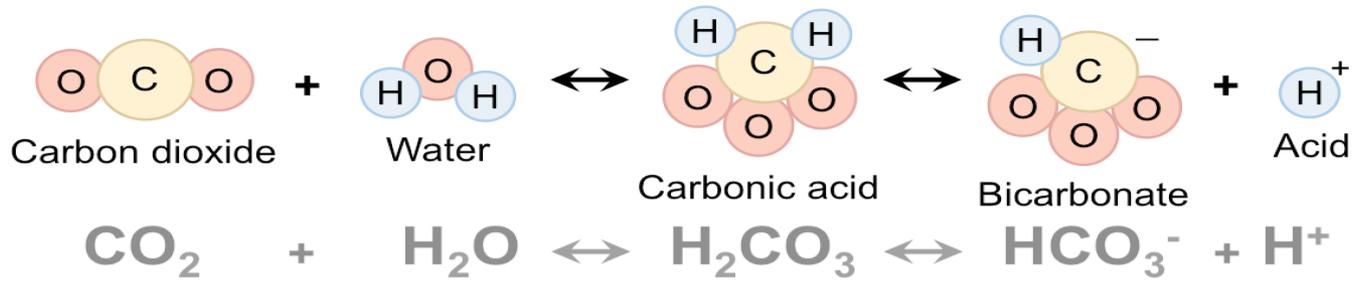
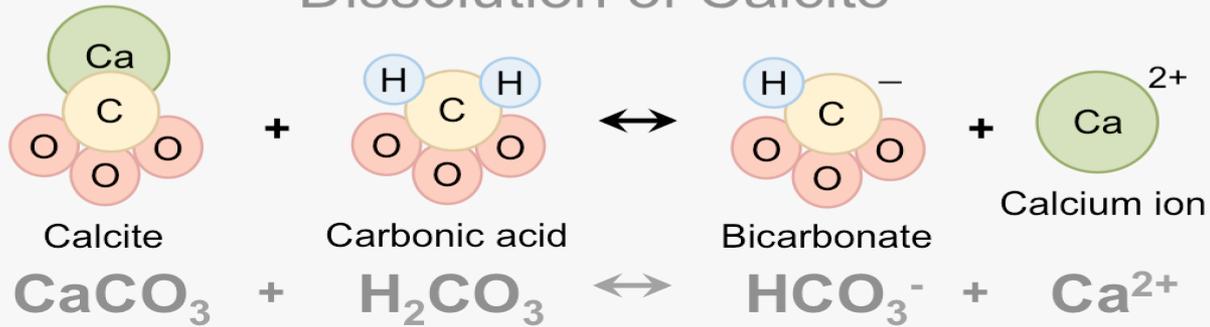


Production of Acid



Dissolution of Calcite



C
h
e
m
i
c
a
l
i
c
a
l
i
t
y

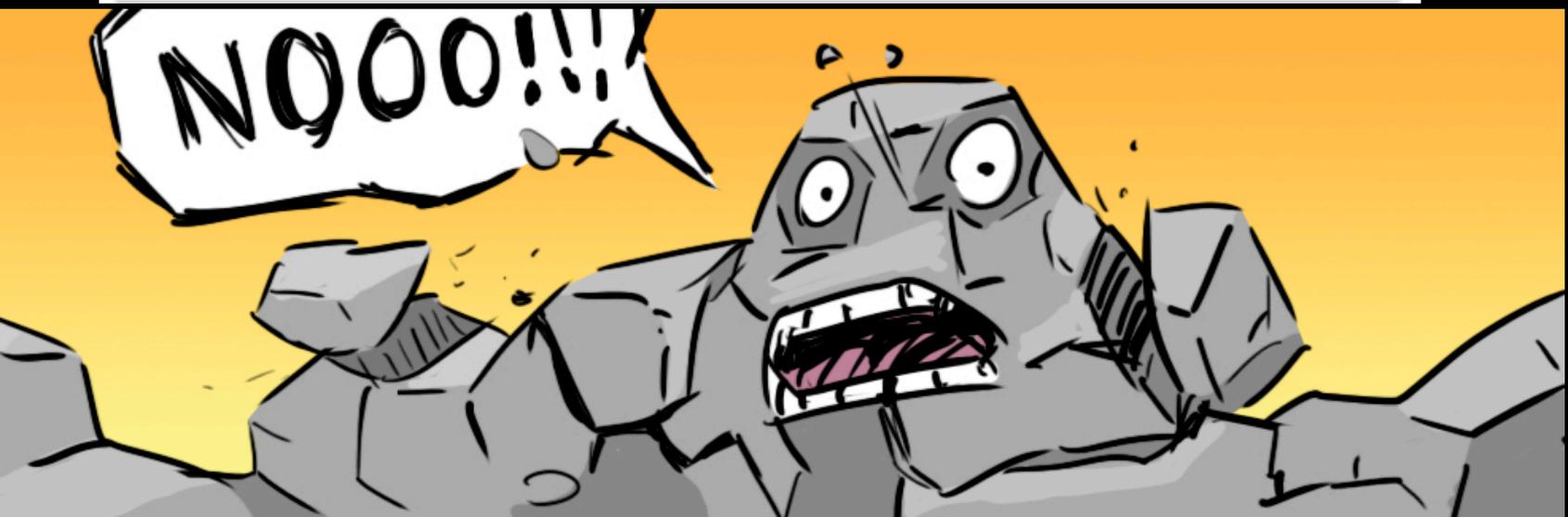


Table 4.1 Composizione media della crosta continentale terrestre

Constituent	Percentage composition
Si	28.8
Al	7.96
Fe	4.32
Ca	3.85
Na	2.36
Mg	2.20
K	2.14
Ti	0.40
P	0.076
Mn	0.072
S	0.070

Da Wedepohl (1995).

La crosta continentale consiste
di: 95% rocce ignee e
metamorfiche e 5%
sedimentarie (4% argille;
0.75% arenarie, 0.25% calcari)

Percentuali di minerali in superficie

- 30% Feldspati [$(K,Na)AlSi_3O_8$ e $(Na,Ca)Al(Al,Si)Si_2O_8$]
- 28% Quarzo (SiO_2)
- 18% Minerali argillosi e miche [$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$]
- 9% Calcite [$CaCO_3$] e dolomite [$(Ca,Mg)CO_3$]
- 4% Ossidi di ferro
- 1% Pirosseni [$Ca(Mg,Fe,Al)(Al,Si)_2O_6$]
e Anfiboli [$(Mg,Fe,Ca,Na)_2(Mg,Fe^{+2},Al)_5(Si,Al)_8O_{22}(OH)_2$]
- 10% Altri: olivina [$(Mg,Fe)_2SiO_4$], minerali evaporitici ($NaCl$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, ecc.)

Processi di alterazione chimica

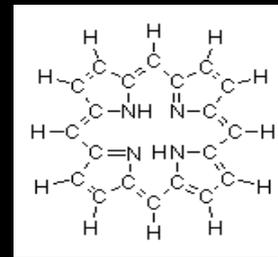
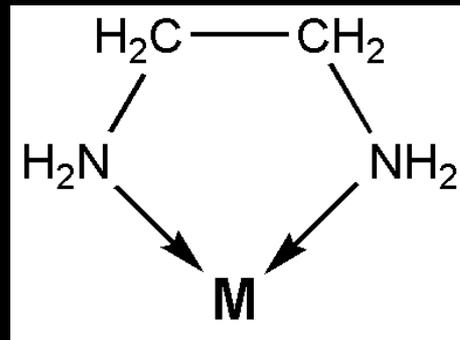
Dissoluzione

Reazioni di ossido-riduzione

Carbonatazione

Idratazione

Chelazione

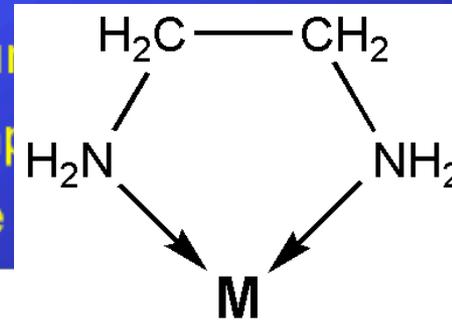


Processi di idrolisi – qualunque reazione che coinvolge acqua \rightarrow l'idrolisi è generalmente alcalina

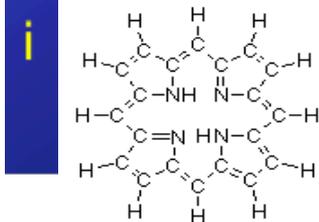
Tipi di alterazione chimica

Idrolisi - qualunque reazione che coinvolga acqua.

1. **Scambio ionico** – Passaggio di cationi da una fase solida ad una liquida: H^+ sostituisce altri cationi in certi minerali.
2. **Dissoluzione** - dissoluzione dei minerali.
3. **Ossidazione/Riduzione** - reazioni in cui gli elementi guadagnano o perdono elettroni (esempio: ruggine).
4. **Carbonatazione** - reazioni di CO_3^{2-} o HCO_3^- con i minerali
5. **Idratazione**: aggiunta di acqua ad un minerale (importante per i minerali argillosi)
6. **Chelazione (complessazione)**: un minerale viene tenuto nella struttura ad anello di un complesso chelato delle piante trattengono Fe

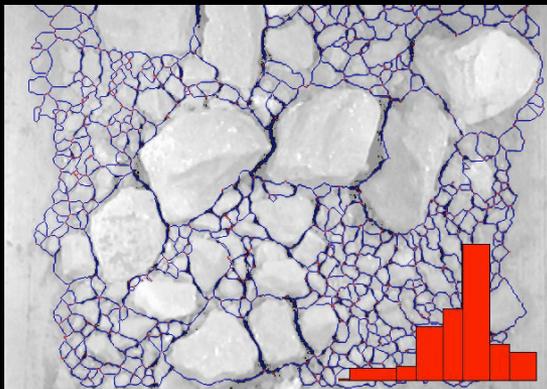


tenuto

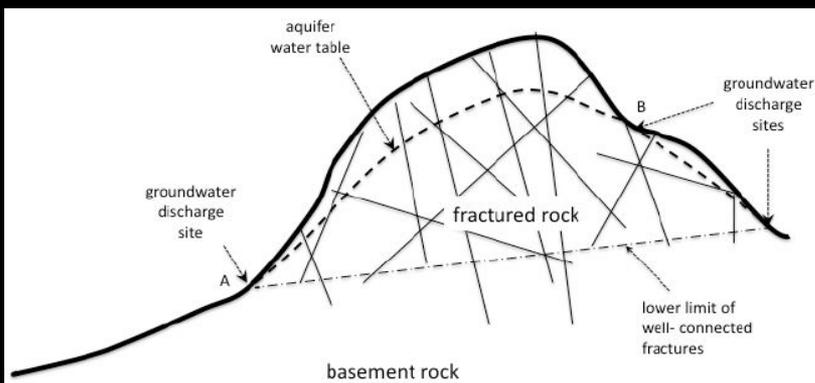


Altri fattori

Dimensioni e forma delle particelle



Impurezze



Accesso dell'acqua



Solubilità/suscettibilità all'alterazione

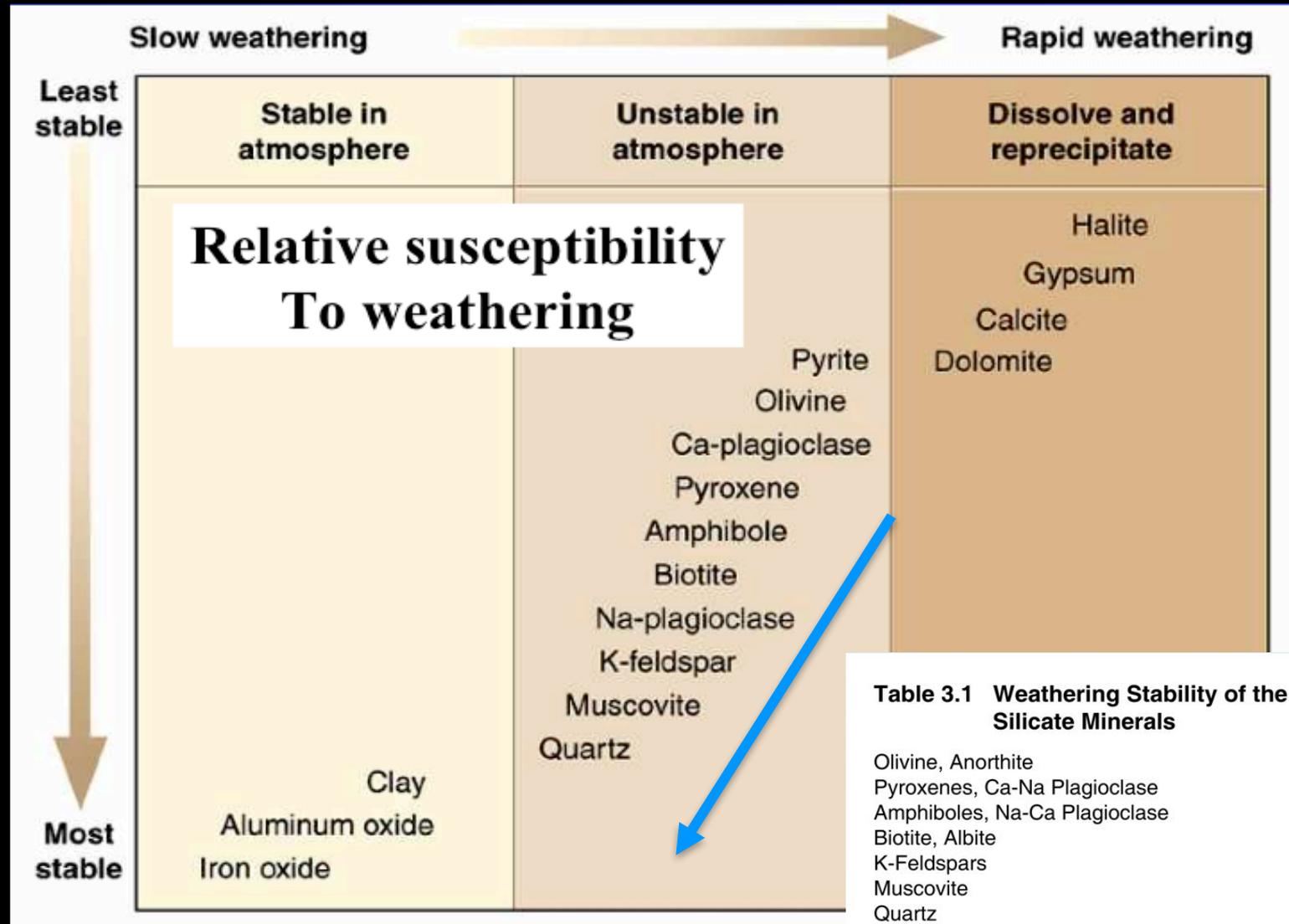
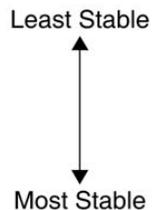


Table 3.1 Weathering Stability of the Common Silicate Minerals

- Olivine, Anorthite
- Pyroxenes, Ca-Na Plagioclase
- Amphiboles, Na-Ca Plagioclase
- Biotite, Albite
- K-Feldspars
- Muscovite
- Quartz



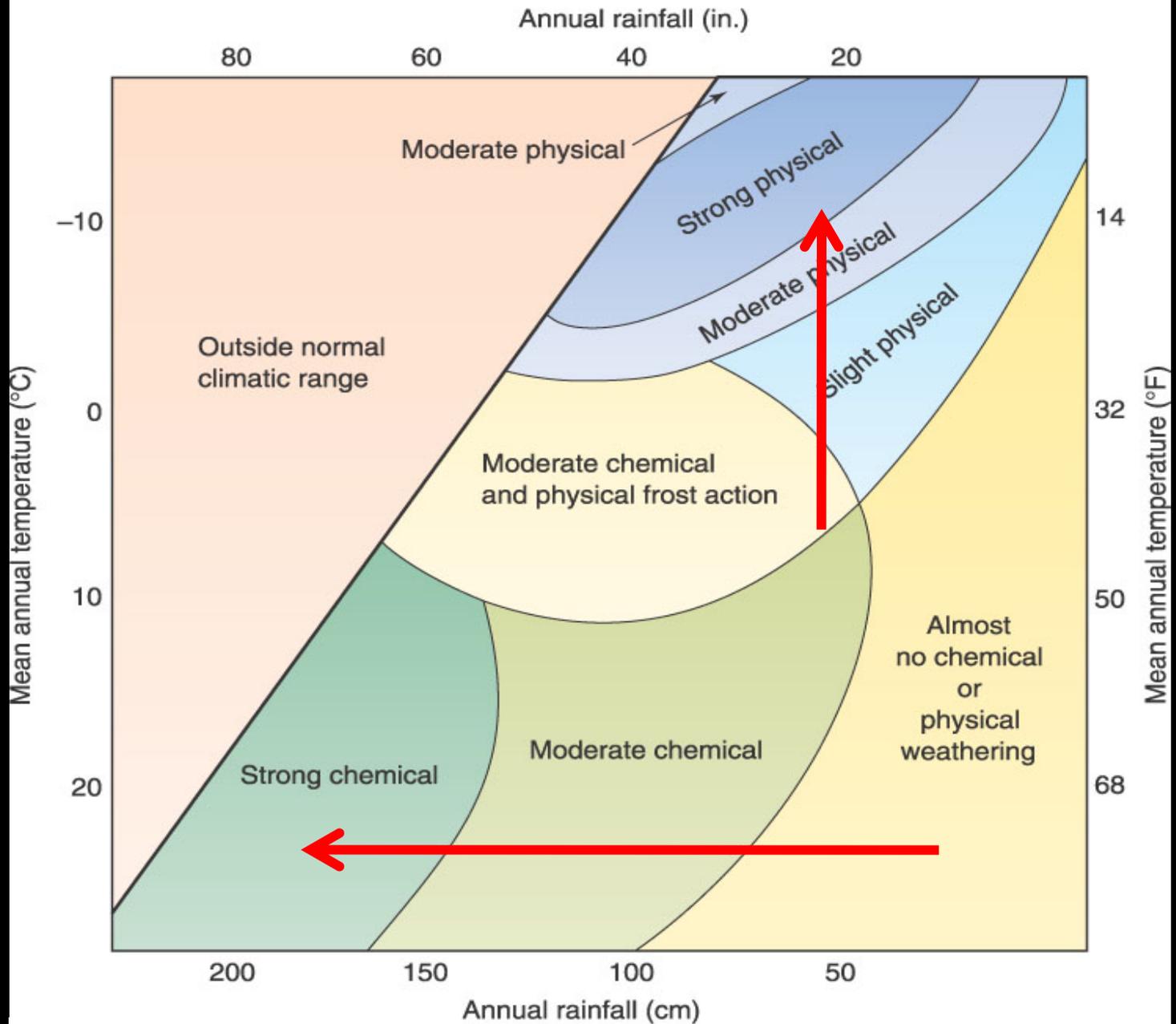
(After Goldich 1938)

Perchè è importante l'alterazione?

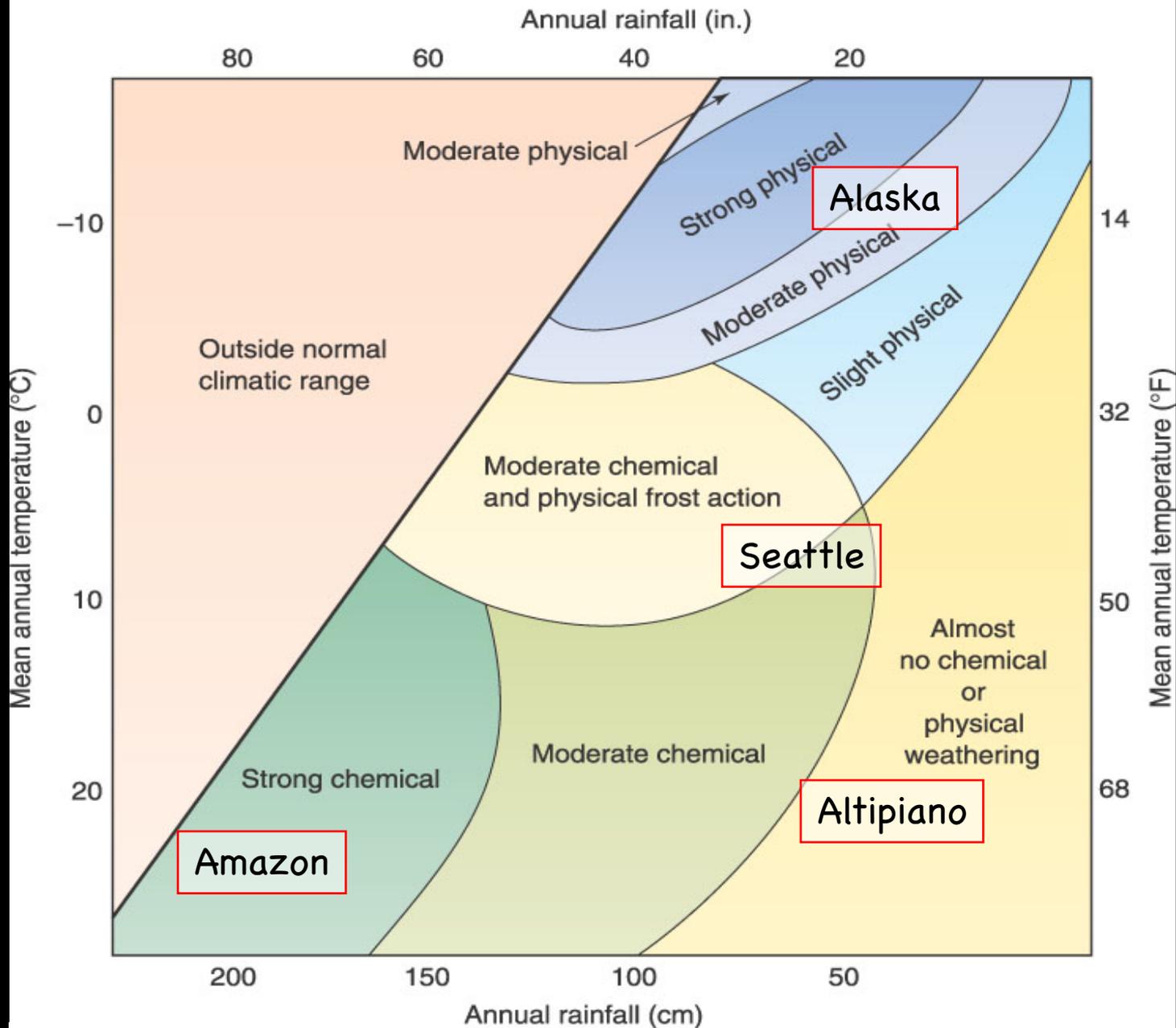


- I processi biologici sono interessati dall'alterazione:
 - Controlla la biodisponibilità degli elementi che non hanno una forma gassosa;
 - Impatto sulla fertilità del suolo, diversità biologica, produttività agricola.
 - Le piante terrestri e i microbi del suolo sono degli agenti importanti nell'alterazione delle rocce e nello sviluppo del suolo.
 - **Importante azione sui cicli globali degli elementi**
 - Tasso globale dell'alterazione delle rocce influenza la chimica dell'atmosfera
 - Tasso globale di ritorno dei prodotti di alterazione al mare
- 

THEORETICAL WEATHERING REGIONS



THEORETICAL WEATHERING REGIONS



Dall'acqua meteorica all'acqua di mare: i processi geochimici, gli equilibri in soluzione, i processi di interazione H₂O-roccia, i processi di alterazione chimica

L'acqua di pioggia è solo un distillato per evaporazione di acqua di mare?

