

La Geochimica*

La geochimica è la scienza che si occupa della costituzione chimica del globo terrestre e determina la distribuzione e la frequenza, nello spazio e nel tempo, degli elementi che lo compongono, allo stato libero o in combinazione.

Ovvero, la geochimica studia la «storia» degli elementi chimici del globo terrestre e il loro comportamento nelle differenti condizioni naturali termodinamiche e chimico-fisiche.

Le conoscenze dirette sulla composizione chimica e sui processi di trasformazione sono limitate a un certo spessore della crosta terrestre comprendente **litosfera** (parte solida), **idrosfera** (parte liquida), **atmosfera** (parte aeriforme) e **biosfera** (materia vivente).

Si potrà parlare, quindi, di **litogeochimica**, **idrogeochimica**, **atmogeochimica** e **biogeochimica**.

* Termine coniato dal chimico e mineralogista Christian Friederich Schoenbein (1799-1868) nel 1838

I risultati delle ricerche del norvegese **Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947)** e di numerosi ricercatori russi rappresentano un punto di riferimento per tutte le branche della moderna geochimica.

Il Goldschmidt fu anche il primo ricercatore che propose una **classificazione completa degli elementi chimici** sulla base delle loro caratteristiche e del loro comportamento, completando in termini geochimici la classificazione di **Dimitrij Mendeleev (1834-1907)**, il padre della tabella periodica degli elementi.

Dopo la seconda guerra mondiale i metodi geochimici hanno subito una estensione nelle applicazioni ed un approfondimento delle conoscenze e delle tecnologie talmente vasto che ha prodotto una diversificazione di questa scienza in diverse branche, ad esempio:

Geochimica Inorganica

Geochimica Organica

Geochimica Isotopica

Biogeochimica

Geochimica Ambientale



GOLDSCHMIDT®
Hawai'i 2022



Welcome to Goldschmidt2022!

Goldschmidt is the foremost annual, international conference on geochemistry and related subjects, organized by the **Geochemical Society** and the **European Association of Geochemistry**.

Please [sign up](#) to receive email updates for this meeting.

The next Goldschmidt Conference® will take place in [Honolulu, Hawai'i, USA](#) and online from 10-15 July 2022. In the Hawaiian language, "aloha" has many meanings, including love, compassion, and peace. It is a common greeting that people of the islands use to warmly welcome visitors. It is in this spirit that we welcome you to gather with us to share the latest discoveries in geochemistry, take part in fascinating field trips, reconnect with colleagues from around the world, and make new friends.

Abstract Deadline Extended

Geochimica Ambientale:

è una branca della geochimica che studia l'abbondanza, distribuzione e comportamento degli elementi chimici nelle sfere geochimiche di superficie:

atmosfera

- particolato atmosferico
- CO₂, CO, NO_x, etc...
- IPA

pedosfera

- suolo

idrosfera

- acque superficiali
- acque sotterranee
- precipitazioni atmosferiche

biosfera

- piante
- organismi animali

litosfera

- rocce
- sedimenti

Gli elementi chimici

- Conosciuti fino dall'antichità:
oro, argento, rame, ferro, piombo, stagno, mercurio, zolfo e carbonio.
- **Arsenico, antimonio, bismuto, fosforo e zinco** vennero scoperti dagli alchimisti durante il medioevo.
- Nel corso del XVIII sec. vennero scoperti alcuni importanti elementi gassosi (**azoto, ossigeno, idrogeno e cloro**) e diversi metalli (tra cui **platino, nichel, manganese, uranio, cromo e titanio**).
- All'inizio del XIX sec., grazie all'impiego dell'elettrolisi, vennero scoperti altri sei importanti elementi metallici (**potassio, sodio, calcio, magnesio, bario e stronzio**).
- Intorno al 1850 si conoscevano circa 50 elementi!

Gli elementi chimici

Quanti elementi rimanevano da scoprire?

Come classificare gli elementi?

Il primo criterio utilizzato fu quello del *peso atomico*.

Risultati più interessanti si ottennero invece raggruppando gli elementi in base a *proprietà chimiche simili*.

Nel 1869, il chimico russo **Dimitri I. Mendeleev (1834 – 1907)** ordinò gli elementi allora conosciuti (63!) in una tabella formata da righe orizzontali, chiamate *periodi*, e colonne verticali dette *gruppi*.

Successivamente alla scoperta dei *numeri atomici*, tale classificazione fu perfezionata ed i vari elementi vennero classificati secondo il *numero atomico crescente*: si arrivò in questo modo alla moderna tavola periodica degli elementi.

Gli elementi chimici

- 92 elementi chimici naturali identificati nell'universo
- 90 elementi chimici naturali presenti sulla Terra ($Z = 1 - 83$ elementi sia stabili che radioattivi) di cui $Z > 83$ elementi radioattivi
- Tecnezio e Promezio individuati esclusivamente negli spettri di alcune stelle
- 116 elementi in totale, includendo quelli trovati con reazioni chimiche artificiali o nucleari

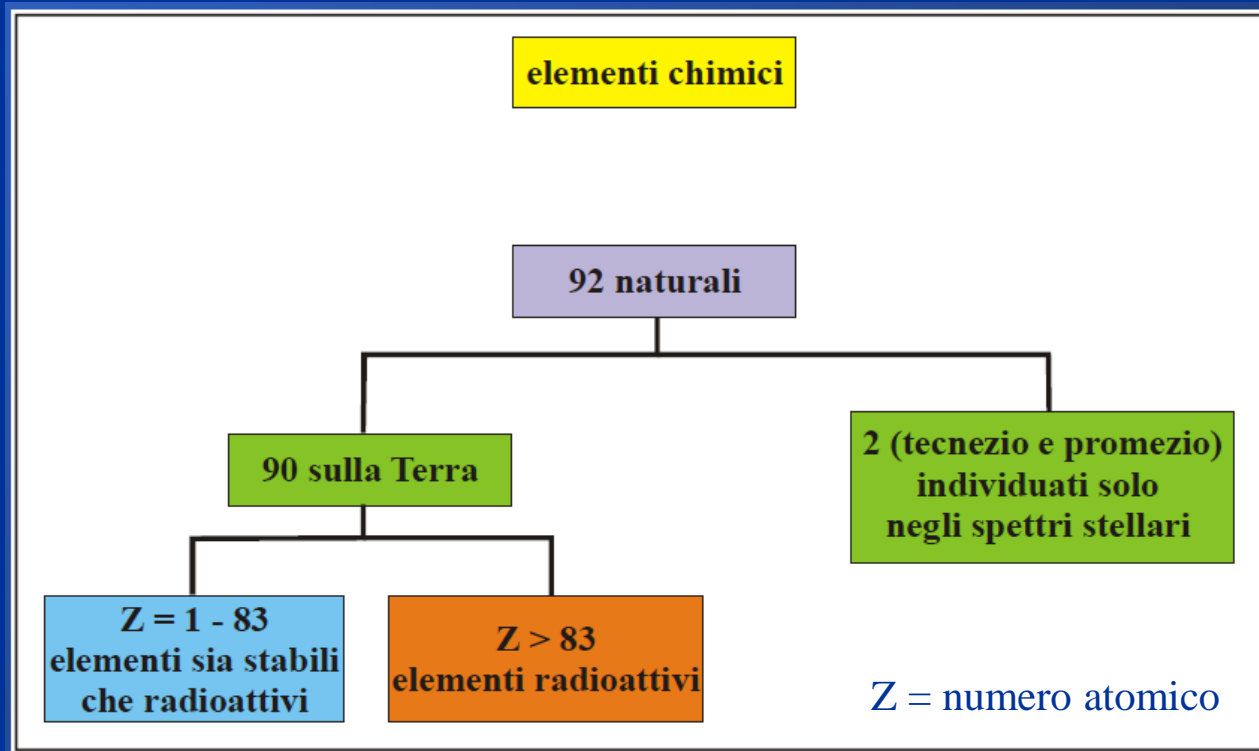


TABELLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

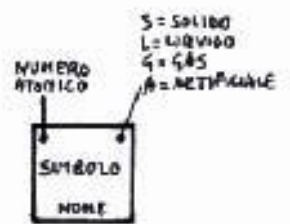
PERIODO	GRUPPO IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	1 H IDROGENO															2 He Elio		
2	3 Li LITIO	4 Be BERILLIO									5 B BORO	6 C CARBONIO	7 N AZOTO	8 O OSSIGENO	9 F FLUORO	10 Ne NEON		
3	11 Na SODIO	12 Mg MAGNESIO									13 Al ALLUMINIO	14 Si SILICIO	15 P FOSFORO	16 S Zolfo	17 Cl CLORO	18 Ar ARGON		
4	19 K POTASSIO	20 Ca CALCIO	21 Sc SCANDIO	22 Ti TITANIO	23 V VANADIO	24 Cr CROMO	25 Mn MANGANESE	26 Fe FERRO	27 Co COBALTO	28 Ni NICKEL	29 Cu RAME	30 Zn ZINCO	31 Ga GALLIO	32 Ge GERMANIO	33 As ARSENICO	34 Se SELENIO	35 Br BROMO	36 Kr KRIPTON
5	37 Rb RUBIDIO	38 Sr STRONZIO	39 Y ITTRIO	40 Zr ZIRCONIO	41 Nb NIOBIO	42 Mo MOLIBDENO	43 Tc TECNETIO	44 Ru RUTENIO	45 Rh RODIO	46 Pd PALADIO	47 Ag ARGENTO	48 Cd CADMIO	49 In INDIO	50 Sn STAGNO	51 Sb ANTIMONIO	52 Te TELLURIO	53 I IODIO	54 Xe XENO
6	55 Cs CESIO	56 Ba BARIUM	57 La * LANTANIO	58 Pr PRAMIO	59 Nd NIOBIO	60 Pm PROMETIO	61 Sm SAMARIO	62 Eu EUROPIO	63 Gd GADOLINIO	64 Tb TERBIO	65 Dy DIOSSIMIO	66 Ho OLIO	67 Er ERBIO	68 Tm TULLIO	69 Yb ITTRIO	70 Lu LUTETIO		
7	87 Fr FRANCIO	88 Ra RADIO	89 Ac ▲ ATTINIO	90 Th TORIO	91 Pa PASTAFINIO	92 U URANIO	93 Np NETUNIO	94 Pu PLUTONIO	95 Am AMERICIO	96 Cm CURIO	97 Bk BERKELIO	98 Cf CALIFORNIO	99 Es EINSTEINIO	100 Fm FERMI	101 Md MENDELIVIO	102 No NOBELIO	103 Lr LAVINCHIO	

- metalli alcalini
- metalli alcalino-terrosi
- metalli del blocco d
- metalli del blocco p
- metalloidi
- non metalli
- alogeni
- gas nobili
- lantanidi
- attinidi

SERIE DEI LANTANIDI

58 Ce CERIO	59 Pr PRAMIO	60 Nd NIOBIO	61 Pm PROMETIO	62 Sm SAMARIO	63 Eu EUROPIO	64 Gd GADOLINIO	65 Tb TERBIO	66 Dy DIOSSIMIO	67 Ho OLIO	68 Er ERBIO	69 Tm TULLIO	70 Yb ITTRIO	71 Lu LUTETIO
90 Th TORIO	91 Pa PASTAFINIO	92 U URANIO	93 Np NETUNIO	94 Pu PLUTONIO	95 Am AMERICIO	96 Cm CURIO	97 Bk BERKELIO	98 Cf CALIFORNIO	99 Es EINSTEINIO	100 Fm FERMI	101 Md MENDELIVIO	102 No NOBELIO	103 Lr LAVINCHIO

SERIE DEGLI ATTINIDI



Gruppi: stessa configurazione elettronica esterna (s, p, d, f) e comportamento simile
 Periodi: diversi livelli energetici occupati dall'atomo non eccitato

La Tabella Periodica degli elementi chimici - 1

Ad una data posizione corrisponde un determinato comportamento chimico dell'elemento determinato da diverse proprietà «periodiche»

1) Configurazione elettronica esterna

Gli elementi appartenenti allo stesso gruppo hanno la stessa configurazione elettronica esterna, anche se l'ultimo livello energetico è diverso.



