ...

- Stima delle proporzioni di argille (shale), arenarie, carbonati ed evaporiti:

74 : 11 : 15 : 2 (Garrels & Mackenzie, 1971)



$$a_{sh} (shale) = 0.725$$

$$a_{cc} (carbonati) = 0.147$$

$$a_{ss} (arenarie) = 0.108$$

$$a_{ev} (evaporiti) = 0.020$$

Si può complicare l'equazione...

Drever et al. (1988): si considerano i contributi dei sedimenti oceanici **pelagici** e **carbonatici** in modo distinto:

$$M_{ig} C_{ig}^i = M_{sed} \left(\begin{array}{l} 0.702C_{sh}^i + 0.108C_{ss}^i + 0.122C_{cc}^i + 0.02C_{ev}^i + \\ + 0.024C_{op}^i + 0.024C_{oc}^i \end{array} \right) + M_{sw} C_{sw}^i$$

 **Si possono iniziare a fare i conti...**

$$M_{ig} C_{ig}^i = M_{sed} (0.702 C_{sh}^i + 0.108 C_{ss}^i + 0.122 C_{cc}^i + 0.02 C_{ev}^i + \dots) + M_{sw} C_{sw}^i$$

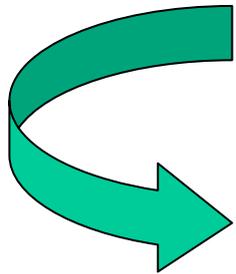
Poiché $M_{sed} = M_{ig} / 0.88 = 2.5 \pm 0.4 \times 10^{24} \text{g}$ si dividono entrambi i membri dell'equazione per M_{sed} ...

$$0.88 C_{ig}^i = 0.702 C_{sh}^i + 0.108 C_{ss}^i + 0.122 C_{cc}^i + 0.02 C_{ev}^i + \\ + 0.024 C_{op}^i + 0.024 C_{oc}^i + 0.56 C_{sw}^i$$

L'equazione viene usata per verificare la condizione di bilancio geochimico di singoli elementi

In generale...

Se \bar{C}_s rappresenta la parte destra dell'equazione...



$$\frac{\bar{C}_s}{0.88C_{ig}} = 1.00 \quad (0.8 \div 1.30)$$

rappresenta una condizione di **perfetto bilancio**

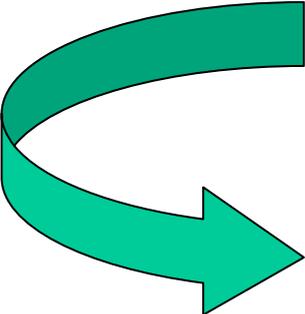
Il bilancio di massa del Mg come esempio di applicazione

- Si devono utilizzare:
- dati relativi alla composizione chimica delle rocce sedimentarie ed ignee
- dati relativi alla composizione chimica dell'acqua del mare

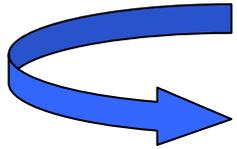
Dai dati delle rocce e dell'acqua del mare si ricava...


$$\begin{array}{ll} C_{ig}^{Mg} = 1.95 & C_{sh}^{Mg} = 1.50 \\ C_{ss}^{Mg} = 0.70 & C_{cc}^{Mg} = 4.70 \\ C_{ev}^{Mg} = 4.70(?) & C_{op}^{Mg} = 2.10 & C_{oc}^{Mg} = 4.70(?) \end{array}$$

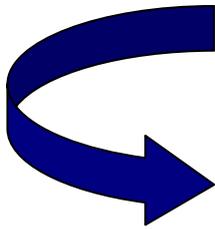
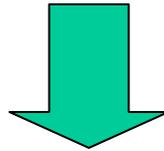
da cui si ottiene l'effettivo **bilancio** di massa dell'elemento:


$$\frac{C_s^{Mg}}{0.88C_{ig}^{Mg}} = \frac{1.645}{1.716} = 0.96$$

Se invece consideriamo il Ca...



$$\begin{array}{lll} C_{ig}^{Ca} = 3.51 & C_{sh}^{Ca} = 2.21 & \\ C_{ss}^{Ca} = 3.91 & C_{cc}^{Ca} = 30.23 & \\ C_{ev}^{Ca} = 30.23 & C_{op}^{Ca} = 2.90 & C_{oc}^{Ca} = 30.23 \end{array}$$



$$\frac{C_s^{Ca}}{0.88C_{ig}^{Ca}} = \frac{7.061}{3.088} = 2.3$$

...si ricava un eccesso di **Ca** nelle rocce sedimentarie e nell'acqua del mare



I dati delle tabelle non sono corretti o ci sono altre spiegazioni ?