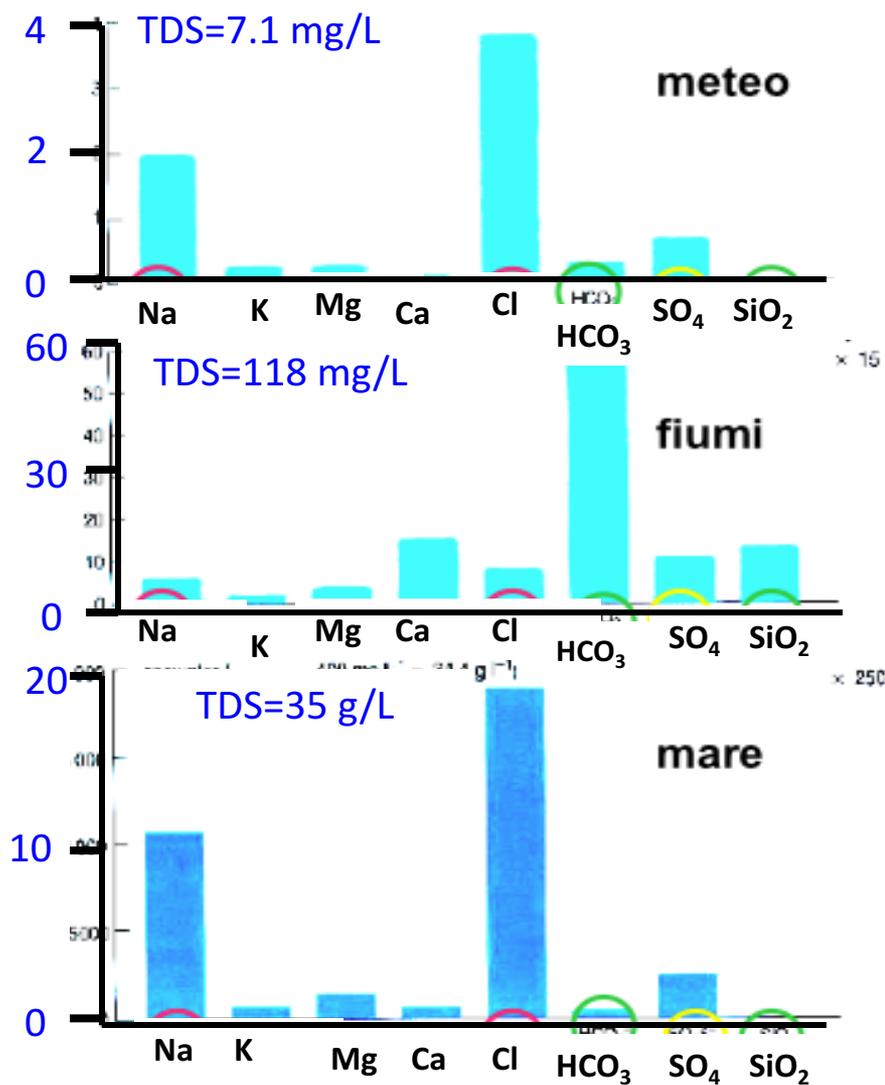
0.24 meq/L

Elemento (valori in ppm)	Hawai'i (pioggia)	Russia (pioggia)	Fiumi	Mare
Na ⁺	5.5	2.4	6.9	10800
K ⁺	0.4	0.7	2.1	390
Mg ²⁺	0.9	0.5	3.9	1300
Ca ²⁺	0.5	2.0	15.0	450
Cl ⁻	9.6	1.8	8.1	18800
SO ₄ ²⁻	1.9	5.7	10.6	2700
NO ₃ ⁻	0.2	0.8	0.8	
NH ₄ ⁺	0.1	0.6		
pH	4.8	5.9	>7	7.8-8.4
HCO ₃ ⁻	Poche ppm o ass.		55.9	100

RW: 0.27 meq/L Cl / 0.24 meq/L Na = 1.13

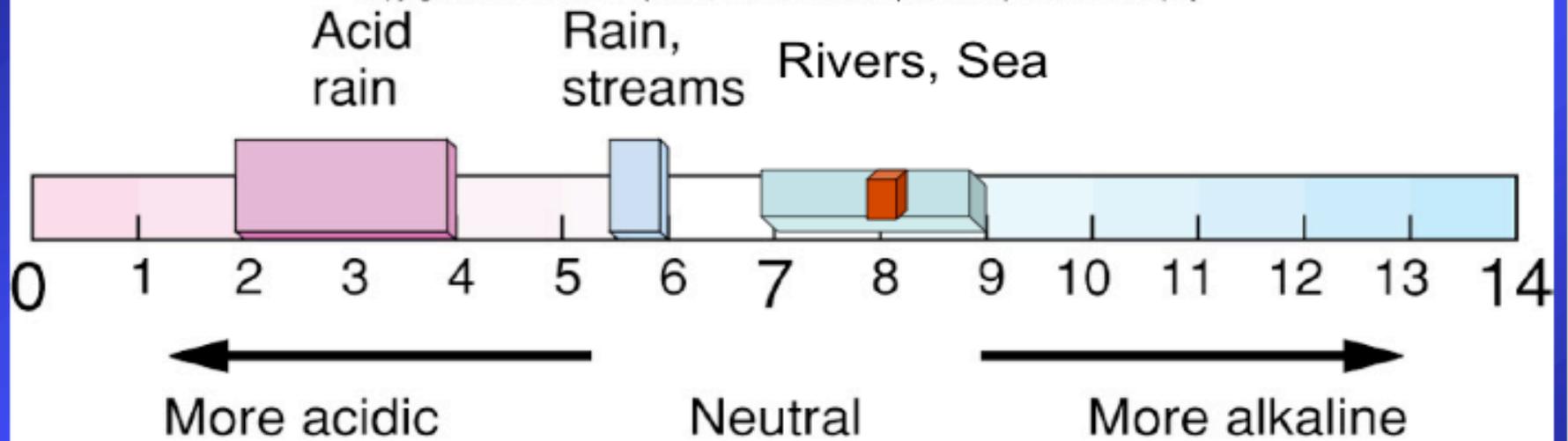
SW: 536 meq/L Cl / 452 meq/L Na = 1.18

Continuum chimico dalla pioggia al mare



1. Pioggia: alti Na e Cl
2. Fiumi: alti Ca e HCO₃
2. Mare: alti Na e Cl

Copyright © McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Reazioni H₂O - Gas

Il pH dell'acqua di pioggia è generalmente acido e tale acidità è attribuita a:



Altre reazioni che conferiscono acidità:



Abbassamento del pH

Piogge acide!

Distribuzione del pH a livello mondiale

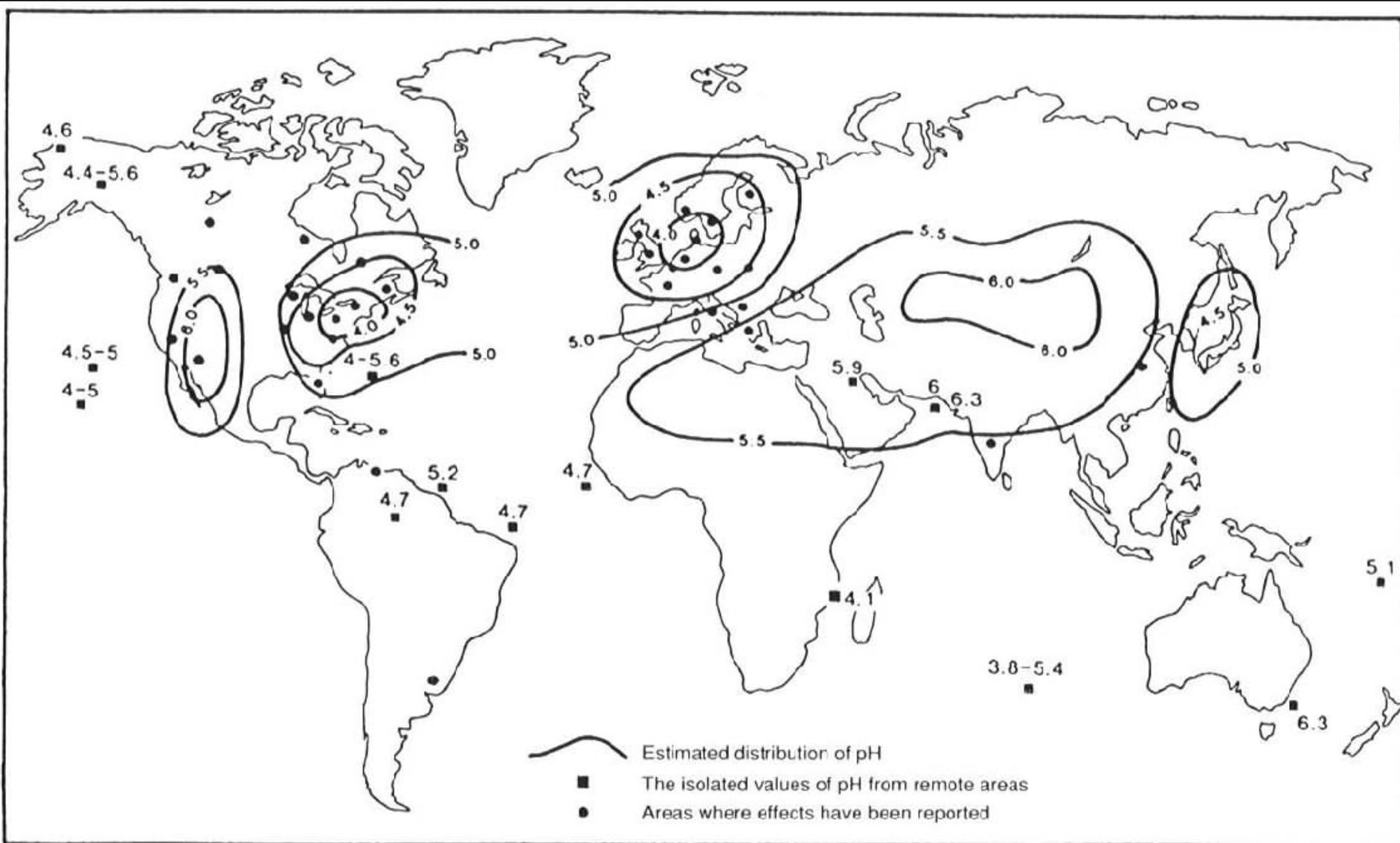


FIGURE 20.19 Map of the global pattern of precipitation acidity as determined by the Background Air Pollution Monitoring Program of the World Meteorological Organization (after Whelpdale and Miller, 1989).

L'acqua meteorica

Nel processo di evaporazione e successiva condensazione le goccioline di acqua interagiscono con:

- gas atmosferici;
- particelle solide e liquide.



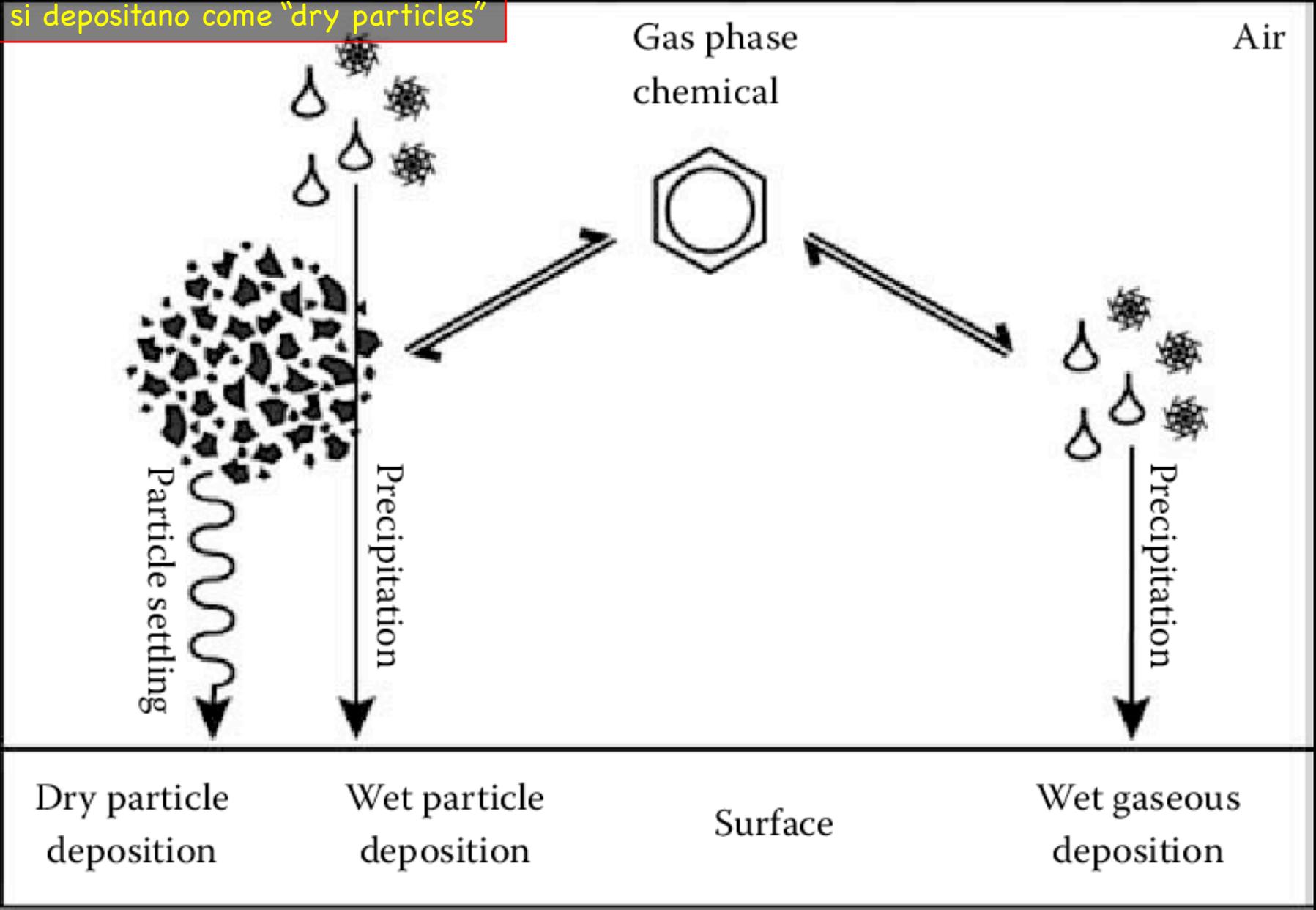
Aerosol

**Aerosol = fase dispersa condensata
che è sospesa in un gas**

Deposizione secca (dry): processi di gas inquinanti e particelle “secche” che cadono sulla Terra. Gas: SO_2 , NO_x , HNO_3 , HCl , e altre particelle che contengono solfati, nitrati e cloruri.

Deposizione umida (wet): materiale acido in soluzione. Include le precipitazioni acide, le nebbie acide e le nevi acide. **Scavenging**

I prodotti acidi, e.g. H_2SO_4 , sono incorporati nel particolato o nei fumi e si depositano come "dry particles"



Le nuvole

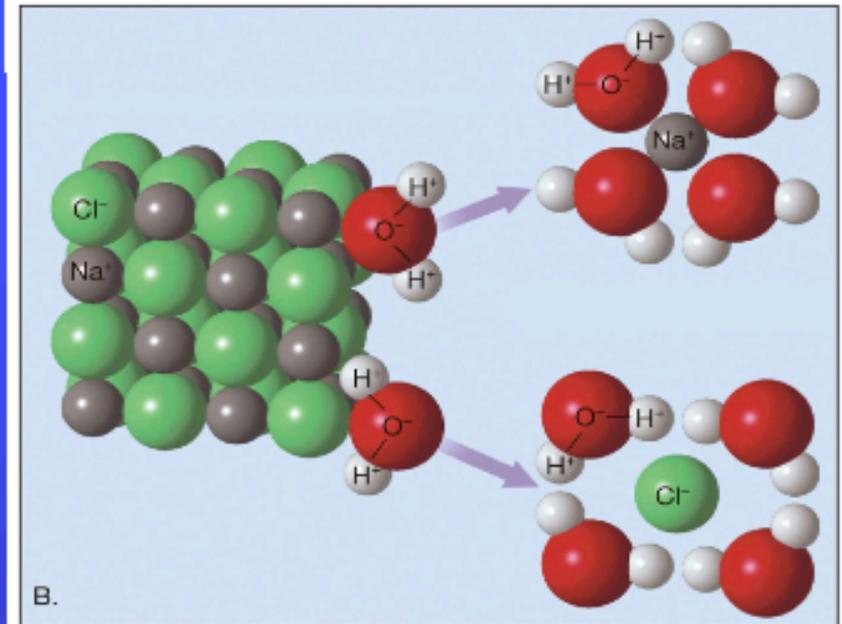
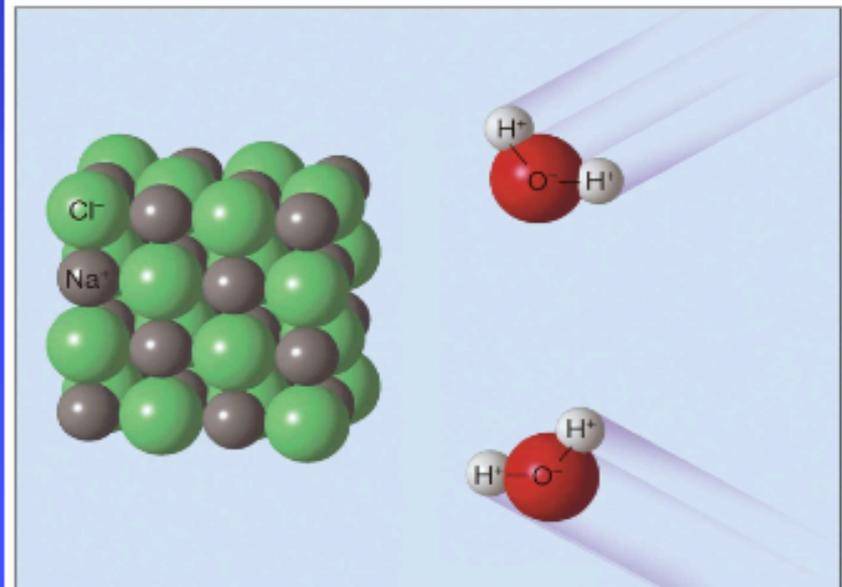


Le nuvole sono costituite da gocce di acqua o cristalli di ghiaccio con dimensioni pari a 1–100 μm , i.e. più grosse del tipico aerosol (0.01–10 μm). Tecnicamente sono degli aerosol ma hanno proprietà uniche e vengono considerate separatamente.

Dissoluzione dei Sali ciclici

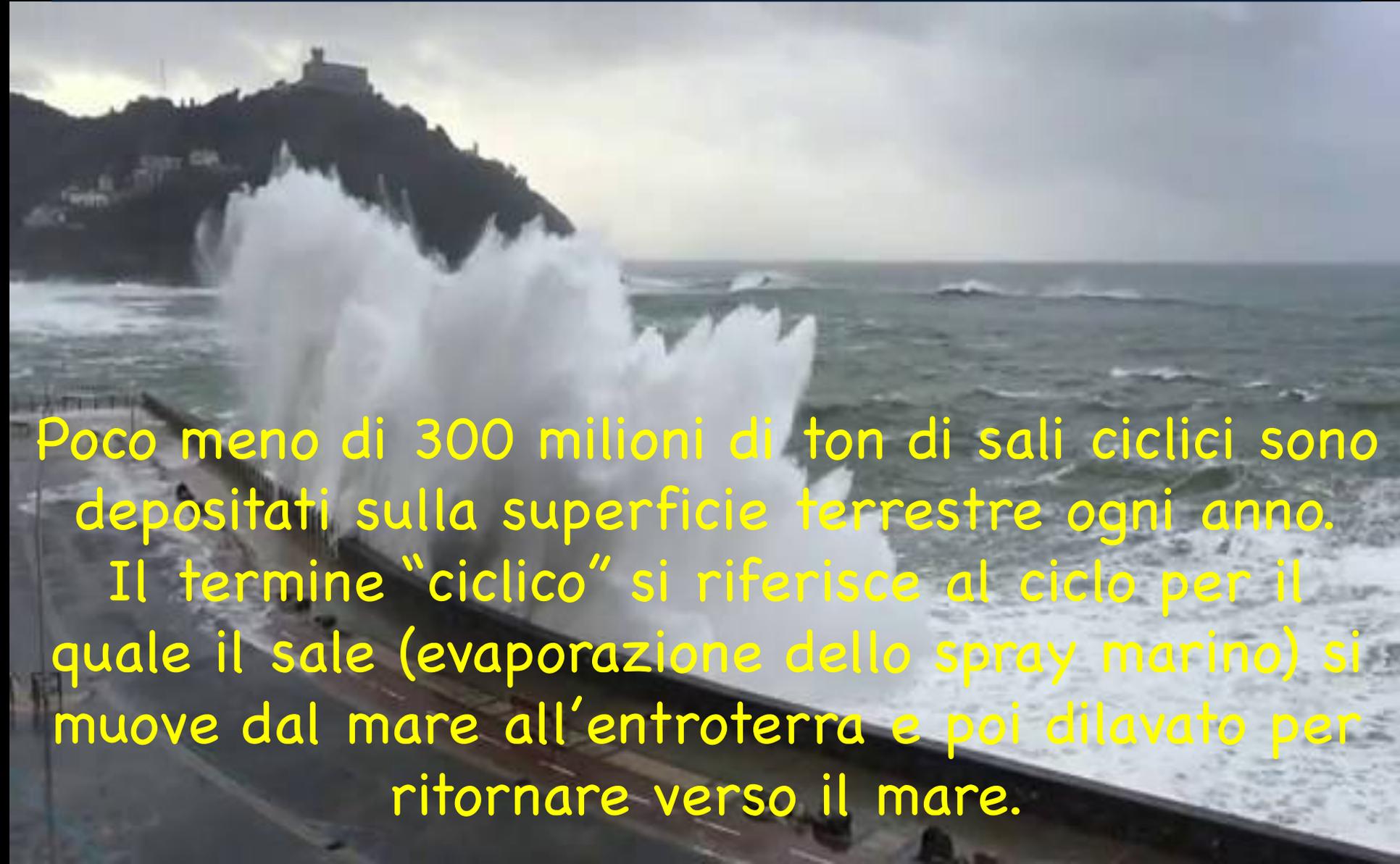
Certi minerali tendono a solubilizzarsi in acqua

Dal momento che l'acqua di mare è prevalentemente composta da Na^+ e Cl^- saranno i sali tipo NaCl , formatisi per evaporazione dello spray marino, ad influenzare la composizione chimica delle acque meteoriche. Di conseguenza anche la parte wet sarà per la maggior parte composta da Na^+ e Cl^- .



B.

Sale rimosso dal mare come spray, trasportato dal vento e ritornato alla sorgente per drenaggio.



Poco meno di 300 milioni di ton di sali ciclici sono depositati sulla superficie terrestre ogni anno. Il termine "ciclico" si riferisce al ciclo per il quale il sale (evaporazione dello spray marino) si muove dal mare all'entroterra e poi dilavato per ritornare verso il mare.

Na^+ e Cl^- diminuiscono allontanandosi dalla costa



Il risultato finale è che a terra arrivano soluzioni parzialmente acide con salinità basse e relativamente arricchite in sodio e cloruro.

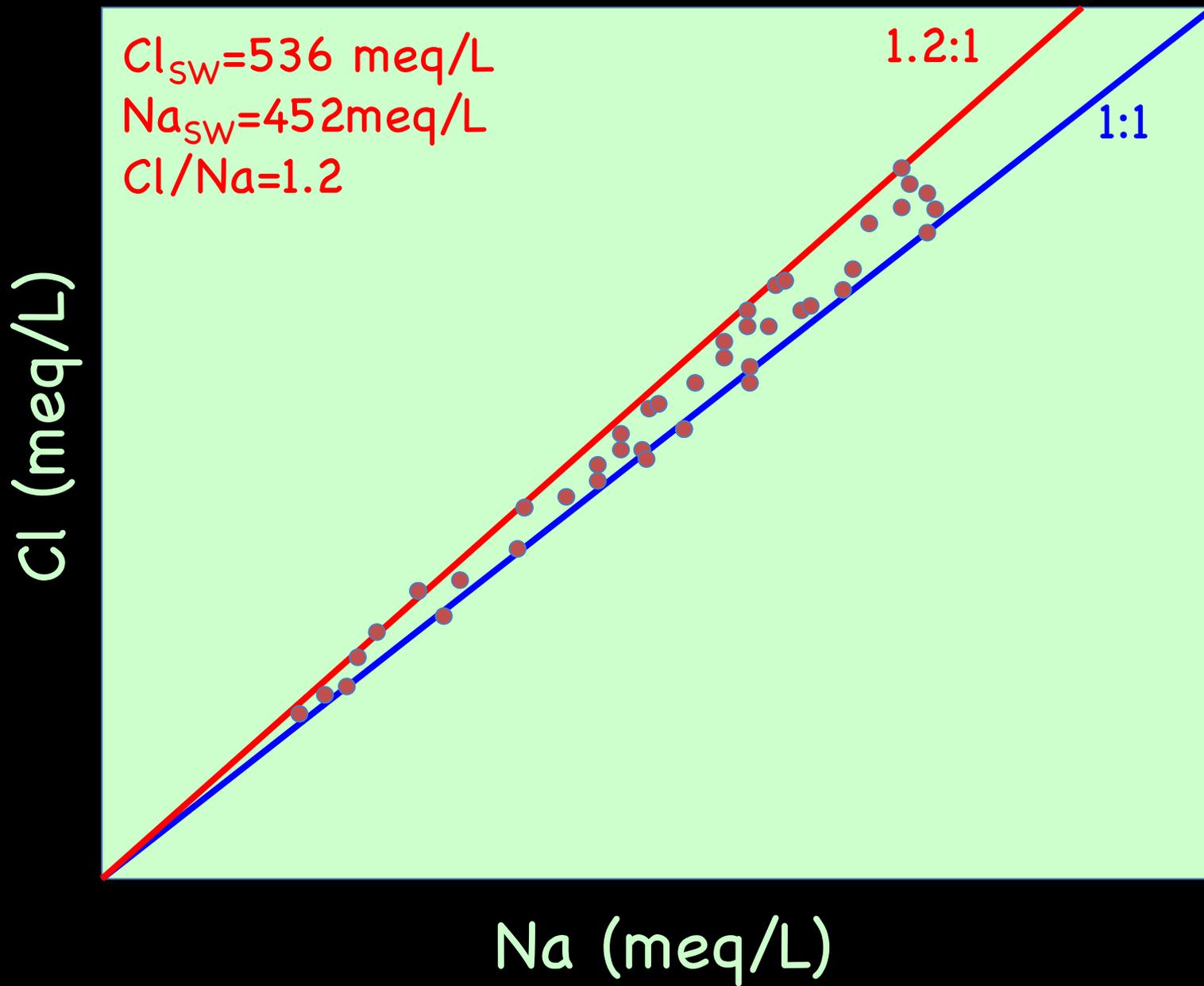


**Sale Ciclico
(NaCl)**

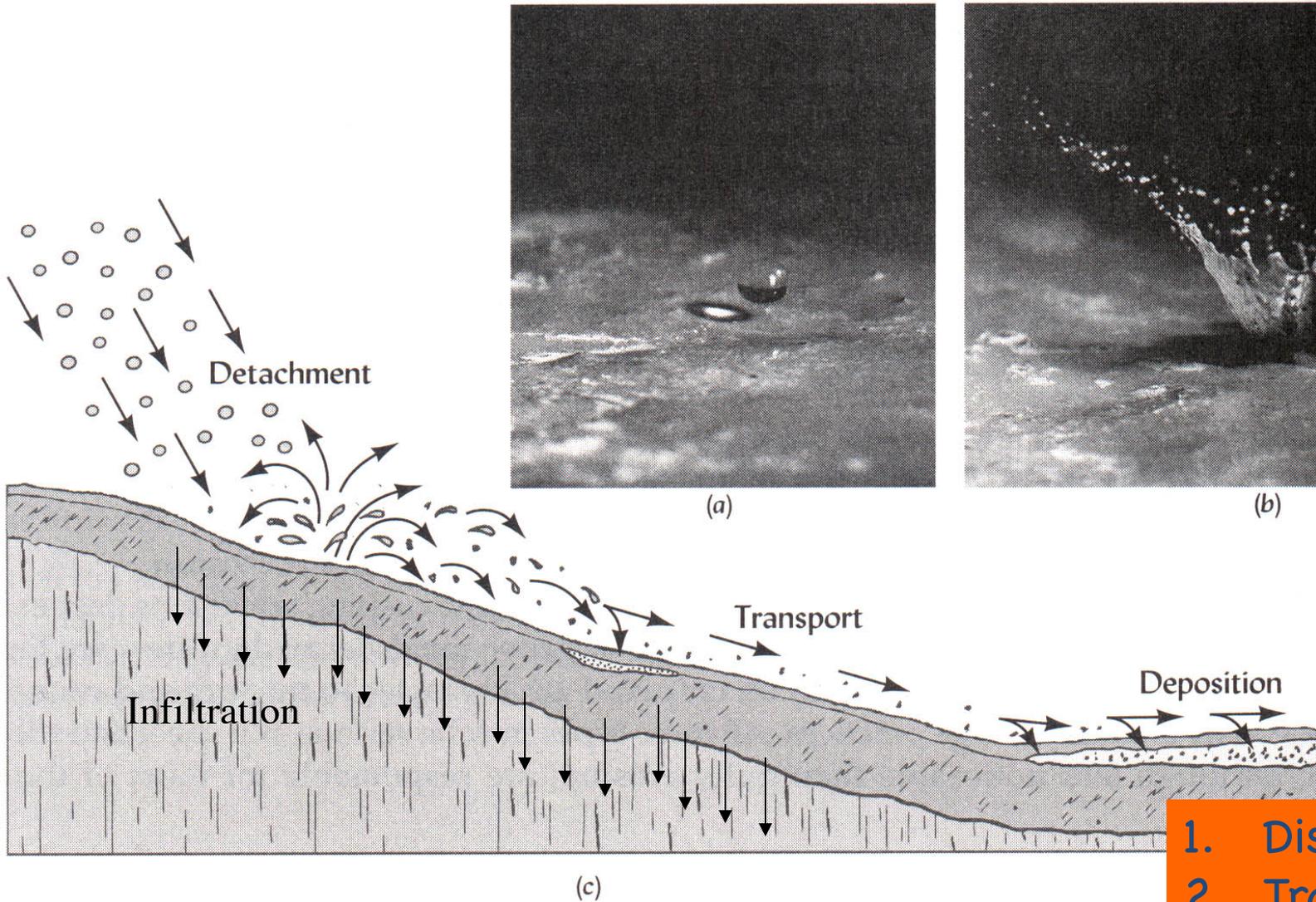


**Spray
marino**

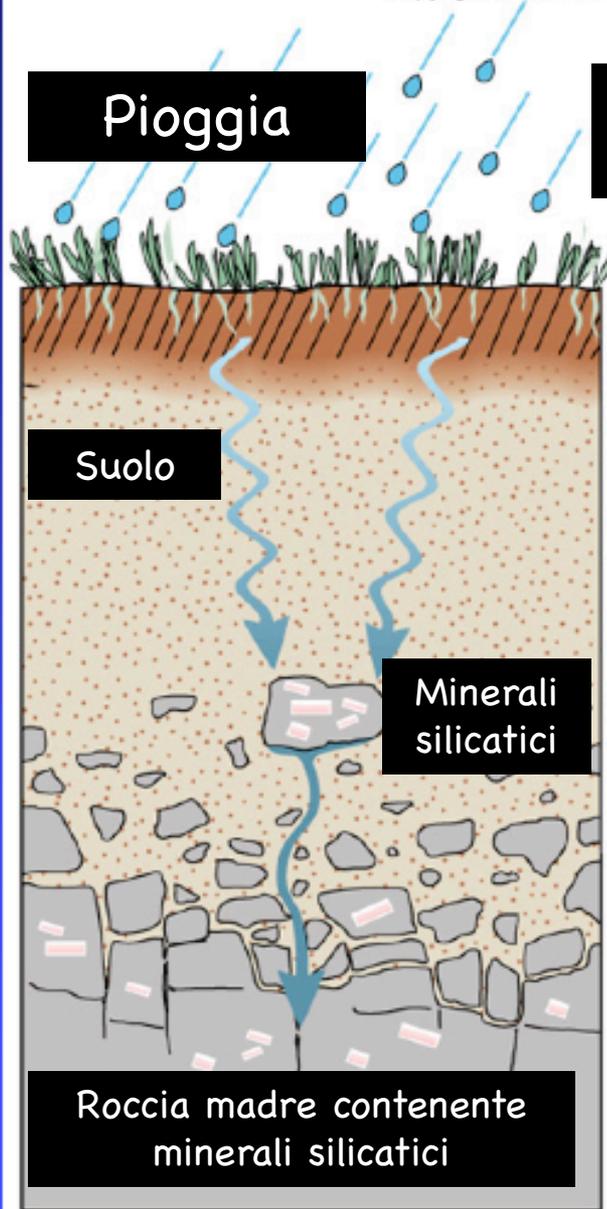
Quale sarà la differenza tra le due soluzioni risultanti dai due differenti processi di interazione in termine di rapporto Cl/Na?