Mostrano comportamento chimico simile

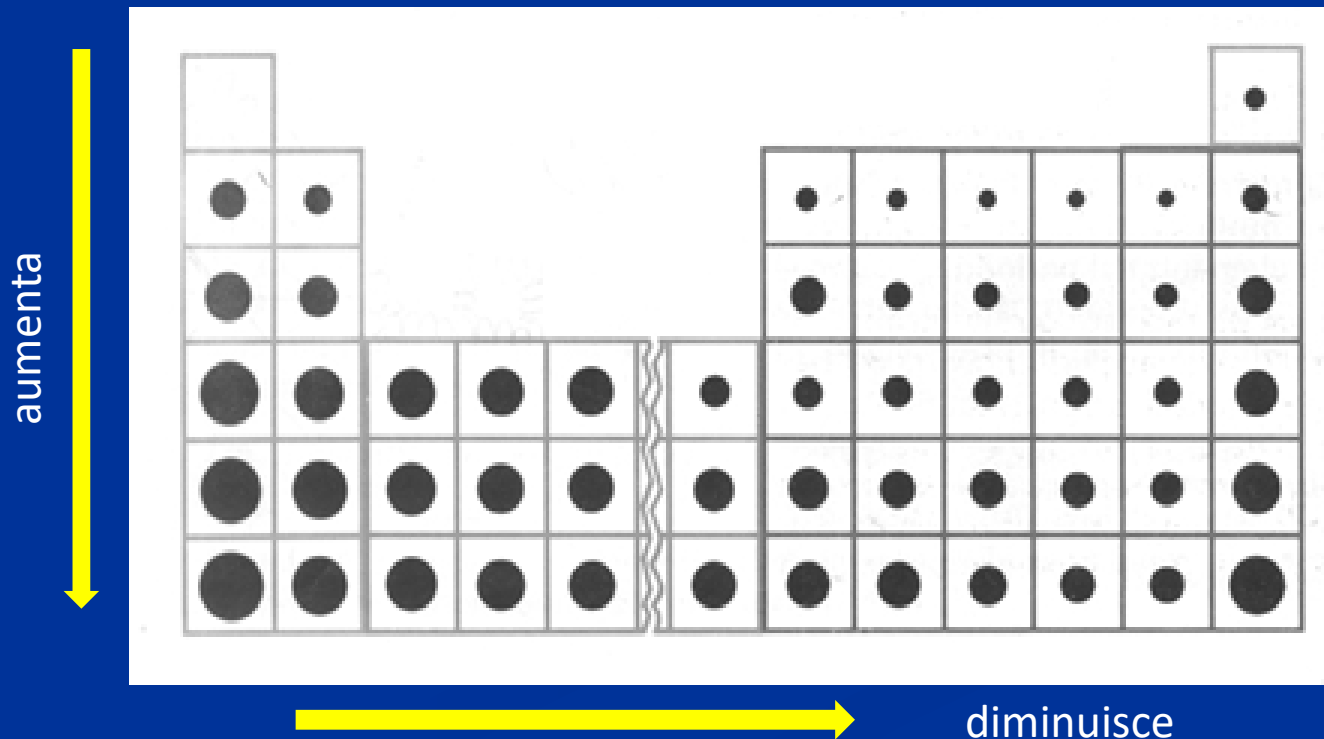
	Gruppo 7		
Fluoro	$2S^2$	$2P^5$	HF
Cloro	$3S^2$	$3P^5$	HCl
Bromo	$4S^2$	$4P^5$	HBr
Iodio	$5S^2$	$5P^5$	HI

La Tabella Periodica degli elementi chimici – 2/1

Ad una data posizione corrisponde un determinato comportamento chimico dell'elemento determinato da:

2) Raggio atomico

Aumenta verso il basso nei gruppi mentre diminuisce procedendo da sinistra a destra nei periodi



La Tabella Periodica degli elementi chimici – 2/2

Tutto in natura tende spontaneamente verso la maggiore stabilità.

Tutti gli elementi reagiscono e formano legami per raggiungere la **configurazione elettronica esterna otteziale** (8 elettroni nell'ultimo livello energetico) → **la Regola dell'otteto**

Gli elementi che possiedono 8 elettroni superficiali (configurazione otteziale) risultano particolarmente stabili o inerti, nel senso che manifestano pochissima tendenza a reagire con altri elementi chimici.



I gas nobili
He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

La Tabella Periodica degli elementi chimici – 2/3

Se l'atomo cede elettroni assume una carica positiva e si trasforma in uno ione positivo o catione.

Se invece l'atomo acquista elettroni assume una carica negativa, diventando uno ione negativo o anione.

Per quale motivo un atomo dovrebbe cedere o acquistare degli elettroni?

Per raggiungere l'ottetto o comunque la configurazione elettronica del gas nobile più vicino.

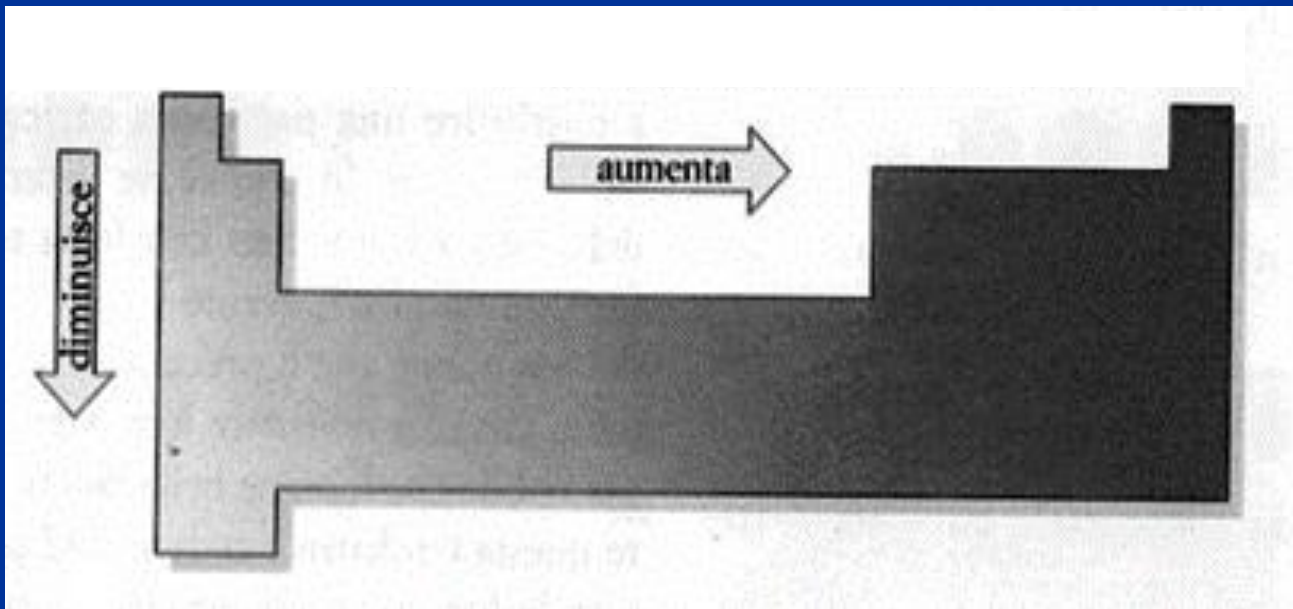
gruppo	Ioni monoatomici	gruppo	Ioni monoatomici
I°	Cationi monovalenti (Na ⁺ ; K ⁺ ecc.)	V°	raramente cationi trivalenti (Bi ³⁺) o anioni trivalenti (N ³⁻)
II°	cationi bivalenti (Mg ²⁺ ; Ca ²⁺ ecc.)		
III°	cationi trivalenti (Al ³⁺)	VI°	anioni bivalenti (O ²⁻ ; S ²⁻)
IV°	cationi tetravalenti (Sn ⁴⁺ ; Pb ⁴⁺)	VII°	anioni monovalenti (Cl ⁻ ; F ⁻ ; ecc.)

La Tabella Periodica degli elementi chimici - 3

Ad una data posizione corrisponde un determinato comportamento chimico dell'elemento determinato da:

3) Energia di ionizzazione

Fornita all'atomo per «strappare» un elettrone esterno e ionizzarsi (cationi). Aumenta dal basso verso l'alto nei gruppi (max per raggi atomici piccoli) e da sinistra verso destra nei periodi (max per i gas nobili)



La Tabella Periodica degli elementi chimici - 4

Ad una data posizione corrisponde un determinato comportamento chimico dell'elemento determinato da:

4) Elettronegatività

Tendenza ad attrarre elettroni di legame

Aumenta dal basso verso l'alto nei gruppi e da sinistra a destra nei periodi (valori > in alto a dx, valori < in basso a sx)





	I	II						III	IV	V	VI	VII	
1	2.1												
2	1.0	1.5					2.0	2.5	3.0	3.5	4.0		
3	0.9	1.2					1.6	1.8	2.1	2.5	3.0		
4	0.8	1.0	1.3					1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
5	0.8	1.0	1.2					1.5	1.5	1.8	1.8	2.1	2.5
6	0.7	0.9	1.1					1.9	1.4	1.8	1.8	2.0	2.0
7	0.7	0.9	1.1										

...gli atomi piccoli attraggono gli elettroni più fortemente di quelli grandi!

Aspetti ambientali della Tavola Periodica degli elementi

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu									

-  Elementi con valenza tossicologica non ben definita
-  Elementi tossici
-  Elementi potenzialmente tossici
-  Elementi tossici e radioattivi

L'abbondanza degli elementi chimici

Gli elementi chimici non hanno uguale abbondanza, sia che si consideri la sola terra oppure, in generale, tutto l'Universo.

Da dove arriva la conoscenza dell'abbondanza degli elementi chimici?

- 1) Analisi spettroscopiche dell'atmosfera solare, delle stelle e delle nebulose
- 2) Analisi della composizione media delle meteoriti
- 3) Analisi della composizione media delle rocce terrestri (e lunari)

L'abbondanza degli elementi chimici - 1

1) analisi spettroscopiche dell'atmosfera solare, delle stelle e delle nebulose

- Ogni corpo incandescente da origine ad uno spettro continuo.
- Ogni gas incandescente (a bassa P) produce un insieme di righe la cui posizione (lunghezza d'onda) e numero dipendono dalla natura chimica della sorgente luminosa.
- Se la luce proveniente da un corpo che emette uno spettro continuo passa attraverso un gas a bassa pressione, questo "sottrae" alcune lunghezze d'onda (righe di assorbimento o di Fraunhofer).

Gli spettri sono una specie di "impronte digitali" dei vari elementi chimici.

E' possibile dedurre la composizione chimica della sorgente e dei gas.

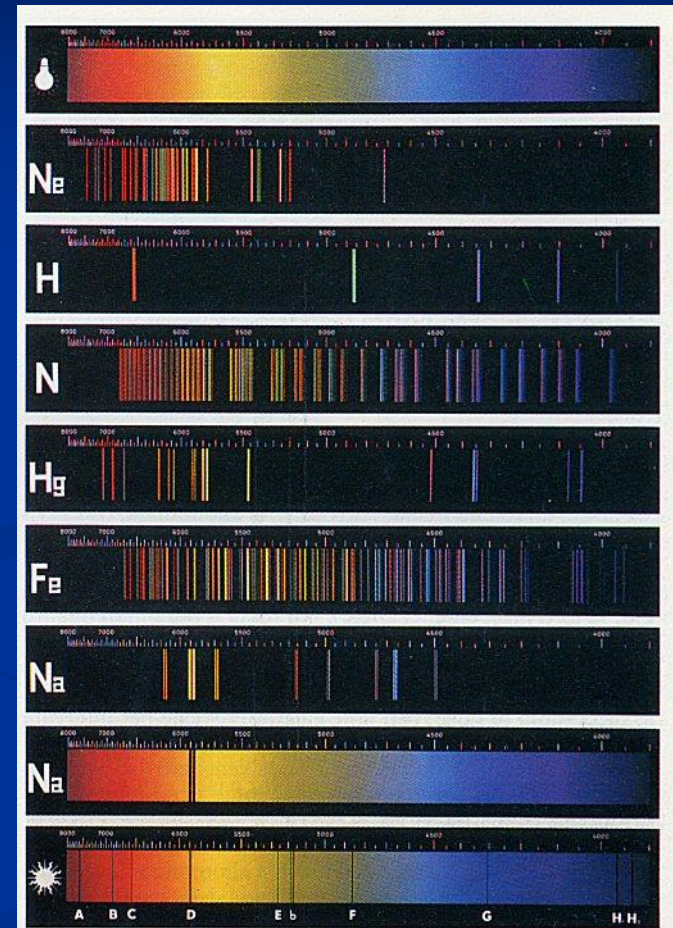


Fig. 1.8. Esempi di spettri. Dall'alto: spettro continuo (lampada a incandescenza); spettri di emissione (neon, idrogeno, azoto, mercurio, ferro, sodio); spettri di assorbimento (vapori di sodio, Sole). (Officine Galileo, Firenze)

L'abbondanza degli elementi chimici - 2

2) analisi della composizione chimica delle meteoriti, delle rocce terrestri e del materiale lunare

Le rocce terrestri ed il materiale lunare rappresentano solo la parte più superficiale dei due corpi celesti.