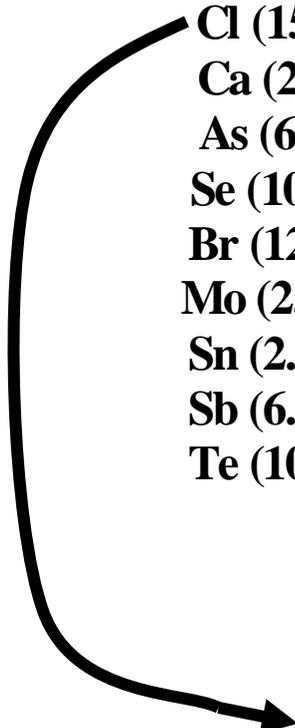
- Lisciviazione del **Ca** da sedimenti vulcanogenici?
(Garrels & Mackenzie, 1971)
- Scambio preferenziale tra **Mg²⁺** e **Na⁺** dell'acqua marina con il **Ca²⁺** dei basalti nei sistemi idrotermali connessi con le dorsali oceaniche, processo seguito da precipitazione del **Ca** come calcite?
(Wolery & Sleep, 1976; Edmond et al., 1979)

43 elementi hanno bilanci di massa accettabili...

Be (1.26)	Mn (1.27)	Nb (0.81)	Yb (1.11)
F (1.24)	Fe (0.94)	Pd (≈ 1)	Hf (1.02)
Na (0.84)	Co (0.90)	Ag (0.92)	Ta (0.99)
Mg (1.02)	Ni (1.24)	Cd (1.29)	W (1.26)
Al (0.91)	Cu (1.02)	In (0.91)	Au (0.98)
Si (0.94)	Zn (1.25)	Ba (1.02)	Tl (1.17)
P (0.81)	Ga (1.06)	La (1.01)	Th (1.05)
K (0.96)	Ge (1.13)	Ce (1.13)	
Sc (0.81)	Rb (1.20)	Nd (1.24)	
Ti (0.87)	Sr (1.15)	Sm (0.97)	
V (0.88)	Y (1.05)	Eu (1.25)	
Cr (1.18)	Zr (1.07)	Tb (1.00)	

18 elementi non hanno un bilancio soddisfacente...

Li (2.12)	I (7.52)
B (11.9)	Cs (1.79)
S (16.5)	Hg (15.1)
Cl (151)	Pb (1.55)
Ca (2.1)	Bi (8.5)
As (6.1)	U (1.47)
Se (10.1)	
Br (12.7)	
Mo (2.34)	
Sn (2.44)	
Sb (6.28)	
Te (10.4)	

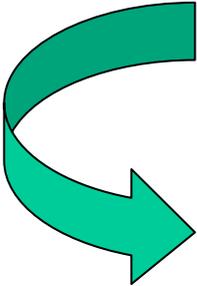


C'è molto più **Cl** negli oceani e nelle rocce sedimentarie di quanto possa derivare dall'alterazione delle rocce ignee della crosta

Bilancio di massa per gli elementi maggiori negli oceani

Gli oceani rivestono un ruolo chiave come serbatoio perché sia particelle solide che ioni e molecole passano attraverso di esso

Gli elementi maggiori entrano negli oceani attraverso le acque dei fiumi e mediante reazioni di scambio ionico tra acqua marina e sedimento in sospensione e/o con i basalti delle dorsali medio-oceaniche



Se si vuole determinare la quantità di ogni elemento che arriva nell'oceano grazie all'alterazione delle rocce dei continenti si deve sottrarre quanto dovuto all'uomo e quanto attribuibile ai sali marini ciclici

Contaminazione antropogenica...