Il tocco dell'acqua al suolo



1. Distacco
2. Trasporto
3. Deposizione
4. Infiltrazione



La pioggia solubilizza la CO₂ dell'atmosfera acquisendo così una certa acidità

Circa il 30% di gas interstiziale è CO₂

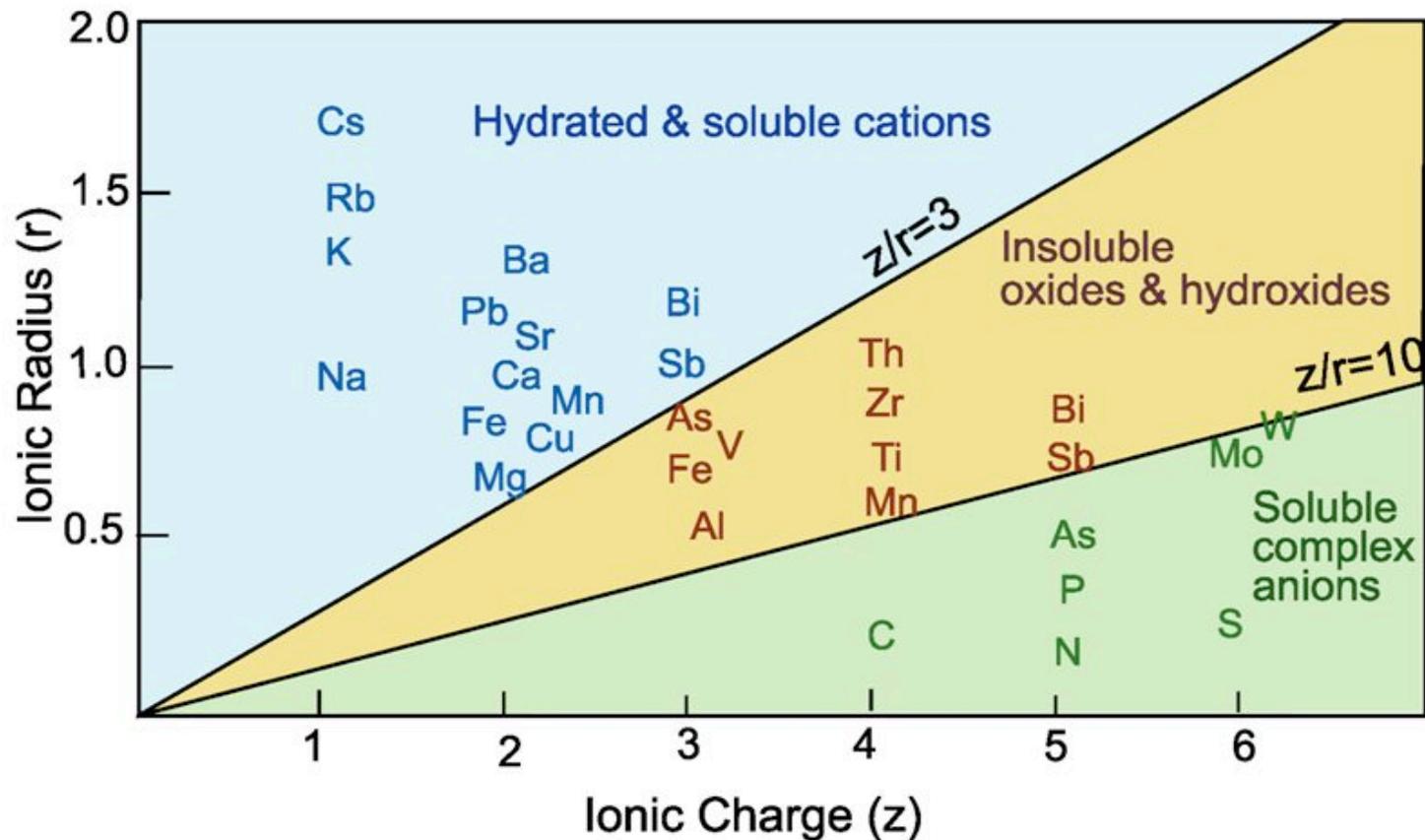
L'acqua di percolazione nei suoli acquisirà altra CO₂ derivante dall'azione biotica, acquisendo ulteriore acidità

Una particella rocciosa contenente minerali silicatici si altererà lentamente per produrre minerali argillosi secondari con l'acqua acida

L'acqua allontanerà gli ioni solubili e SiO₂ amorfa alle acque superficiali e di falda

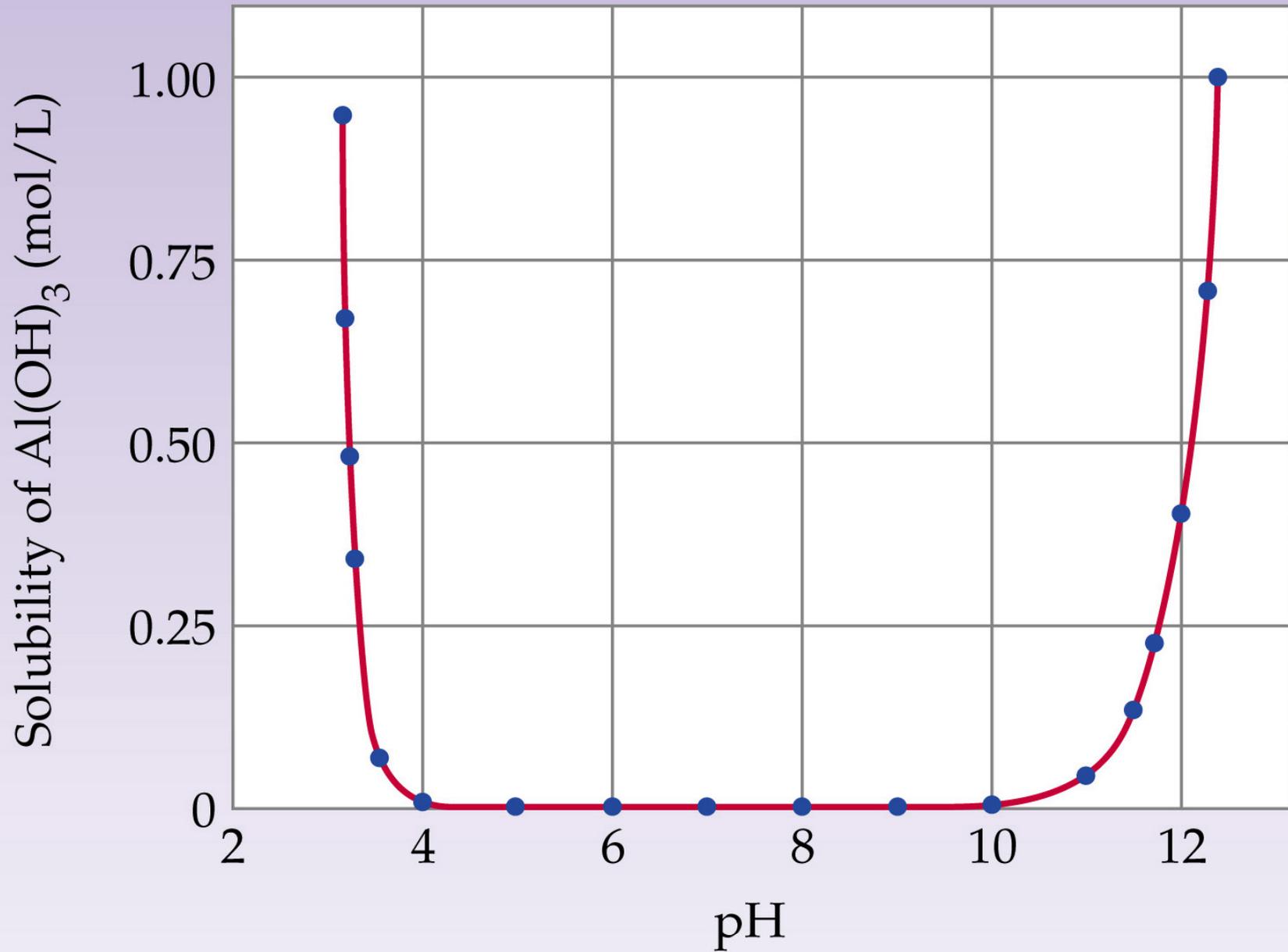


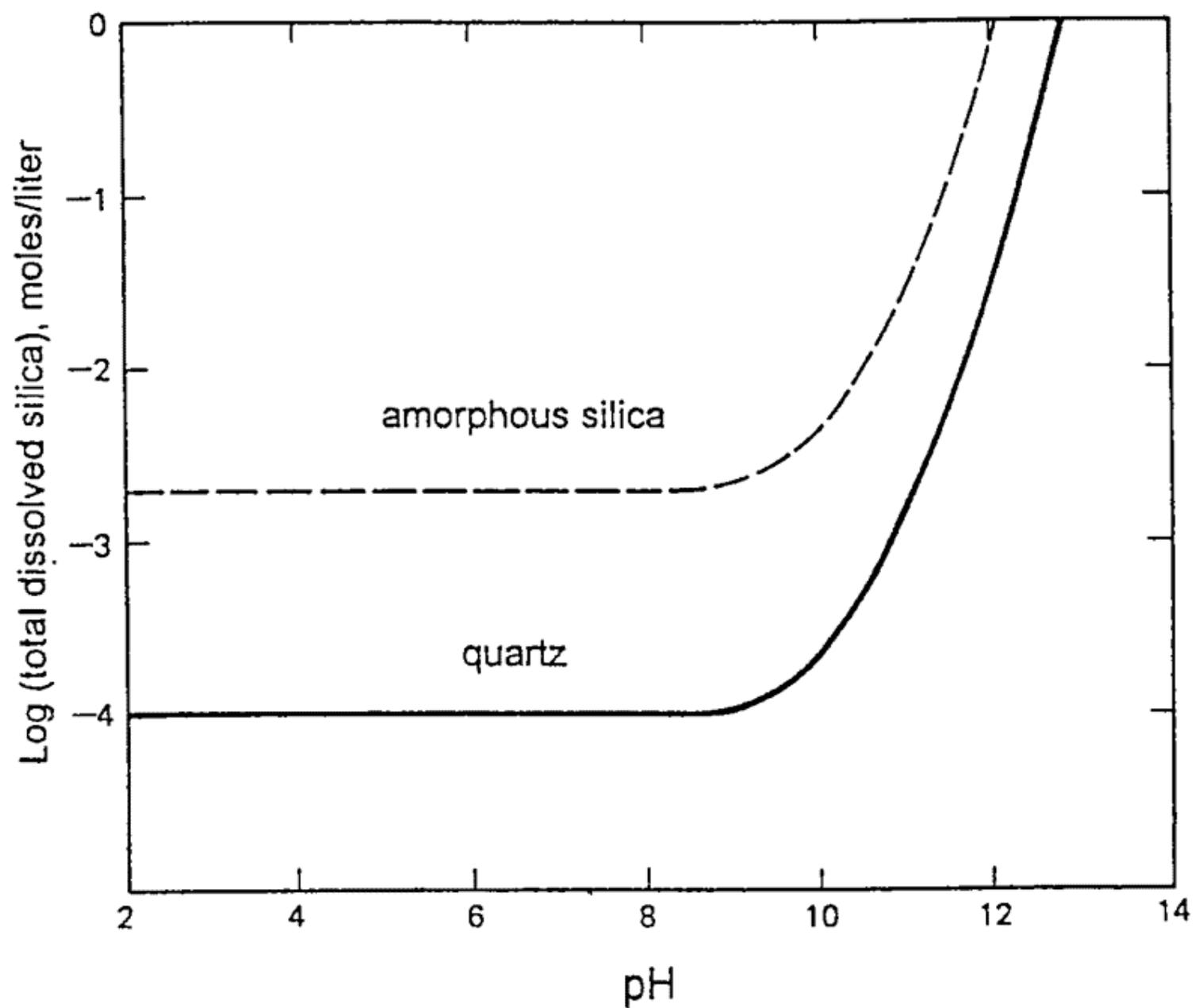
Another way to estimate mobility is via ionic potential (z/r) – relates to oxide/hydroxide stability



Mobilità dei cationi più comuni sulla base del Potenziale Ionico

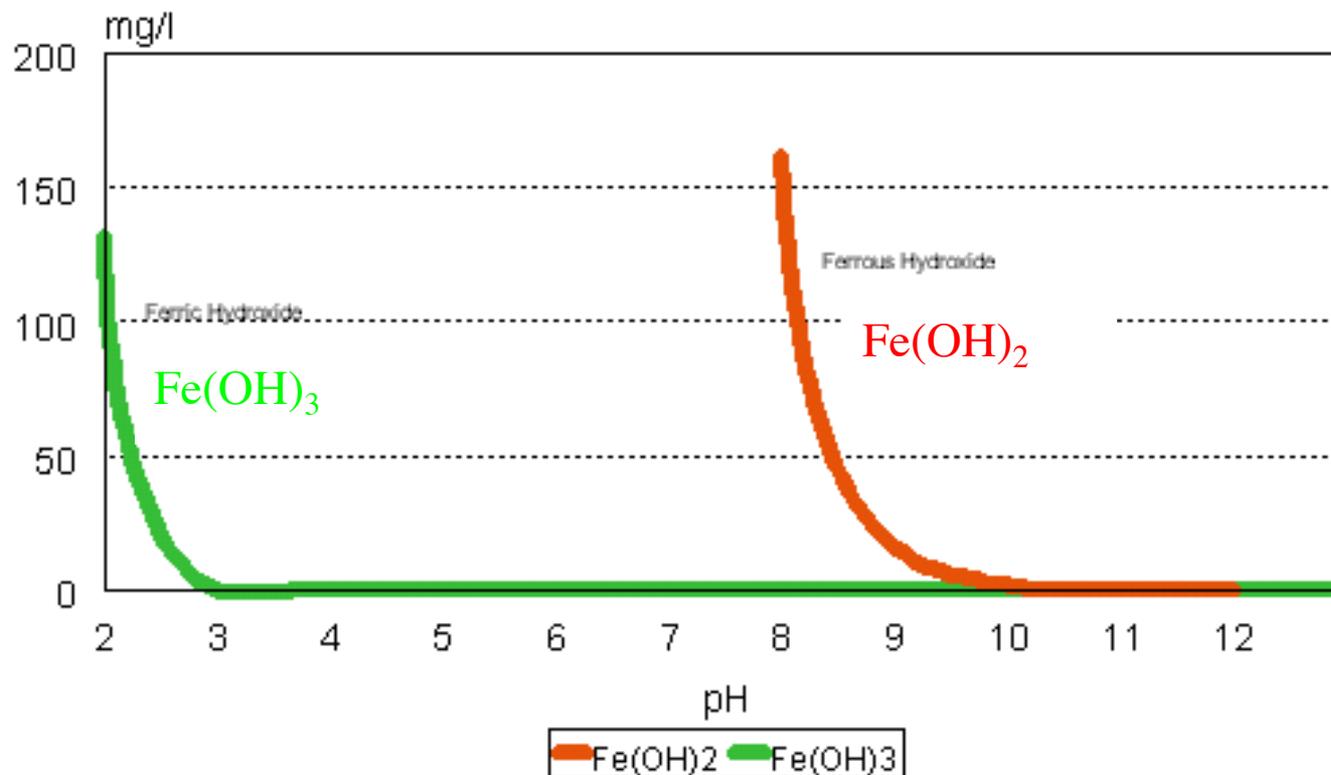
- 1. Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ -- allontanati durante la lisciviazione
- 2. K^+ -- allontanato ma più lentamente
- 3. Fe^{++} -- il tasso dipende dal redox e dalle condizioni di lisciviazione
- 4. Si^{4+} -- allontanato lentamente in condizioni di lisciviazione
- 5. Fe^{3+} -- immobile sotto condizioni ossidanti
- 6. Al^{3+} immobile per pH fra circa 4.5 e 9.5





Iron Solubility

$\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$



ibs/usf

Perchè non abbiamo elevate concentrazioni di Fe^{2+} in soluzione in acque superficiali?

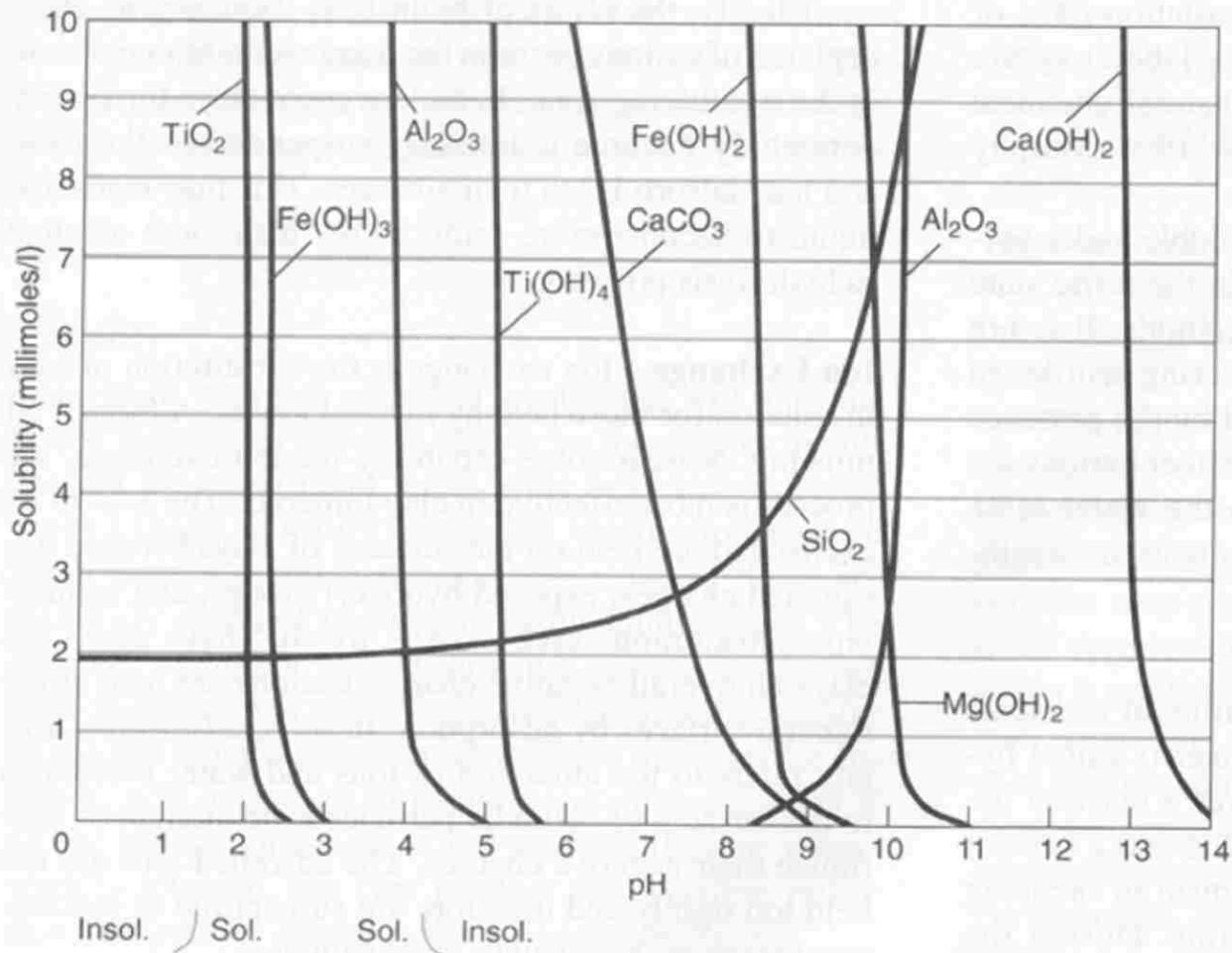


Figure 3.5

The relationship of solubility of common substances to various pH conditions.

(From F. C. Loughnan, *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*. Copyright 1969 Elsevier Publishing Co., New York. Reprinted by permission of the author.)

È il pH a controllare la solubilità..