Le meteoriti rappresentano, invece, i resti di materiale stellare indifferenziato

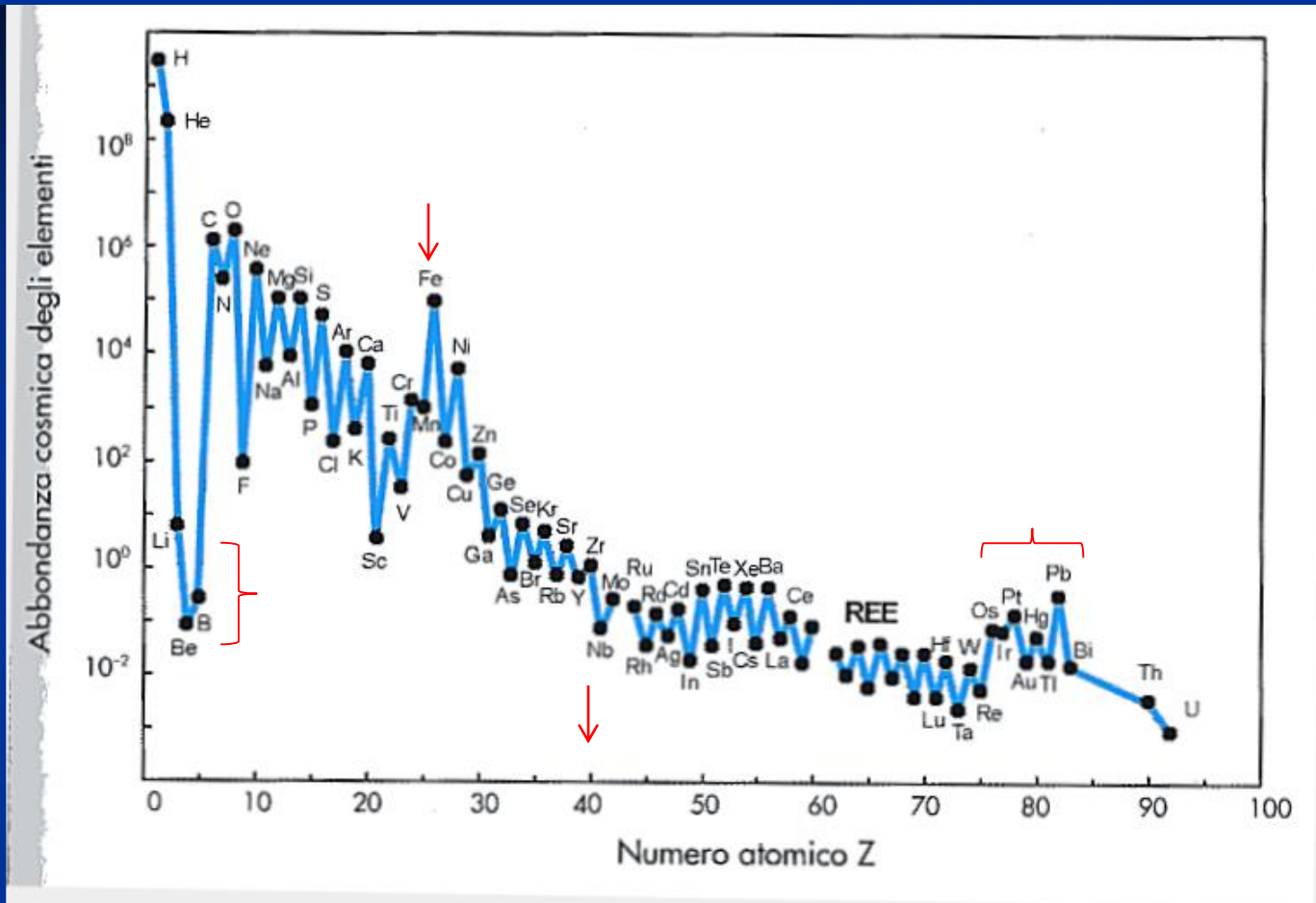
Le meteoriti, in particolare le **condriti carbonacee**, rare e primitive, possono essere considerate (se si escludono elementi atmofili come H, He, N, O, C e gli altri gas nobili), **rappresentative di materia primordiale non differenziata** ed hanno una composizione simile alle rocce terrestri ultramafiche (Ni e Fe) con tracce di H₂O e composti organici (amminoacidi).

Allende-MES: la più vecchia (4,56 Miliardi d'anni !!!)
Murchison-AUS: di origine cometaria (12% d'acqua) e 92 amminoacidi

Condrite di Murchison (AUS)

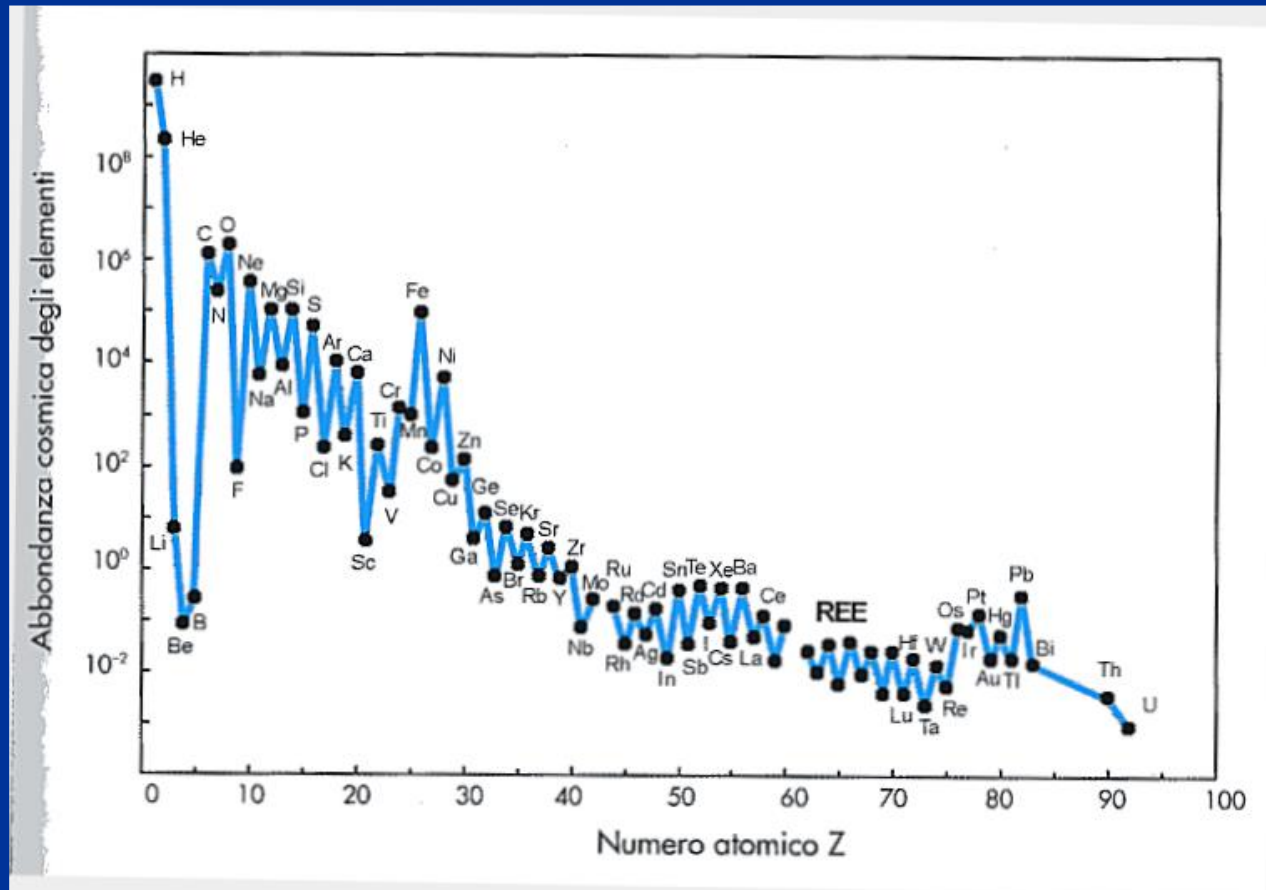


L'abbondanza cosmica degli elementi chimici - 3



In generale si può affermare che :

- 1) L'abbondanza degli elementi diminuisce al crescere del numero atomico Z (*prima legge della geochimica*).
- 2) Gli elementi con numero atomico pari sono più abbondanti di quelli con numero atomico dispari che li precedono e seguono immediatamente (*legge di Oddo-Harkins*)



Ci sono delle anomalie evidenti per alcuni elementi come **Li, Be, B e Fe**.

I primi tre verificano la *legge di Oddo Harkins* nelle condriti, ma nelle stelle si trasformano secondo le reazioni:



mentre l'anomalia positiva del gruppo del Ferro è dovuta ai processi di formazione e/o "*processi all'equilibrio*" dove ad ogni processo di fusione corrisponde un processo di fotodisintegrazione.



alle temperature dell'ordine di $4 \cdot 10^9$ K, la fotodisintegrazione è in equilibrio con la fusione. In queste condizioni, i nuclei con energia di legame più elevata, come quelli del gruppo del **Fe**, sono più stabili.

PRIMA DIFFERENZIAZIONE GEOCHIMICA: Formazione del nucleo e del mantello

Le elevate temperature provocarono la quasi totale fusione dei materiali costituenti il nostro proto-pianeta.



Prima differenziazione geochimica:
la formazione e separazione di 2 distinte fasi, metallica e silicatica

- Gran parte del Fe e del Ni (allo stato fuso) si separarono in una fase metallica che, per la sua maggiore densità, confluì verso il centro del pianeta.
- Formazione del nucleo terrestre.
- Raffreddamento e solidificazione del restante materiale a costituire il mantello.
- Composizione silicatica ultrafemica (O, Si, Mg, Fe).

SECONDA DIFFERENZIAZIONE GEOCHIMICA: Formazione della crosta terrestre

- La crosta terrestre, l'idrosfera e l'atmosfera si sono formate dopo il nucleo ed il mantello, secondo processi più lenti e più complessi innescati dal rilascio di “materiali” dal mantello superiore nei primi stadi della vita della Terra.
- La crosta terrestre si è formata, e si forma tuttora, in seguito ad una complessa sequenza di processi magmatici in cui giocano un ruolo primario i fenomeni di fusione parziale e cristallizzazione frazionata.
- Questi processi magmatici coinvolgono sia il mantello sia la crosta terrestre (oceanica e continentale).
- L'insieme di questi eventi individua la seconda differenziazione geochimica.

Classificazione Geochimica degli elementi secondo Goldschmidt

Questa classificazione si deve a Goldschmidt che introdusse il concetto di **affinità geochimica** di un elemento. Piuttosto che riferirsi a pure condizioni di equilibrio termodinamico preferì considerare la ripartizione di ciascun elemento fra coppie di sistemi naturali (es. crosta e atmosfera) considerando un fattore di arricchimento (E.F., *Enrichment Factor*):

$$E.F. = (N/Fe)_{atm} / (N/Fe)_{lit}$$

dove N=Azoto e Fe=Ferro

In base all'ipotesi di una differenziazione geochimica del pianeta in un nucleo denso, formato da leghe di **Fe e Ni**, circondato da **Solfuri**, quindi uno strato di **Silicati** ed infine dall'**Atmosfera**, gli elementi sono stati distinti in:

SIDEROFILII CALCOFILII LITOFILII ATMOFILII

SIDEROFILI

Elementi che hanno spiccata affinità con la fase metallica (nucleo). Il comportamento siderofilo di un elemento è in relazione con la sua inerzia chimica, associata ad un alto potenziale di ionizzazione.

Appartengono a questo gruppo molti degli elementi di transizione (Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au) che si rinvengono concentrati nel nucleo

CALCOFILI

Elementi che hanno spiccata affinità per lo zolfo e quindi, in assenza di ossigeno, tendono a combinarsi con questo elemento formando legami covalenti.

Minerali tipici sono quelli appartenenti al gruppo dei Solfuri.

