CORSO CHIMICA AMBIENTALE

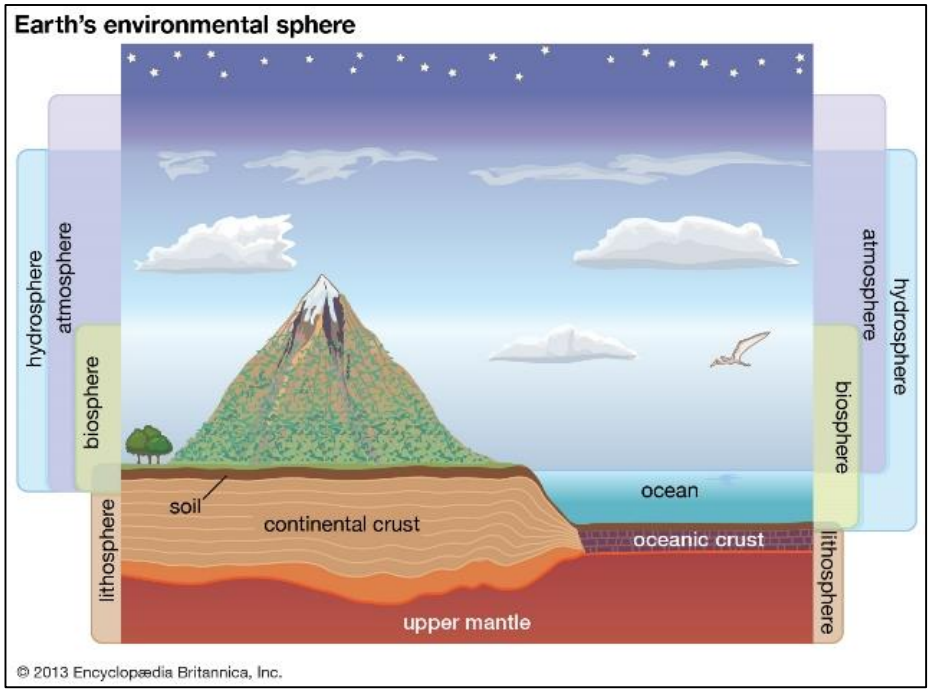
6

Chimica dei Suoli e modello DPSIR

Litosfera

- Crosta più esterna del mantello superiore terrestre, con uno spessore variabile di 5-40 Km
- Gli elementi più abbondanti sono O 49.5% e Si 25.7%.

I componenti più abbondanti sono:
- silicati: es. quarzo (SiO_2)
- argille: es. alluminosilicati idratati ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)
- rocce sedimentarie: es. dolomite ($CaCO_3 \bullet MgCO_3$)



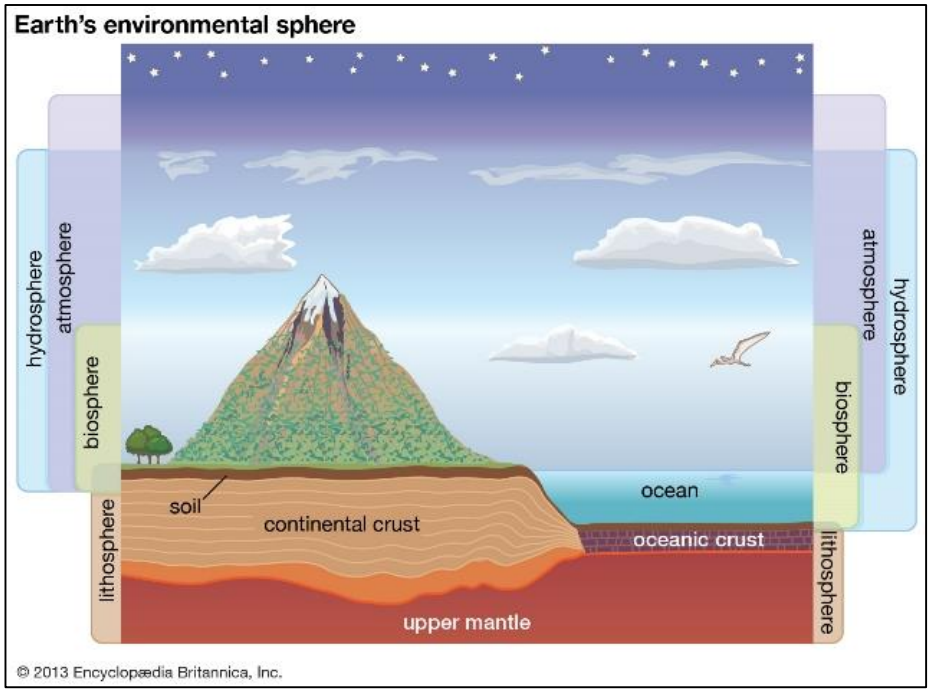
Fonti https://www.britannica.com/science/lithosphere/images-videos#/media/1/343783/112176

Litosfera

- Crosta più esterna del mantello superiore terrestre, con uno spessore variabile di 5-40 Km
- Gli elementi più abbondanti sono O 49.5% e Si 25.7%.

I componenti più abbondanti sono:
- silicati: es. quarzo (SiO_2)
- argille: es. alluminosilicati idratati ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)
- rocce sedimentarie: es. dolomite ($CaCO_3 \bullet MgCO_3$)

E' un sistema aperto che scambia materia ed energia con ACQUA, ATMOSFERA, BIOTA



Fonti https://www.britannica.com/science/lithosphere/images-videos#/media/1/343783/112176

Litosfera

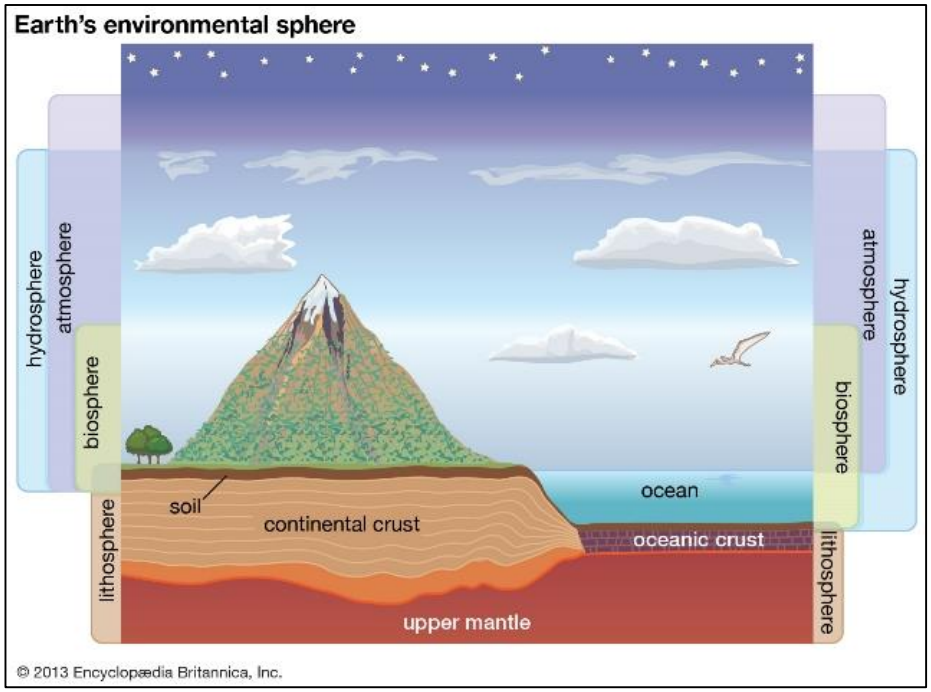
- Crosta più esterna del mantello superiore terrestre, con uno spessore variabile di 5-40 Km
- Gli elementi più abbondanti sono O 49.5% e Si 25.7%.

I componenti più abbondanti sono:
- silicati: es. quarzo (SiO_2)
- argille: es. alluminosilicati idratati ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)
- rocce sedimentarie: es. dolomite ($CaCO_3 \bullet MgCO_3$)

E' un sistema aperto che scambia materia ed energia con ACQUA, ATMOSFERA, BIOTA

Maggiori gruppi minerali che compongono la crosta terrestre:

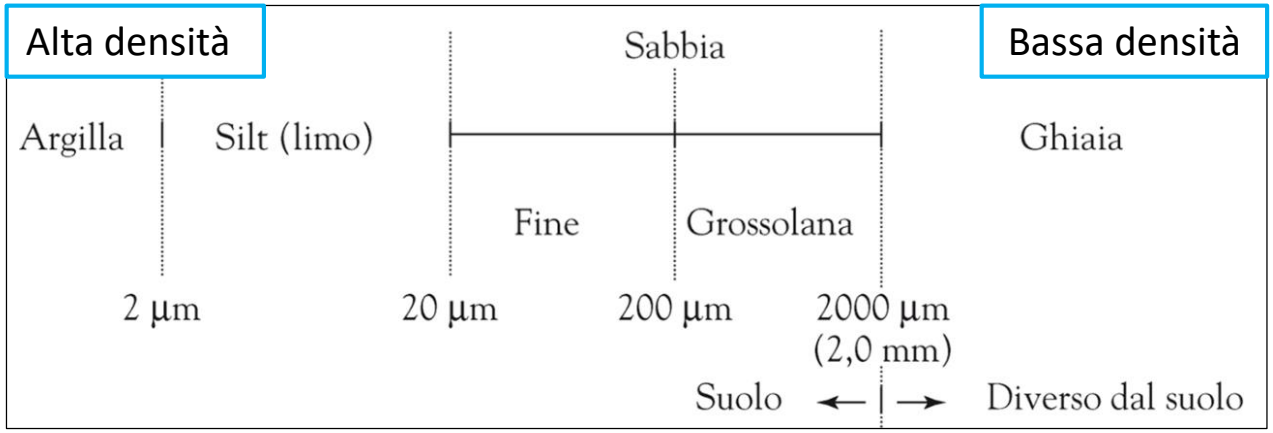
Mineral Group	Examples	Formula
Silicates	Quartz	SiO_2
	Olivine	$(Mg,Fe)_2SiO_4$
	Potassium feldspar	$KAlSi_3O_8$
Oxides	Corundum	Al_2O_3
	Magnetite	Fe_3O_4
Carbonates	Calcite	$CaCO_3$
	Dolomite	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
Sulfides	Pyrite	FeS_2
	Galena	PbS
Sulfates	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Halides	Halite	$NaCl$
	Fluorite	CaF_2
Native elements	Copper	Cu
	Sulfur	S