Dissoluzione congruente

- Esempio: Carbonato di calcio:



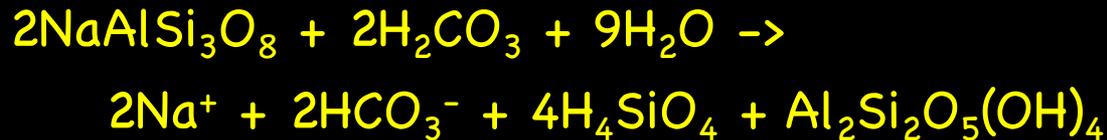
- Altri esempi: olivina (FeMgSiO_4), pirite (FeS_2)
 - Mg^{2+} , H_4SiO_4 , SO_4 dal suolo/terreno al run-off
 - Fe si ossida, e.g. Fe_2O_3 , spesso mediato da reazioni microbiche (*Thiobacillus ferrooxidans*)

- Prodotti di drenaggio acido: Reazioni redox



Dissoluzione incongruente

- Esempio: plagioclasio → caolinite:



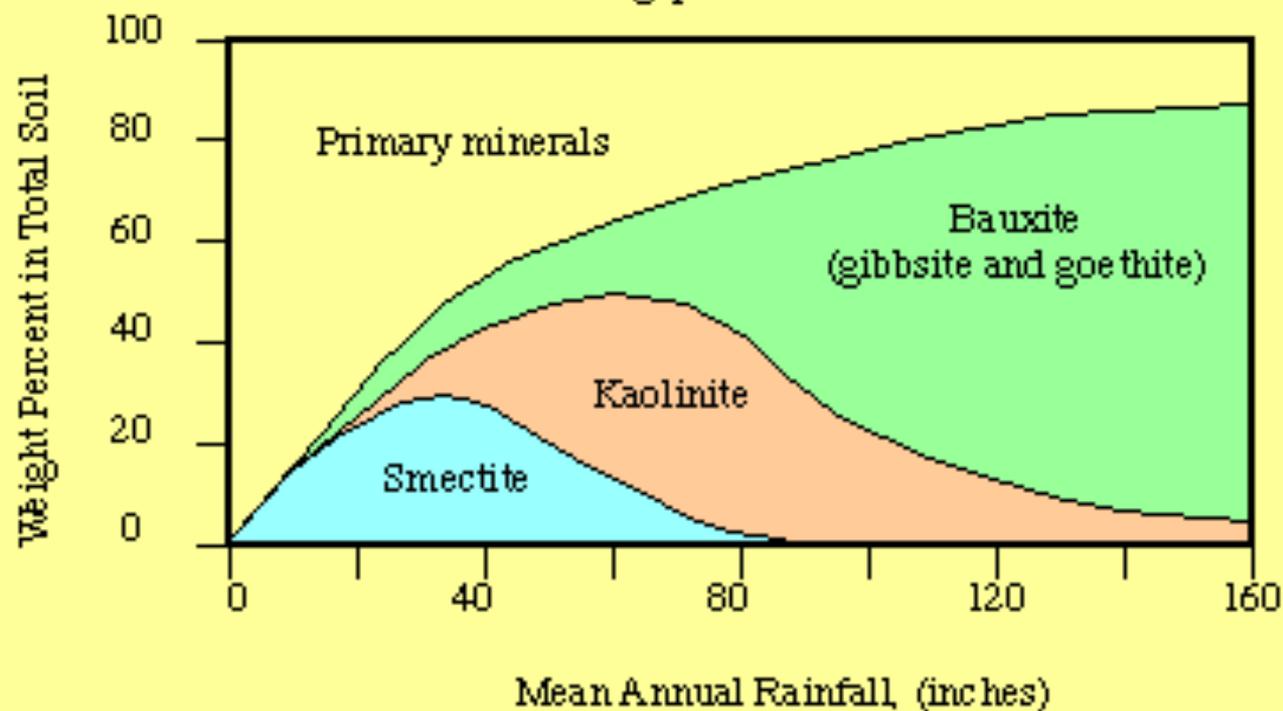
- Solo alcuni elementi del 1° minerale sono solubilizzati
- Formazione di minerali secondari
 - Rimozione di Na e Si
 - La produzione di HCO_3^- indica la presenza di acido carbonico (agente alterante con H_2O)
 - Il 2° minerale ha un rapporto Si:Al più basso
- Caolinite si può alterare incongruentemente per formare Gibbsite



Prodotti di alterazione: Effetto del Clima

- In aree con scarsa piovosità (e una sorgente di Mg^{2+}),
 - $3NaAlSi_3O_8(\text{albite}) + 2H_2O + Mg^{2+} \leftrightarrow 2Na_{0.5}Al_{1.5}Mg_{0.5}Si_4O_{10}(OH)_2 (\text{smectite}) + 2Na^+ + H_4SiO_4^0$
- In aree con moderata piovosità,
 - $2NaAlSi_3O_8(\text{albite}) + 2H_2CO_3^0 + 9H_2O(l) \leftrightarrow 2Na^+ + 2HCO_3^- + Al_2Si_2O_5(OH)_4 (\text{kaolinite}) + 4H_4SiO_4^0$
- In aree con elevata piovosità, H_4SiO_4 è rimosso efficacemente :
 - $NaAlSi_3O_8(\text{albite}) + H_2CO_3^0 + 7H_2O(l) \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^- + Al(OH)_3 (\text{gibbsite}) + 3H_4SiO_4^0$

Basalt weathering products in Hawaii



After G.D. Sherman (1952)

Acidi organici

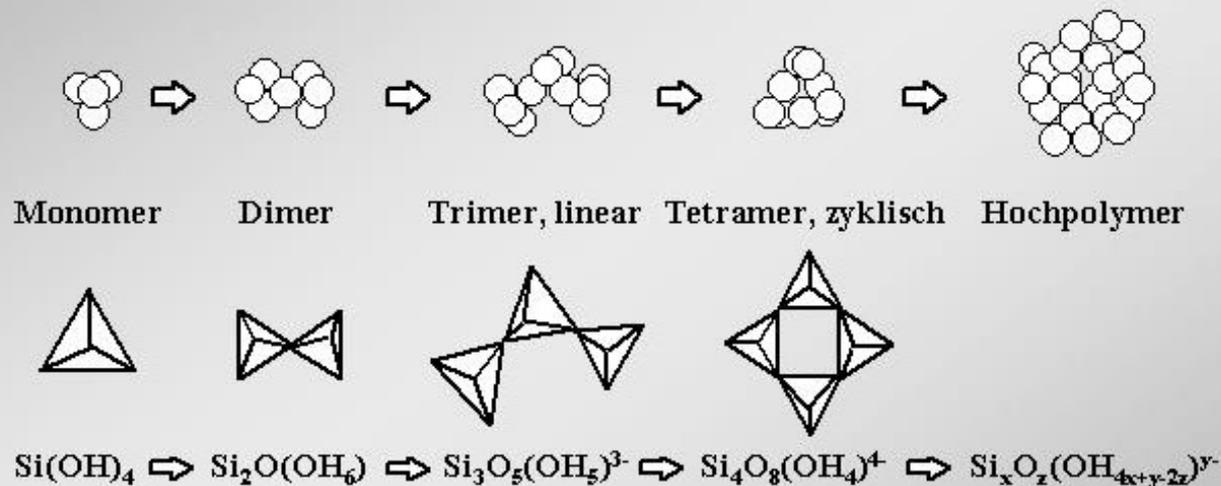
- Rilasciati dagli organismi del suolo all'acqua interstiziale
 - Radici delle piante: acido acetico, acido citrico
 - Microbi del suolo: acidi fulvici e umici, acidi fenolici (tannini)
 - Funghi: acido ossalico
- Gli AO agiscono in due modi:
 - Contribuiscono all'acidità totale del suolo
 - Sono agenti chelanti: qualunque composto complesso che consiste in atomo centrale con un metallo attaccato ad una molecola di grosse dimensioni, Legante, in una struttura ciclica o ad anello.

Il ruolo degli acidi organici nell'alterazione dei silicati

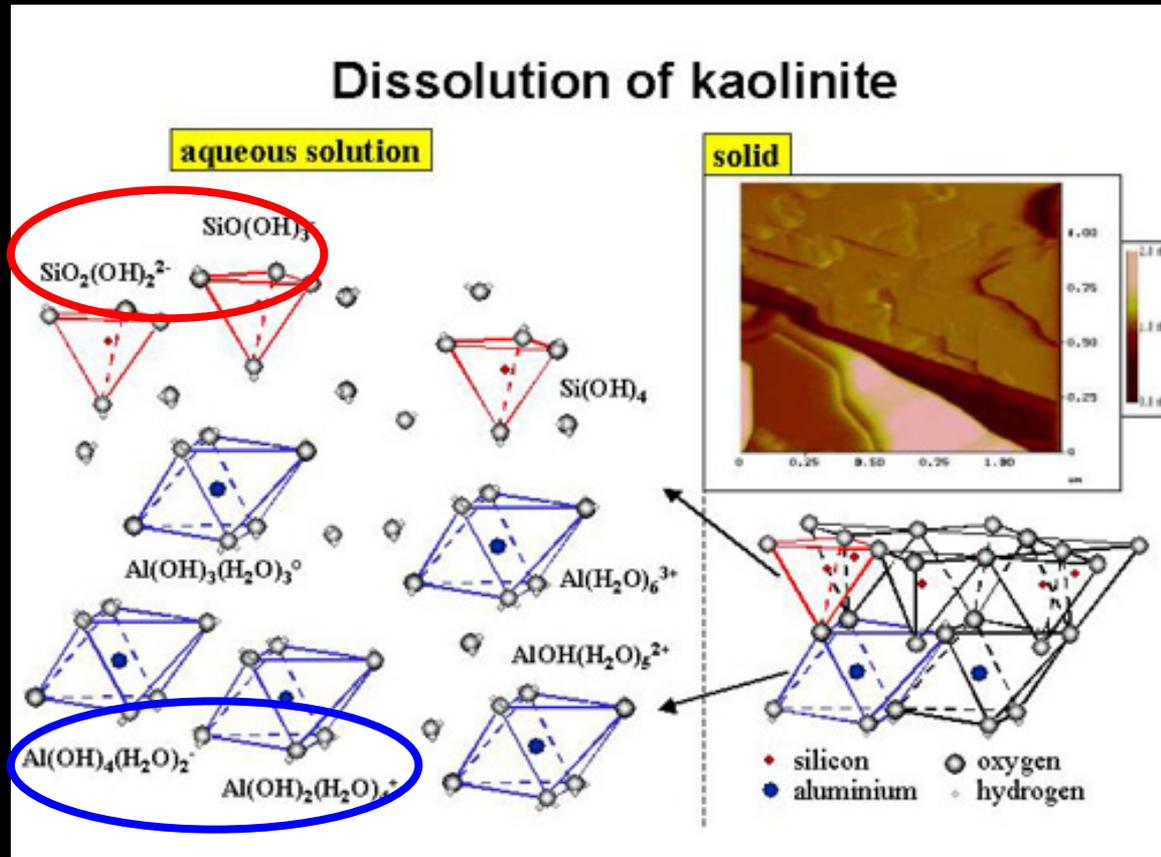
La comprensione dell'alterazione dei silicati, la neo-formazione di solidi contenenti SiO_2 e la mobilitazione di questa necessitano della conoscenza sulla stabilità degli acidi silicici. I meccanismi di base includono la formazione e la decomposizione di **legami silossiani** (polimerizzazione/depolimerizzazione). Gli esperimenti mostrano che acidi mono- e polisilicici sono trasferiti in soluzione per dissoluzione dei silicati

Qualunque composto contenente atomi alternati di Si e O in arrangiamento ciclico.

Silicic acid in aqueous solution



L'alterazione dei minerali silicatici (e quindi anche delle argille) è riferita alla composizione chimica del suolo e alle soluzioni interstiziali. Queste soluzioni contengono materia inorganica ed organica disciolta. I composti organici che risultano essere più efficaci per l'alterazione dei minerali silicatici sono: aminoacidi (alanina, cisteina, treonina, glicina), acidi carbossilici (acido tartarico: $C_4H_6O_6$, acido citrico: $C_6H_8O_7$, acido ossalico: $H_2C_2O_4$) e urea (CON_2H_4).

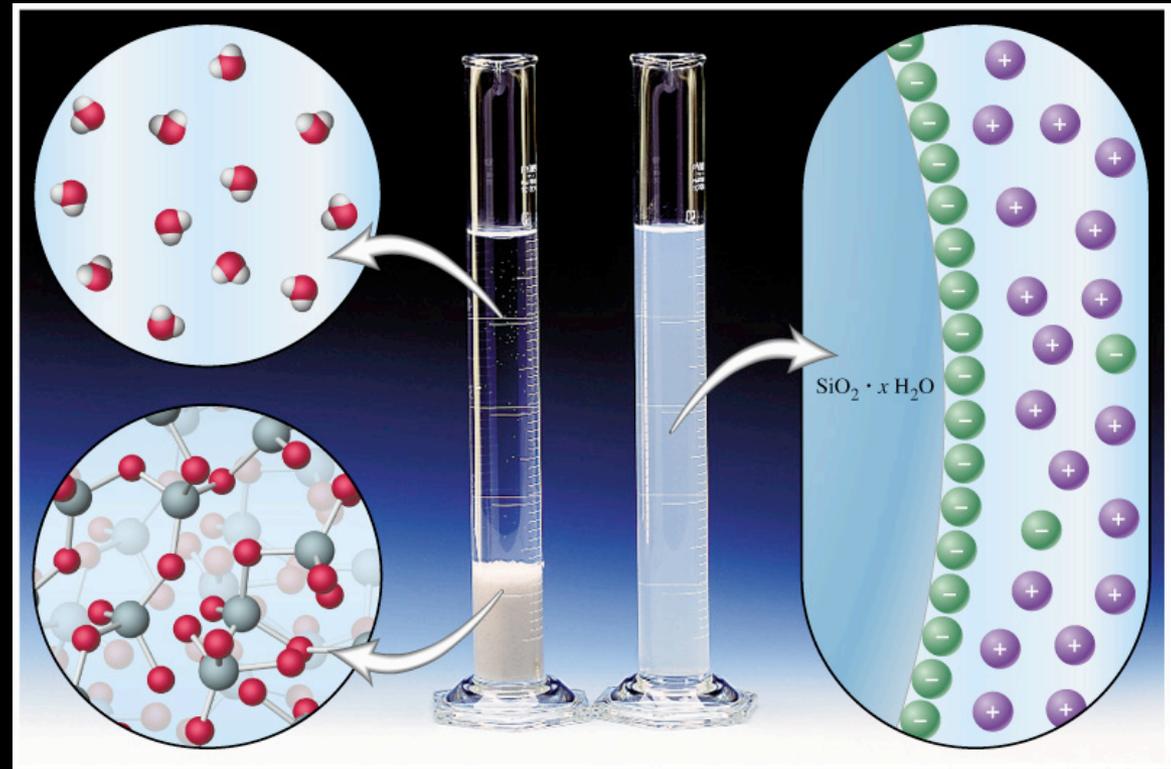


Complessi stabili e metastabili, particelle colloidali e precipitati amorfi di Si e Al. Soluzioni colloidali di $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $FeO(OH)$ e idrogel di SiO_2 .

Il termine *colloidale* si riferisce ad uno stato di suddivisione. Questo implica che le molecole o polimolecole disperse in un mezzo abbiano almeno una dimensione dell'ordine di 1 nm - 1 μ m. Non è necessario che in tutte e tre le dimensioni si abbiano queste misure: FIBRE: per due sole dimensioni; PELLICOLE: per una sola dimensione.

COLLOIDI:

Particelle a livello di sub-micron, piccole per depositarsi nelle condizioni di trasporto che caratterizzano le acque naturali, ma grosse da comportarsi diversamente dalle specie acquose in soluzione. Sono considerati come veloci trasportatori per specie altrimenti insolubili come alcuni elementi radioattivi.



SOL-GEL

Un sistema di un fluido colloidale di due o più componenti può essere chiamato SOL, un sol di proteine, un sol di oro, un'emulsione.

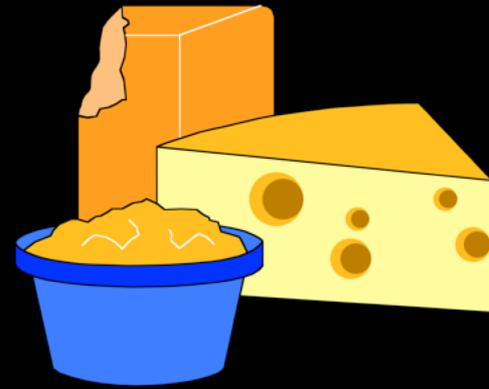
Un colloide in cui la fase dispersa è combinata con il mezzo di dispersione per produrre un materiale semi-solido è detto GEL.

MATERIALE IN SOSPENSIONE

- Una soluzione è un miscuglio omogeneo dove tutte le particelle esistono come molecole individuali o ioni.
- Ci sono miscugli omogenei dove la dimensione delle particelle è più grande di quella delle singole molecole o ioni. Tali particelle hanno dimensioni tali per cui non si depositano nel mezzo in cui sono incluse.
- Termini come COLLOIDE, SOL e GEL sono usati per identificare queste misture.

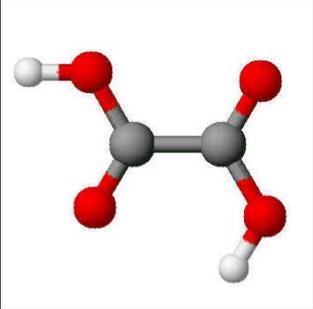
Esempi di Colloidi

- Nebbia
- Panna
- Latte
- Formaggio
- Plasma sanguigno



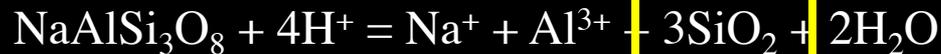
- Colloidi: sostanze solide con particelle di pochi micrometri.
 - I colloidi predominanti durante le fasi di alterazione sono argille e composti organici (dalle piante).
 - I Colloidi hanno una carica netta negativa
-
- I minerali argillosi sono usualmente cristallini
 - Anche se possono essere (quasi)amorfi (e.g., allophane)
 - Due definizioni generali;
 - particelle $< 2 \mu\text{m}$ o $4 \mu\text{m}$
 - nome di un gruppo di minerali

Il ruolo degli acidi organici nell'alterazione dei silicati

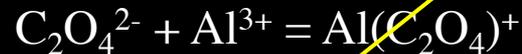


(acido ossalico)

(ione ossalato)



(albite)

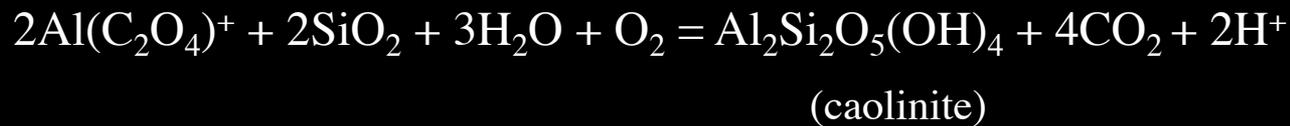


(albite)



Ossidazione dello ione ossalato da parte di batteri

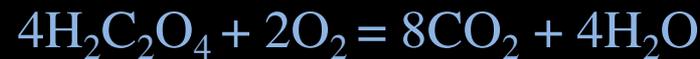
SiO_2 può essere presente come acido monosilicico o polisilicico o particelle di SiO_2 colloidale.



L'albite si discioglie incongruentemente attraverso la formazione di caolinite e solubilizzazione di Na, HCO₃ e SiO₂. Non c'è memoria dell'acido ossalico in soluzione e il processo di cui sopra è equivalente alla dissoluzione dell'albite via acido carbonico.



La sola differenza è l'ossidazione dell'acido ossalico a CO₂ secondo:



Queste reazioni sono valide per qualunque acido organico che venga a contatto con minerali silicatici

I minerali argillosi

I minerali argillosi sono rappresentati generalmente da silicati idrati di Al e subordinatamente Fe, Mg ed altri cationi.

Per frazione argillosa si intende l'insieme delle particelle con diametro inferiore a 2 μm . Tale frazione comprende, non solo i minerali argillosi propriamente detti, ma anche particelle di:

- Quarzo
- Feldspati
- Carbonati
- Ossidi
- Idrossidi
- Ossidi idrati di Fe, Al, Mn
- Sostanza organica

Minerali argillosi

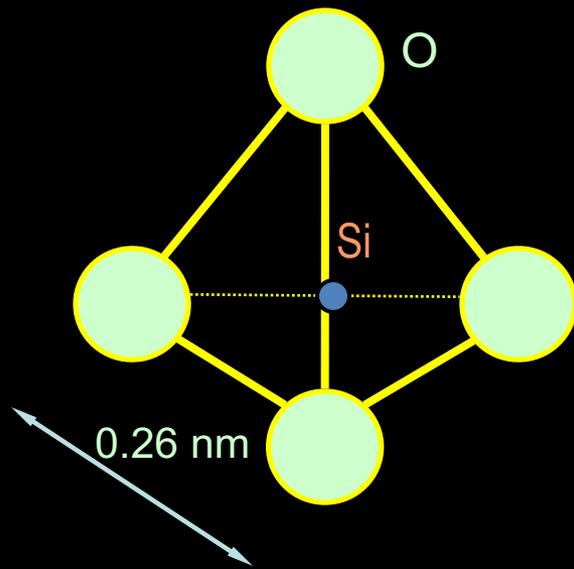
Sono molto utilizzati sia in campo agricolo (suoli) ma anche come assorbenti di olii, ceramiche, industria farmaceutica, rivestimenti in ferro, fanghi per trivellazioni, trattamento delle acque reflue, preparazione del cibo, pitture, lettiere



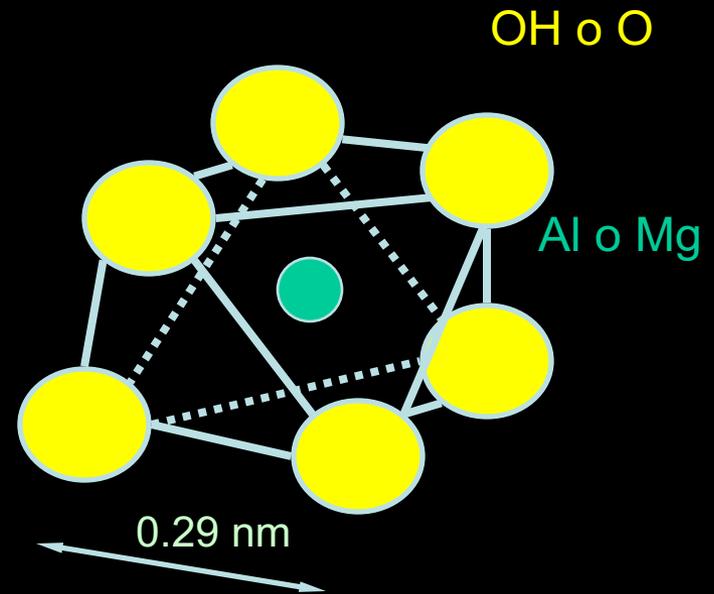
Bentonite workings, WY

Unità strutturali di base

I minerali argillosi sono fatti di due distinte unità strutturali.



Tetraedro di Si



Ottaedro di Al

Fillosilicati

I minerali argillosi sono Fillosilicati



Hanno tutti strati di tetraedri di Si



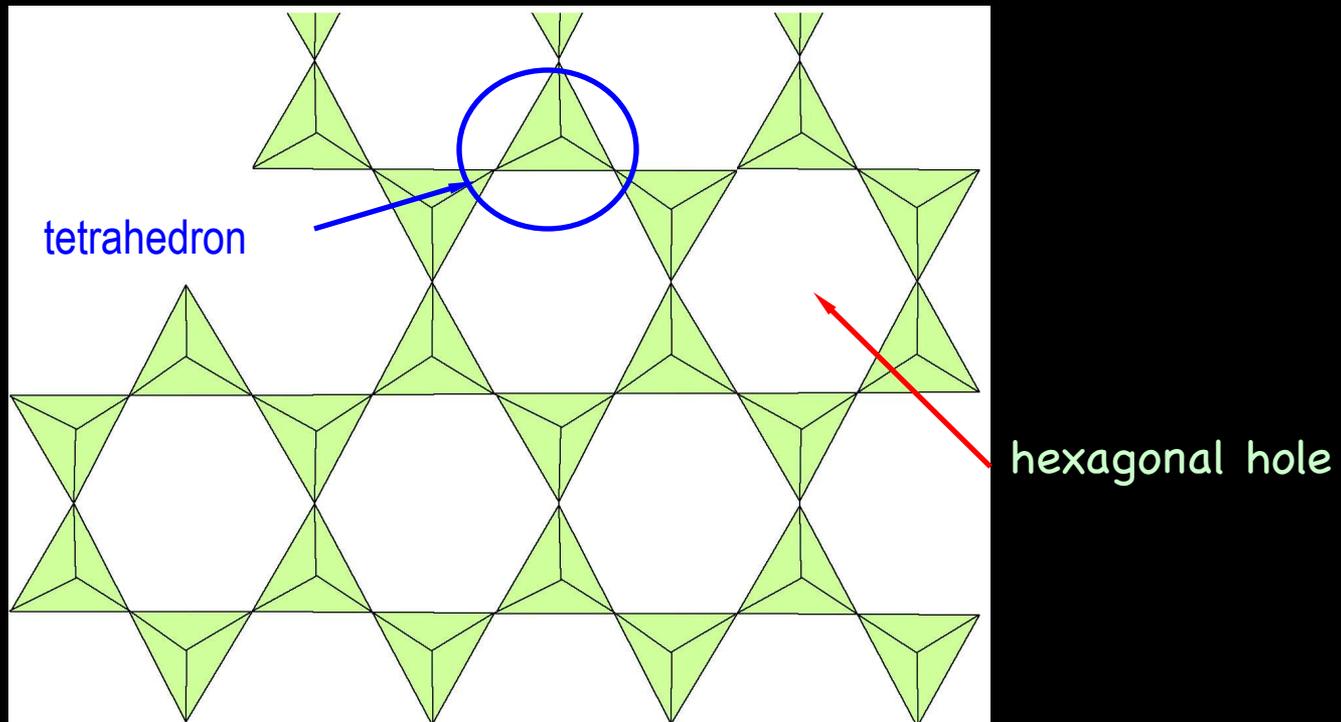
Foto al microscopio elettronico a scansione (SEM)

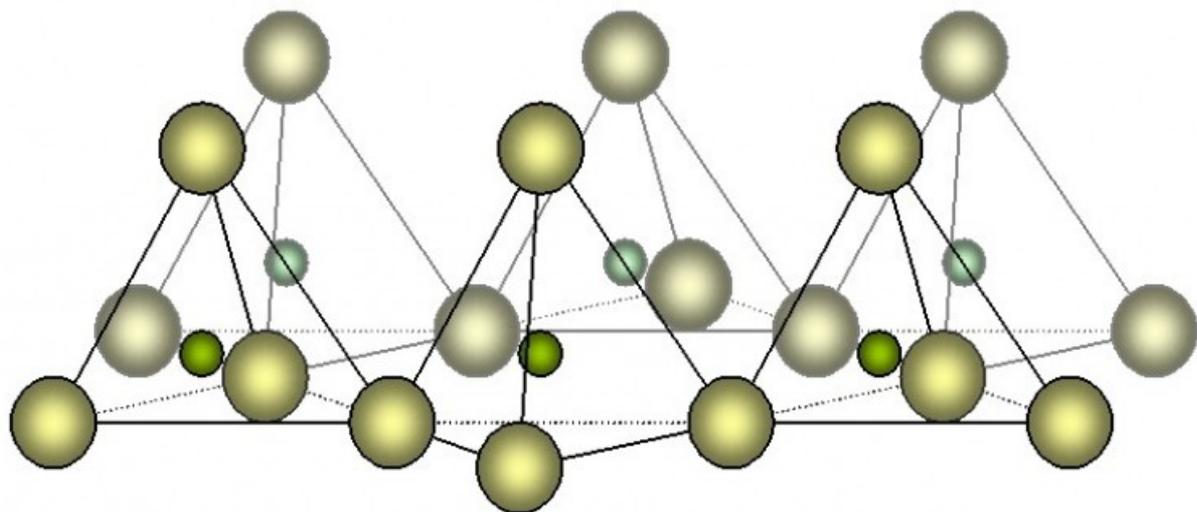
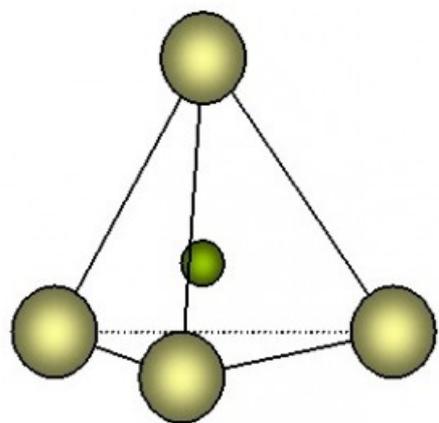


e strati di ottaedri di Al, Fe, Mg, simili alla gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ o brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$

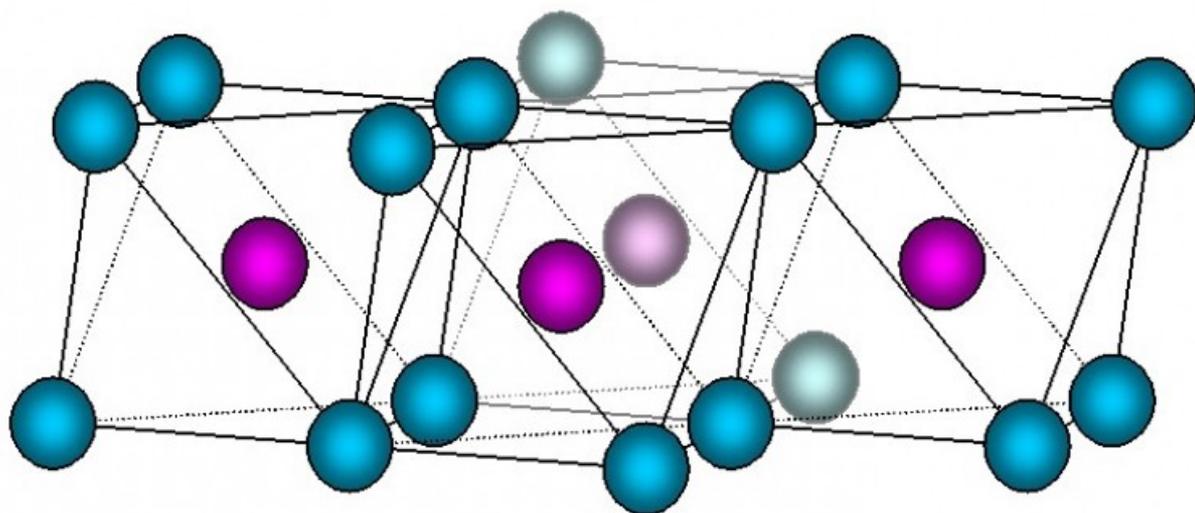
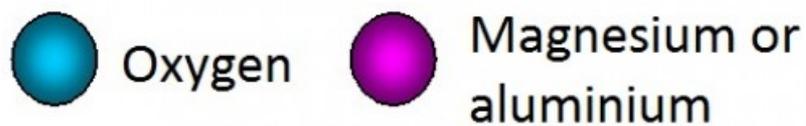
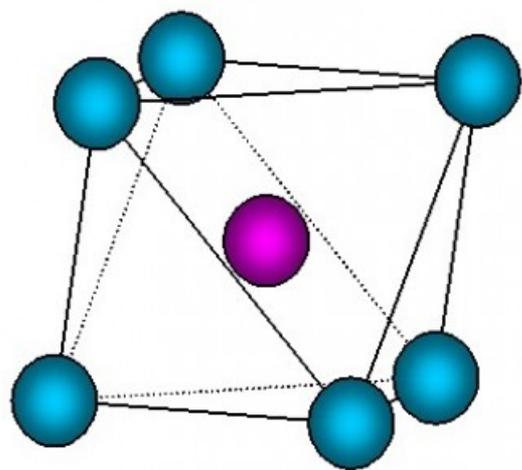
Strati tetraedrici

Vari tetraedri si combinano per formare degli strati tetraedrici.