≈ 30% del Na^+ , Cl^- ed SO_4^{2-}

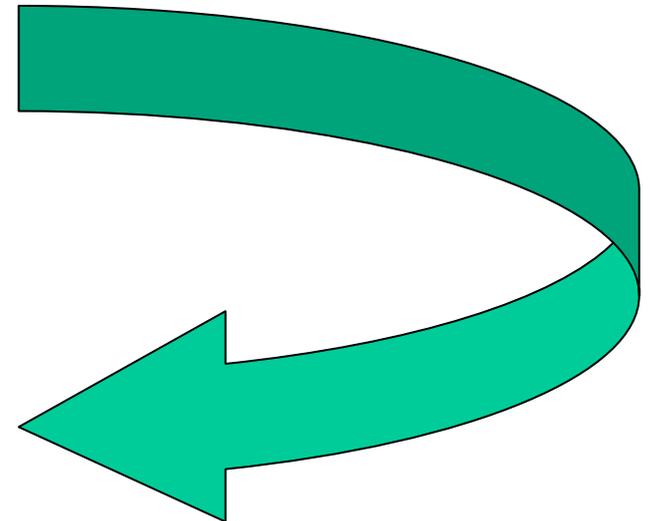
≈ 7÷10% del Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+

Sali marini...

≈ 32% del Cl^-

≈ 20% del Na^+

... solo circa il **40-50%** del Cl e del Na in soluzione nei fiumi è attribuibile a processi di alterazione (weathering)



Oceani in stato stazionario

Gli apporti e le sottrazioni di un elemento devono essere uguali: **bilancio**

Processi di “input”: *weathering delle rocce dei continenti*

Processi di “output”

- seppellimento di H₂O contenuta nei pori
- reazioni di scambio ionico e interazioni H₂O/roccia
- diagenesi
- precipitazione chimica di carbonati, ossidi, fosfati, solfuri, solfati, cloruri

Input ed output di elementi maggiori in soluzione nell'oceano

Inputs and Outputs of Major Elements in Solution in the Ocean^a in
Units of 10^{12} mol/yr

<i>Ion or compound</i>	<i>River^b input</i>	<i>Burial, pore water</i>	<i>Ion exchange</i>	<i>Diagenetic reactions</i>	<i>Precipitates</i>	<i>Net balance</i>
Na ⁺	+5.91	-0.96 ± 0.64	-1.53 ± 0.06	+2.5 ± 1.7	—	+5.9 ± 2.4
K ⁺	+1.17	-0.02 ± 0.01	-0.20 ± 0.08	-0.9 ± 0.5	—	+0.05 ± 6
Mg ²⁺	+4.85	-0.09 ± 0.04	-0.32 ± 0.08	-2.3 ± 1.6	-0.26 ± 0.02	+1.9 ± 1.7
Ca ²⁺	+12.36	-0.02 ± 0.01	-0.96 ± 0.10	+3.6 ± 3.0	-12.5 ± 1.8	+4.5 ± 4.9
Cl ⁻	+3.27	-1.07 ± 0.71	—	—	—	+2.2 ± 0.7
SO ₄ ²⁻	+3.07	-0.06 ± 0.04	—	—	-0.60 ± ?	+2.4
HCO ₃ ⁻	+32.09	—	-0.42 ± 0.16	+4.7 ± 4.0	-24.2 ± 3.6	+11.6 ± 7.8
H ₄ SiO ₄	+6.47	—	—	—	-7.0 ± 0.09	-0.5 ± 0.09

^aA plus sign indicates gain by and a minus sign means loss from the ocean.

^bFrom Table 22.2.

SOURCE: Drever et al. (1988).

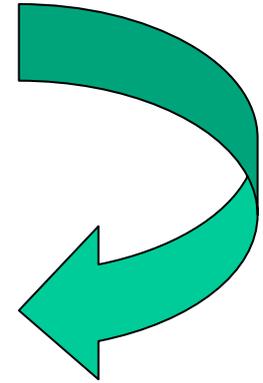
Gli elementi maggiori negli oceani non sono in uno stato stazionario...