Fonti https://www.britannica.com/science/lithosphere/images-videos#/media/1/343783/112176

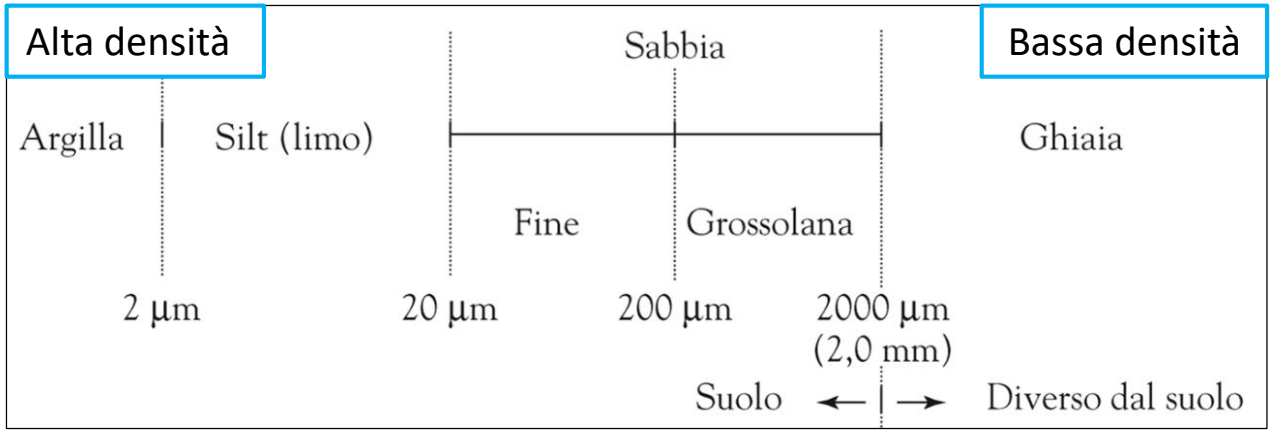
Struttura dimensionale del suolo

- Un minerale sotto forma di particelle con dimensioni **< 2 µm** è per definizione una componente della frazione **argillosa** del suolo.
- Esistono altri tipi di suolo, con **definizione che si basa sulle dimensioni delle particelle**: nel passaggio da un tipo all'altro le dimensioni aumentano di un fattore 10.



Struttura dimensionale del suolo

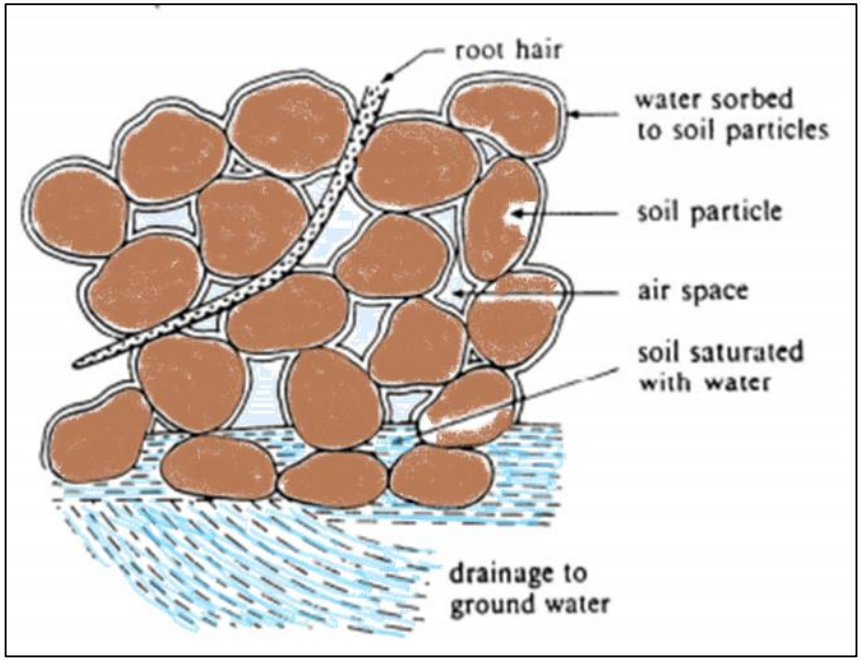
- Un minerale sotto forma di particelle con dimensioni **< 2 µm** è per definizione una componente della frazione **argillosa** del suolo.
- Esistono altri tipi di suolo, con **definizione che si basa sulle dimensioni delle particelle**: nel passaggio da un tipo all'altro le dimensioni aumentano di un fattore 10.



- Il **suolo argilloso** è **denso** quindi ha uno scarso drenaggio e aerazione.
- Le particelle di **argilla bagnate** formano una massa **viscosa**.
- Le particelle di **sabbia** hanno grandi dimensioni, quindi la **densità è bassa** e consente un facile scorrimento dell'acqua attraverso di essa.
- Il suolo migliore per agricoltura è formato da combinazione di vari tipi di terreno.

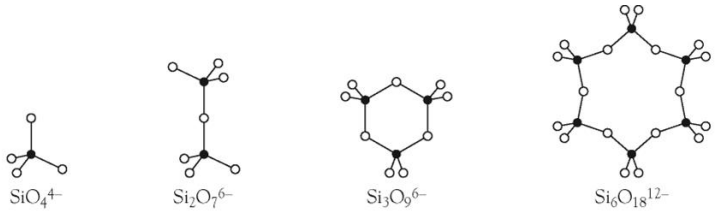
Composizione del suolo

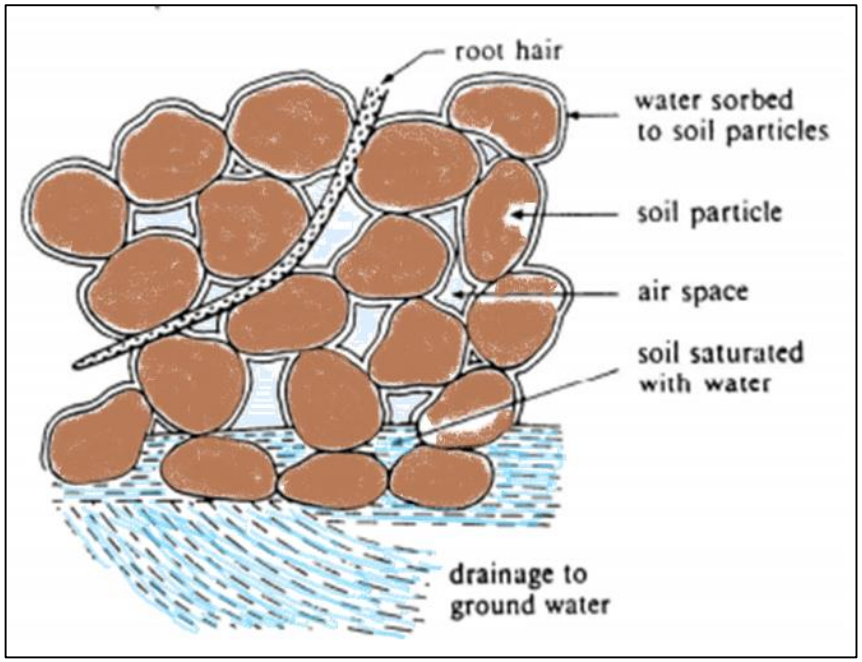
- **90% natura inorganica** (roccia erosa da agenti atmosferici, prevalentemente minerali silicatici)
- **10% natura organica** e **spazi porosi** (50% aria e 50% acqua).



Composizione del suolo

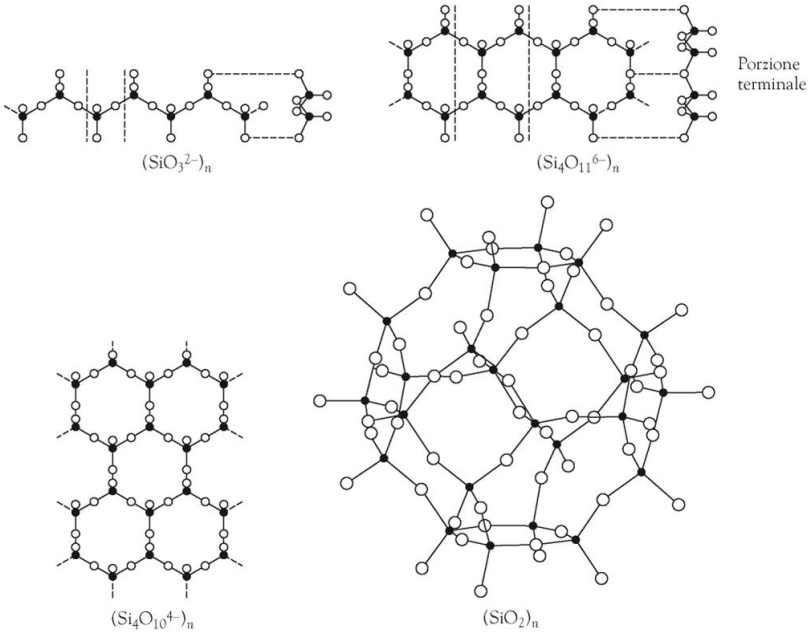
- **90% natura inorganica** (roccia erosa da agenti atmosferici, prevalentemente minerali silicatici)
- **10% natura organica** e **spazi porosi** (50% aria e 50% acqua).





I **silicati** sono strutture polimeriche inorganiche con rete estesa tridimensionale:

- alcune reti risultano neutre (formula bruta SiO_2) .
- in altre reti alcuni siti tetraedrici sono occupati da Al^{3+}, quindi la carica negativa è bilanciata da controioni H^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}.
- nel tempo l'erosione delle rocce può comportare reazioni con acqua e acidi e sostituzione degli ioni.
- si formano sostanze che costituiscono una classe di materiali noti come minerali delle argille (fillosilicati).