Molti elementi di transizione e parte degli elementi dei gruppi IV, V e VI (Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb).

LITOFILI

Elementi che tendono a formare legami spiccatamente ionici con l'ossigeno (I e II gruppo e alcuni elementi di transizione), presenti in mantello e crosta, in minerali quali silicati, ossidi, carbonati e cloruri.

ATMOFILI

Elementi volatili (N e gas nobili) legati alla formazione della proto-Terra che sono rimasti allo stato gassoso. Impoveriti rispetto all'abbondanza nel sistema solare.

Classificazione Geochimica degli elementi secondo Goldschmidt

Siderofili	Calcofili	Litofili	Atmofili
P, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Re, Mo	Cu, Zn, Ga As, Se, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi	Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, T.R., Hf, Ta, W	H, C, N, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, (Hg)

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U												

L'abbondanza degli elementi chimici sulla terra

Per quanto riguarda lo studio della terra, solo una piccolissima porzione superficiale è disponibile per osservazioni e analisi dirette, mentre per la restante parte ci si deve basare sulle interpretazioni del comportamento di altri parametri fisici.

La parte che è accessibile all'indagine diretta è limitata alla parte composta dalla crosta più quella parte del mantello che presenta le caratteristiche tipiche di un solido detta litosfera, all'involucro gassoso che circonda la terra o atmosfera, al complesso delle acque continentali, oceaniche, ghiacciai e nevi perenni detta idrosfera, al complesso della sostanza vivente detta biosfera.

L'atmosfera, idrosfera, biosfera e litosfera (pedosfera) costituiscono le cosiddette "sfere geochimiche esterne".

L'atmosfera

Uniforme dal punto di vista composizionale nei primi 60 km!

Elementi principali: N_2 , O_2 , Ar

Gas minori: CO_2 , Ne, He, CH_4 , Kr, N_2O , H_2 , O_3 , Xe

L'anidride carbonica (CO_2) è particolarmente importante insieme all'ozono (O_3) che è abbondante specialmente nella troposfera ed assorbe le radiazioni ultraviolette.

La massa dell'atmosfera è in perenne movimento per effetto della circolazione delle masse d'aria (venti) che determina il trasporto del vapore acqueo oltreché di fini particelle solide (polveri).

L'idrosfera

La sua composizione media è praticamente quella degli oceani!

Ioni maggiori disciolti: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+

L'idrosfera occupa una massa ragguardevole data essenzialmente dagli **oceani** ($1370 \times 10^6 \text{ km}^3$) che raccolgono **più del 97% dell'acqua del pianeta** e rappresenta un mezzo di trasporto potente di materiale sia in sospensione che in soluzione.

Il restante volume è l'acqua in forma solida dei ghiacciai, quelle appartenente alle acque sotterranee, a fiumi e laghi, al suolo e all'atmosfera. L'acqua contenuta negli organismi rappresenta la riserva più piccola.

Volume d'acqua conservato nelle riserve del ciclo idrologico		
Riserva	Volume (10^6 km^3)	Percentuale del totale
Oceani	1370	97,25
Ghiacciai	29	2,05
Acque sotterranee	9,5	0,68
Laghi	0,125	0,01
Umidità del suolo	0,065	0,005
Atmosfera	0,013	0,001
Corsi d'acqua	0,0017	0,0001
Biosfera	0,0006	0,00004

La biosfera

Pur rappresentando percentualmente una massa molto inferiore alle altre sfere geochimiche terrestri (idrosfera/atmosfera/biosfera = 70.000/300/1), qualitativamente la sua importanza è enorme!

La massa totale della biosfera è principalmente formata da:

H, C, N, O e P

La biosfera è, semplificando, formata da acqua (dal 50% per i vegetali al 99% per gli invertebrati marini), nella quale si trovano macromolecole organiche complesse.

Dal punto di vista geochimico, la biosfera è importante per il bilancio $\text{CO}_2\text{-O}_2$ attraverso processi come la **fotosintesi** e la **respirazione**, per la **formazione di sedimenti biogenici** (es. coralligeni) e di **precipitazione chimica** (es. fosforiti, evaporiti) e la **formazione di sedimenti organici** da cui hanno origini i combustibili fossili (petrolio, gas, carbone).

La litosfera

Crosta, mantello e nucleo sono i 3 grandi “gusci concentrici” della struttura interna del pianeta. La **LITOSFERA**, comprende la crosta e la parte superiore del mantello (litosferico). Di questa piccola porzione superficiale, si possono avere notizie dirette sulla composizione mineralogica dalle osservazioni e dalle analisi dei materiali provenienti dall'**Astenosfera** che è la parte a comportamento plastico del mantello (100-300 km).

I **dati diretti** riguardano comunque una porzione che arriva ad una profondità massima di circa 300 km, mentre la parte sottostante viene dedotta dal comportamento delle onde sismiche e da valutazioni che giustifichino la massa e altri parametri fisici (**dati indiretti**).

Il XX° secolo ha visto un susseguirsi di teorie che hanno cercato di spiegare la **formazione delle rocce cristalline** e l'evoluzione della parte superficiale terrestre passando attraverso la **teoria della deriva dei continenti** di Alfred Wegner fino alla **teoria della tettonica a placche**, suggerita nel 1928 dal britannico Arthur Holmes.

Origine della terra

Dal punto di vista dell'età della terra, le datazioni ottenute con metodi radiometrici su campioni di meteoriti, ci indicano un'età che si aggira sui 4,5 – 5 miliardi di anni.

Questo valore è verosimilmente l'età della terra e anche del sistema solare.

Nel confronto con altri pianeti, a prescindere da altre caratteristiche, balza evidente la **densità (ρ)** rispetto all'acqua, alta per i cosiddetti pianeti interni, bassa per quelli esterni :

Mercurio 5,42 g/cm³

Venere 5,25

Terra 5,52

Marte 3,94

Giove 1,31

Saturno 0,69

Urano 1,29

Nettuno 1,64

Plutone 2,03

In particolare, la Terra ha la densità massima rispetto agli altri pianeti del sistema solare e quindi un'accelerazione di gravità che consente di impedire la perdita di elementi gassosi

La terra: densità

Tenendo conto dell'accelerazione di gravità sulla superficie terrestre e dell'attrazione gravitazionale, la **densità media** della terra è di circa **5,5 g cm⁻³**.

Questo valore è molto maggiore di quello medio delle rocce che affiorano in superficie (2,2-2,9 g cm⁻³), quindi l'interno della terra deve avere densità sicuramente maggiore di 5,5 g cm⁻³, arrivando a 9-13 g cm⁻³ nel nucleo.

Inoltre, dal calcolo del momento d'inerzia della terra come fosse una sfera omogenea con densità media indicata, questo risulta minore.

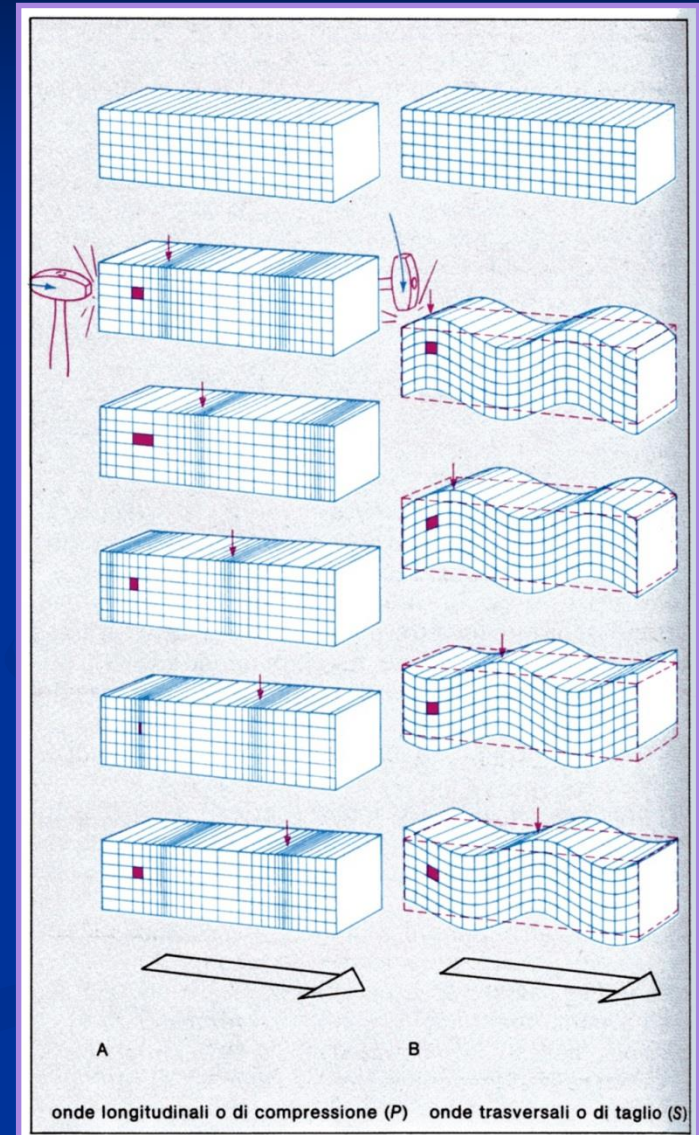
L'aumento di densità verso il centro del pianeta è, molto probabilmente, dovuto a due fattori:

a) aumento della compressione

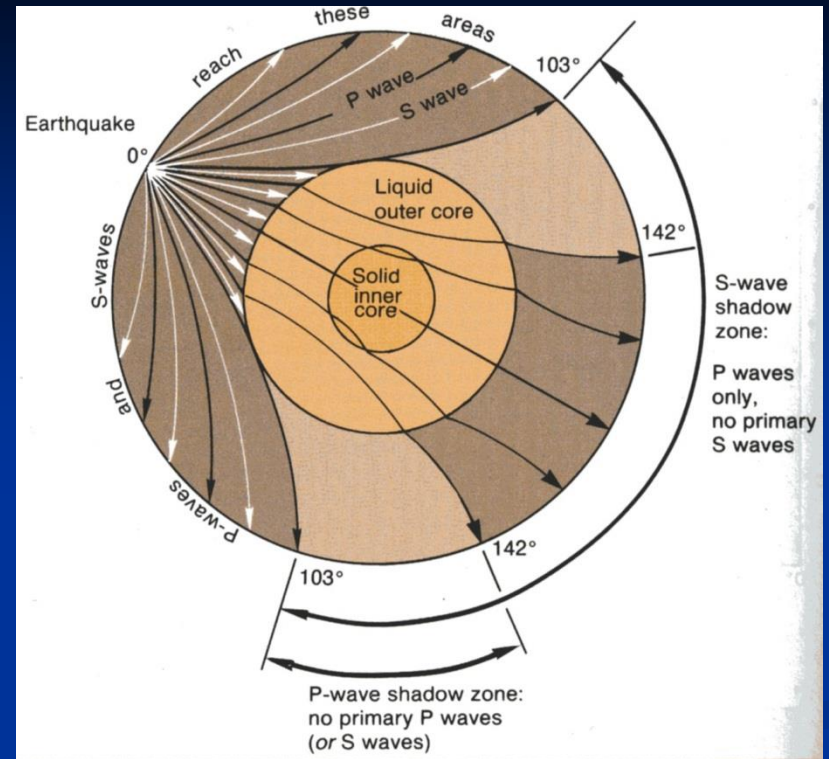
b) concentrazione di elementi più densi ad una distanza minore dall'asse di rotazione.