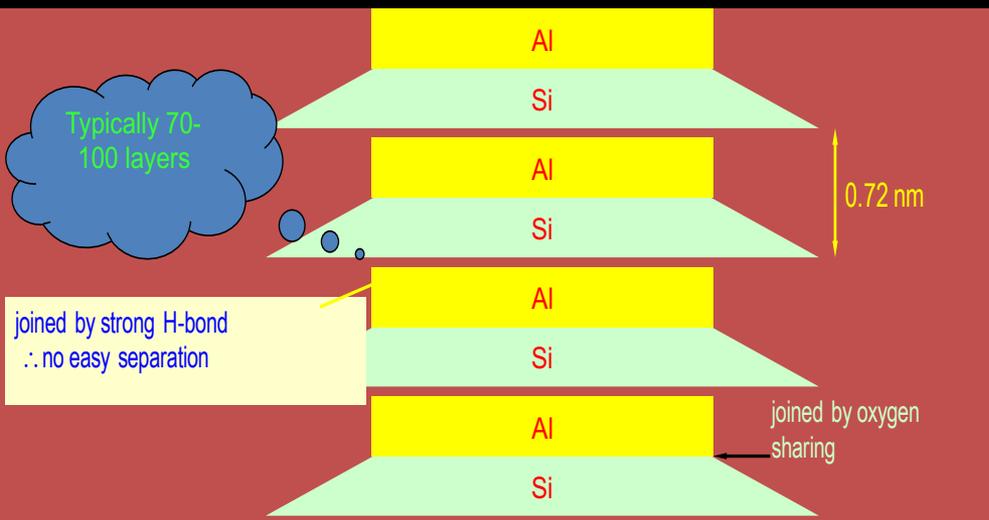


Layer of tetrahedra

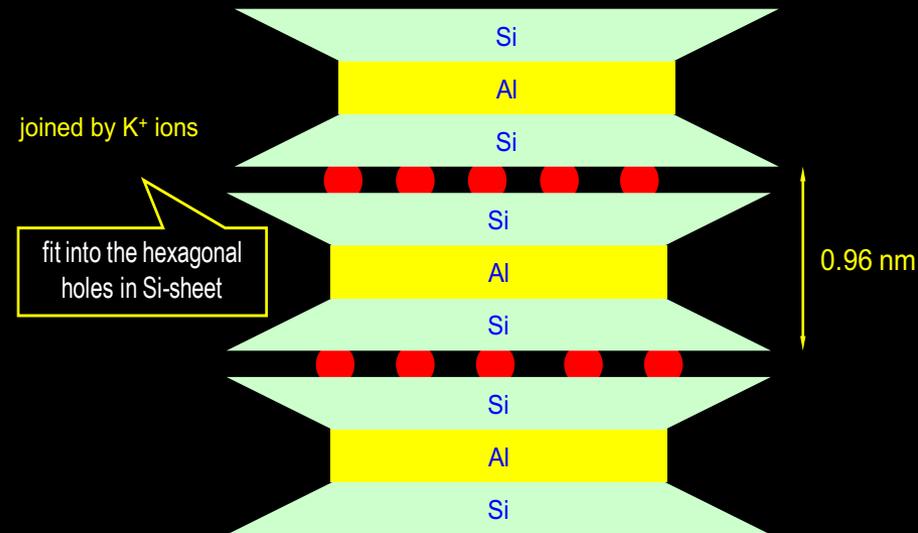


Layer of octahedra

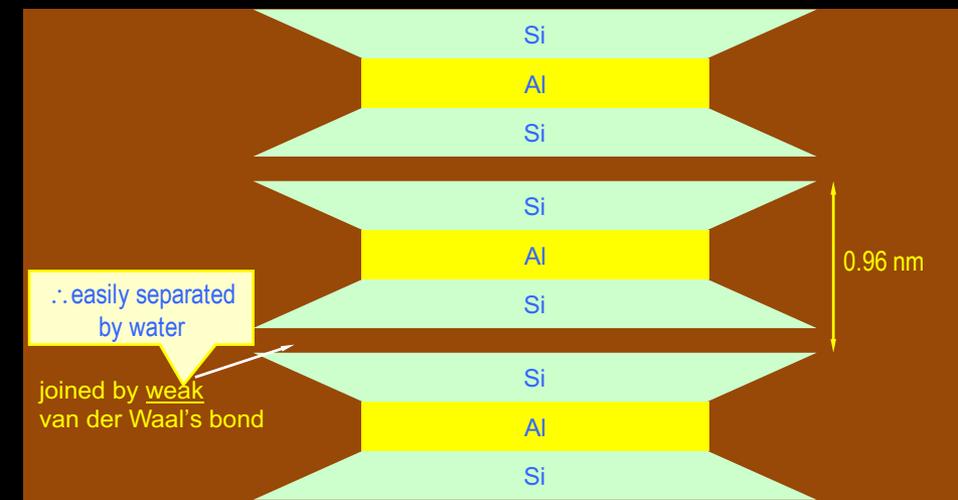
Caolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$): struttura TO



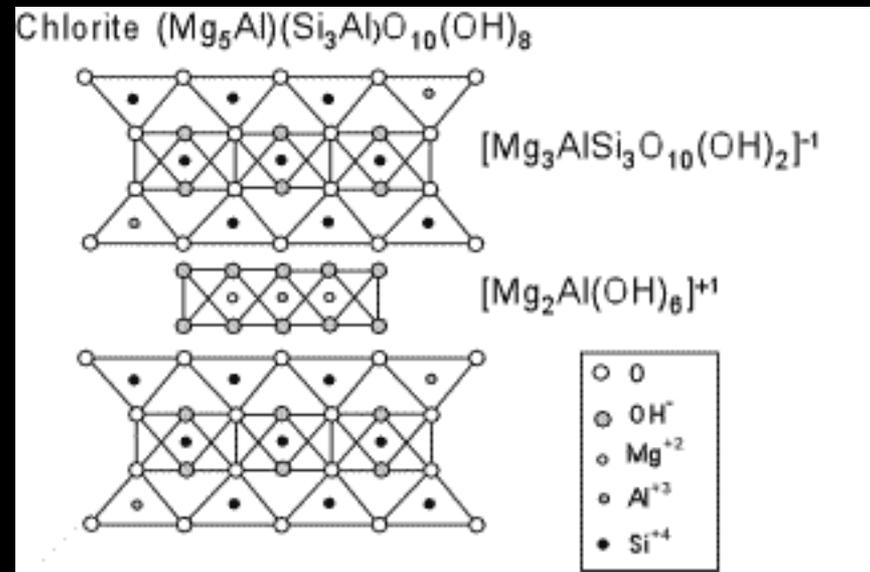
Illite ($\text{K}_{0.65}\text{Al}_{2.0}[\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$): struttura TOT



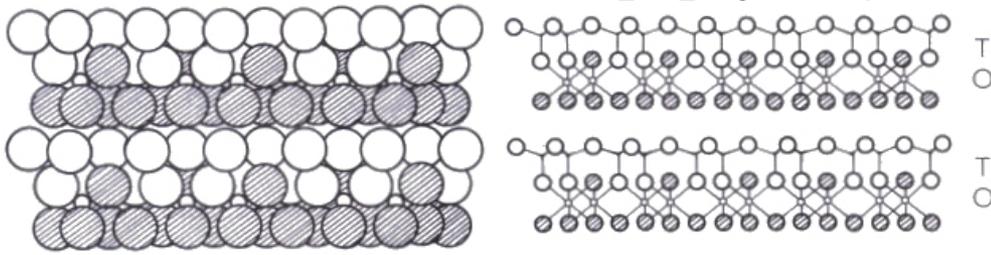
Smectite ($2\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$): struttura TOT



Struttura TOTO

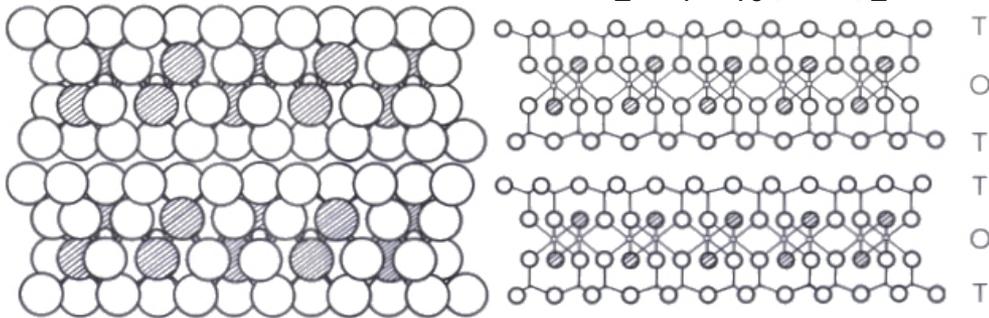


Caolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



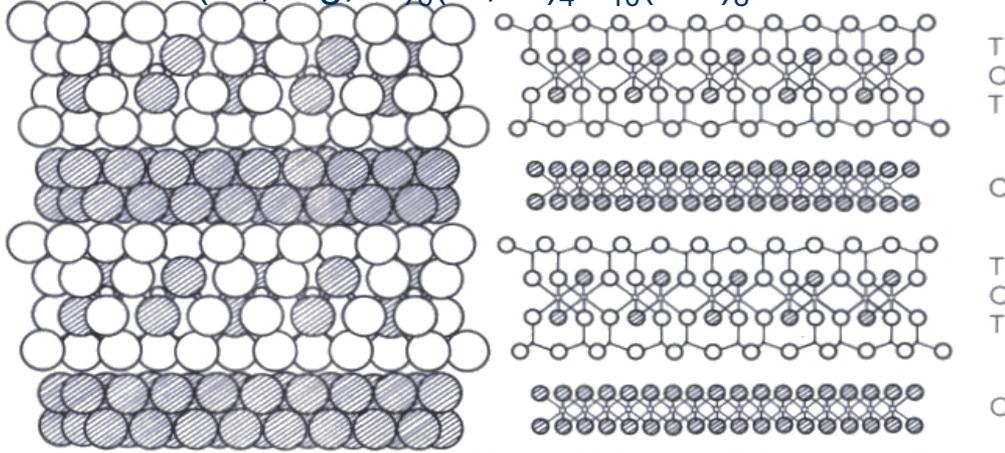
Struttura 1:1 o TO
o dimorfica

Pirofillite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$



Struttura 2:1 o TOT
o trimorfica

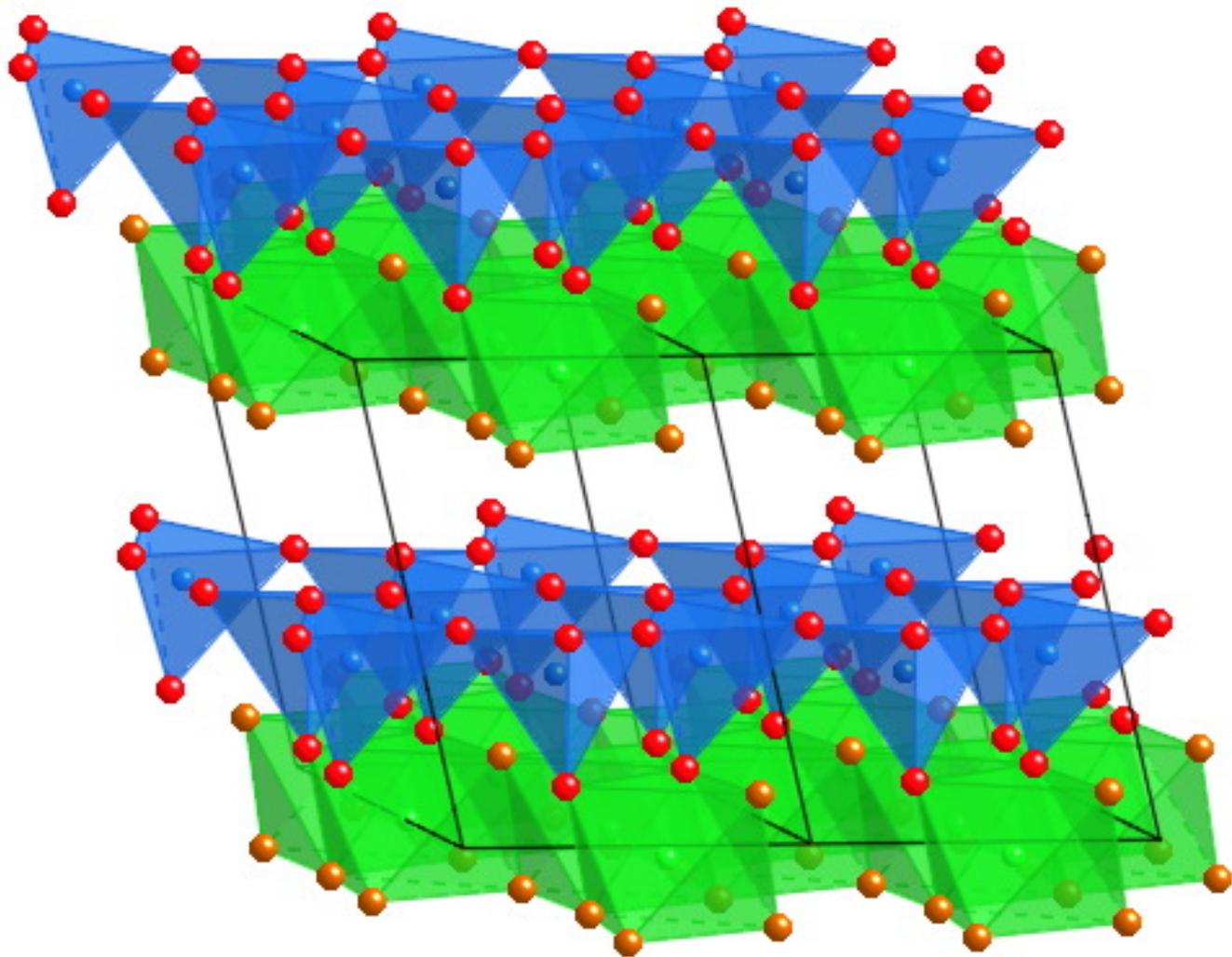
Clorite $(\text{Fe, Mg, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$



Dal greco "cloros" verde,
dalla loro colorazione.

Struttura 2:1:1 o TOTO
o tetramorfica

Blue: Si; Red: O; Green: Al; Brown: OH

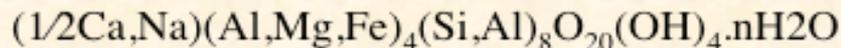


Caolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$



E' la più pura delle argille.
Non è espandibile. Ed è
questo che la fa preferire per
l'industria della ceramica.

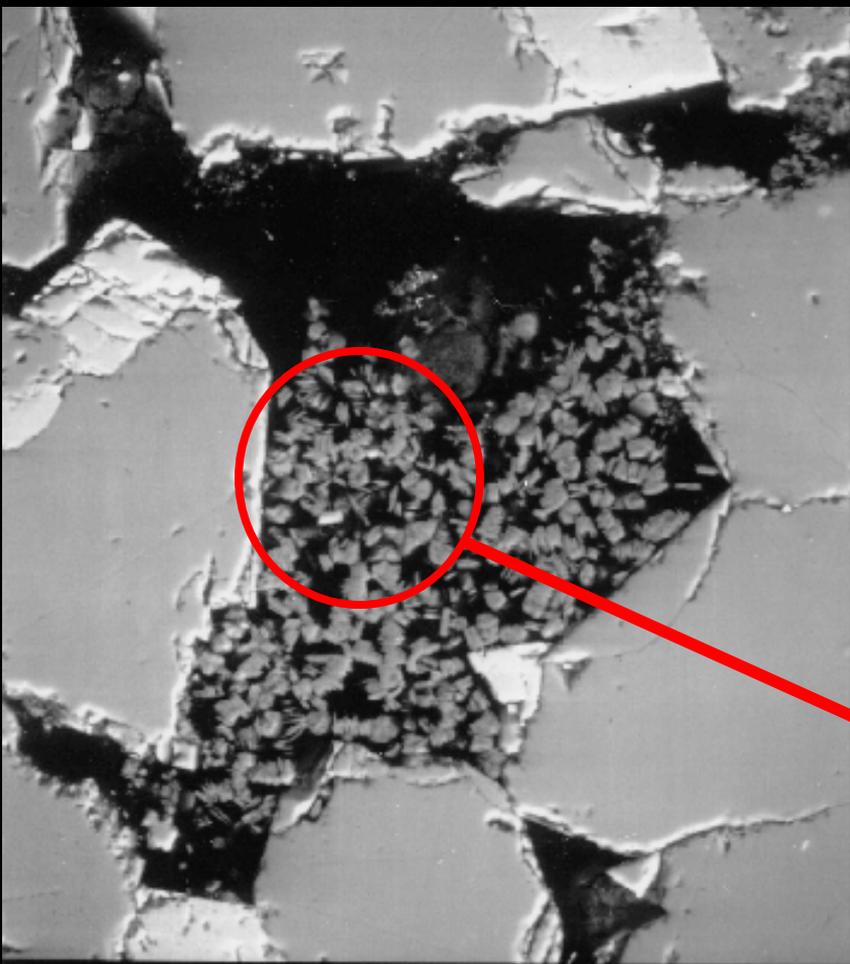
Montmorillonite



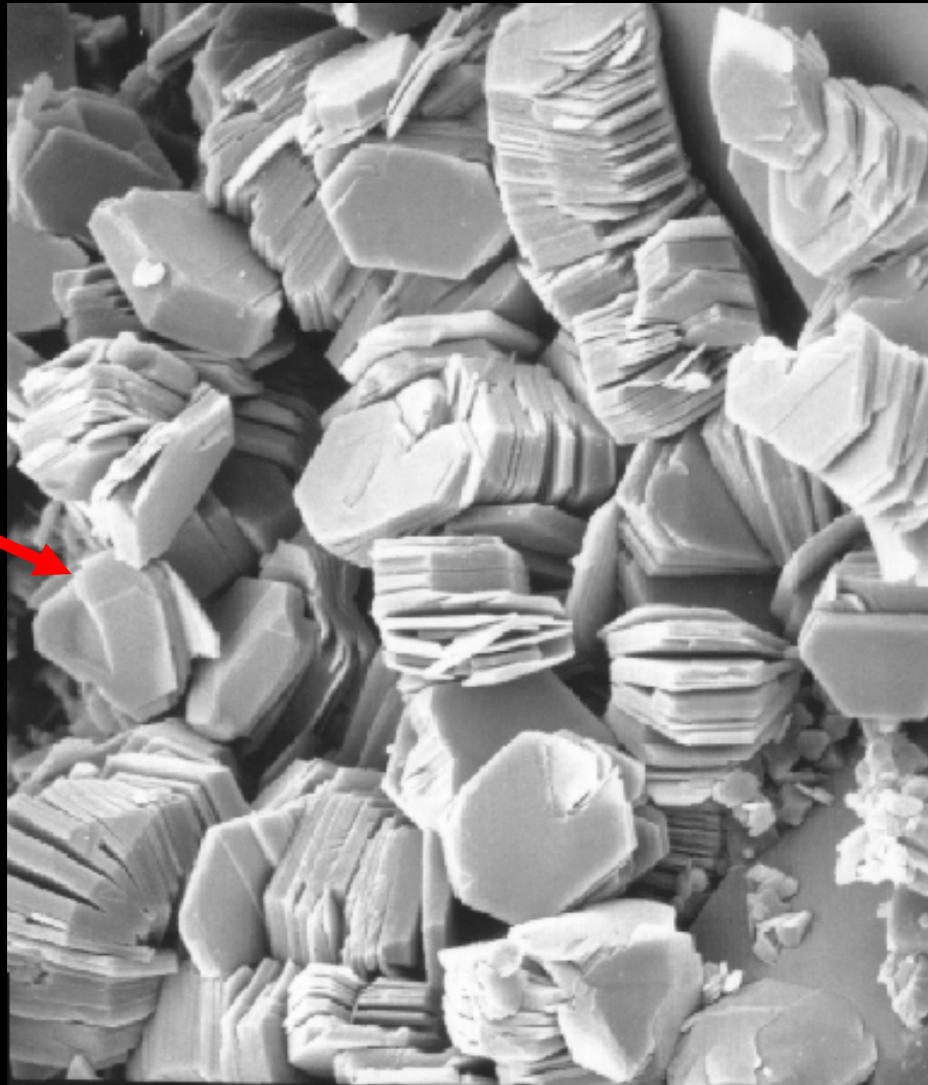
La Montmorillonite è il principale costituente della **bentonite**, che deriva dall'alterazione di materiale vulcanico. Se a contatto con acqua si espande diverse volte rispetto al suo volume originario. Nei drilling mantiene il foro aperto, si usa anche per sigillare suoli, rocce e dighe.



Caolinite



001731 20KV X350 86um



002042 10KV X1700 17.6um

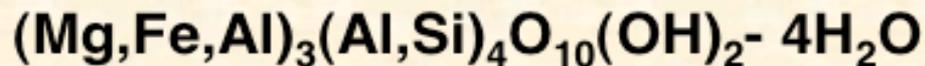
Illite (Da Illinois)



L'Illite spesso rappresenta il 50% o più delle argille di mare profondo. Sono caratteristici prodotti di alterazione in climi temperati o di quote elevate in ambiente tropicale.



Vermiculite (latino: vermis)



Vermiculite. Si forma per l'idratazione di minerali basaltici, ed è spesso presente associato ad asbesto (amianto).



Minerali argillosi

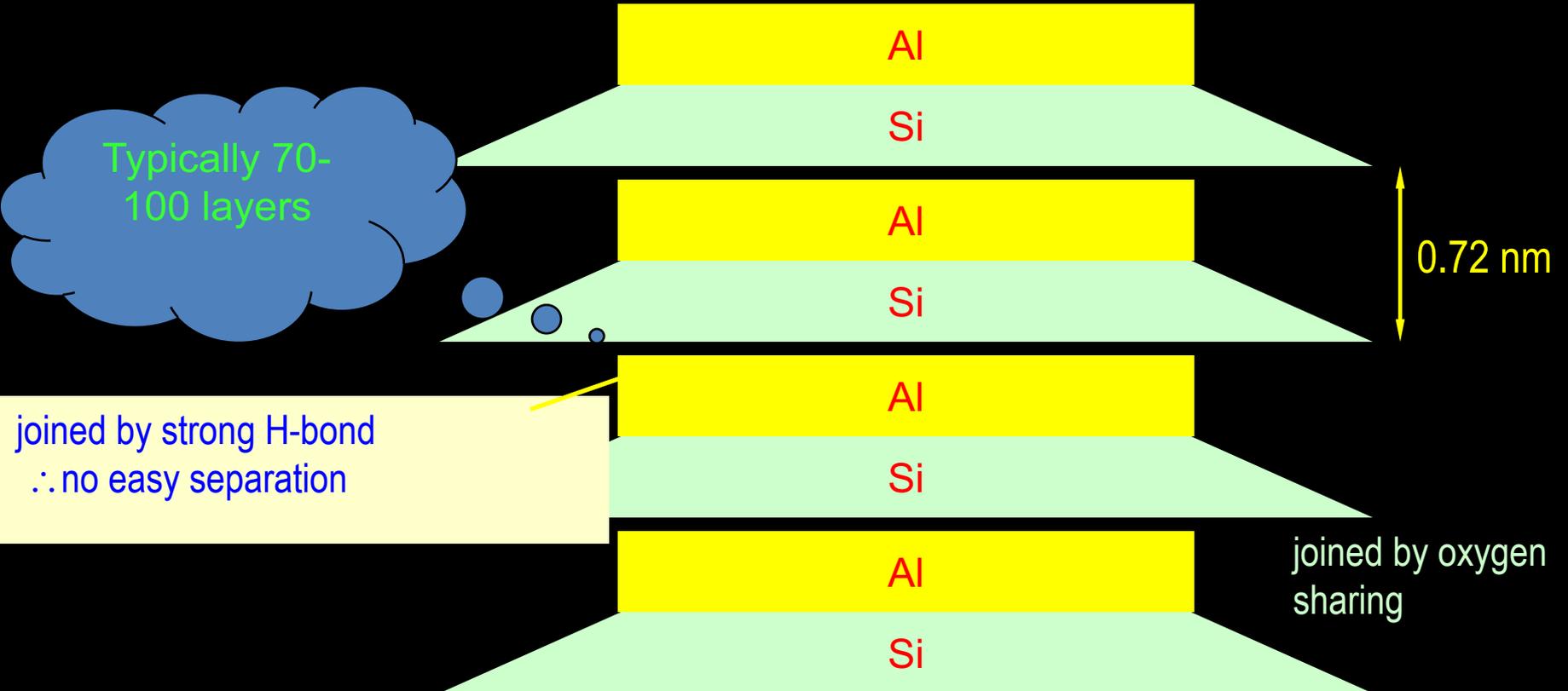
Tre sono gruppi principali di argille:

Caolinite - si forma per la decomposizione di feldspati alcalini (nei graniti); il caolino è il principale componente della porcellana cinese.