Composizione del suolo (2)

- Contenuto elementare dei componenti minerali dei suoli

Elementi Maggiori	(%)	Elementi Minori	(ppm)
Si	30–45	Zn	10–250
Al	2.4–7.4	Cu	5–15
Fe	1.2–4.3	Ni	20–30
Ti	0.3–0.7	Mn	~400
Ca	0.01–3.9	Co	1–20
Mg	0.01–1.6	Cr	10–50
K	0.2–2.5	Pb	1–50
Na	Tracce–1.5	As	1–20

Fonte: G. W. vanLoon and S. J. Duffy, *Environmental Chemistry* (Oxford: Oxford University Press, 2000).

- La parte più superficiale del suolo, il "***top soil***", può arrivare a contenere fino al **95% di sostanze organiche**, è la parte con maggior **attività biologica** e principalmente con reazioni di ossidazione.

Tipi di suolo e sedimenti

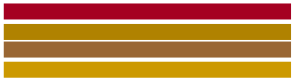
- **Suolo "Inorganico"**: sabbioso o argilloso (carattere ionico prevalente, poco C organico presente).
  - inquinanti organici sono sciolti prevalentemente in H_2O, poco adsorbimento nel suolo
  - inquinanti inorganici possono scambiare cationi

- **Suolo "Organico"**: contiene molto "humus" - (grande quantità di C organico).
  - alto adsorbimento di inquinanti organici
  - elevato livello di complessazione di inquinati inorganici
  - inquinanti trattenuti dal suolo

- **Sedimenti**: contengono molto C organico.
  - elevato scambio con la matrice acquosa
  - inquinanti organici si trovano confinati nell'acqua dei pori in un equilibrio di adsorbimento/desorbimento con le particelle circostanti
  - ambiente generalmente riducente

Suolo "inorganico" - argille (*clays*)

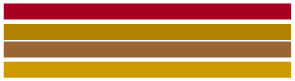
- Hanno una struttura a strati sovrapposti



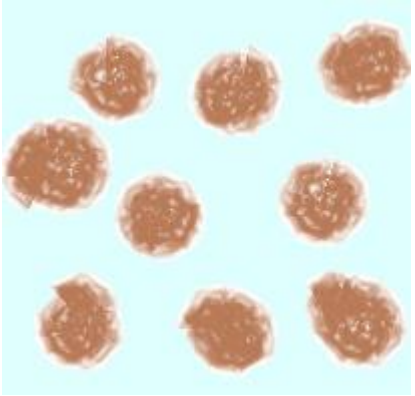
- Assorbono molta acqua

Suolo "inorganico" - argille (*clays*)

- Hanno una struttura a strati sovrapposti

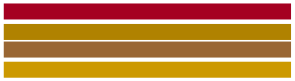


- Assorbono molta acqua
- Nell'acqua le particelle di argilla agiscono come colloidi

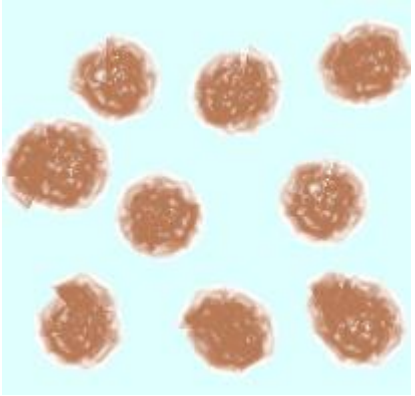


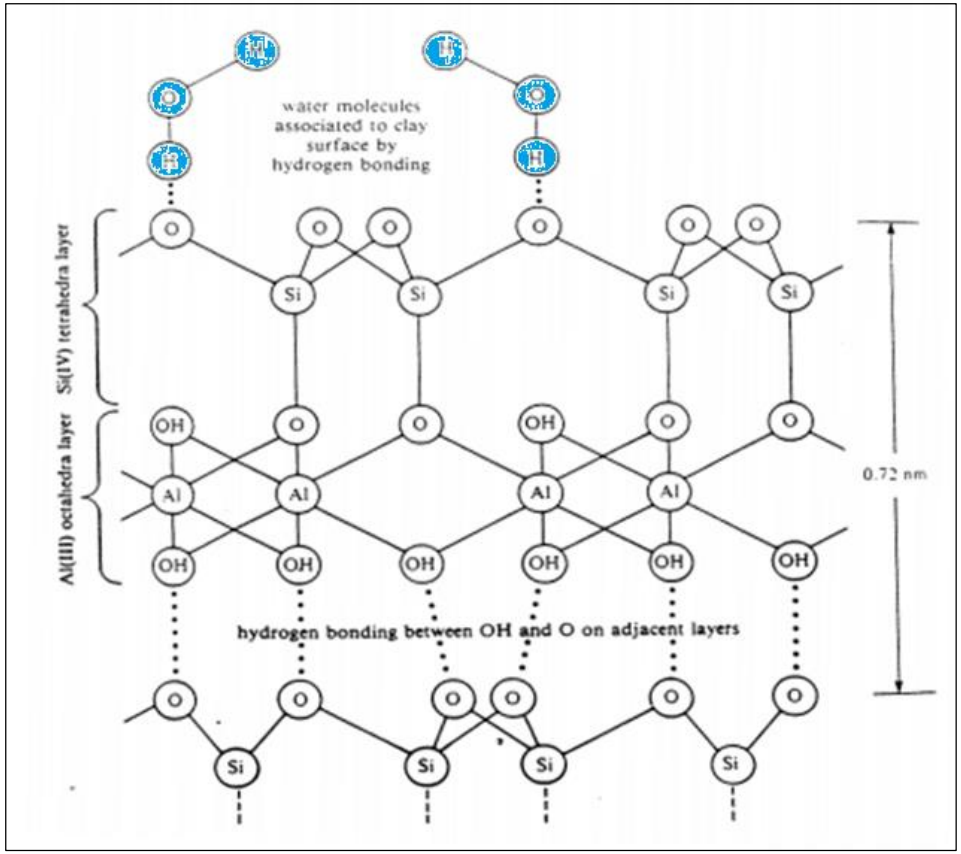
Suolo "inorganico" - argille (*clays*)

- Hanno una struttura a strati sovrapposti



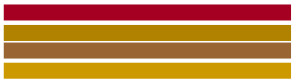
- Assorbono molta acqua
- Nell'acqua le particelle di argilla agiscono come colloidi
- La componente principale è la caolinite:



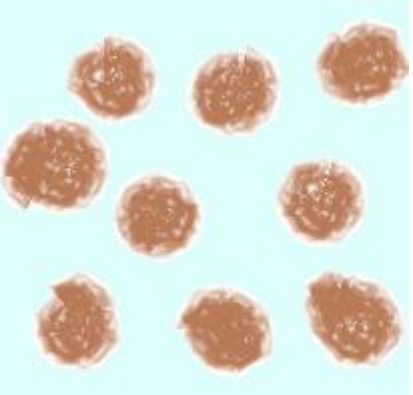


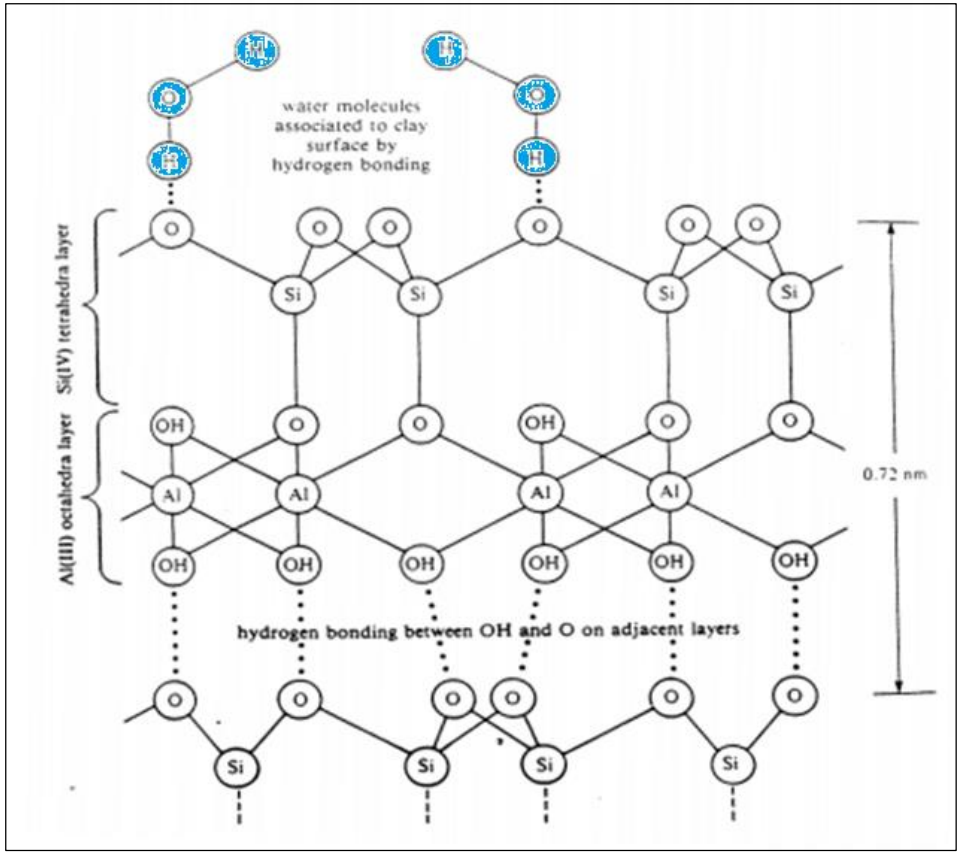
Suolo "inorganico" - argille (*clays*)

- Hanno una struttura a strati sovrapposti

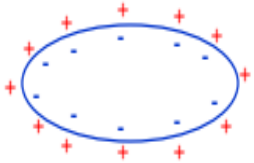


- Assorbono molta acqua
- Nell'acqua le particelle di argilla agiscono come colloidi
- La componente principale è la caolinite:





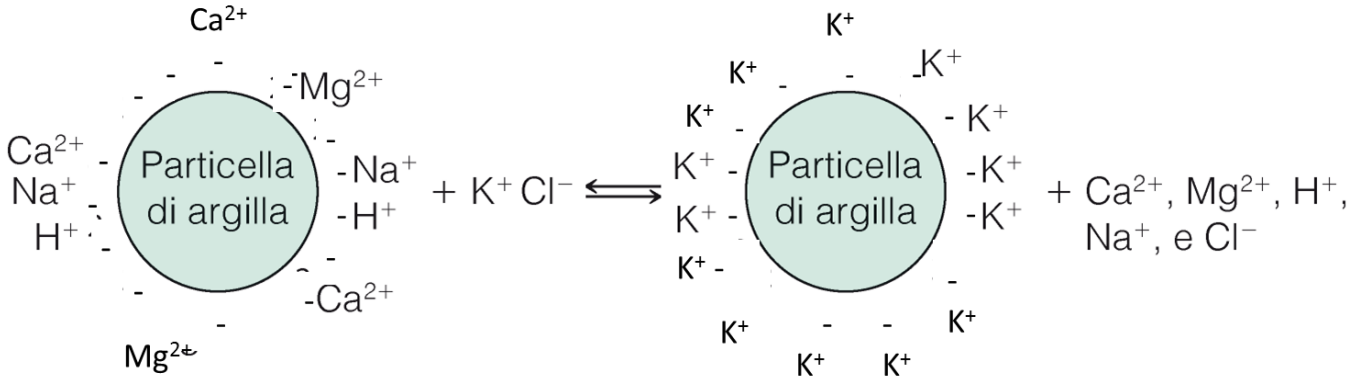
- Si^{4+} e Al^{3+} possono essere sostituiti cationi di dimensione simile ma carica minore (ad es. $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$).



- la superficie quindi assume carica negativa e diversi cationi (ad es. H^+, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+, ecc.) possono legarsi.

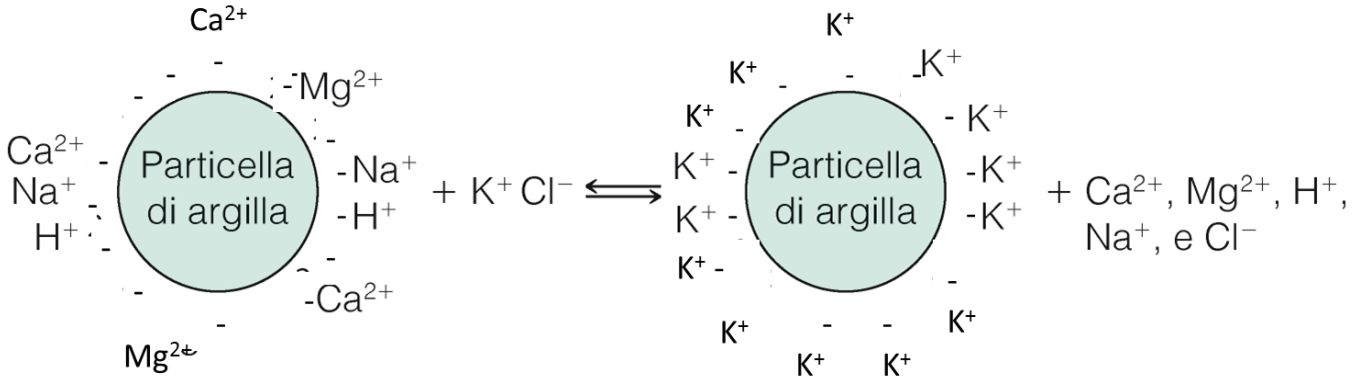
Argille

- I **processi** più importanti che avvengono nel suolo si svolgono sulla superficie di particelle colloidali argillose.
- Le argille presentano **uno strato esterno formato da cationi** legati elettrostaticamente a uno strato interno dotato di carica.



Argille

- I **processi** più importanti che avvengono nel suolo si svolgono sulla superficie di particelle colloidali argillose.
- Le argille presentano **uno strato esterno formato da cationi** legati elettrostaticamente a uno strato interno dotato di carica.



- Diversi cationi sono comunemente presenti nel suolo (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), **in base alla loro concentrazione**, gli ioni presenti nell'acqua che circonda la particella argillosa **possono scambiarsi** con gli ioni presenti sulla particella (es. acqua ricca di ioni K^+)
- se il suolo è **acido**, gli ioni saranno rimpiazzati da **ioni H^+**
- in genere, maggiore è la carica positiva di un catione, più forte è il legame con la particella
- i **metalli pesanti** sciolti nell'acqua di un suolo, sono spesso **adsorbiti** sulla superficie di particelle d'argilla

Suolo "organico"

- E' di colore scuro
- Costituito da **humus**: derivato principalmente da decomposizione microbiologica di piante ed animali morti
- I composti organici contenuti sono principalmente: polisaccaridi, amminozuccheri, nucleotidi, composti di S e P, lignina, acidi umici.

Suolo "organico"

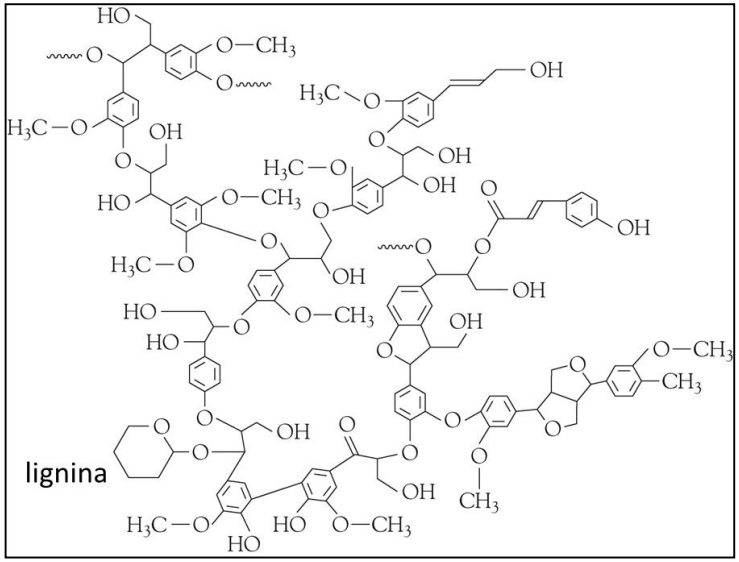
- E' di colore scuro
- Costituito da **humus**: derivato principalmente da decomposizione microbiologica di piante ed animali morti
- I composti organici contenuti sono principalmente: polisaccaridi, amminozuccheri, nucleotidi, composti di S e P, lignina, acidi umici.

I costituenti più importanti sono gli **acidi umici**, che hanno le seguenti caratteristiche:

- legano i metalli per complessazione
- scambiano metalli e li veicolano alle piante
- tamponano il pH suolo (reazioni acido-base)
- adsorbono sostanze organiche anche insolubili in H_2O e tossiche (detossificazione)
- diminuiscono biodegradabilità degli inquinanti

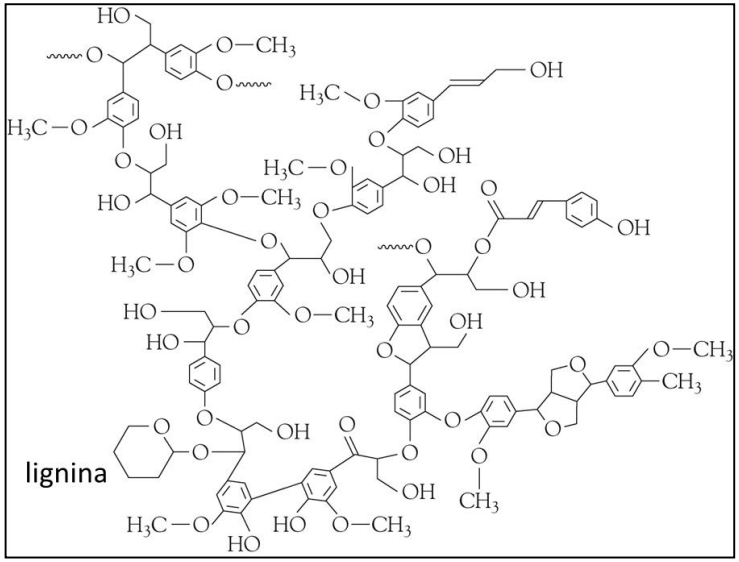
Sostanze umiche

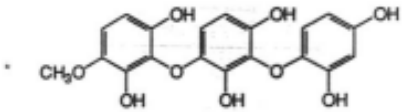
- Per parziale ossidazione della lignina si ottengono composti con diverse funzioni –COOH
- Una frazione di humus contiene **acidi umici e fulvici**



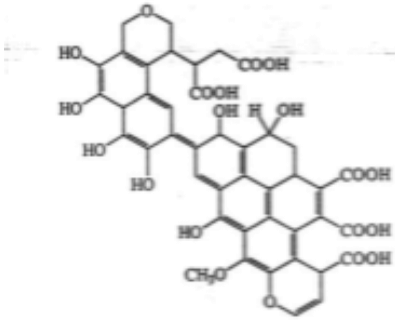
Sostanze umiche

- Per parziale ossidazione della lignina si ottengono composti con diverse funzioni –COOH
- Una frazione di humus contiene **acidi umici e fulvici**
- **Acidi umici e fulvici** sono solubili in soluzioni **basiche**
- Solo gli **acidi fulvici** si sciolgono in soluzione **acida**



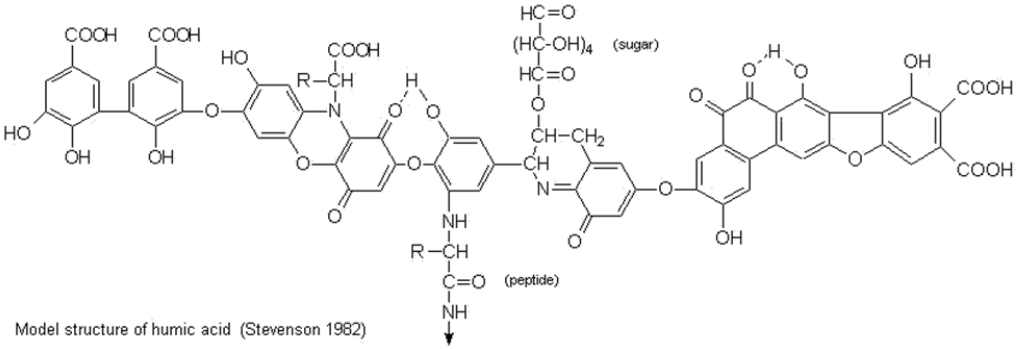


Flaig's model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.