Le onde sismiche

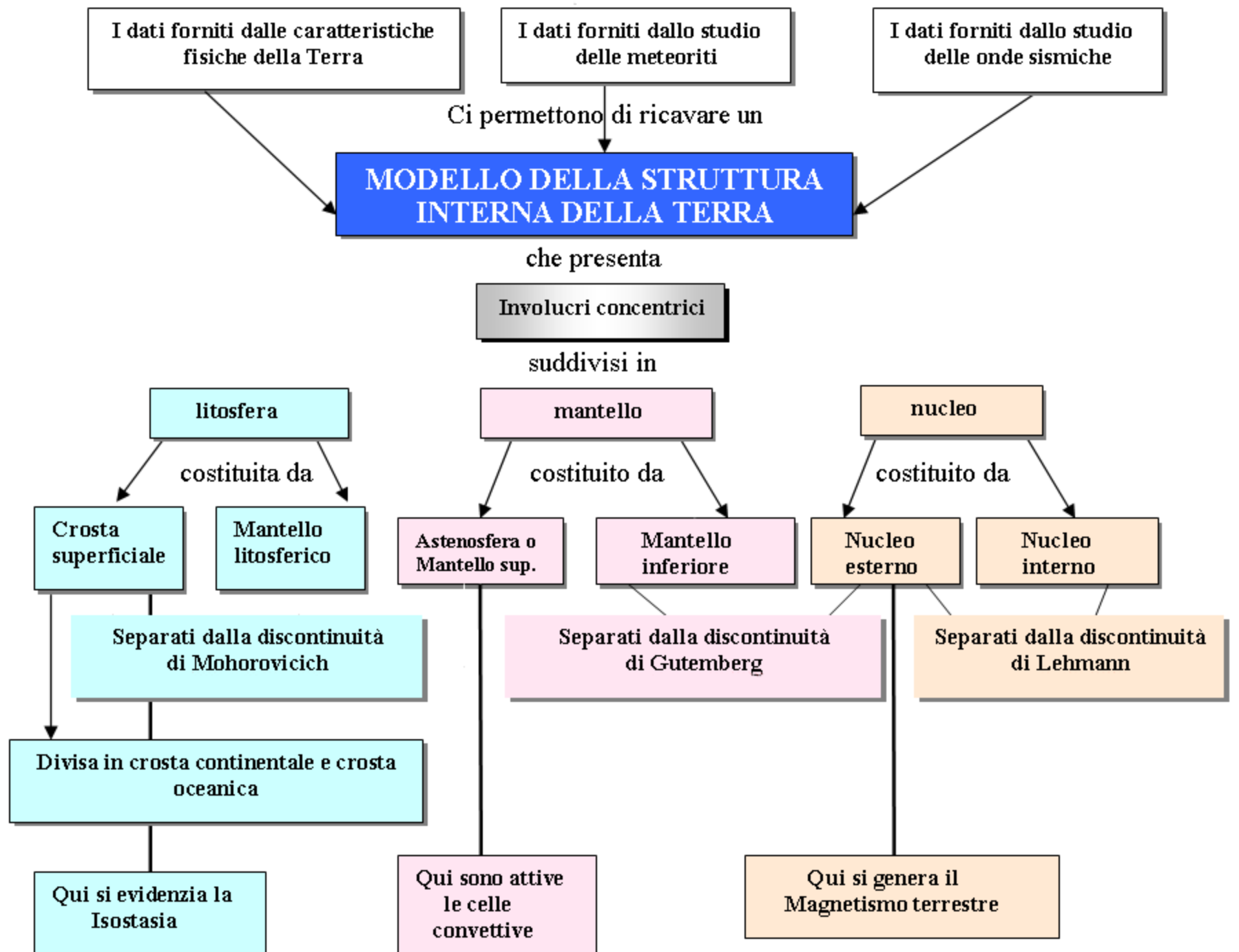
- Onde interne (di volume)
 1. *compressive o primarie (P):*
5.95-6.75 km/s
 2. *di taglio o secondarie (S):*
2.9-4.0 km/s maggior ampiezza e
distruttività



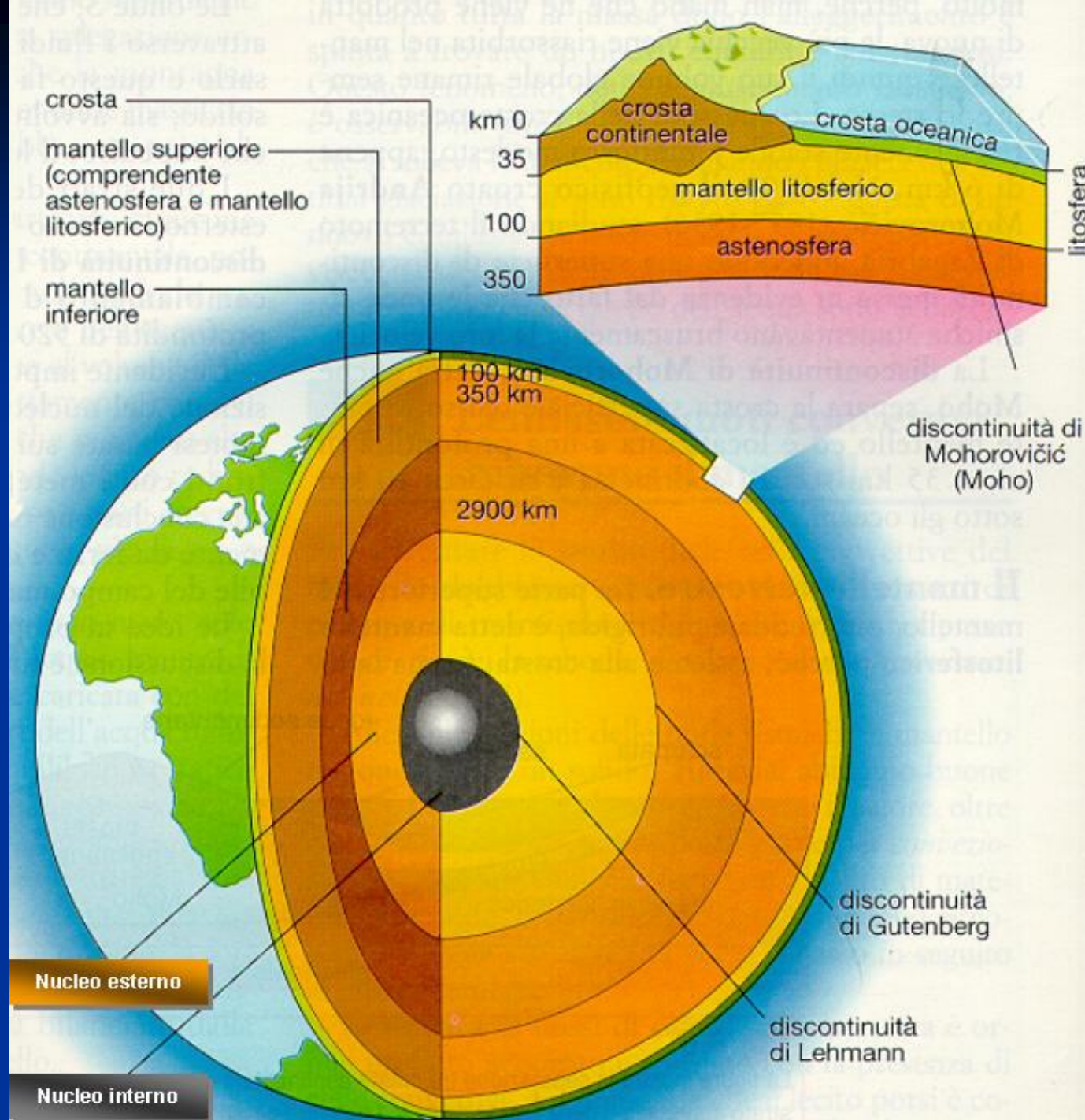
Propagazione delle onde sismiche



- Le onde di taglio (S) non “viaggiano” attraverso il nucleo esterno liquido
- La rifrazione interessa le onde di compressione (P)
- Esiste una “zona d’ombra” per le onde S diametralmente opposta al fuoco del sisma



La struttura della terra



La struttura della terra

km DI PROFONDITÀ		
		CROSTA
10+40		<p><i>Crosta superiore</i> mediamente a composizione granitica DENSITA' 2,5÷2,7 gcm⁻³</p> <p><i>Crosta inferiore</i>: la cosiddetta discontinuità di Conrad che dovrebbe separare la crosta superiore da quella inferiore probabilmente non esiste in termini di differenze composizionali. DENSITA' ~2,8 gcm⁻³ Velocità delle onde P (Vp) nella crosta = 7.7 kms⁻¹</p>
400	rocce ultrafemiche densità ~3.3 gcm ⁻³	DISCONTINUITA' DI MOHOROVICIC (MOHO)
700		MANTELLLO densità ~3.7÷4.5 gcm ⁻³
	Vp = 8.1 kms ⁻¹ materiali ricchi in silicati di Fe e Mg densità variabile da ~3.9 a ~5.1 gcm ⁻³	<p><i>Litosfera</i>: comprende Crosta e Mantello litosferico <i>Mantello litosferico</i>: comprende il settore sottostante la crosta con peridotiti a spinello e kimberliti. <i>Astenosfera</i>: da circa 100 a circa 300 km con peridotiti a granato e comportamento plastico. <i>Mesosfera</i> o zona di transizione al mantello inferiore da circa 600 a circa 1000km. <i>Mantello inferiore</i> a comportamento rigido da circa 1000 a circa 2885 km Vp = 13.7 kms⁻¹</p>
2885	Vp = 13.7 kms ⁻¹	DISCONTINUITA' DI GUTEMBERG
	Vp = 8.1 kms ⁻¹	Discontinuità di Gutenberg: assorbimento delle onde sismiche trasversali e brusca variazione di velocità di quelle longitudinali.
5200		NUCLEO ESTERNO
	densità variabile da ~11 a ~14 gcm ⁻³ Vp = 10.4 kms ⁻¹	<p><i>Nucleo esterno</i> a comportamento fluido; probabili elevati contenuti in Fe e Ni. E' la più probabile sorgente del campo magnetico terrestre generato da moti convettivi dal mantello fluido.</p>
	Vp = 11.0 kms ⁻¹	DISCONTINUITA' DI LEHMANN
		NUCLEO INTERNO
	densità fino a ~16 gcm ⁻³ Vp = 11.3 kms ⁻¹	<p><i>Nucleo interno</i> a comportamento rigido probabilmente costituito da ferro ed altri elementi non ben identificati.</p>

Composizione chimica della terra

Per quanto riguarda la composizione chimica della terra, non essendo possibile il controllo diretto ci si deve basare su teorie che giustificano alcuni parametri fisici altrimenti di difficile interpretazione.

Per il **nucleo** e la **terra** nel suo insieme si suppone ci siano le seguenti abbondanze in % in peso:

Nucleo
Fe = 79,39
Ni = 4,87
Si = 7,35
S = 2,30
O = 4,10

Terra nel suo insieme	
O = 32,44	Na = 0,25
Si = 17,22	K = 0,02
Al = 1,51	S = 0,70
Mg = 15,87	Ti = 0,07
Fe = 28,18	Ni = 1,61
Ca = 1,61	

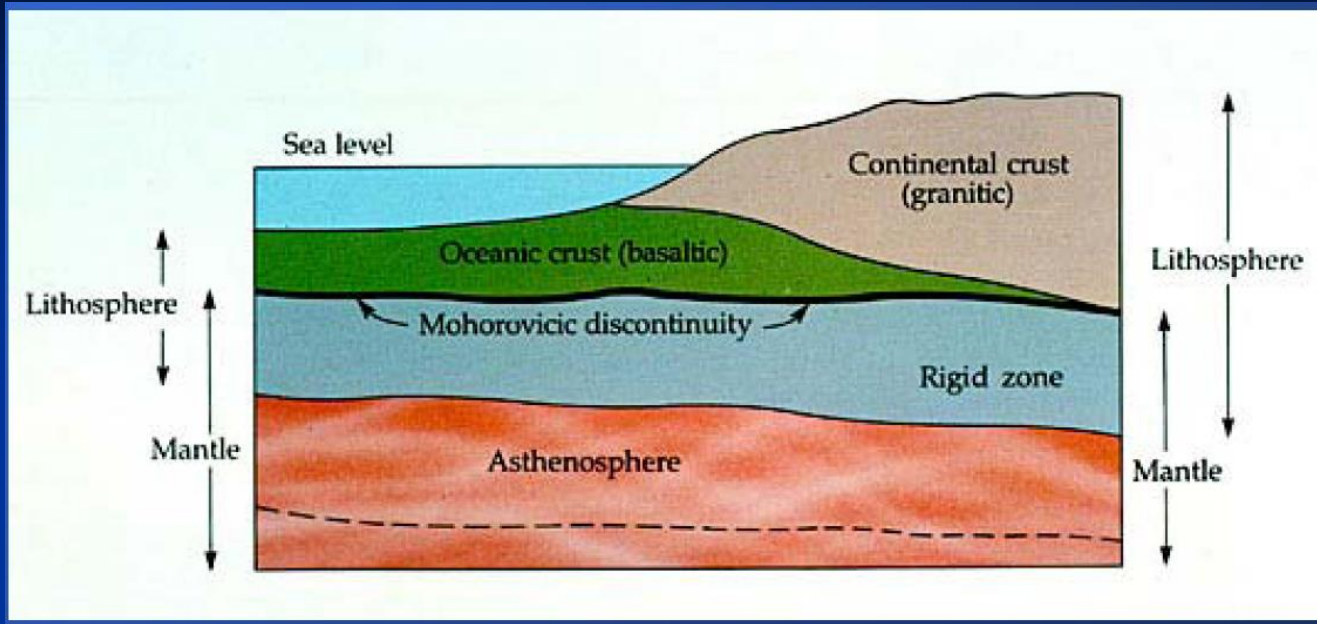
Per il **mantello originario**, quello cioè primigenio che non ha subito fusioni parziali e quindi differenziazioni magmatiche, si è fatto riferimento a **Lherzoliti** provenienti dal mantello superiore e vengono proposte le seguenti percentuali in peso

O = 44,79	Fe = 5,82	Mn = 0,116
Si = 21,52	Ca = 2,31	Ti = 0,112
Al = 2,16	K = 0,03	Ni = 0,200
Mg = 22,78	Na = 0,26	Cr = 0,270



Questi dati non si devono considerare assolutamente definitivi, in quanto sono frutto di osservazioni e analisi in continua evoluzione anche in virtù dell'evoluzione tecnologica che permette di ottenere informazioni impensabili fino a cinquant'anni fa.