- la composizione dell'acqua marina sta **cambiando** per cause naturali, come deve essere già successo nel passato
- le differenze diventano maggiori se si tiene conto del **contributo antropico** anche se per gli elementi maggiori l'effetto può dirsi trascurabile

Bilancio di massa per gli elementi in tracce negli oceani

Se l'oceano è in uno stato stazionario rispetto ad un particolare elemento...

$$\frac{M_{out}^i}{M_{in}^i} = 1.00 \quad (0.80 \div 1.30)$$



gli elementi in tracce in soluzione nell'acqua dei fiumi e/o adsorbiti su particelle in sospensione in genere si depositano negli estuari o sulle piattaforme continentali o si accumulano nelle argille di mare profondo



l'apporto fluviale annuale di un elemento in traccia agli oceani è considerato uguale all'output dell'elemento associato con fanghi marini

**Mass Balance of Elements
(Equation 22.20) Entering the Ocean by
Discharge of Rivers (in Solution and in
Suspended Particles) and Leaving the
Ocean by Deposition of Sediment (as Shale
and Deep-Sea Clay)**

<i>Element</i>	<i>Output/input</i>	<i>Element</i>	<i>Output/input</i>
A. Satisfactory Balance (Output ≈ Input)			
Li	2.26	Ga	0.80
B	1.3	As	1.58
Mg	0.83	Rb	1.43
Al	0.89	Sr	1.07
Si	0.97	Mo	1.0
K	1.14	Cs	0.89
Ca ^a	1.02	Ba	1.1
Sc	0.78	La	0.96
Ti	0.86	Ce	0.93
V	0.79	Nd	1.14
Cr	0.93	Sm	1.13
Mn	1.2	Eu	1.13
Fe	1.05	Lu	1.27
Co	1.2	Th	0.90
Ni	0.89	U	1.02
B. Unsatisfactory Balance (Input > Output)			
Na	0.65	Ag	0.11
P	0.66	Cd	0.29
S	0.37	Sb	0.25
Cl	0.10	I	0.30
Cu	0.53	Au	0.026
Zn	0.27	Hg	0.52
Br	0.20	Pb	0.16
C. Not Classified (Nonvolatile)			
Be	Pd	Ho	Re
F	In	Er	Os
Ge	Te	Tm	Ir
Zr	Pr	Yb	Pr
Nb	Gd	Hf	Tl
Ru	Tb	Ta	
Rh	Dy	W	

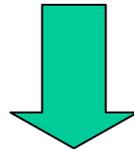
^aOceanic carbonate included by adding 0.08 C_{oc}ⁱ to the right side of equation 22.17 (Drever et al., 1988).

SOURCE: Drever et al. (1988).

Classificazione dei costituenti dissolti negli oceani

- **Elementi conservativi**

si trovano in proporzione costante negli oceani anche se le loro concentrazioni possono variare per effetto di diluizioni/concentrazioni (evaporazione)



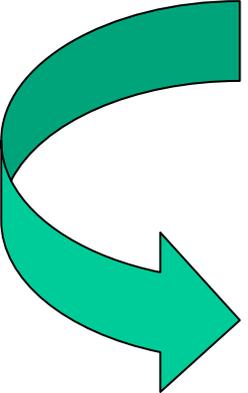
la loro concentrazione è direttamente legata alla salinità dell'acqua del mare

**Li, B, F, Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Br, Rb, Sr, Mo, I,
Cs, U**

Concetto di fattore di arricchimento

$$\text{Fattore di arricchimento} = \frac{\text{concentrazione in oceani}}{\text{concentrazione media nei fiumi}}$$

Gli elementi conservativi hanno elevati **fattori di arricchimento** (non sono reattivi) e si concentrano nell'acqua del mare rispetto a quella dei fiumi