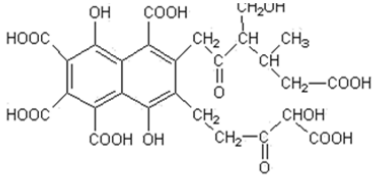
Fuchs' model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.

ACIDI UMICI



Model structure of humic acid (Stevenson 1982)

ACIDI FULVICI



Model structure of fulvic acid by Buffle

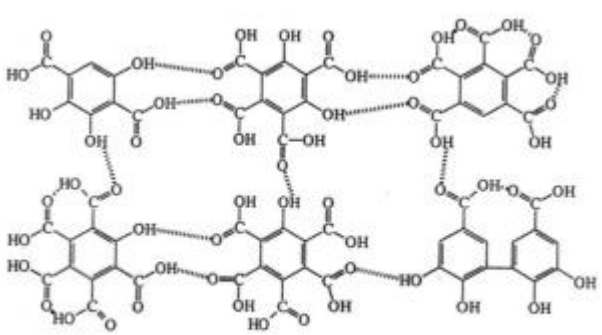
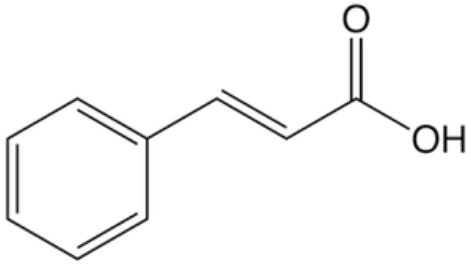
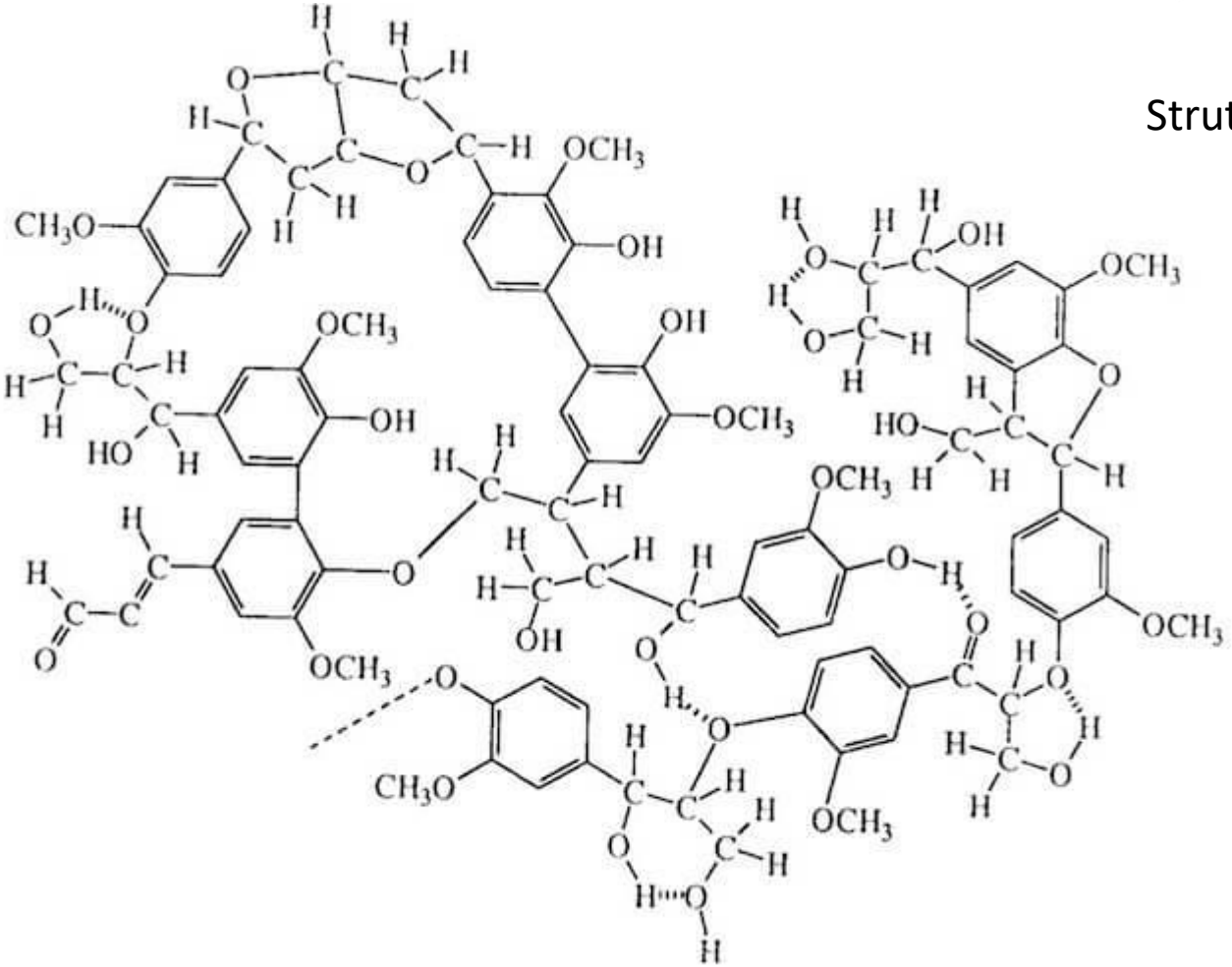


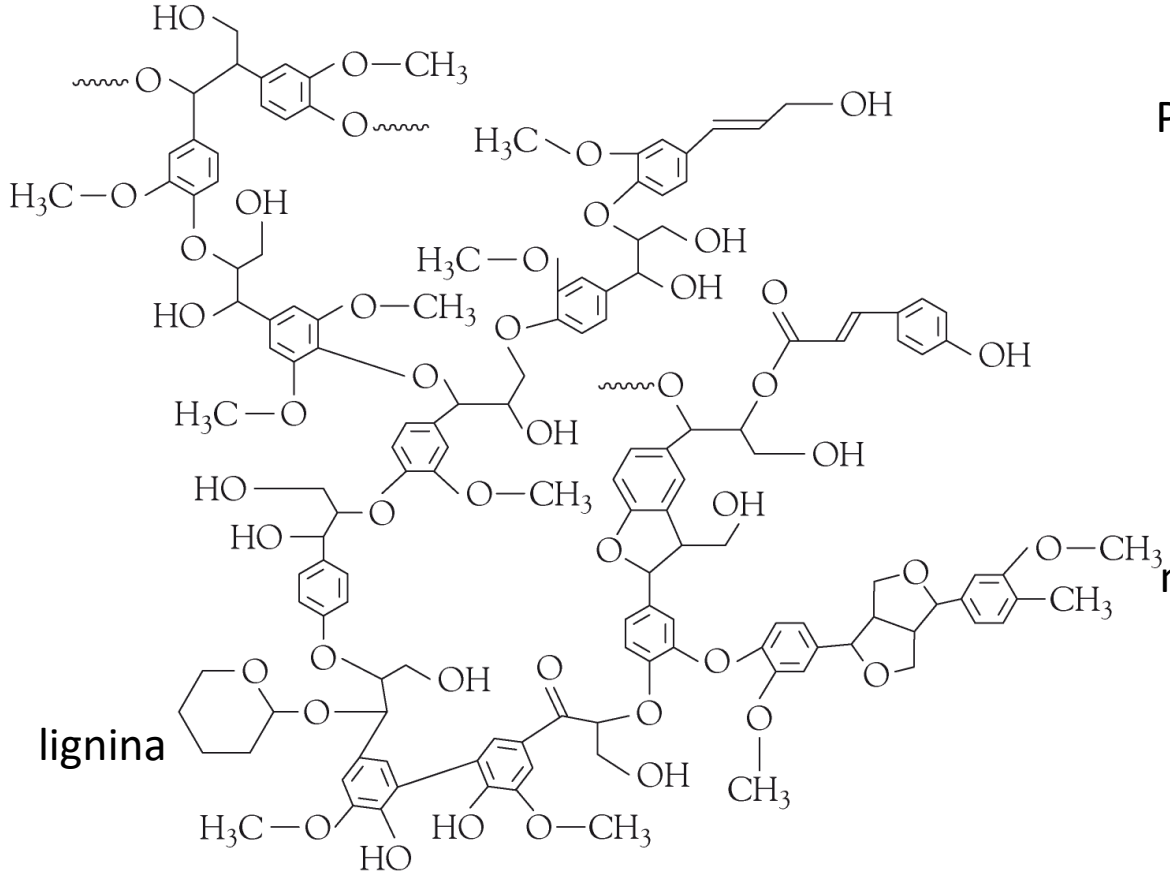
Figure 1.24. Schnitzer and Kahn's (1972) model for fulvic acid structure. Reprinted by permission of Marcel Dekker, Inc.