La crosta terrestre: crosta oceanica e crosta continentale



La Crosta terrestre costituisce circa l'1% della massa della Terra. Nella terra solida si distingue una parte superiore della Crosta, fortemente irregolare e sottile, che dalla superficie giunge sino alla **discontinuità di Mohorovicic** che nelle aree continentali si rinviene mediamente tra i 30 e 40 km, negli oceani a circa 7 km di profondità.

Tra la **Crosta Continentale**, fortemente eterogenea, e quella **Oceanica** più regolare, esiste un netto contrasto strutturale e compositivo.

Composizione chimica della Crosta

Le conoscenze circa la composizione chimica della crosta, e quindi della distribuzione degli elementi, derivano da numerose analisi di vari tipi di rocce eruttive, sedimentarie e metamorfiche.

La prima stima della composizione media delle rocce eruttive si deve a Clarke e Washington alla quale seguirono numerose altre.

1 media aritmetica di 5159 rocce eruttive

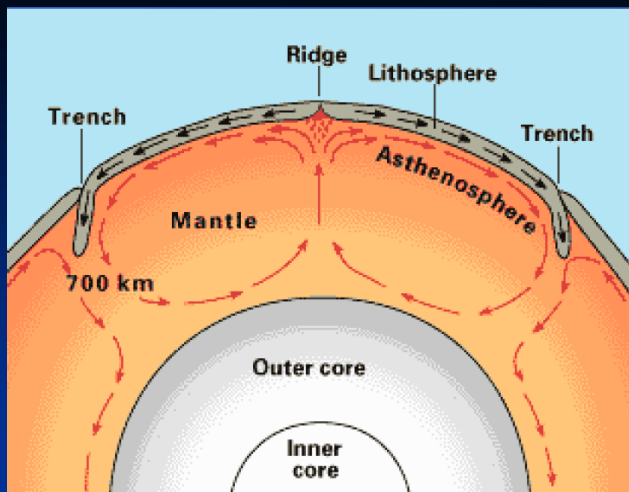
2 media pesata di rocce crostali sia continentali che oceaniche

3 media pesata di rocce crostali continentali

4 media pesata di rocce eruttive della crosta superiore

5 media pesata di rocce crostali sia continentali che oceaniche

	Clarke & Washington (1924)	Poldervaart (1955)	Taylor (1964)	Wedepohl (1969)	Ronov & Yaroshevsky (1969)
	1	2	3	4	5
SiO ₂	59.1	55.2	60.4	66.4	59.3
TiO ₂	1.0	1.6	1.0	0.7	0.9
Al ₂ O ₃	15.3	15.3	15.7	14.9	15.9
Fe ₂ O ₃	3.1	2.8	7.2	1.5	2.5
FeO	3.8	5.8		3.0	4.5
MgO	3.5	5.2	3.9	2.2	4.0
CaO	5.1	8.8	5.8	3.8	7.2
Na ₂ O	3.8	2.9	3.2	3.6	3.0
K ₂ O	3.1	1.9	2.5	3.3	2.4
H ₂ O	1.1	-	-	0.6	-



Crosta oceanica

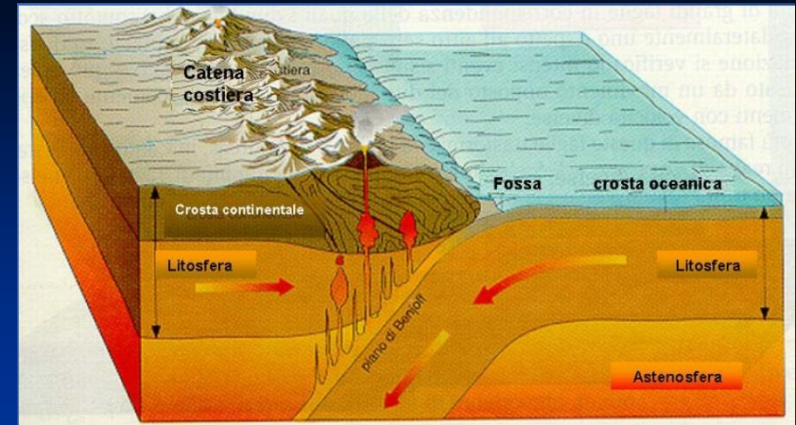
Contenuto medio dei principali elementi chimici nella crosta oceanica (analisi di 1266 campioni di Mid-Ocean Ridge Basalts - MORB).

Basalto



Il chimismo della crosta oceanica può essere ricondotto a quello medio dei basalti che si formano lungo le dorsali medio oceaniche

	contenuto medio (%)
SiO ₂	50.39
TiO ₂	1.72
Al ₂ O ₃	14.93
FeO(tot)	10.20
MnO	0.18
MgO	7.34
CaO	11.29
Na ₂ O	2.86
K ₂ O	0.25
P ₂ O ₅	0.35
	99.52



Crosta continentale

Chimismo medio della crosta continentale di tipo andesitico.

SiO ₂	59-63
TiO ₂	0.6-0.7
Al ₂ O ₃	15-16
FeO	4.9-6.6
MnO	0.1
MgO	2.8-4.4
CaO	4.7-6.4
Na ₂ O	3.2-4.2
K ₂ O	1.9-2.4
P ₂ O ₅	0.1-0.2

- Dall'esame comparativo dei dati ottenuti progressivamente nel tempo risulta che il margine di incertezza relativo alla **composizione della crosta** è ormai molto ristretto.

O = 46 %	Fe = 6 %
Si = 28 %	Ca = 2,4 %
Al = 8 %	K = 2,3 %
Mg = 4 %	Na = 2,1 %

- **L'elemento più abbondante è l'ossigeno.** Si può considerare la crosta come costituita fundamentalmente da un impacchettamento di atomi di ossigeno tenuti assieme da interazioni elettrostatiche con cationi.
- Seguono, in ordine di abbondanza decrescente Si, Al, Fe, Mg, Ca, K e Na, che, con l'ossigeno, costituiscono il 98.5% in peso della crosta. Questi **elementi** sono detti "**maggiori**", perchè sono presenti nella crosta con una **percentuale in peso > dell'1%**.
- Il restante 1,5% è rappresentato dagli **elementi "minori" (percentuale in peso compresa tra 1 e 0,1 %)** (il solo Titanio è presente con lo 0.5 %) e dagli **elementi "in tracce" (concentrazione inferiore a 0,1%, cioè in ppm)**, la cui importanza geochimica non è sicuramente minore se si considera che fra questi si trovano elementi quali Cu, Ag, Pb, C, Zn, Hg ecc.

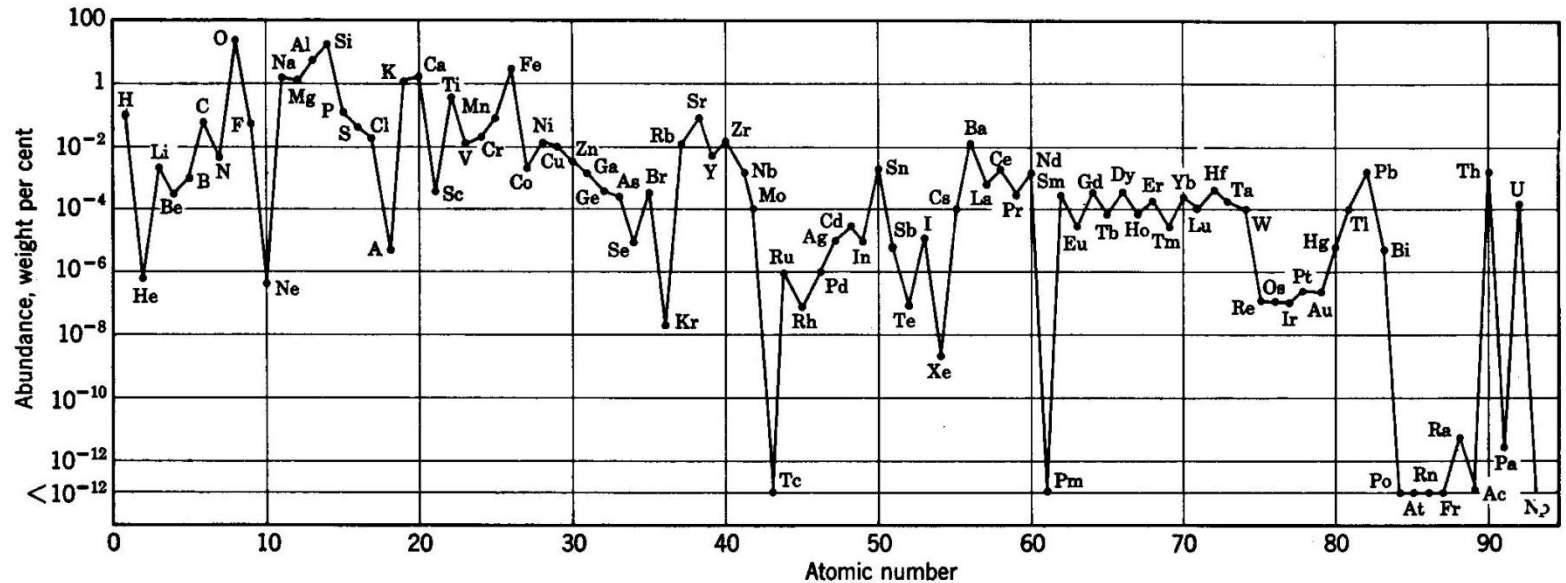
Composizione della Crosta

Elemento	ppm (g/ton)	Elemento	ppm (g/ton)	Elemento	ppm (g/ton)	Elemento	ppm (g/ton)
O	455000	Cl	126	Th	8.01	Tl	0.7000
Si	272000	Cr	122	Sm	7.00	Tm	0.5000
Al	83000	Ni	99	Gd	6.01	I	0.4600
Fe	62000	Rb	78	Er	3.05	In	0.2400
Ca	46600	Zn	76	Yb	3.01	Sb	0.2000
Mg	27640	Cu	68	Hf	2.08	Cd	0.1600
Na	22700	Ce	66	Cs	2.06	Ag	0.0800
K	18400	Nd	40	Br	2.05	Hg	0.0800
Ti	6320	La	35	U	2.03	Se	0.0500
H	1520	Y	31	Sn	2.01	Pd	0.0150
P	1120	Co	29	Eu	2.01	Pt	0.0100
Mn	1060	Sc	25	Be	2.00	Bi	0.0080
F	544	Nb	20	As	1.08	Os	0.0050
Ba	390	N	19	Ta	1.07	Au	0.0040
Sr	384	Ga	18	Ge	1.05	Ir	0.0010
S	340	Li	18	Ho	1.03	Te	0.0010
C	180	Pb	13	Mo	1.02	Re	0.0007
Zr	162	Pr	9.01	W	1.02	Ru	0.0001
V	136	B	9.00	Tb	1.02	Rh	0.0001

Osservando i dati della tabella si può evidenziare come alcune idee correnti sull'**abbondanza** o rarità di certi **elementi** debbano essere rivedute.

- Il **Cu**, ritenuto un elemento comune è meno abbondante dello **Zr**, il **Rb** e le cosiddette "**terre rare**" sono più abbondanti dello **Sn**, **Pb**, **Hg**.

- Il comportamento anomalo del **S** rispetto al **P** e di altri elementi dimostrano che la crosta è risultato di un intenso processo di differenziazione.