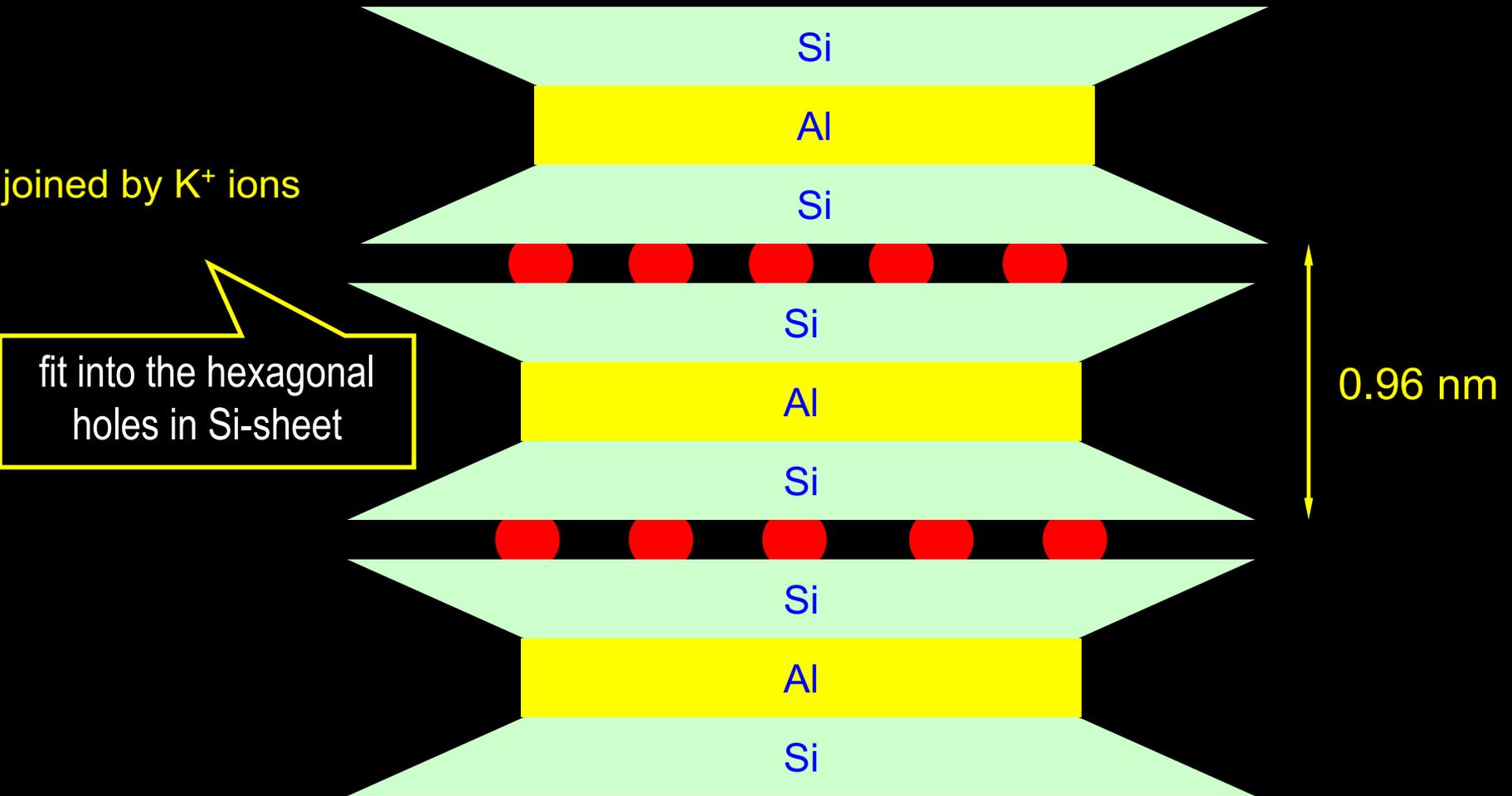
Illite - sono i minerali argillosi più comuni; si forma per la decomposizione di miche e feldspati; è predominante nelle argille marine.

Smectiti o montmorilloniti - (bentonite and vermiculite); si forma per alterazione di rocce ignee mafiche ricche in Ca e Mg; sono espandibili assorbono acqua.

Caolinite

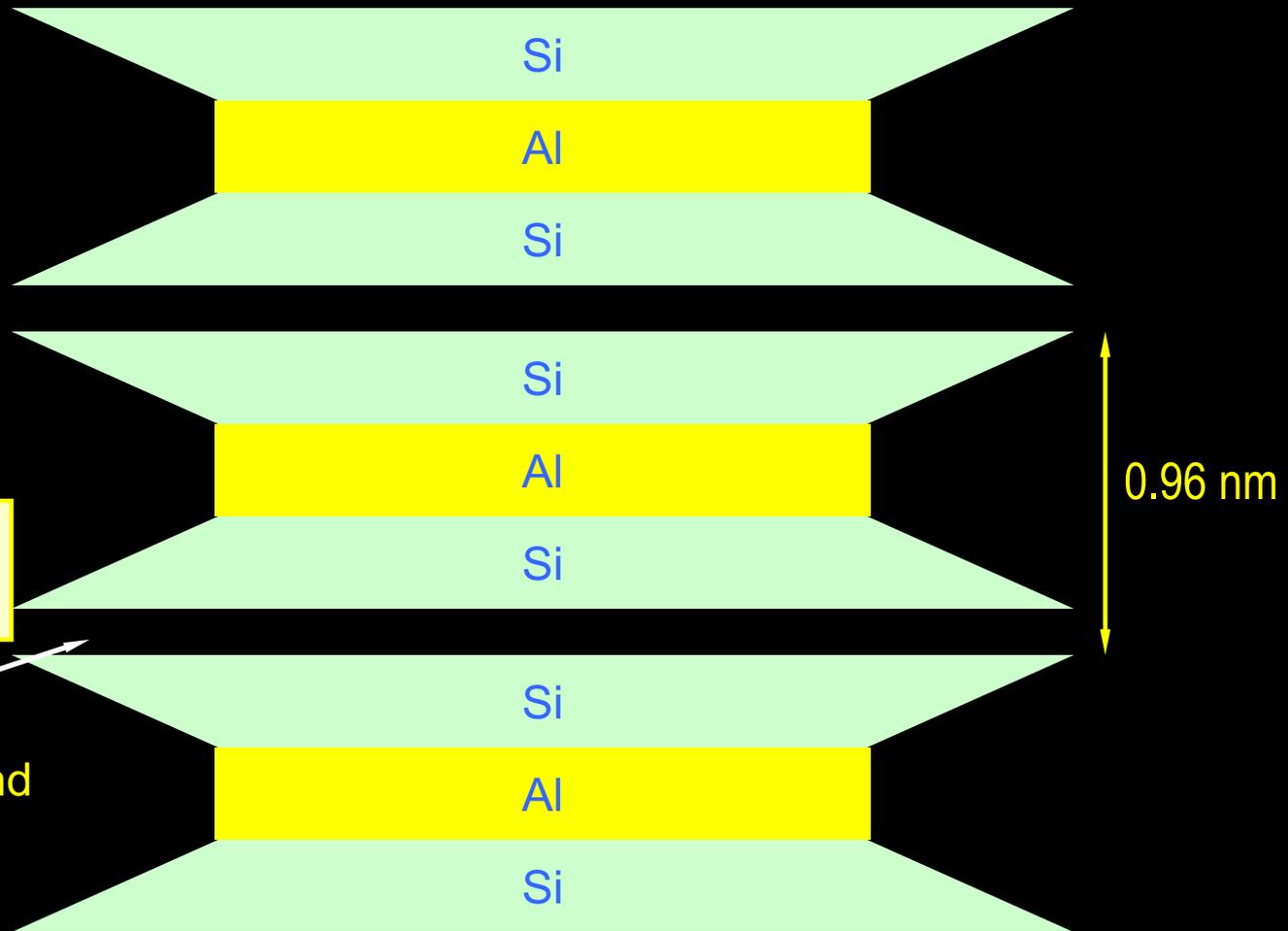


Illite



Montmorillonite

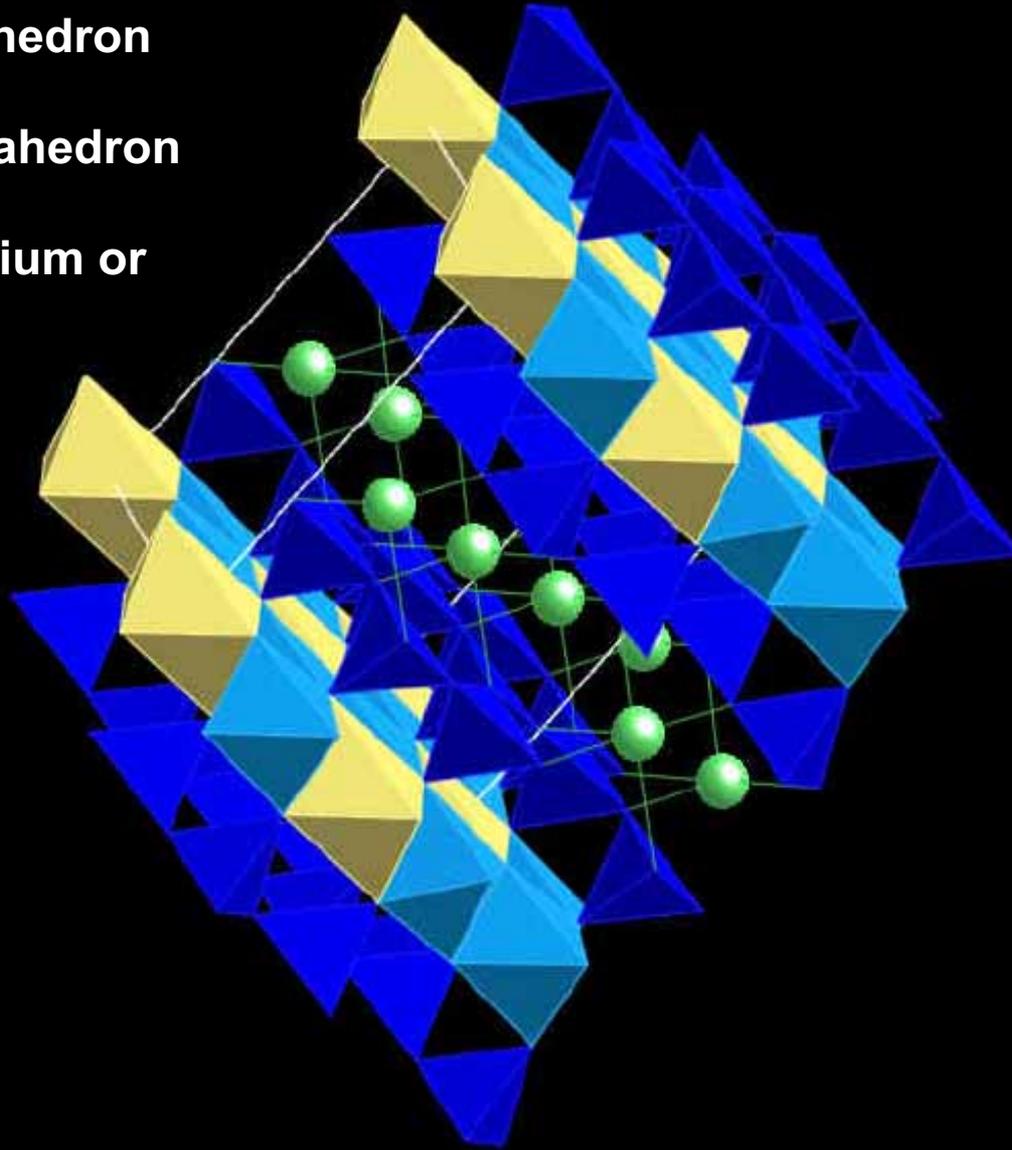
➤ detta anche smectite; si espande a contatto con H_2O



∴ easily separated
by water

joined by weak
van der Waal's bond

- Silicon tetrahedra
- Aluminum octahedron
- Magnesium octahedron
- Sodium, potassium or calcium ion



Allofani ed imogoliti

Sono alluminosilicati idrati, a scarso ordine cristallino, un tempo ritenuti amorfi.

Allofani

Hanno morfologia a particelle irregolari sferiche, cave. Si rinvengono nei suoli vulcanici (Andosols)

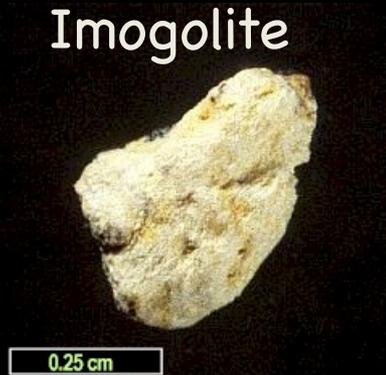


Imogolite

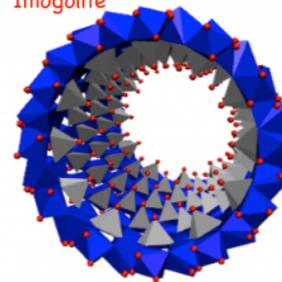
Hanno morfologia a filamenti tubolari, morbidi ed incurvati, spesso disposti in parallelo. Sono presenti nei depositi di pomice, dal giapponese "imogo".



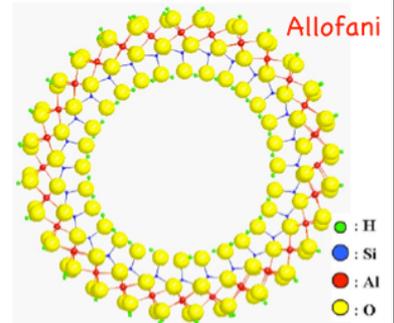
Imogolite



Imogolite



Allofani



Genesi dei minerali argillosi

Numerose ipotesi sono state avanzate per spiegare la genesi dei minerali argillosi, che può avvenire per

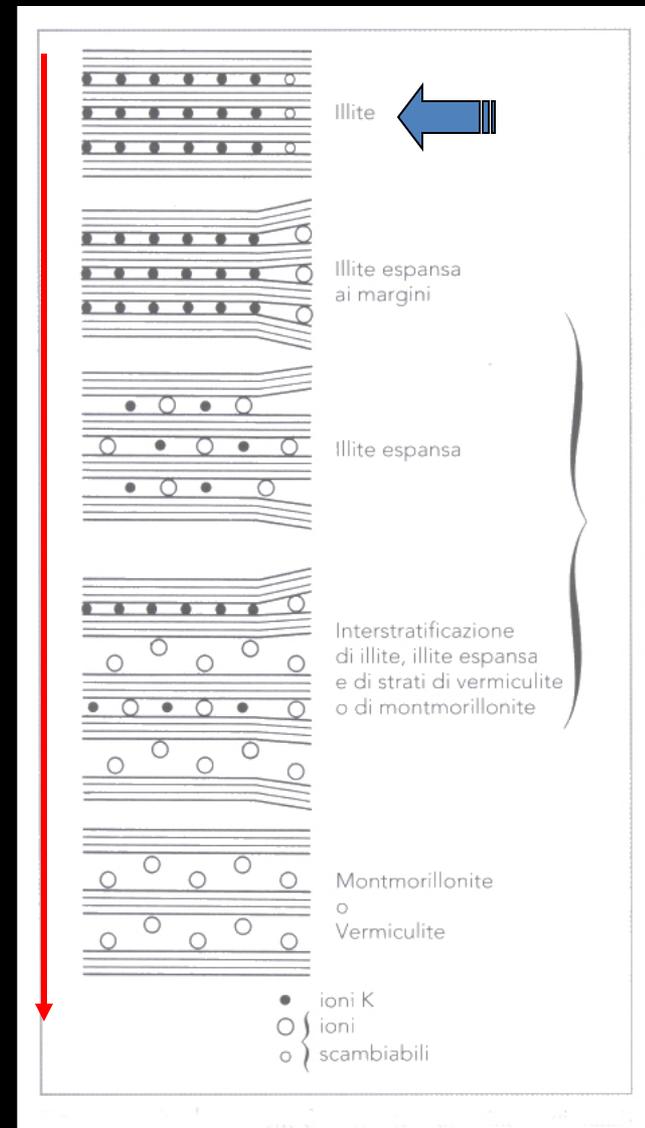
- trasformazione di minerali esistenti
- neogenesi

Trasformazione minerali preesistenti

La genesi dei minerali argillosi 2:1 avverrebbe per trasformazione semplice, con l'allontanamento del K^+ dallo spazio interstrato delle miche.

Tale allontanamento procede dai margini verso l'interno delle particelle.

Aumentano la superficie specifica, l'idratazione e le cariche negative, neutralizzabili da cationi di scambio.



Neogenesi

La genesi di questi minerali, a partire dai prodotti dell'alterazione chimica dei minerali primari, risulta non del tutto chiarita.

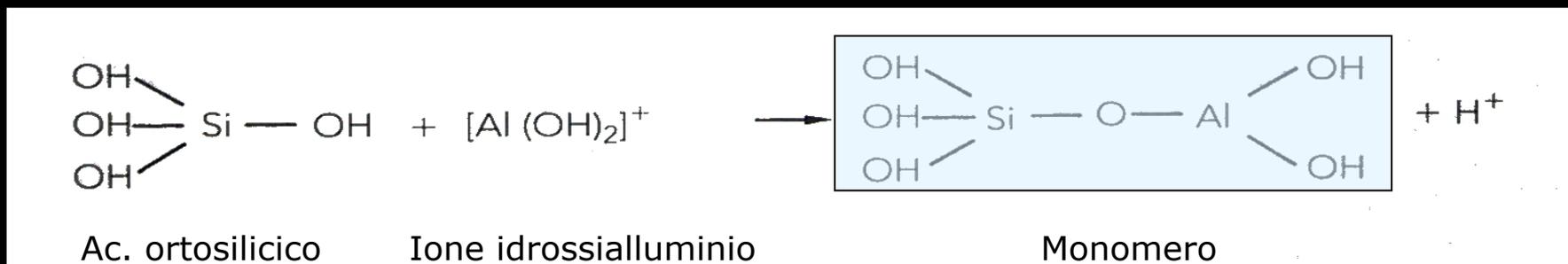
A seguito della disgregazione fisica della roccia, l'acqua penetra nelle fessure e nel reticolo cristallino dei minerali creando una schermatura tra le varie cariche di segno opposto ed un indebolimento generale della struttura.

Si hanno reazioni di scambio tra ioni della soluzione circolante e ioni della superficie dei minerali. Si liberano metalli alcalini ed alcalino terrosi e quindi silice ed allumina.

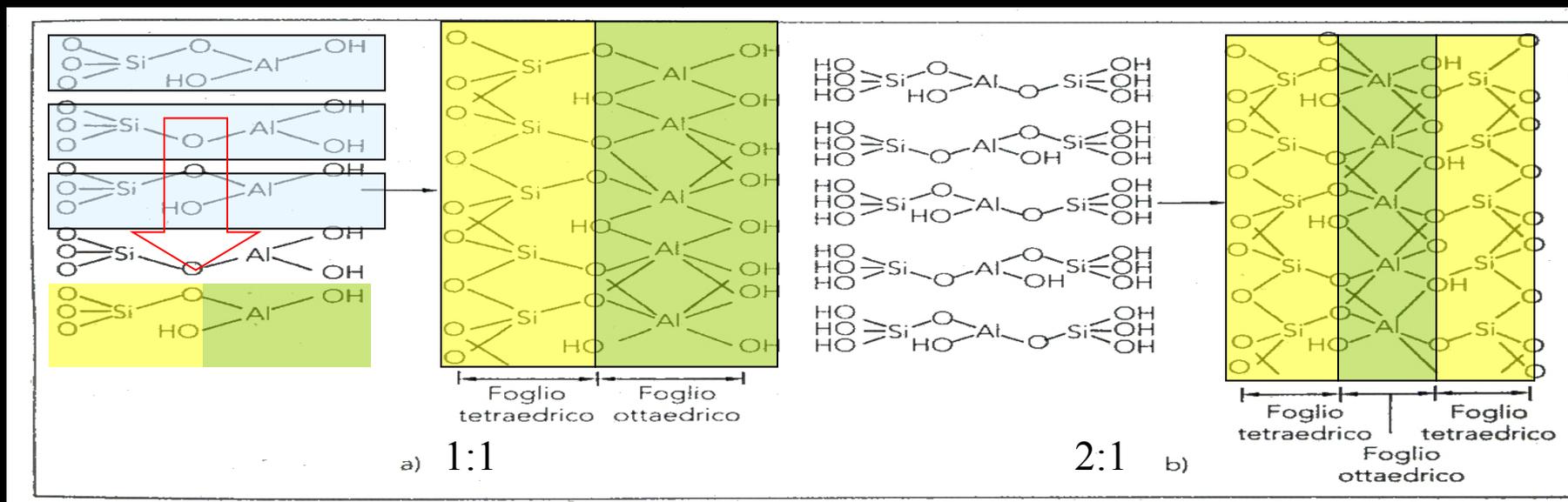
Nella soluzione circolante si vengono quindi a trovare tutti i costituenti per la sintesi dei minerali argillosi.

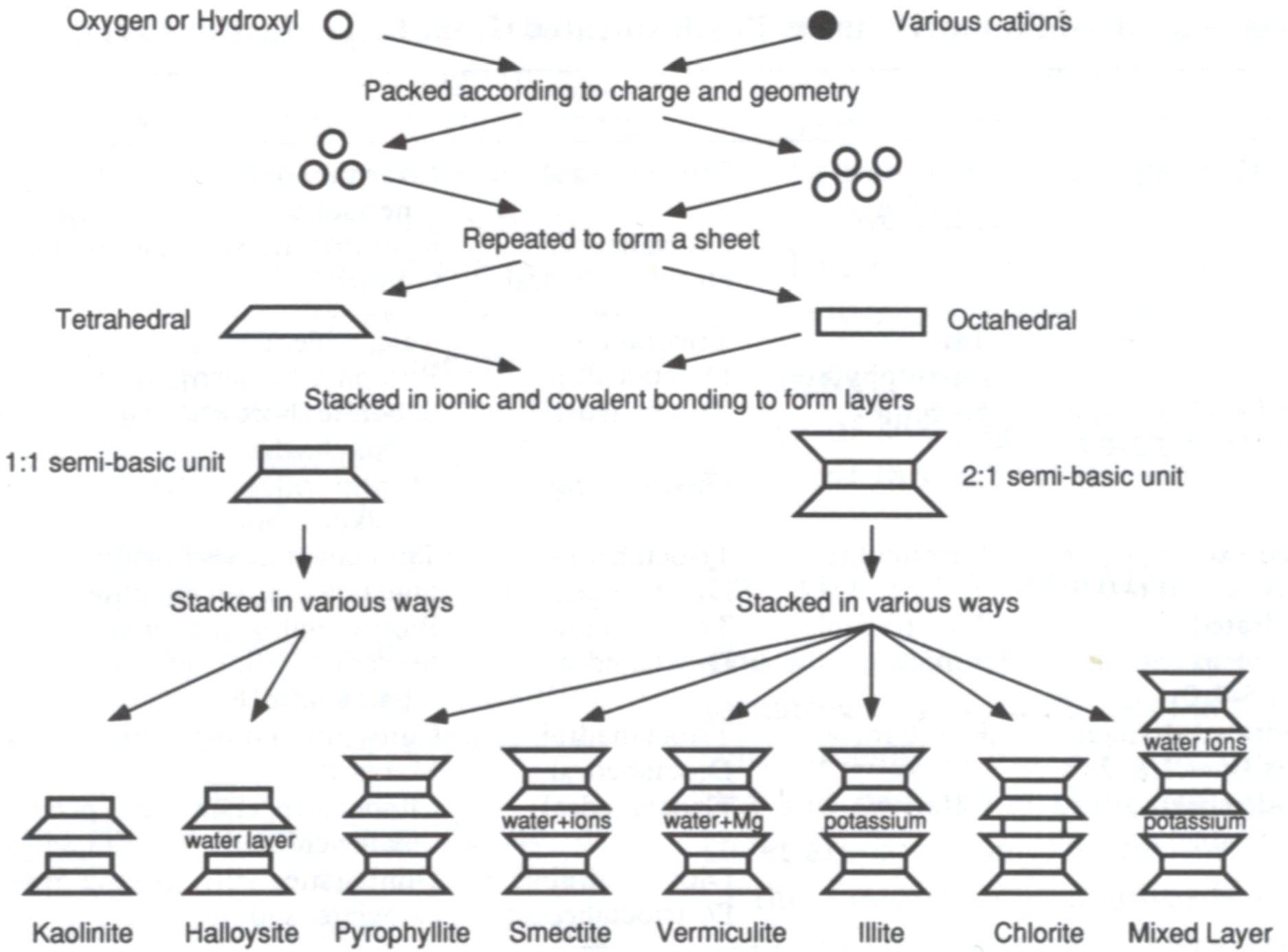
Una possibile teoria per la formazione dei minerali argillosi per alterazione di minerali pre-esistenti

1) Combinazione di ac. ortosilicico e ioni idrossialluminio con formazione di entità monomeriche

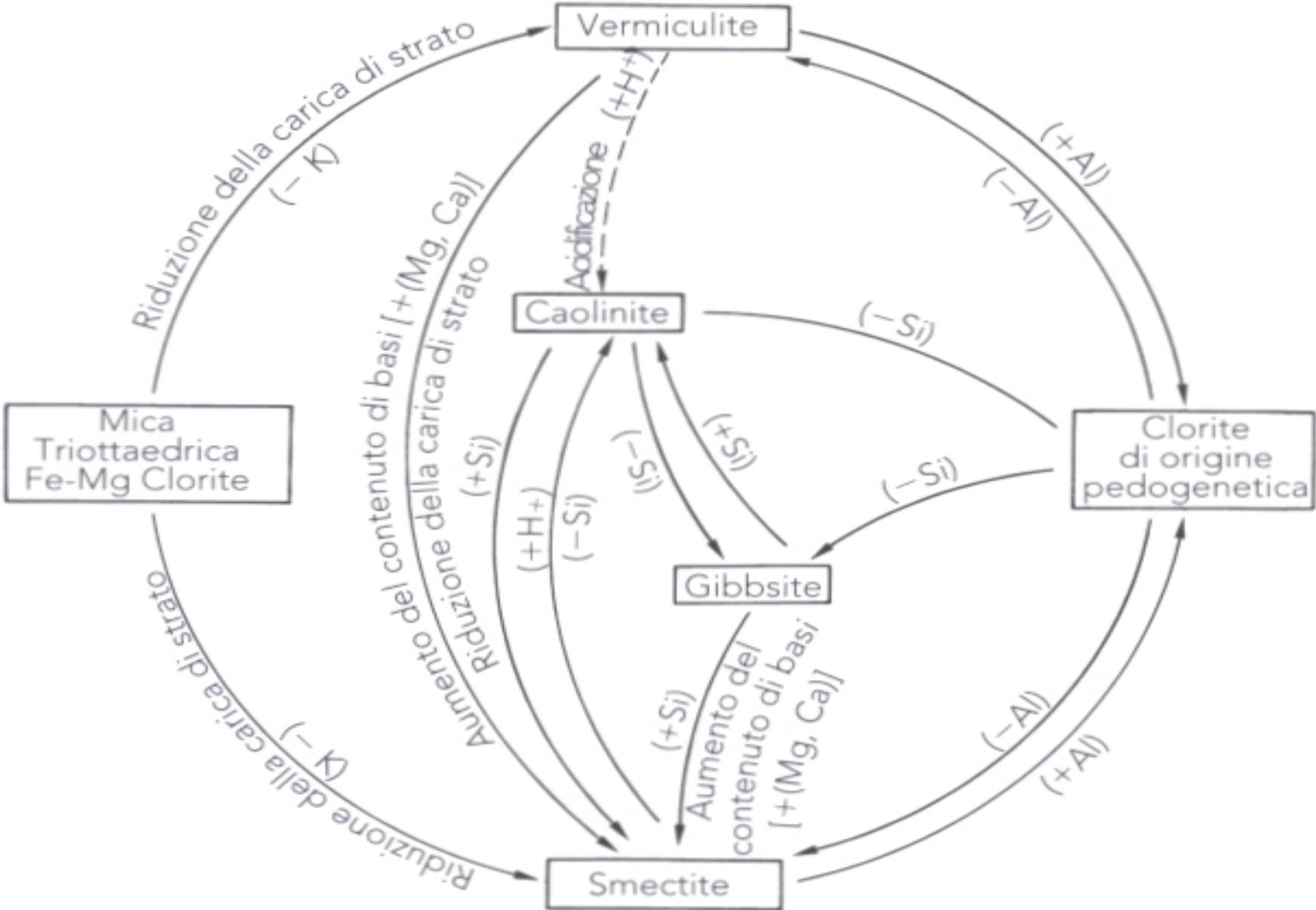


2) Unione di unità monomeriche e formazione di fogli tetraedrici ed ottaedrici





Schema di possibili trasformazioni di minerali argillosi preesistenti.