La lignina risulta dalla polimerizzazione dell'acido cinnamico



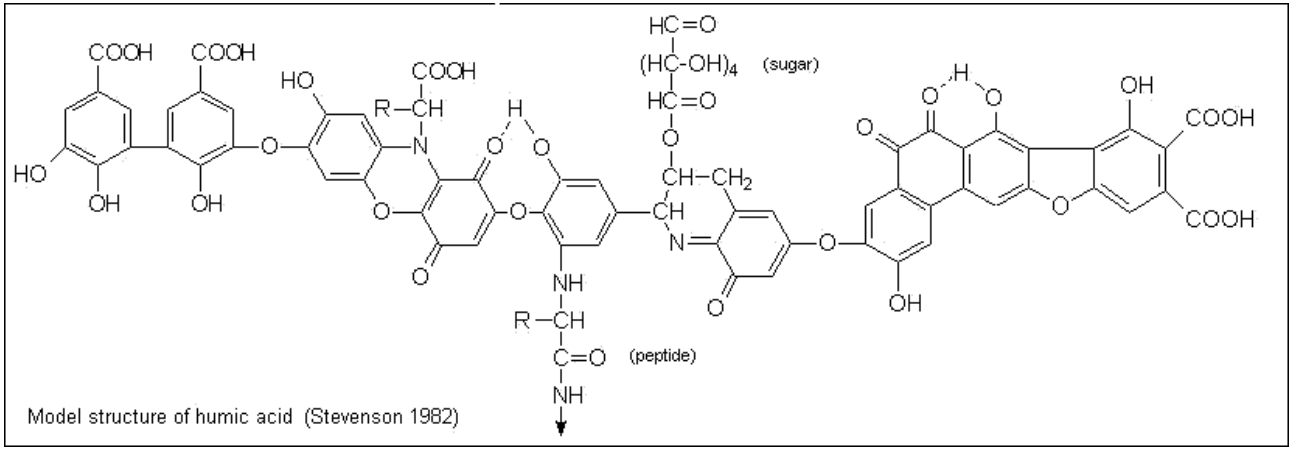


Struttura 3D non ancora definita con unità di Fenil-propano

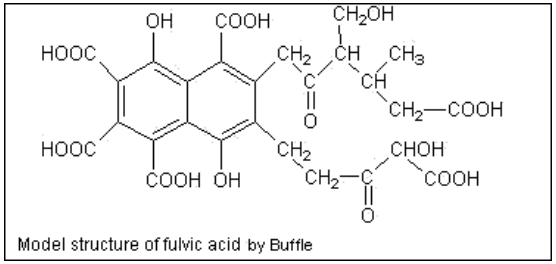


lignina

Per parziale ossidazione della lignina si ottengono composti con –COOH, Frazione di humus contiene acidi umici e fulvici che sono solubili in soluzioni basiche , ma acido umico non si scioglie in soluzione acida mentre acido fulvico si scioglie**. Le componenti organiche insolubili** macromolecolari sono le umine, che costituiscono circa il 50% della materia organica nel suolo



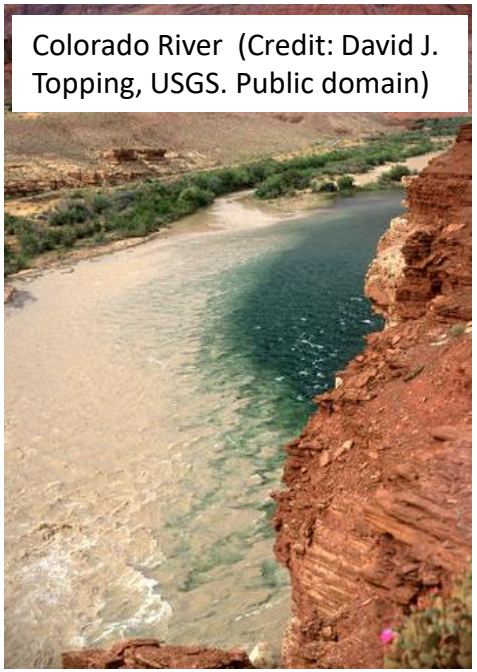
Model structure of humic acid (Stevenson 1982)



Model structure of fulvic acid by Buffle

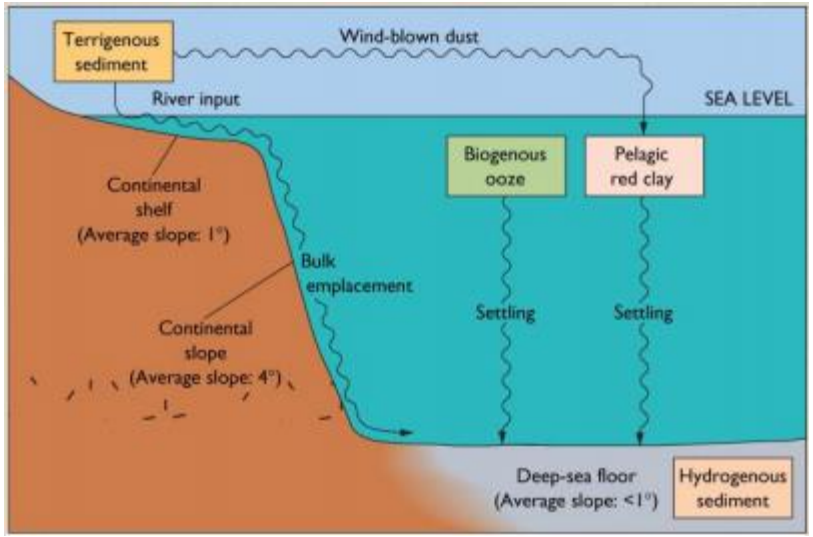
Sedimenti

Sono gli strati di minerali e particelle organiche presenti sul fondo di corpi idrici naturali come laghi, fiumi, oceani.



Colorado River (Credit: David J. Topping, USGS. Public domain)

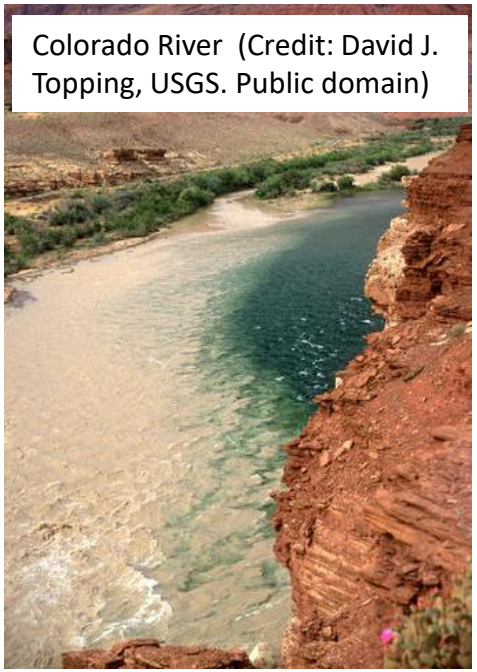
- Hanno contenuto di **C organico** maggiore rispetto al suolo "organico", derivante da rocce e decomposizione organica
- C'è una alta **attività anaerobia** di microorganismi e sono favorite reazioni di riduzione
- Hanno una elevata capacità di **scambio ionico** (deposito di ioni metallici)
- Hanno potere **tamponante** (scambio con H^+)
- Scambiano sostanze con acqua e biota



Fonti https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fphyoce.es.ntnu.edu.tw%2Fcourse%2FIO-10902-chapter04.pdf&psig=AOvVaw1YX77dY2bEizL2aZ0tQ92B&ust=1621781422665000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQtaYDahcKEwjY2Lftxd3wAhUAAAAAHQAAAAAQOQ

Sedimenti

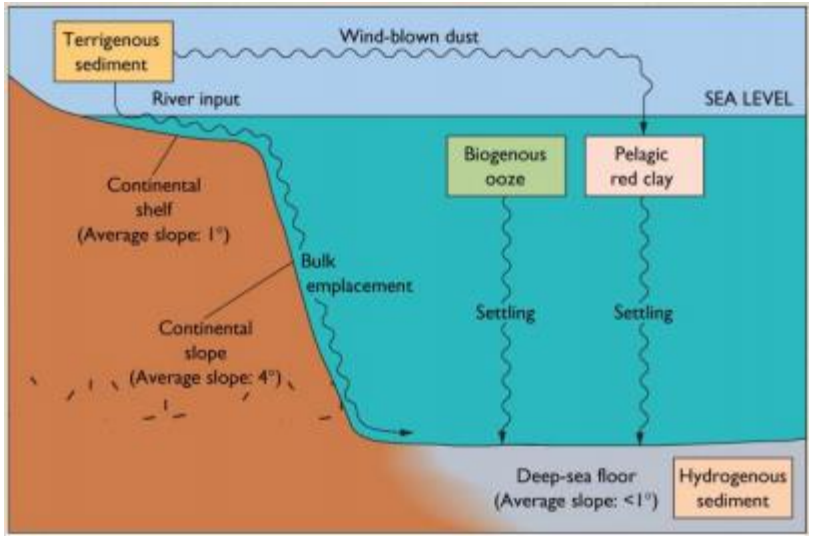
Sono gli strati di minerali e particelle organiche presenti sul fondo di corpi idrici naturali come laghi, fiumi, oceani.



Colorado River (Credit: David J. Topping, USGS. Public domain)

- Hanno contenuto di **C organico** maggiore rispetto al suolo "organico", derivante da rocce e decomposizione organica
- C'è una alta **attività anaerobia** di microorganismi e sono favorite reazioni di riduzione
- Hanno una elevata capacità di **scambio ionico** (deposito di ioni metalli)
- Hanno potere **tamponante** (scambio con H^+)
- Scambiano sostanze con acqua e biota

- Sono delle trappole di inquinanti organici (idrofobi) e metalli pesanti.
- A seconda della maggiore o minore idrofobicità e reattività degli inquinanti questi vengono o conservati come "intrappolati" (manifestando quindi momentanea minor tossicità) o solubilizzati in H_2O o ridotti.
- Acqua dei pori può contenere inquinanti in equilibrio con quelli adsorbiti su superficie del solido (usata per test di tossicità per valutare contaminazione del sedimento)



Fonti https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fphyoce.es.ntnu.edu.tw%2Fcourse%2FIO-10902-chapter04.pdf&psig=AOvVaw1YX77dY2bEizL2aZ0tQ92B&ust=1621781422665000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQtaYDahcKEwjY2Lftxd3wAhUAAAAAHQAAAAAQOQ

Salinità del suolo

- Con clima caldo e asciutto sali e alcalinità tendono ad accumularsi finché le precipitazioni non li dissolve drenandoli in profondità.
- Con clima arido il movimento dell’acqua nel suolo è maggiore verso l’alto che verso il basso. I sali disciolti che con l'acqua migrano verso la superficie vi permangono dopo l'evaporazione dell'acqua.