Crustal abundances of elements of atomic numbers 1 to 93.

- Alcuni elementi, pur essendo **relativamente abbondanti**, sono **poco “disponibili”** altri, **meno abbondanti**, sono **più disponibili**.
- Un elemento risulta **disponibile**, anche se poco abbondante, se è **capace di formare minerali propri** e se tali minerali si trovano convenientemente concentrati (es. Cu, Pb, Sb, Zn).
- Viceversa, un elemento anche abbondante può non essere capace di formare minerali propri, poiché si trova totalmente **incorporato nelle strutture cristalline di minerali comuni**, che fungono da ospiti: si parla in questo caso di **elementi dispersi** (es. Ga, Rb, alcune terre rare).
- Vi sono poi degli elementi i quali danno luogo a formazioni di minerali propri, ma tali minerali raramente si trovano concentrati: essi, abitualmente, sono disseminati come costituenti accessori nelle rocce comuni. Si parla in questo caso di **minerali dispersi** e di **elementi in minerali dispersi** (es. zirconio-Zr-Hf).
- Alcuni elementi sono oggi più disponibili di quanto non lo fossero in passato in seguito allo sviluppo di nuove tecniche estrattive o di lavorazione. Così, ad esempio, la disponibilità di Afnio è attualmente considerevole per la lavorazione di notevoli quantitativi di zirconio.

I minerali* della crosta terrestre

Silicati

Feldspati (feldspato potassico + plagioclas) 60%
Quarzo 12%
Silicati femici (olivine, pirosseni, anfiboli, biotite) 17%
tot. 89%

Le rimanenti fasi mineralogiche (ca. 11%) della crosta terrestre sono rappresentate da:

1. **altri silicati (es. minerali argillosi)**
2. **ossidi ed idrossidi (es. magnetite, ematite)**
3. **carbonati (es. calcite, dolomite)**
4. **solfori (es. pirite)**
5. **solforati (es. gesso)**
6. **fosforati (es. apatite)**
7. **alogenuri (es. cloruri e fluoruri)**
8. **elementi nativi (es. oro, argento)**

*Un minerale è un elemento o un composto chimico naturale che, generalmente è inorganico, solido, con una composizione chimica ben definita ed omogenea, con una struttura cristallina propria e che si forma spontaneamente in natura come risultato di un processo geologico

Sfruttamento delle risorse utili all'uomo

La crosta terrestre, sebbene rappresenti solo una piccola frazione della massa terrestre (circa 0,5%), è la parte più importante per quanto riguarda le interazioni con l'uomo.

La parte più superficiale è l'unica che si presta ad uno sfruttamento delle risorse presenti in essa.

Ai fini della utilizzazione di un materiale naturale per l'estrazione di un elemento, quest'ultimo deve essere presente in una percentuale sufficiente per giustificarne, dal punto di vista economico, la lavorazione.

L'abbondanza di ciascun elemento nella crosta può essere considerata come una costante caratteristica per l'elemento in questione, il cui valore può essere assunto come termine di riferimento per giudicare l'arricchimento o l'impovertimento di ciascun elemento nei diversi tipi di materiali.

Si definisce come “clarke” di un elemento la percentuale media dell’elemento nella crosta.

Clarke di concentrazione = concentrazione dell’elemento in un materiale / Clarke dell’elemento stesso.

Il **clarke di concentrazione** consente di stimare quale deve essere il rapporto di concentrazione di un elemento in un dato deposito, rispetto al valor medio crostale, affinché questo si possa considerare economicamente interessante.

Elementi	Clarke elemento	Percentuale minima Utile nel materiale	Clarke di concentrazione
Al	8.30	3	4
Fe	5.60	30	5
Mn	0.095	35	368
Cr	0.01	30	3000
Cu	0.0055	1	182
Ni	0.0075	1.5	200
Zn	0.0070	4	571
Sn	0.0002	1	5000
Pb	0.0013	4	3077
U	0.0003	0.1	333

Per poter ricavare degli elementi utili per l'uomo, in modo economicamente conveniente, è necessario individuare i siti dove risultino positive le anomalie di concentrazione rispetto alle percentuali medie della crosta terrestre.

Occorre identificare le zone favorevoli allo sfruttamento delle risorse, quindi è importante conoscere la distribuzione particolareggiata degli elementi su quella porzione di crosta accessibile dall'uomo.

Le carte geochimiche sono strumenti importanti per poter fare considerazioni sulle possibilità di approvvigionamento di elementi utili anche se, molto spesso, si limitano alla rappresentazione di uno spessore molto limitato in rapporto alle dimensioni della crosta.

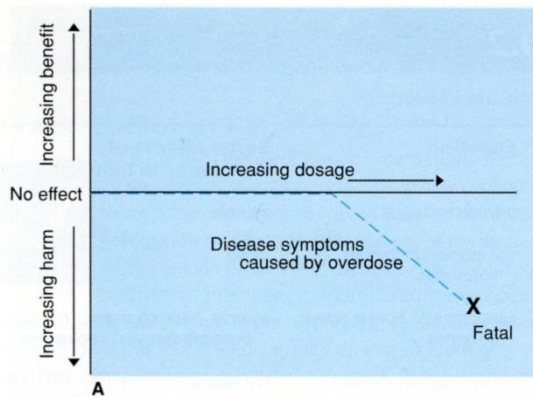
Oggi la geochimica, non è più finalizzata unicamente allo sfruttamento delle risorse minerarie, ma sta diventando uno strumento utile alla localizzazione di quegli elementi in traccia significativi per la vita.

La crosta e l'acqua marina sono le uniche fonti di approvvigionamento sulla terra degli elementi utilizzati nello sviluppo della vita.

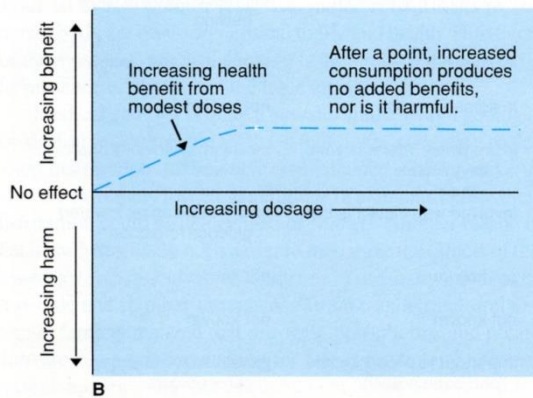
Gli elementi in traccia sono più importanti delle vitamine in quanto non possono essere sintetizzati, ma devono essere presenti nell'ambiente entro un intervallo di concentrazioni relativamente ristretto, al di fuori del quale si possono verificare danni dovuti sia alla carenza che alla tossicità per eccesso;

Non tutti gli elementi hanno uguali funzioni vitali....

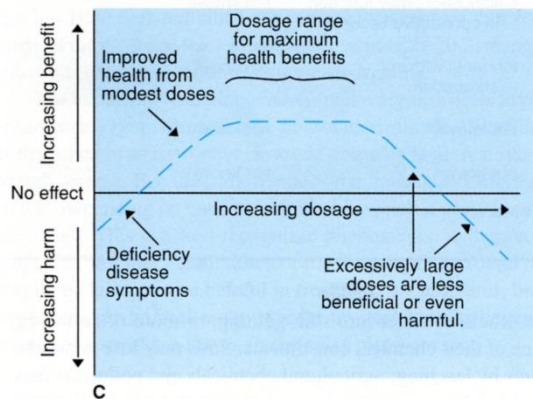
Effetti benefici o tossici in risposta alle dosi assunte



← Nessun effetto a basse concentrazioni, letale a dosi elevate (es. Pb, Hg)



← Benefici iniziali ed inferiori a determinate concentrazioni; nessun effetto a dosi elevate (es. Ca)



← Non può mancare; benefici inferiori a determinate concentrazioni; da tossico a letale in dosi elevate (es. Cu, Mo, F)

FLUORO (curva tipo C)

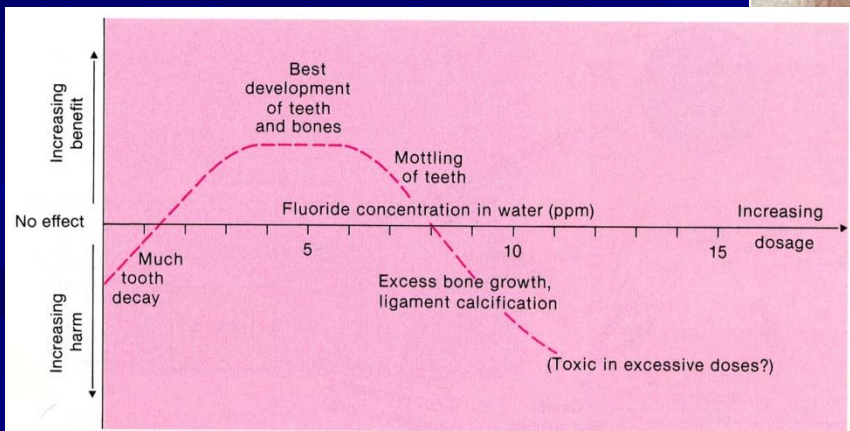
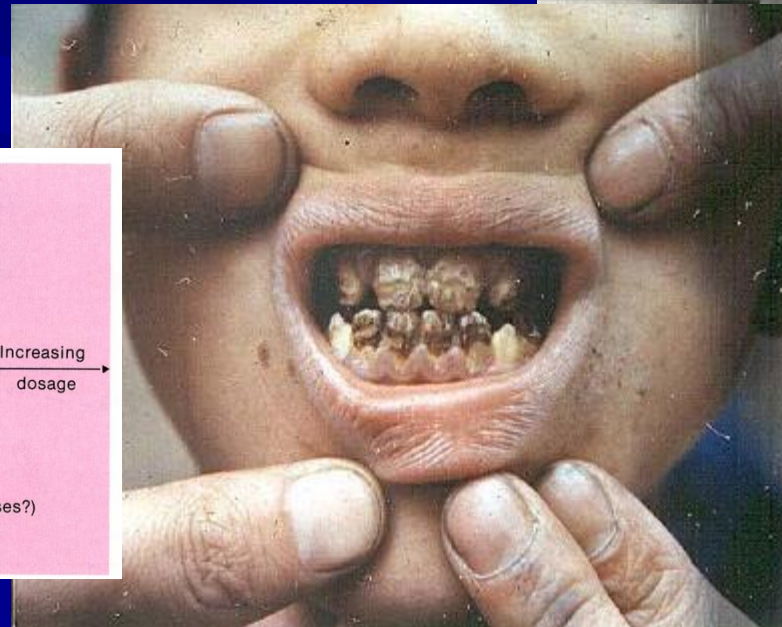
- nella crosta terrestre in alcune centinaia di ppm, nelle acque naturali in pochi ppm
- necessario per ridurre l'incidenza della carie (concentrazione ideale 1 ppm → 1 mg/l)
- 0.3-5 mg/giorno = dosi assumibili variabili in base alla dieta → suoli
- importante nella riduzione dell'osteoporosi

dosi anomali: 2-8 x dosi normali

causa: acque ricche in ioni F⁻ (in rocce ignee)

effetti: alterazione del colore nella dentatura

fluorosi dentaria (20-40 x)
e scheletrica



Carte Geochimiche

Lo strumento della carta geochimica rappresenta un utile aiuto per chi si deve occupare di problemi ambientali perché consente di stabilire, consultando semplicemente una rappresentazione cartografica, le concentrazioni naturali di molti elementi ed evidenzia altresì la presenza di situazioni anomale.