Gli ossidi e gli idrossidi

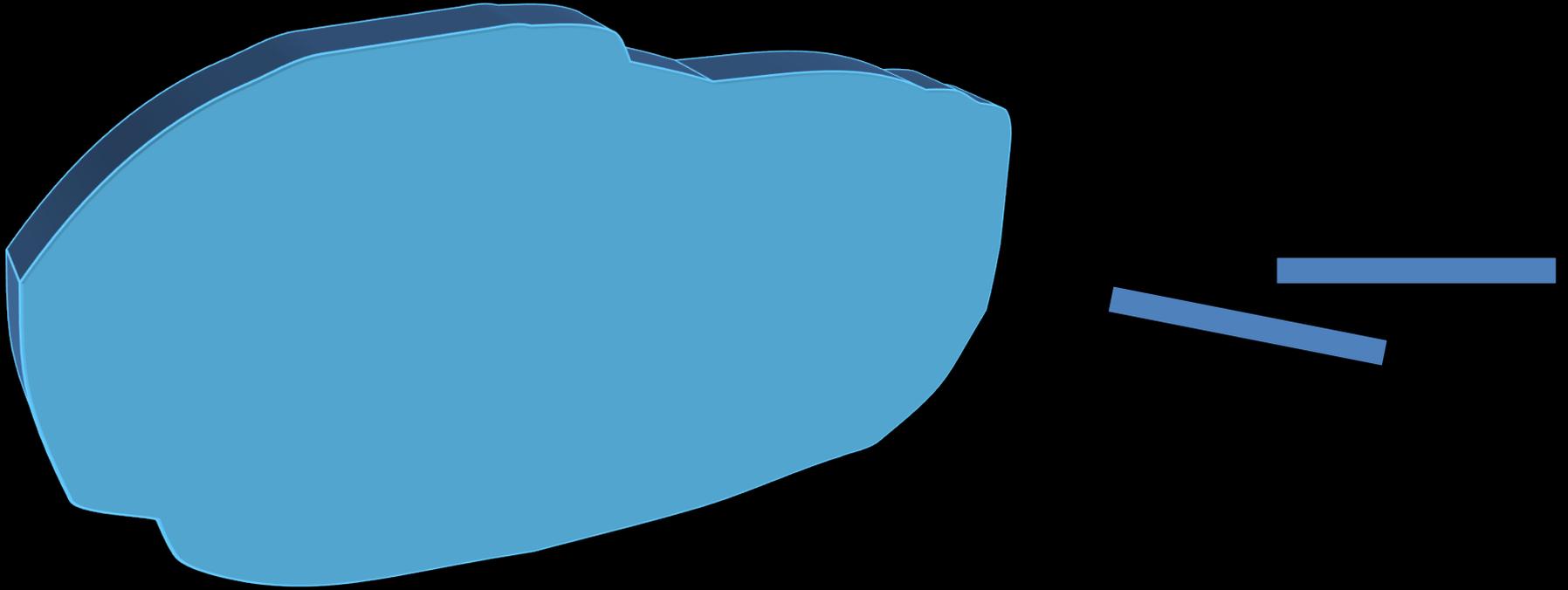
A seguito della alterazione chimica della roccia, si liberano metalli alcalini ed alcalino terrosi (che sono quasi sempre allontanati) e quindi silice ed allumina ferro e magnesio che evolvono verso forme insolubili, amorfe o cristalline, che ne limitano le perdite per lisciviazione. Influiscono su diversi processi nel suolo quali struttura, cementazione, pH.

Evoluzione

Strutture minerali → forme ioniche → forme amorfe → forme cristalline

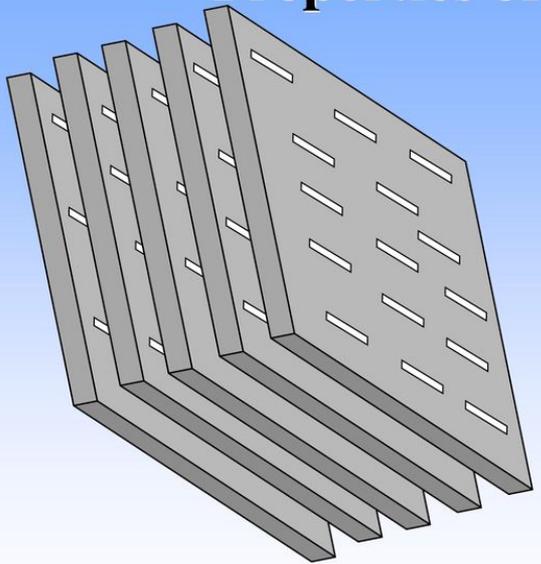
Elemento	Nome	Formula	Morfologia	Colore
Si	Quarzo	SiO ₂	Granuli	Chiaro
	Opale	SiO ₂ *nH ₂ O	Piccole sfere	Chiaro
Al	Gibbsite	Al(OH) ₃	Lamelle esagonali	Chiaro
Fe	Goethite	FeOOH	Aghi sottili	Giallo bruno
	Ematite	Fe ₂ O ₃	Lamelle esagonali	Rosso brillante
	Magnetite	Fe ₃ O ₄	Granuli	Nero
Mn	Manganite	MnOOH		Bruno nerastro
Ti	Rutilio	TiO ₂		Grigio

Una particella argillosa



Particella piatta o ad aghetti

Properties of Soil Clays



Clay particles are stacked in layers like sheets of paper.

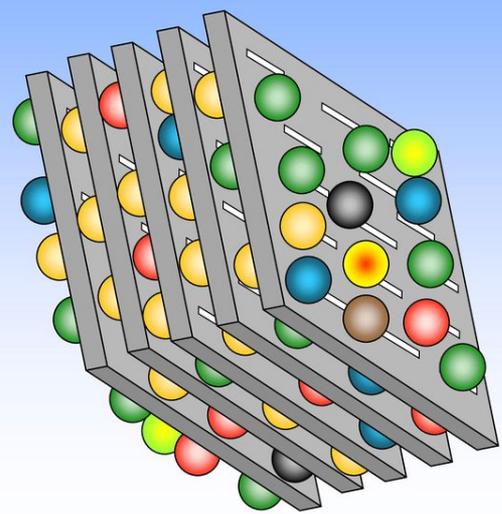
Each clay sheet is slightly separated from those on either side.

Each sheet has negative charges on it.

Negative charges have to be balanced by positive charges called cations.

1/20,000 in

Cation Retention on Soil Clays



- Calcium, +2
- Magnesium, +2
- Potassium, +1
- Ammonium, +1
- Sodium, +1
- Copper, +2
- Aluminum, +3
- Hydrogen, +1

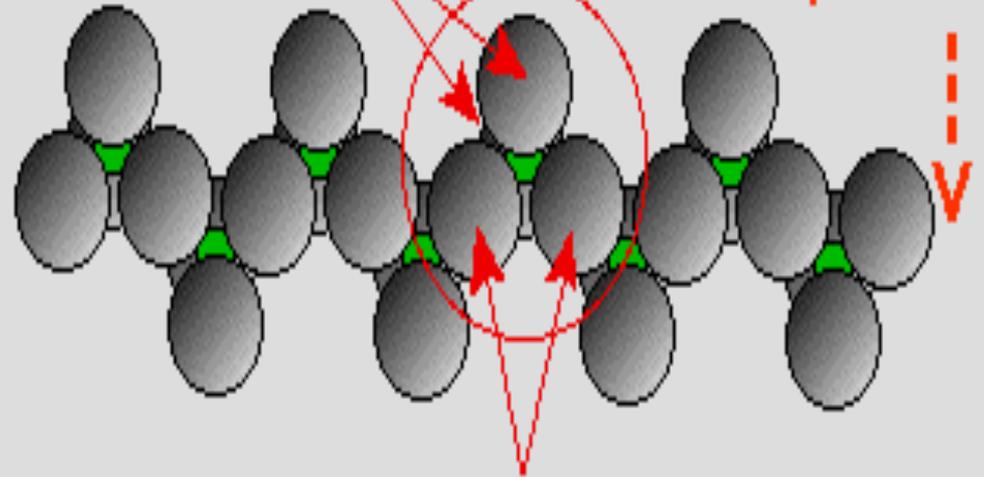
Le argille come sorgente di cariche negative

Source 1:

- 1) Legami rotti ai bordi dei minerali argillosi

These two oxygens are entirely devoted to the circled tetrahedron

Edge of Mineral - oxygen has a - charge not satisfied by silicon.



These two oxygens are shared with adjacent tetrahedra

Each tetrahedron counts as 1 Si and 3 O ions

Le argille come sorgente di cariche negative

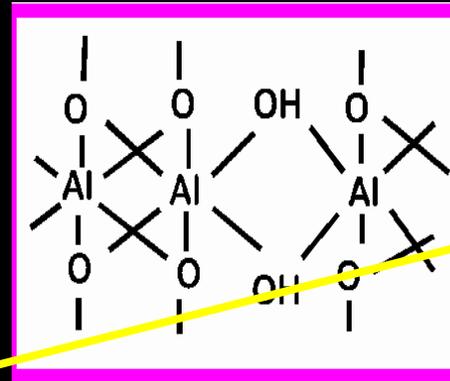
2) La carica interna non è soddisfatta a causa di sostituzioni ioniche: sostituzioni isomorfogene

Al^{3+} per Si^{4+} o

Mg^{2+} per Al^{3+} o

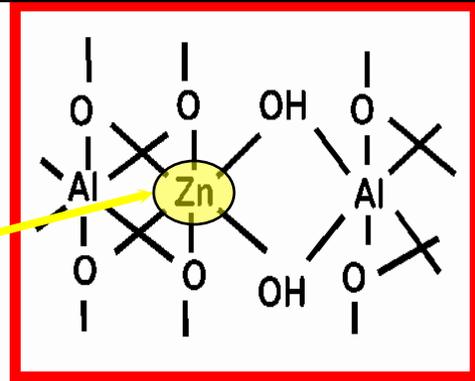
Zn^{2+} per Al^{3+}

No sostituzione



Neutral

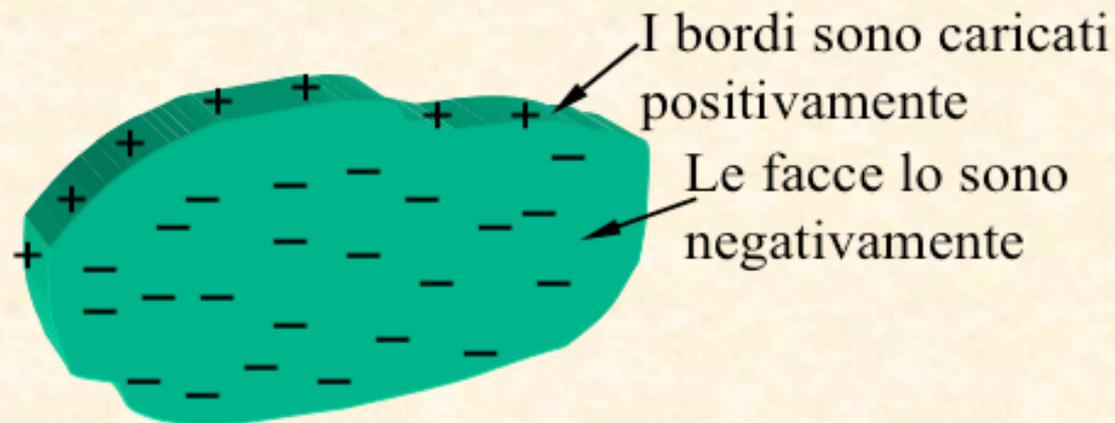
Zn^{2+} per Al^{3+}



carica -1

Sostituzione isomorfogena

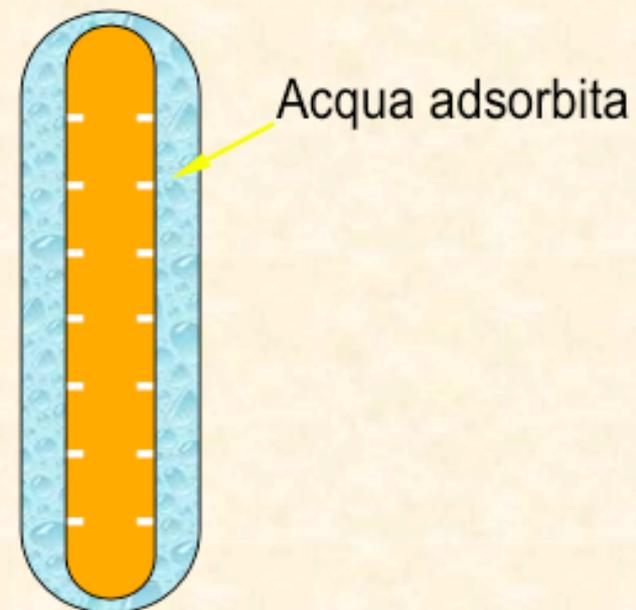
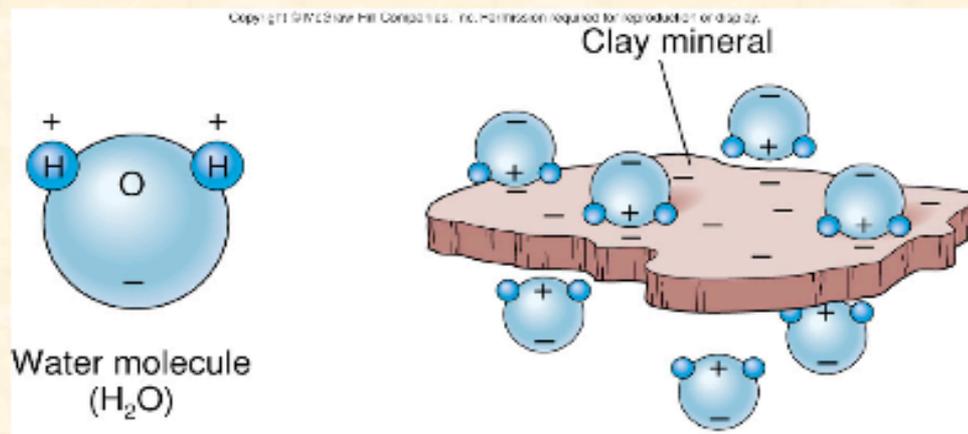
- sostituzione di Si^{4+} e Al^{3+} da altri atomi a più bassa valenza (e.g., Mg^{2+})
- risulta uno sbilanciamento di carica



Particella argillosa con carica netta negativa

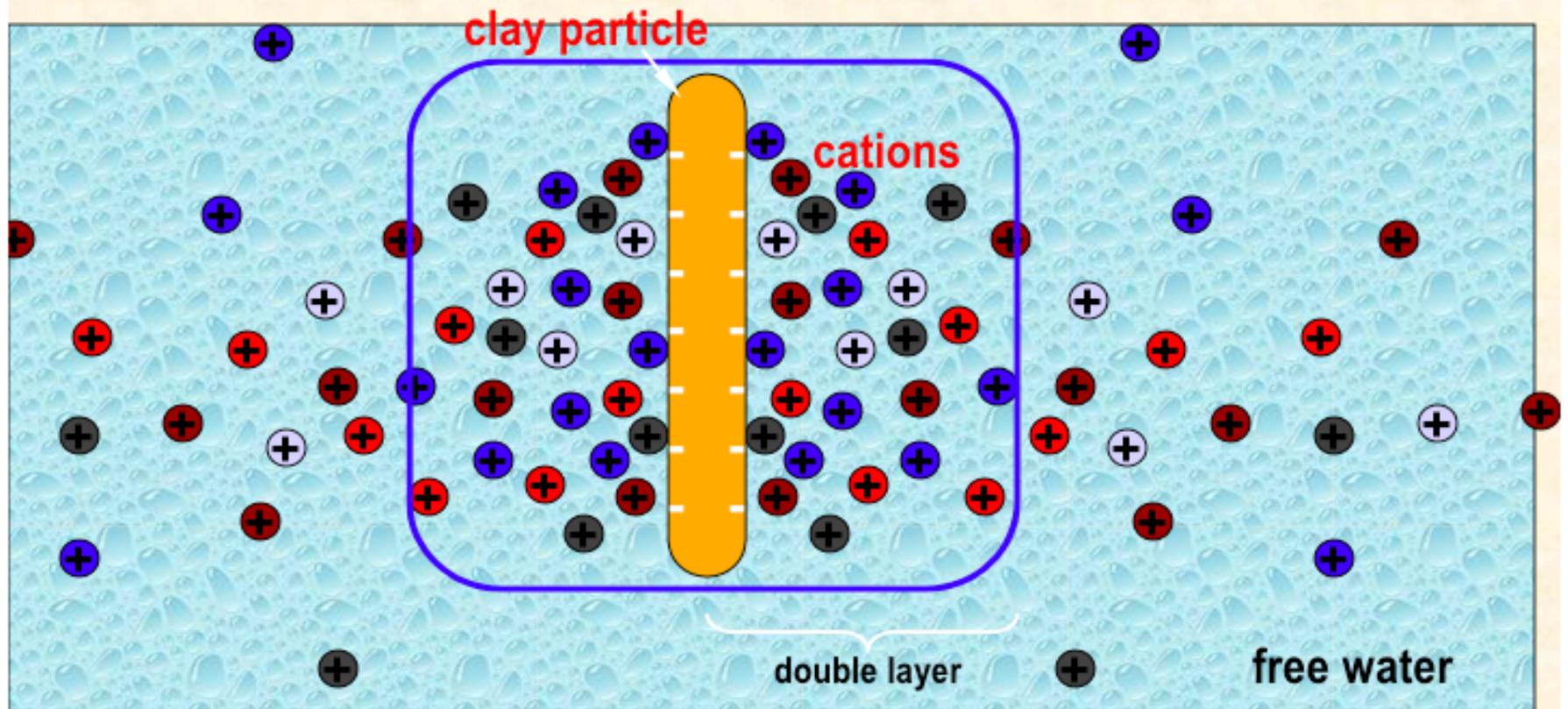
Acqua di adsorbimento

- una pellicola sottile di acqua trattenuto dalle particelle argillose
- 1-4 molecole di acqua sono spesse circa (1 nm)
- più viscoso dell'acqua libera



Concentrazione cationica in acqua

- La concentrazione cationica diminuisce con la distanza dalla particella argillosa



Capacità di Scambio Cationico (C.E.C.)

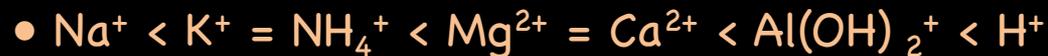
Definito come catione scambiabile

➤ Capacità di attrarre cationi dall'acqua (i.e. misura del carico netto negativo delle particelle argillose)

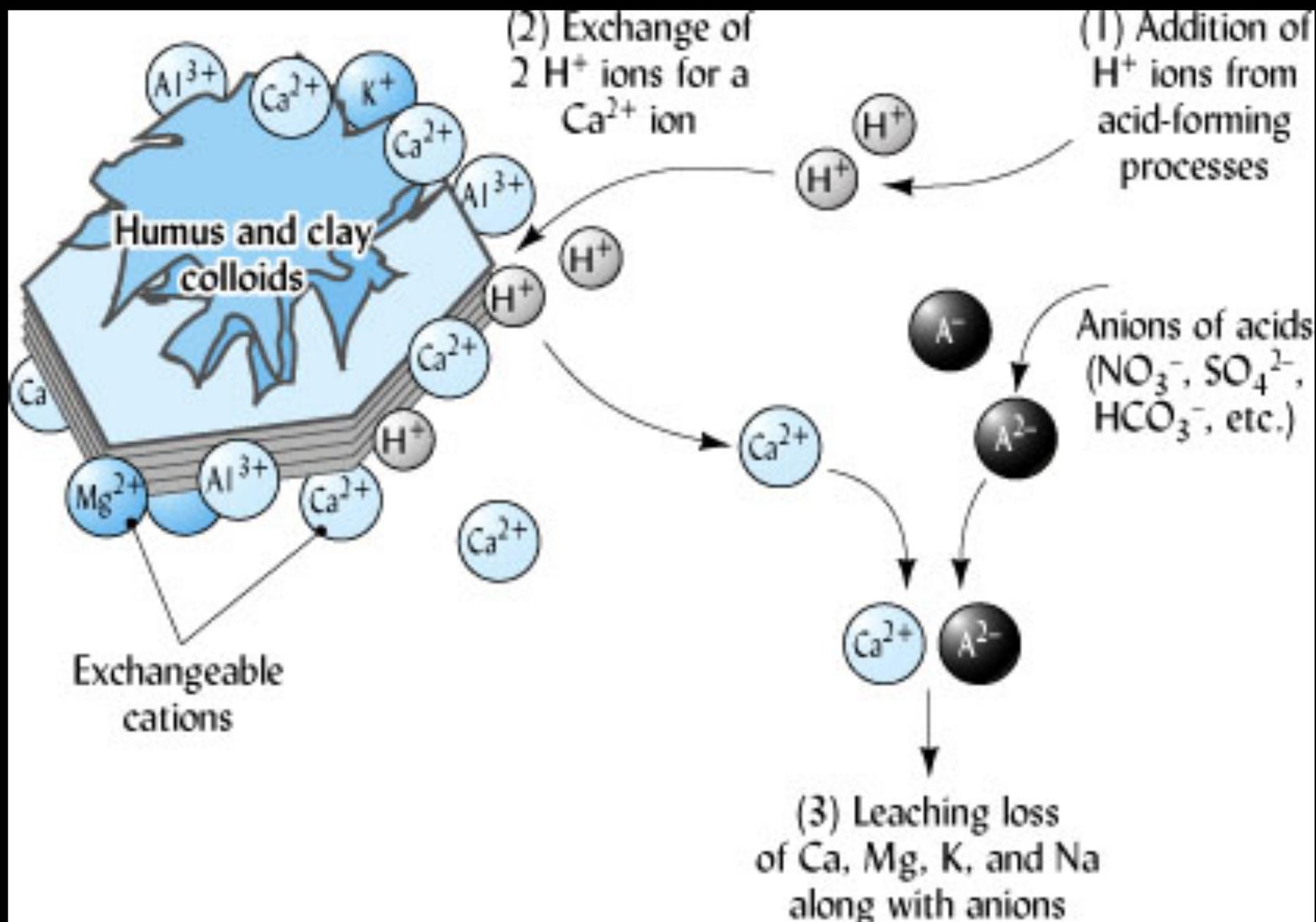
➤ Si esprime in meq/100g (carica netta negativa per 100 g di argilla)

Milliequivalenti: concentrazione in ppm/peso equivalente

➤ Il potere di sostituzione è più grande per ioni ad elevata densità di carica.