Salinità del suolo

- Con clima caldo e asciutto sali e alcalinità tendono ad accumularsi finché le precipitazioni non li dissolve drenandoli in profondità.
- Con clima arido il movimento dell'acqua nel suolo è maggiore verso l'alto che verso il basso. I sali disciolti che con l'acqua migrano verso la superficie vi permangono dopo l'evaporazione dell'acqua.

- Alcuni tipi di ioni vengono liberati a livello della superficie del suolo per esposizione agli agenti atmosferici di minerali altrimenti insolubili.
  - Ad es. per l'olivina:

$$Mg_2SiO_4 + 4 \cdot H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 2 \cdot Mg^{2+} + 4 \cdot OH^-$$

Salinità del suolo

- Con clima caldo e asciutto sali e alcalinità tendono ad accumularsi finché le precipitazioni non li dissolve drenandoli in profondità.
- Con clima arido il movimento dell'acqua nel suolo è maggiore verso l'alto che verso il basso. I sali disciolti che con l'acqua migrano verso la superficie vi permangono dopo l'evaporazione dell'acqua.

- Alcuni tipi di ioni vengono liberati a livello della superficie del suolo per esposizione agli agenti atmosferici di minerali altrimenti insolubili.
  - Ad es. per l'olivina:

    $$Mg_2SiO_4 + 4 \cdot H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 2 \cdot Mg^{2+} + 4 \cdot OH^-$$

  - Altri ioni idrossido vengono liberati quando lo ione silicato reagisce come base forte con l'acqua: $SiO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow HSiO_4^{3-} + OH^-$

Salinità del suolo

- Con clima caldo e asciutto sali e alcalinità tendono ad accumularsi finché le precipitazioni non li dissolve drenandoli in profondità.
- Con clima arido il movimento dell'acqua nel suolo è maggiore verso l'alto che verso il basso. I sali disciolti che con l'acqua migrano verso la superficie vi permangono dopo l'evaporazione dell'acqua.

- Alcuni tipi di ioni vengono liberati a livello della superficie del suolo per esposizione agli agenti atmosferici di minerali altrimenti insolubili.
  - Ad es. per l'olivina:

    $$Mg_2SiO_4 + 4 \cdot H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 2 \cdot Mg^{2+} + 4 \cdot OH^-$$

  - Altri ioni idrossido vengono liberati quando lo ione silicato reagisce come base forte con l'acqua: $SiO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow HSiO_4^{3-} + OH^-$
- Nei suoli non aridi gli ioni idrossido vengono tamponati dalla presenza di acidi umici.

Salinità del suolo

- Con clima caldo e asciutto sali e alcalinità tendono ad accumularsi finché le precipitazioni non li dissolve drenandoli in profondità.
- Con clima arido il movimento dell'acqua nel suolo è maggiore verso l'alto che verso il basso. I sali disciolti che con l'acqua migrano verso la superficie vi permangono dopo l'evaporazione dell'acqua.

- Alcuni tipi di ioni vengono liberati a livello della superficie del suolo per esposizione agli agenti atmosferici di minerali altrimenti insolubili.
  - Ad es. per l'olivina:

$$Mg_2SiO_4 + 4 \cdot H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 2 \cdot Mg^{2+} + 4 \cdot OH^-$$

  - Altri ioni idrossido vengono liberati quando lo ione silicato reagisce come base forte con l'acqua: $SiO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow HSiO_4^{3-} + OH^-$
- Nei suoli non aridi gli ioni idrossido vengono tamponati dalla presenza di acidi umici.

- Lo ione idrossido reagisce con CO_2 disciolta in film acquoso producendo ioni bicarbonato e carbonato, in presenza di alti livelli di Mg^{2+} e Ca^{2+} si formano sali insolubili:

$$OH^- + CO_2 \longrightarrow HCO_3^- \longrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \xrightarrow{Mg^{2+},\ Ca^{2+}} CaCO_3 + MgCO_3$$

Accumulo di sali nei suoli aridi (problema in Australia)

Salinità del suolo

- Con clima caldo e asciutto sali e alcalinità tendono ad accumularsi finché le precipitazioni non li dissolve drenandoli in profondità.
- Con clima arido il movimento dell'acqua nel suolo è maggiore verso l'alto che verso il basso. I sali disciolti che con l'acqua migrano verso la superficie vi permangono dopo l'evaporazione dell'acqua.

- Alcuni tipi di ioni vengono liberati a livello della superficie del suolo per esposizione agli agenti atmosferici di minerali altrimenti insolubili.
  - Ad es. per l'olivina:

$$Mg_2SiO_4 + 4 \cdot H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 2 \cdot Mg^{2+} + 4 \cdot OH^-$$

  - Altri ioni idrossido vengono liberati quando lo ione silicato reagisce come base forte con l'acqua: $SiO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow HSiO_4^{3-} + OH^-$
- Nei suoli non aridi gli ioni idrossido vengono tamponati dalla presenza di acidi umici.

- Lo ione idrossido reagisce con CO_2 disciolta in film acquoso producendo ioni bicarbonato e carbonato, in presenza di alti livelli di Mg^{2+} e Ca^{2+} si formano sali insolubili:

$$OH^- + CO_2 \longrightarrow HCO_3^- \longrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \xrightarrow{Mg^{2+},\ Ca^{2+}} CaCO_3 + MgCO_3$$

Accumulo di sali nei suoli aridi (problema in Australia)

- In presenza di alti livelli di Na^+ e K^+, i carbonati restano in soluzione e provocano un innalzamento del pH: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

Acidità e capacità di scambio cationico (CEC)

- Se suolo superficiale ha elementi allo stato ridotto, l'ossidazione con O_2 atmosferico può produrre acidità. Ad es. per la pirite:

$$4 \cdot FeS_2 + 15 \cdot O_2 + 2 \cdot H_2O \longrightarrow 4 \cdot Fe^{3+} + 4 \cdot SO_4^{2-} + 4 \cdot H^+$$

- L'acidità è condizionata anche da precipitazioni/piogge acide e quantità di acidi umici.

Acidità e capacità di scambio cationico (CEC)

- Se suolo superficiale ha elementi allo stato ridotto, l'ossidazione con O_2 atmosferico può produrre acidità. Ad es. per la pirite:

$$4 \cdot FeS_2 + 15 \cdot O_2 + 2 \cdot H_2O \longrightarrow 4 \cdot Fe^{3+} + 4 \cdot SO_4^{2-} + 4 \cdot H^+$$

- L'acidità è condizionata anche da precipitazioni/piogge acide e quantità di acidi umici.
- La capacità di scambiare cationi del suolo (*Cation Exchange Capacity*) è espressa come **quantità di cationi che sono assorbiti in modo reversibile** per unità di massa di materiale asciutto.
- Biologicamente lo scambio cationico è il modo in cui le radici assimilano nutrienti dal suolo (principalmente riguarda K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}).

Acidità e capacità di scambio cationico (CEC)

- Se suolo superficiale ha elementi allo stato ridotto, l'ossidazione con O_2 atmosferico può produrre acidità. Ad es. per la pirite:

$$4 \cdot FeS_2 + 15 \cdot O_2 + 2 \cdot H_2O \longrightarrow 4 \cdot Fe^{3+} + 4 \cdot SO_4^{2-} + 4 \cdot H^+$$

- L'acidità è condizionata anche da precipitazioni/piogge acide e quantità di acidi umici.
- La capacità di scambiare cationi del suolo (*Cation Exchange Capacity*) è espressa come **quantità di cationi che sono assorbiti in modo reversibile** per unità di massa di materiale asciutto.
- Biologicamente lo scambio cationico è il modo in cui le radici assimilano nutrienti dal suolo (principalmente riguarda K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}).

- I processi metabolici nel terreno (radici e microorganismi) producono H_2CO_3 e acidi deboli.
- L'acqua piovana acida favorisce lo scambio di cationi con H^+, che quindi vengono "catturati" e l'acidità rimane bassa.

Acidità e capacità di scambio cationico (CEC)

- Se suolo superficiale ha elementi allo stato ridotto, l'ossidazione con O_2 atmosferico può produrre acidità. Ad es. per la pirite:

$$4 \cdot FeS_2 + 15 \cdot O_2 + 2 \cdot H_2O \longrightarrow 4 \cdot Fe^{3+} + 4 \cdot SO_4^{2-} + 4 \cdot H^+$$

- L'acidità è condizionata anche da precipitazioni/piogge acide e quantità di acidi umici.
- La capacità di scambiare cationi del suolo (*Cation Exchange Capacity*) è espressa come **quantità di cationi che sono assorbiti in modo reversibile** per unità di massa di materiale asciutto.
- Biologicamente lo scambio cationico è il modo in cui le radici assimilano nutrienti dal suolo (principalmente riguarda K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}).