Generalmente si ottengono dal campionamento sistematico e dall'analisi di suoli e sedimenti fluviali per ricavare informazioni su tenori di elementi a scopo:

Ambientale Nutrizionale Tossicologico Giacimentologico

Alcune anomalie possono derivare dall'affioramento di litologie particolari:

- aree basiche e ultrabasiche
- aree con mineralizzazioni metallifere
- rocce argillose
- aree carbonatiche, arenacee, granitiche

Cr, Ni

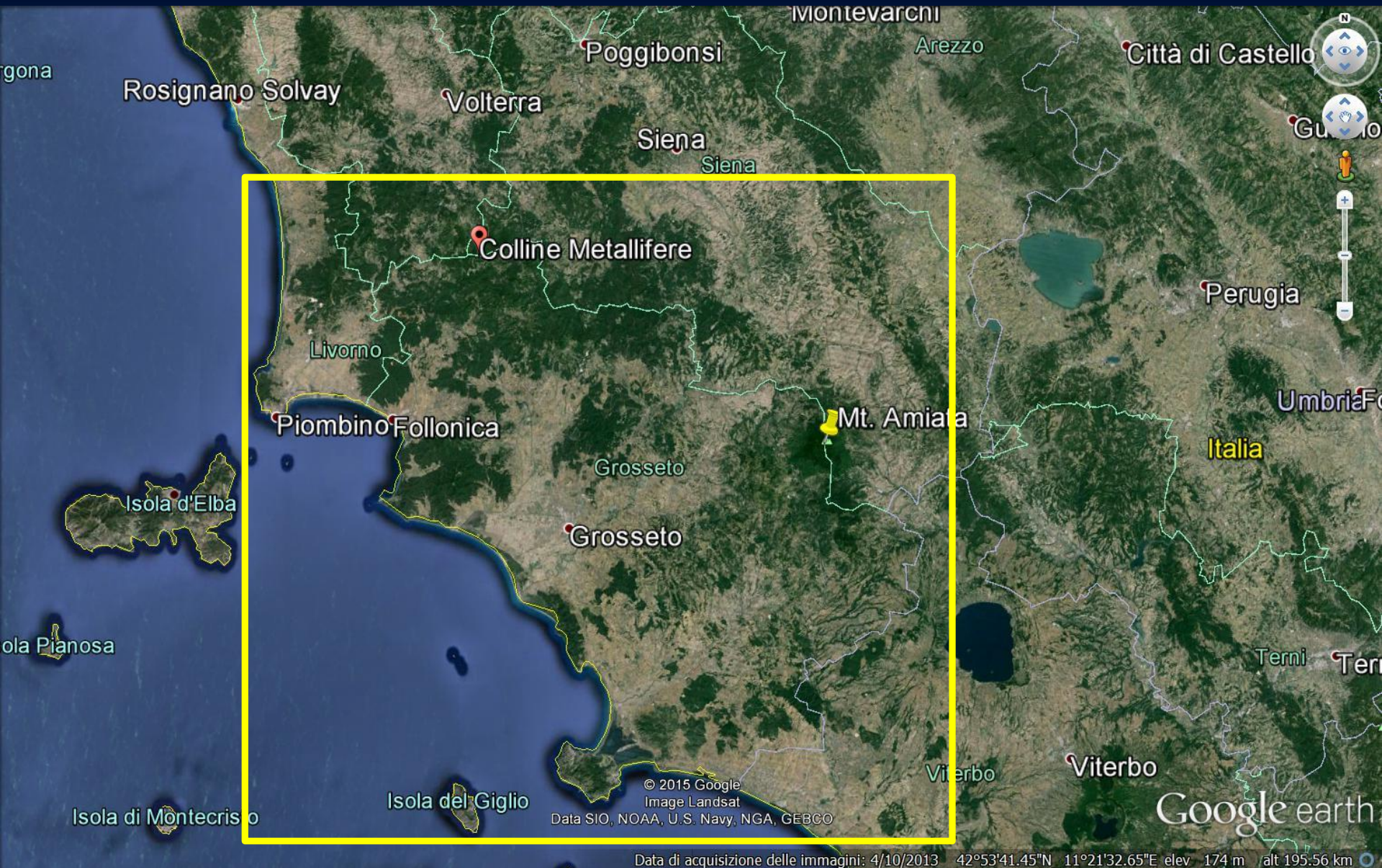
As, Cd, Cu, Cr, F, Mo, Ni, Pb, U, Zn

Se, Tl, Mo

Cu, Mn, Co, Cr, Zn, V

Matrici utilizzabili:

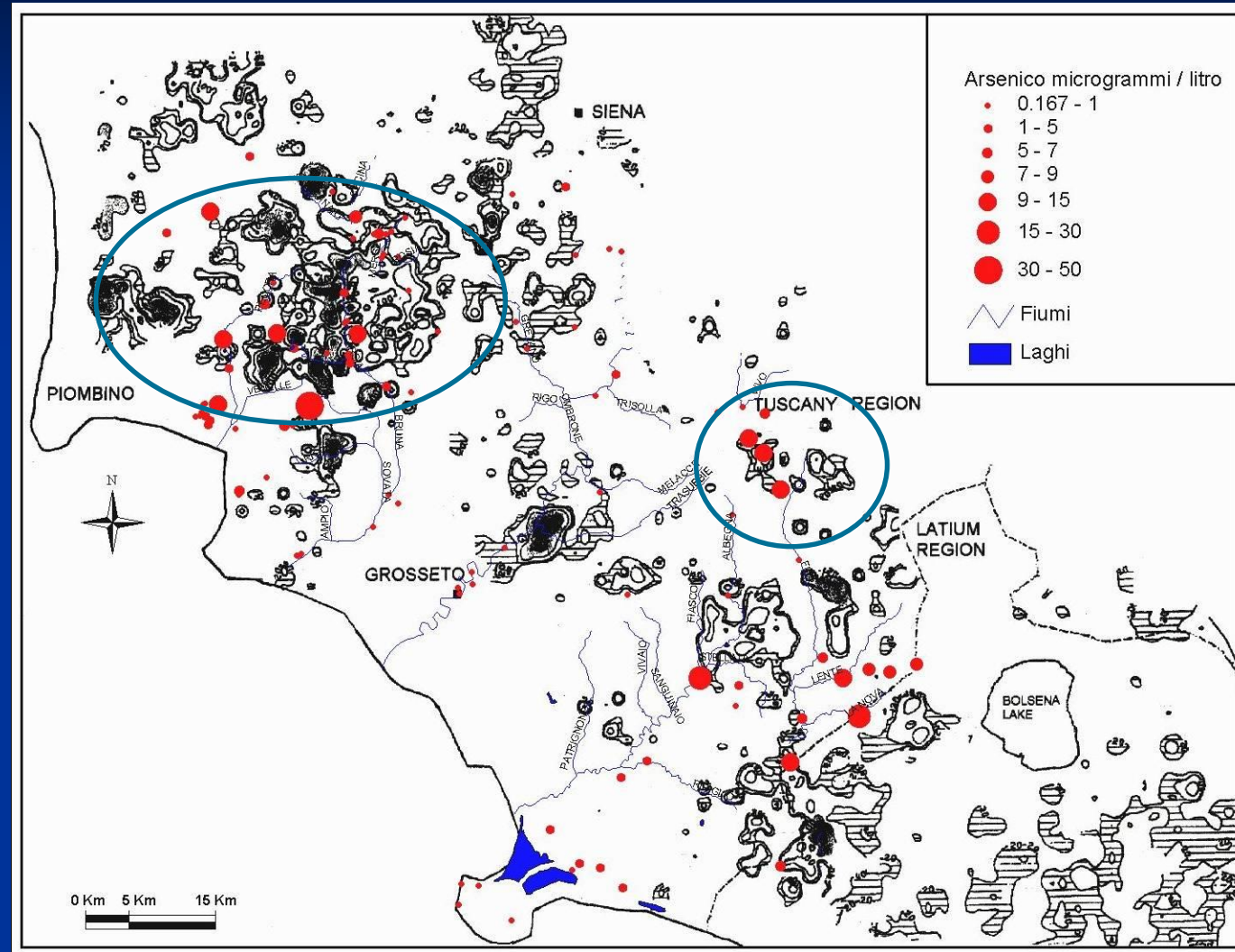
Rocce, Suoli, Sedimenti fluviali (stream sediments), Sedimenti lacustri, Acque, Piante



Data di acquisizione delle immagini: 4/10/2013 42°53'41.45"N 11°21'32.65"E elev. 174 m alt 195.56 km

Carta della distribuzione areale delle concentrazioni di Arsenico nelle acque.

Sono evidenti elevate anomalie di valori presenti in particolare in corrispondenza delle mineralizzazioni a solfuri delle Colline Metallifere, nonché dell'area geotermica e con mineralizzazioni a cinabro del Monte Amiata.



Carta della distribuzione areale delle concentrazioni di Mercurio nei sedimenti fluviali (*stream sediments*) bacino fiume Orcia (Toscana).

Valori mediana:
 Hg = 0.118 mg/kg
 As = 5.25 mg/kg

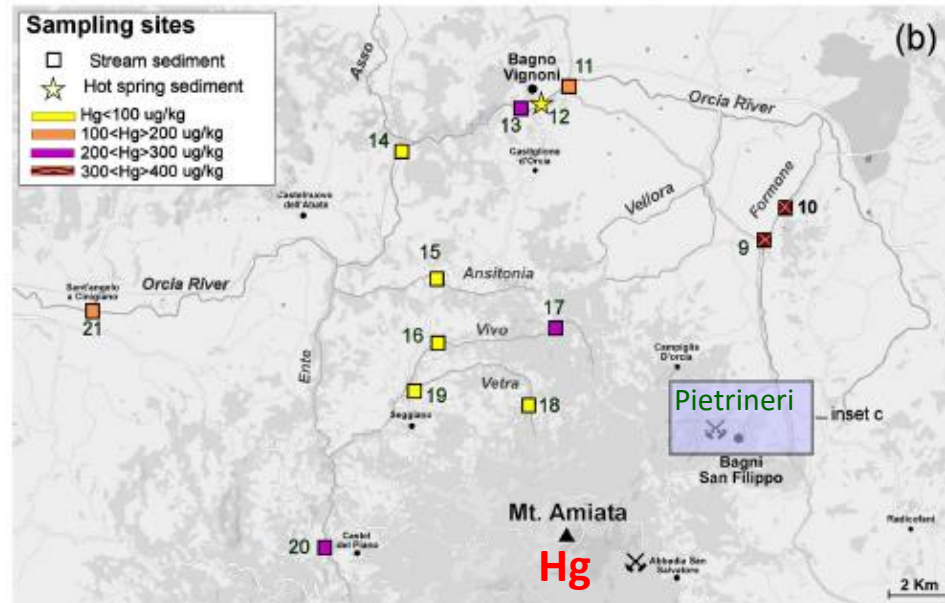
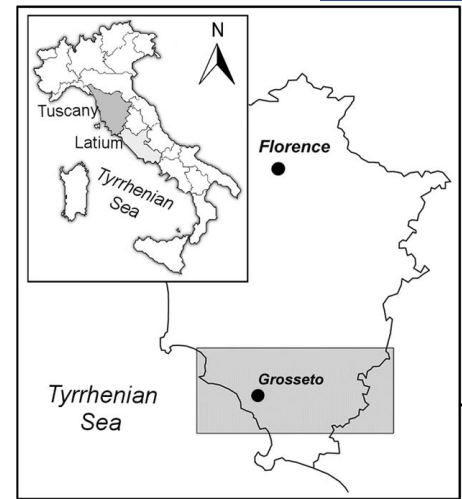
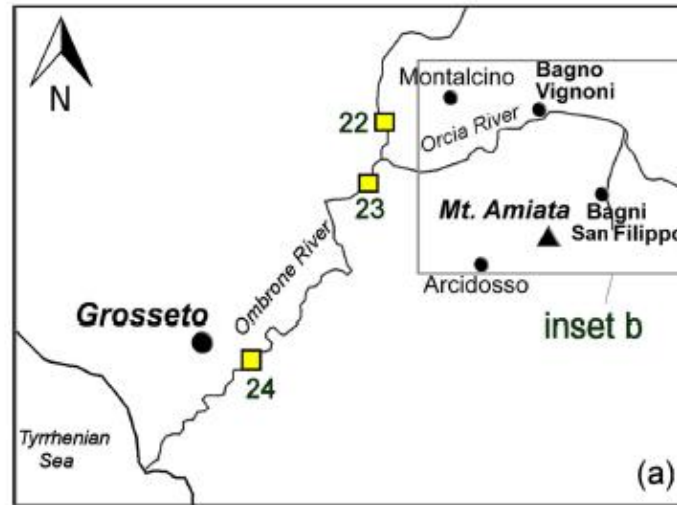
Valori massimi:
 Hg = 195 mg/kg
 As = 35 mg/kg



Miniera di Pietrinieri

Acque superficiali
 < Limiti di legge:
 Hg < 1 µg/L *
 As < 10 µg/L *

*limiti acque potabili



Travertino:
 Hg = 23 mg/kg
 As = 358 mg/kg
 ↓
 Bagni S.Filippo

Fig. 2 a, b, c Mercury concentration and distribution at the different sampling sites

Carta della distribuzione del cloro nelle acque

M. Dall'Aglio, F. Manfredi Frattarelli, G. Venanzi