Acetato di ammonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) a pH 7



Minerale	Superficie specifica (m ² /g)	C.E.C (meq/100g)
Caolinite	10-20	3-10
Illite	80-100	20-30
Montmorillonite	800	80-120
Clorite	80	20-30

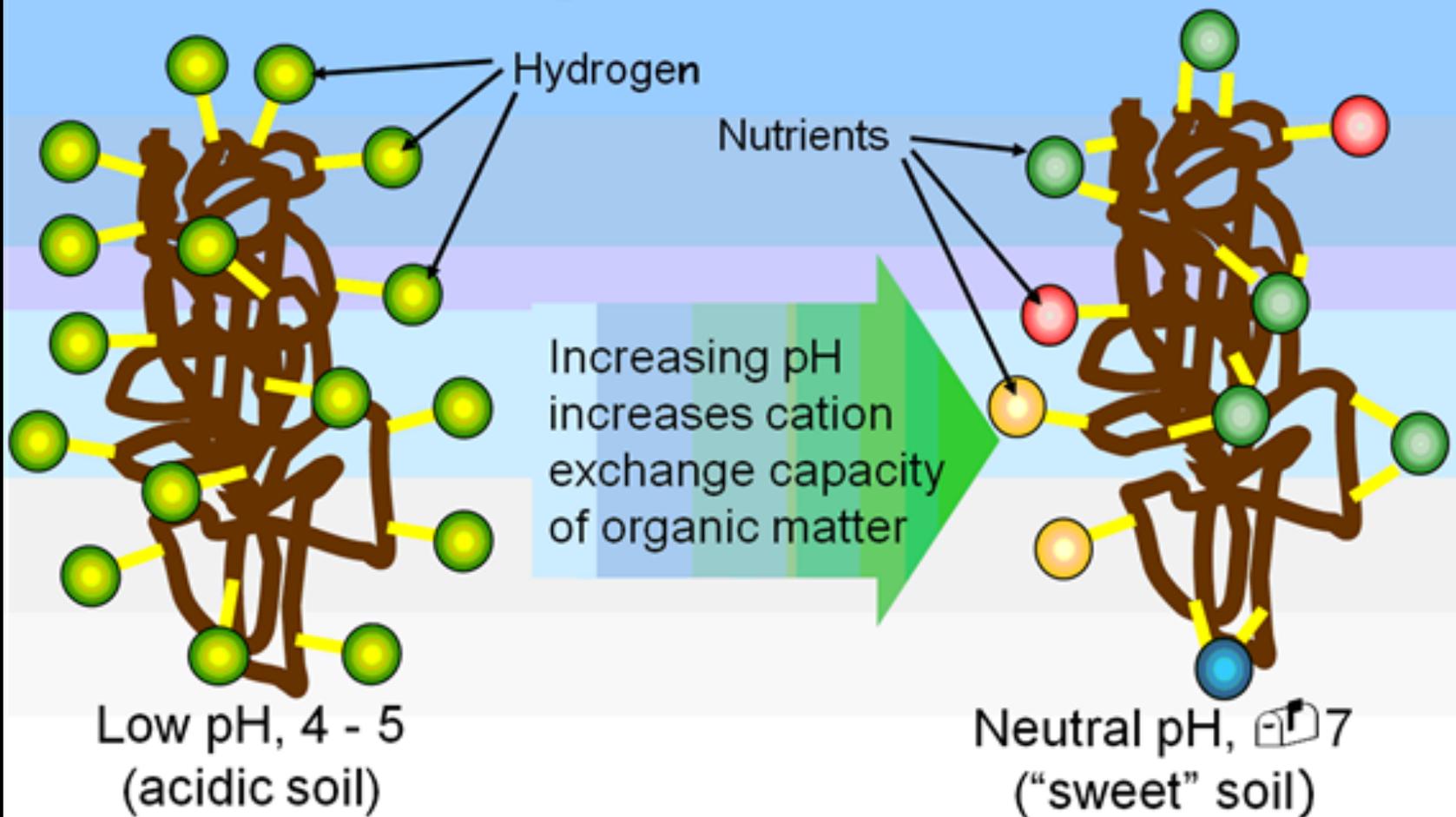
Scambio Cationico

- Forza di adsorbimento cationico

Serie Liotropica:

- $\text{Na}^+ < \text{K}^+ = \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} = \text{Ca}^{2+} < \text{Al}(\text{OH})_2^+ < \text{H}^+$
- L'Adsorbimento dipende dalla densità di carica (carica/volume o raggio), quindi aumenta con la valenza e diminuisce con le dimensioni.

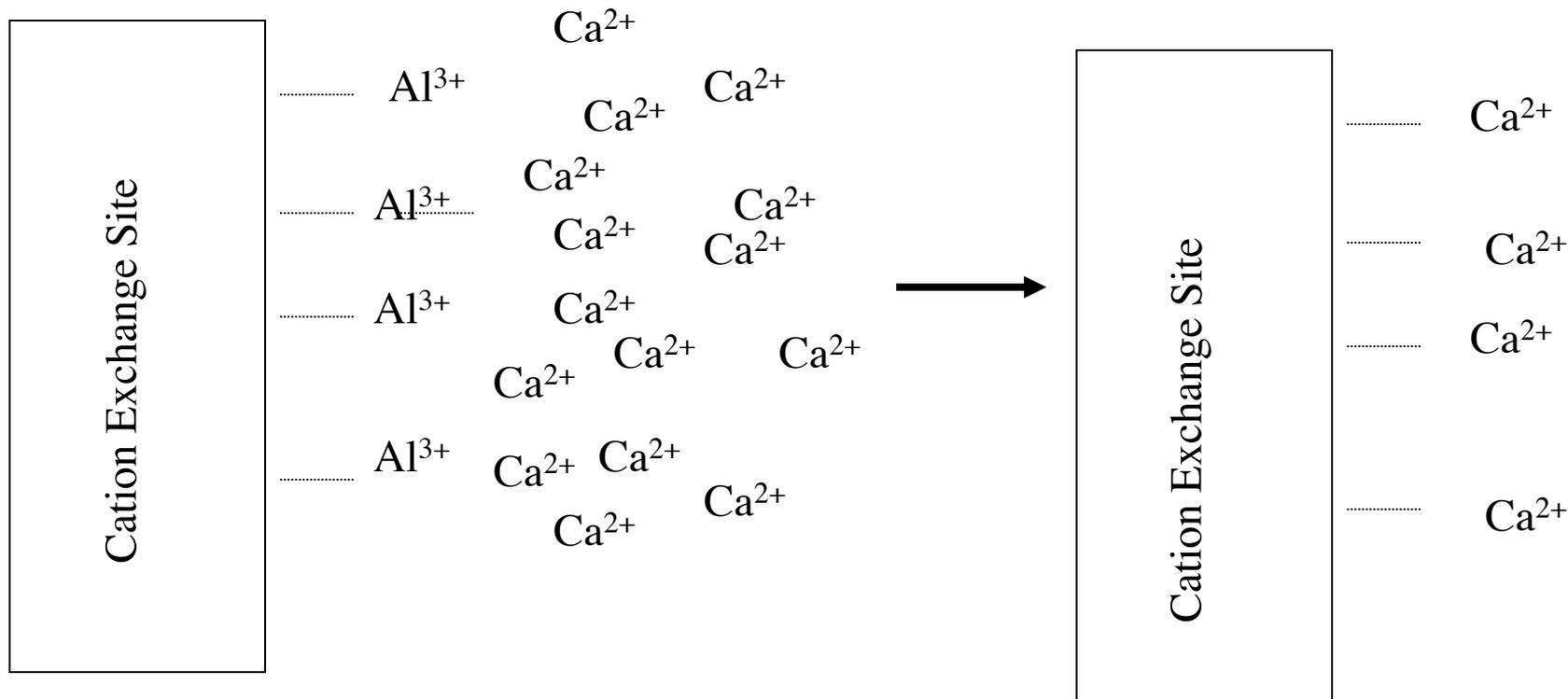
Cation Retention on Organic Matter



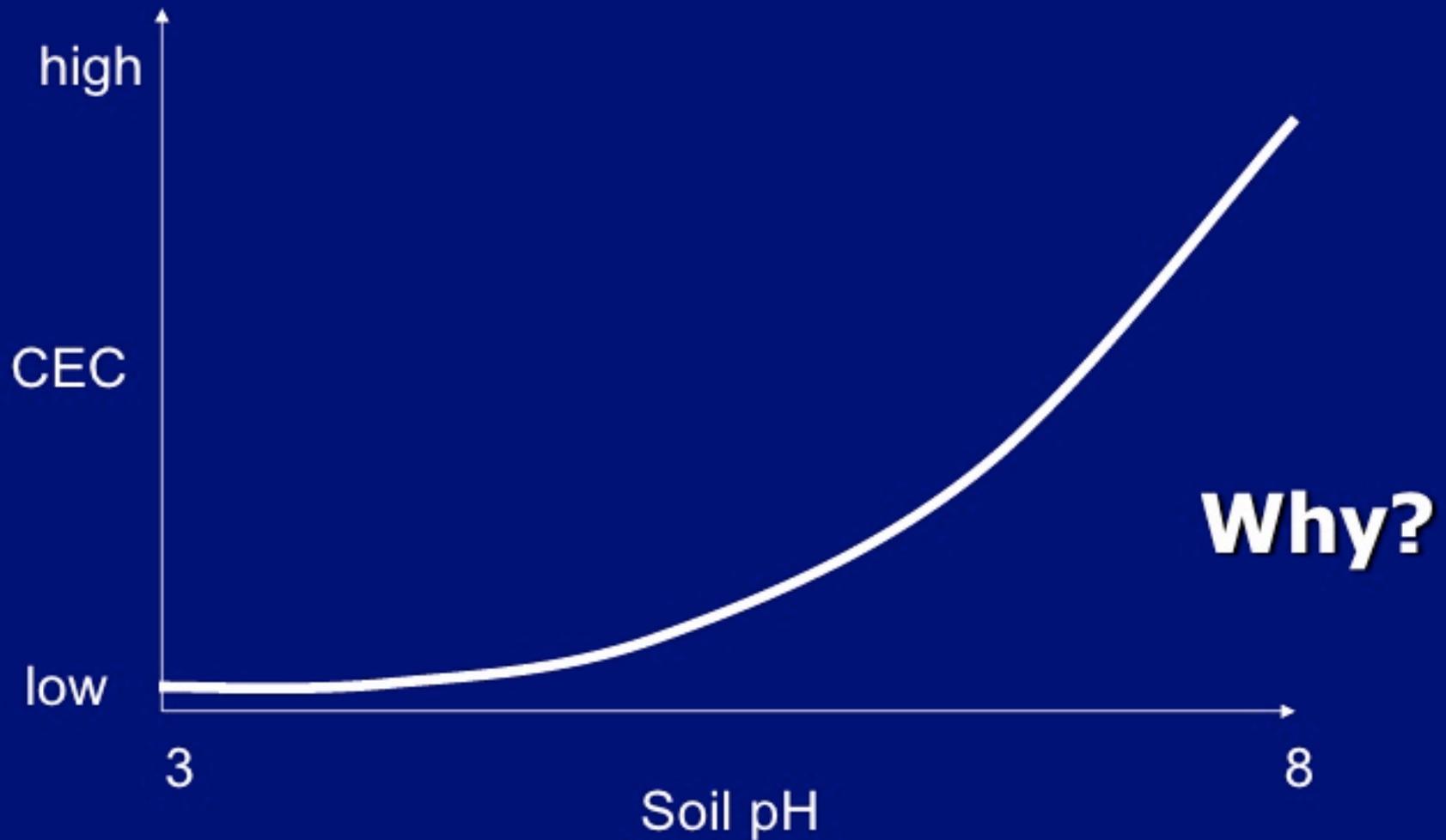
Variazioni rispetto alla serie Liotropica

- Rimozione di un catione scambiabile/adsorbito da un altro per competizione quando quest'ultimo ha un elevato numero di ioni in soluzione
- Questo è il modo in cui funzionano i fertilizzanti con K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . Essi allagano i siti di scambio ed eliminano anche i cationi che sono più fortemente adsorbiti (come H^+ e Al).

Ca^{2+} sposta Al^{3+} per AZIONE DI MASSA anche se Al^{3+} è adsorbito più fortemente!



Il diagramma pH (suolo) vs. CEC



Adsorbimento anionico

Ioni caricati negativamente sono adsorbiti su siti caricati positivamente

- L'adsorbimento anionico è associato con l'Allofane e ossidi idrati di Fe e Al.
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{SO}_4^{2-} \gg \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$
- L'adsorbimento anionico è dipendente dal pH.

Allumo-silicati derivanti da alterazione di ceneri vulcaniche (vetro)

Allophane e Imogolite

- Strutture di Al e Si che non hanno cristallizzato.

Possono contenere ossidi di Fe

AEC → Anion exchange capacity

Sesquiossidi

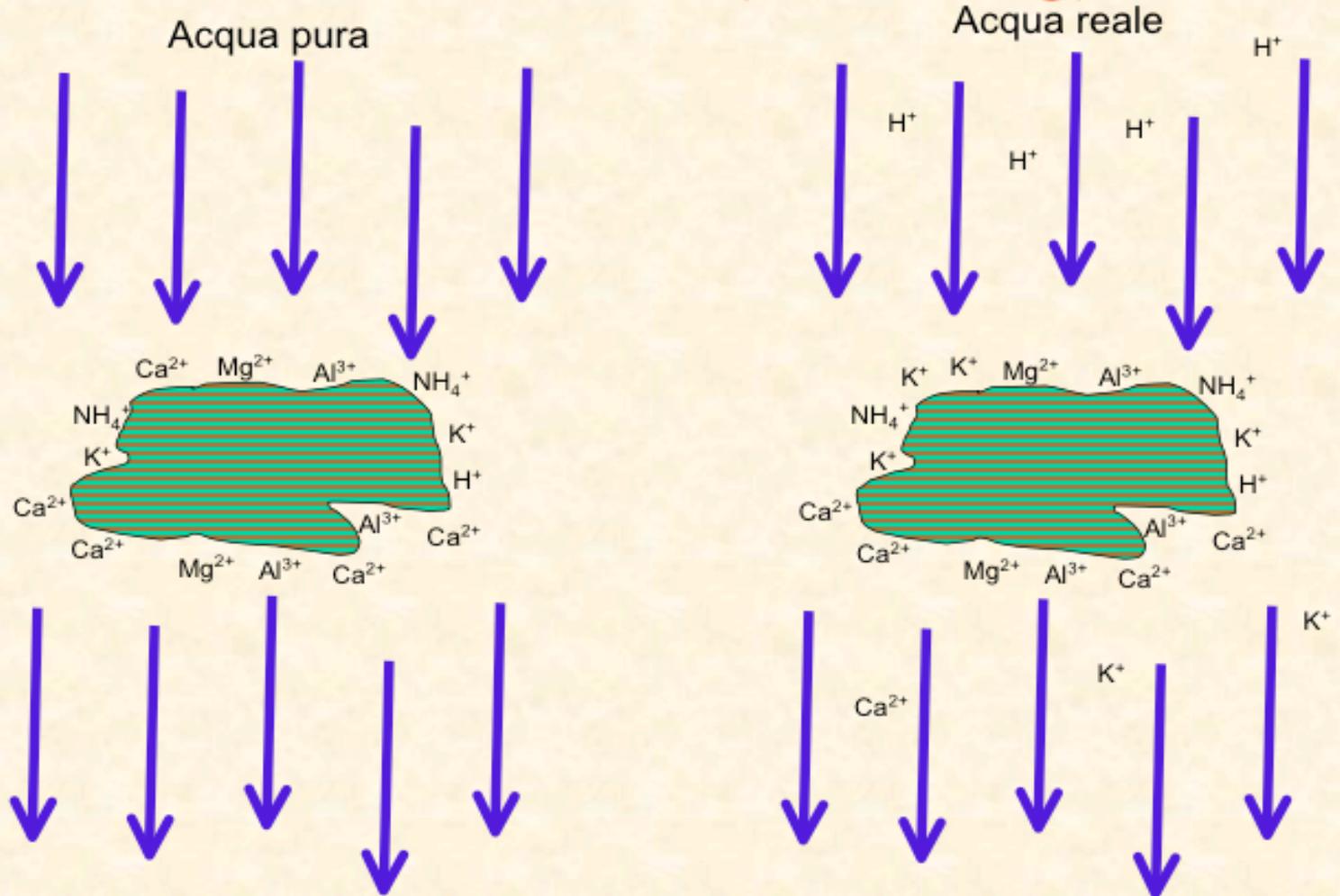
- Misure di ossidi e idrossidi di Al e Fe

Tipicamente derivati dalla modificazione di strati ottaedrici con Fe^{3+} e Al^{3+} in posizione cationica senza strati di ottaedri o di silicio nella loro struttura.



Scambio Cationico

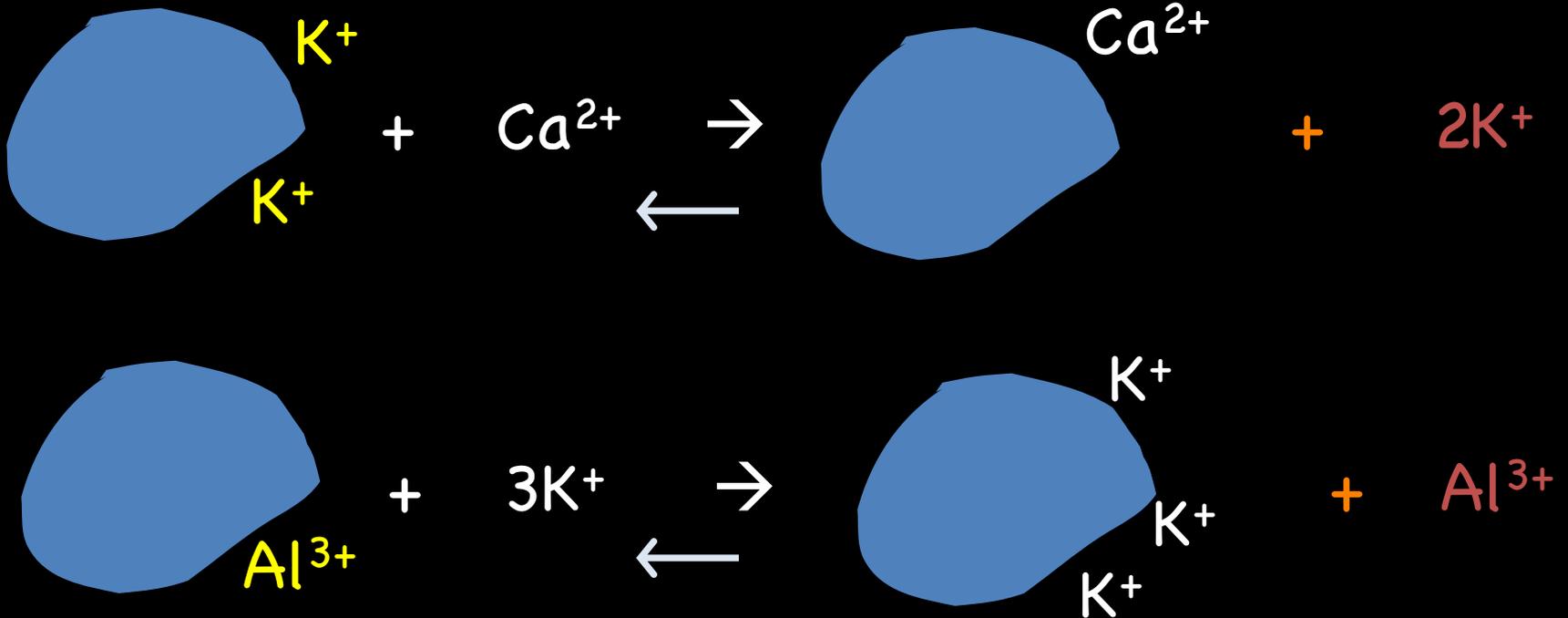
Lisciviazione (Leaching)



Esempi di scambio ionico

Held strongly

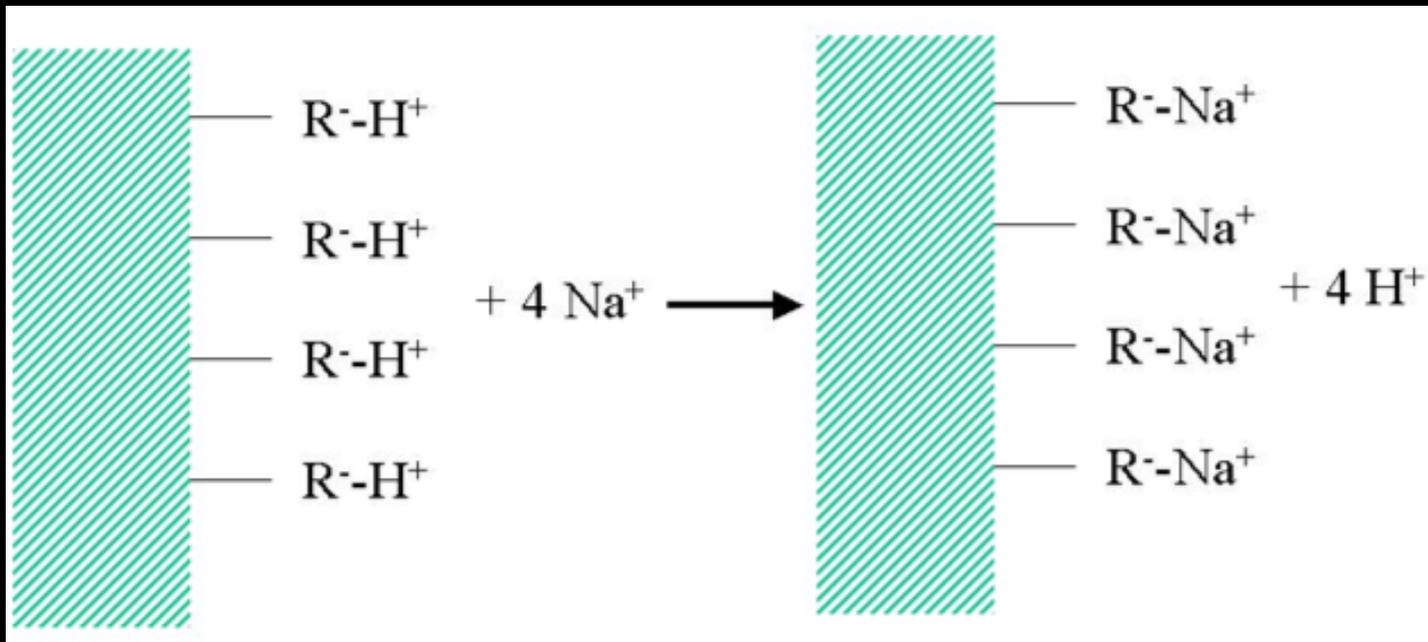
Held weakly



L'interscambio fra un catione in soluzione ed uno su di un colloide/particella argillosa deve essere bilanciato elettrostaticamente.

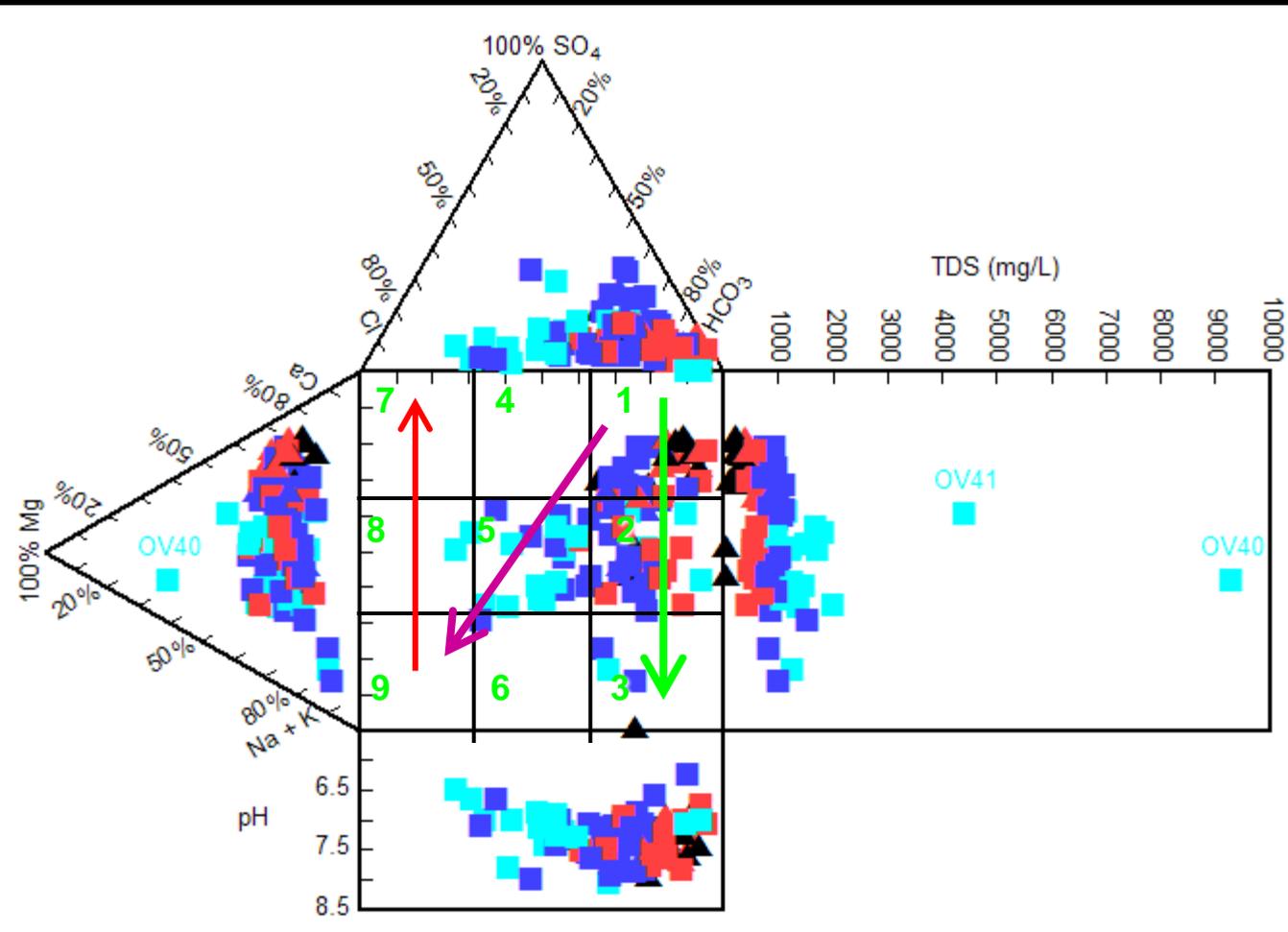
Scambio ionico

Lo scambio ionico è un fenomeno di adsorbimento dove il meccanismo che domina è di natura elettrostatica. Le forze elettrostatiche trattengono i gruppi funzionali o gli ioni carichi positivamente o negativamente sulla superficie delle particelle scambianti. Gli ioni adsorbiti sono sostituiti da ioni che vengano comunque mantenuta la neutralità di carica



DIAGRAMMA

di DUROV



- 1 acque bicarbonato calciche
- 2 acque bicarbonato magnesiache
- 3 acque bicarbonato sodiche
- 4 acque solfato calciche
- 5 acque di mixing
- 6 acque solfato sodiche
- 7 acque clorurato calciche
- 8 acque di parziale scambio ionico inverso
- 9 acque clorurato sodiche

← scambio ionico diretto

Na → Ca

← scambio ionico inverso

Ca → Na

← mixing

Legenda (classi TDS)

<400 mg/L		sorgente	▲
401-800 mg/L	pozzo ■	sorgente	▲
801-1200 mg/L	pozzo ■	sorgente	▲
oltre 1200 mg/L	pozzo ■		