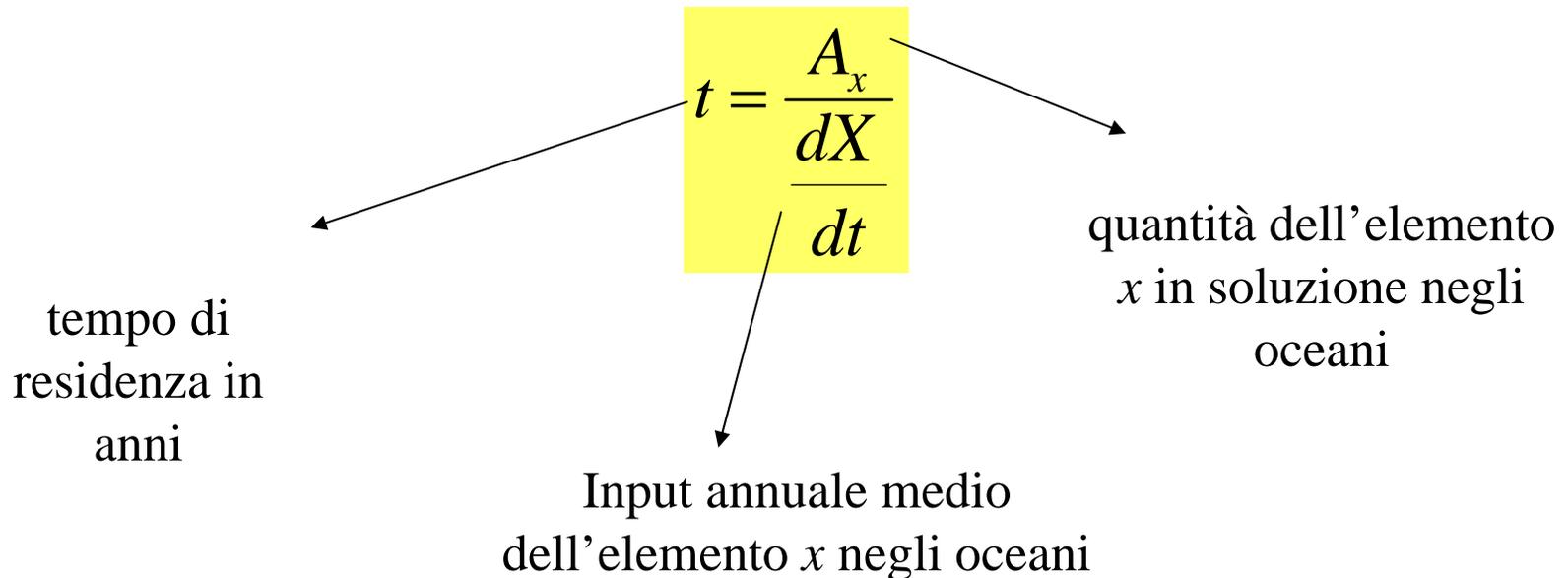
quando gli elementi sono rapidamente rimossi dall'acqua del mare per azione dei processi geochimici si ha un **comportamento non conservativo**

Elementi non conservativi

- Le concentrazioni variano con la profondità o regionalmente entro gli oceani a causa di un loro coinvolgimento nelle attività biologiche (**Si, P**)
- le concentrazioni variano in modo irregolare ma non sono legate a profondità, localizzazione geografica, salinità, etc. (**Co, Ni, Cu, Zn, Se, Y, Ag, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Au, Hg**)
- **Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ga, Ge, As, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re**, comportamento non chiaro, probabilmente non conservativo

Concetto di tempo di residenza

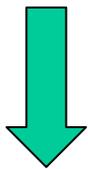
Gli elementi conservativi (non reattivi) rimangono all'interno di un serbatoio molto più a lungo di quelli non conservativi (reattivi)



Alcuni valori...

- Il tempo di residenza medio negli oceani varia da 0.69 anni per **Fe** a 7.9×10^8 anni per **Br**
- Gli elementi conservativi hanno i tempi di residenza più lunghi

elementi litofili



i tempi di
residenza variano
in modo ampio

elementi calcofili e siderofili



Sono depauperati
nell'acqua marina ed hanno
brevi tempi di residenza

Il ruolo degli oceani...

- Gli oceani giocano un ruolo fondamentale nella differenziazione geochemica della crosta terrestre
- Gli oceani sottraggono alcuni elementi mentre altri sono lasciati alla deposizione sul fondo del mare nei sedimenti. I sedimenti potranno essere poi riciclati...