- I processi metabolici nel terreno (radici e microorganismi) producono H_2CO_3 e acidi deboli.
- L'acqua piovana acida favorisce lo scambio di cationi con H^+ , che quindi vengono "catturati" e l'acidità rimane bassa.
- Se il carico di acidità è troppo elevato, una volta esauriti i cationi, il suolo inizia a rilasciare alluminio (nocivo per il biota se presente in elevate concentrazioni in fase acquosa)
- Per diminuire l'acidità del terreno si può agire tramite calcinazione: aggiunta di sali carbonatici che neutralizzano gli acidi.

https://scienzadelsuolo.org/revisione_.php https://scienzadelsuolo.org/docs/commissioni/03_Amalfitano_CSC.pdf

Adsorbimento di inquinanti organici

Parametri relativi agli inquinanti organici che determinano la capacità di essere adsorbiti:

- solubilità
- idrofobicità
- carica superficiale
- stato redox

Per il suolo dipende da:

- tipo di suolo (se c'è poco C organico sono importanti le interazioni con i minerali (es.silicati))
- pH
- temperatura: all’aumento della T diminuisce l’adsorbimento

Adsorbimento di inquinanti organici

Parametri relativi agli inquinanti organici che determinano la capacità di essere adsorbiti:

- solubilità
- idrofobicità
- carica superficiale
- stato redox

Per il suolo dipende da:

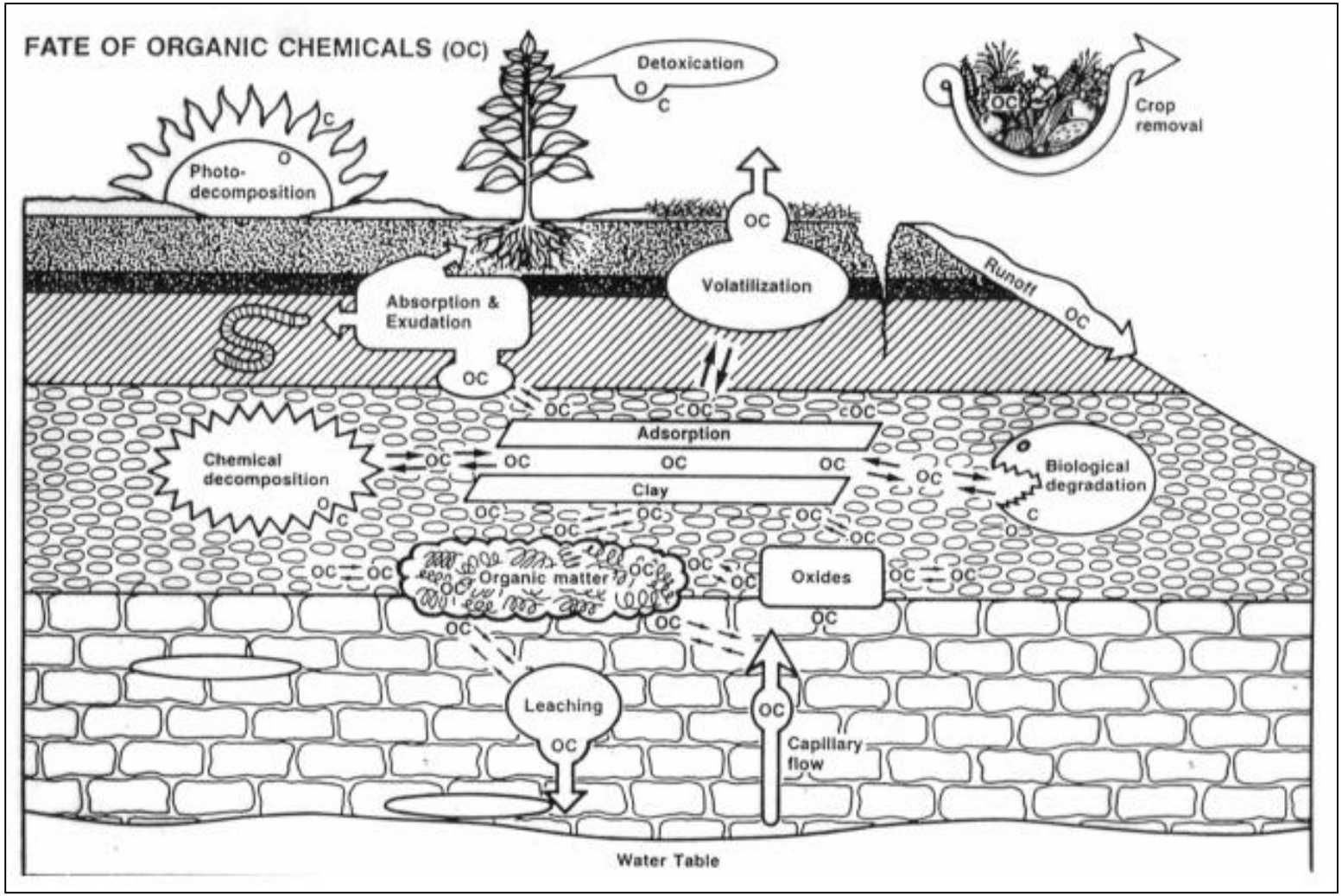
- tipo di suolo (se c'è poco C organico sono importanti le interazioni con i minerali (es.silicati)
- pH
- temperatura: all'aumento della T diminuisce l' adsorbimento

L'adsorbimento influisce su:

- concentrazione di inquinanti in acqua di falda (filtrazione)
- decomposizione chimiche (fotodegradazione, idrolisi, redox)
- degradazione biologica
- volatilità

DIMINUISCE TUTTO

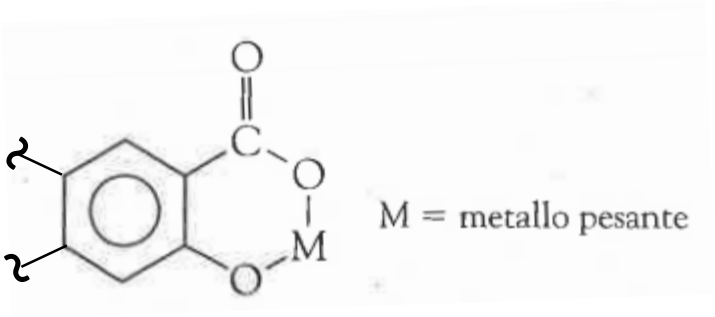
Destino dei composti organici nel suolo



L'adsorbimento riduce la biodisponibilità

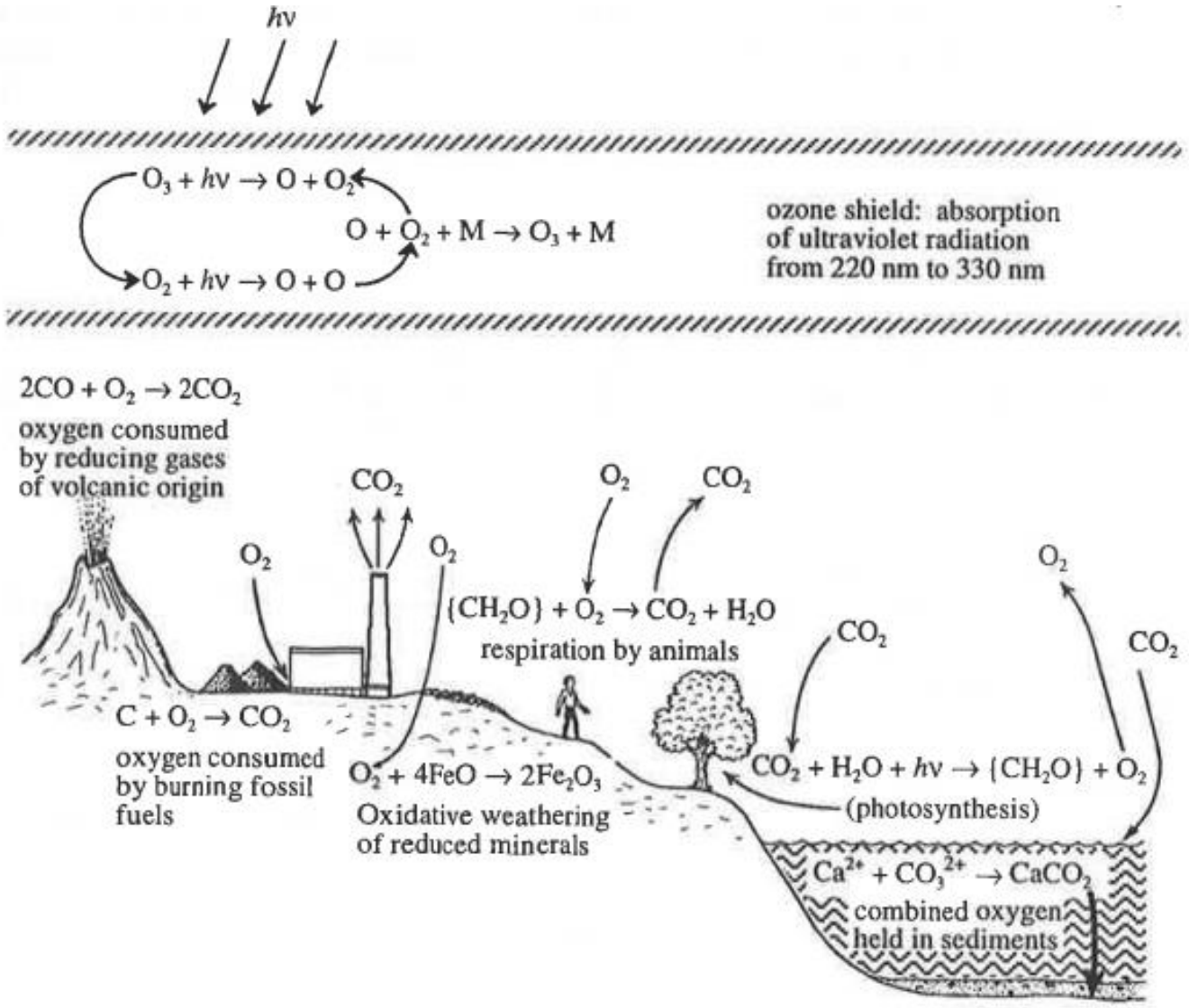
Adsorbimento di metalli pesanti

- I materiali che costituiscono l'humus posseggono notevole affinità per i cationi dei metalli pesanti e li estraggono con scambio ionico dall'acqua che ci passa attraverso.



- Di norma gli acidi umici formano complessi insolubili in acqua, mentre i complessi con gli acidi fulvici più piccoli sono idrosolubili.
- I metalli possono essere trattenuti dal suolo anche per adsorbimento su particolari minerali (ad es. presenza di ioni solfuro S^{2-})

Ciclo biogeochimico dell'ossigeno



Fonti: Manahan S.E., "Environmental Chemistry" 2000, 7th edition, Taylor & Francis

Ciclo biogeochimico del carbonio

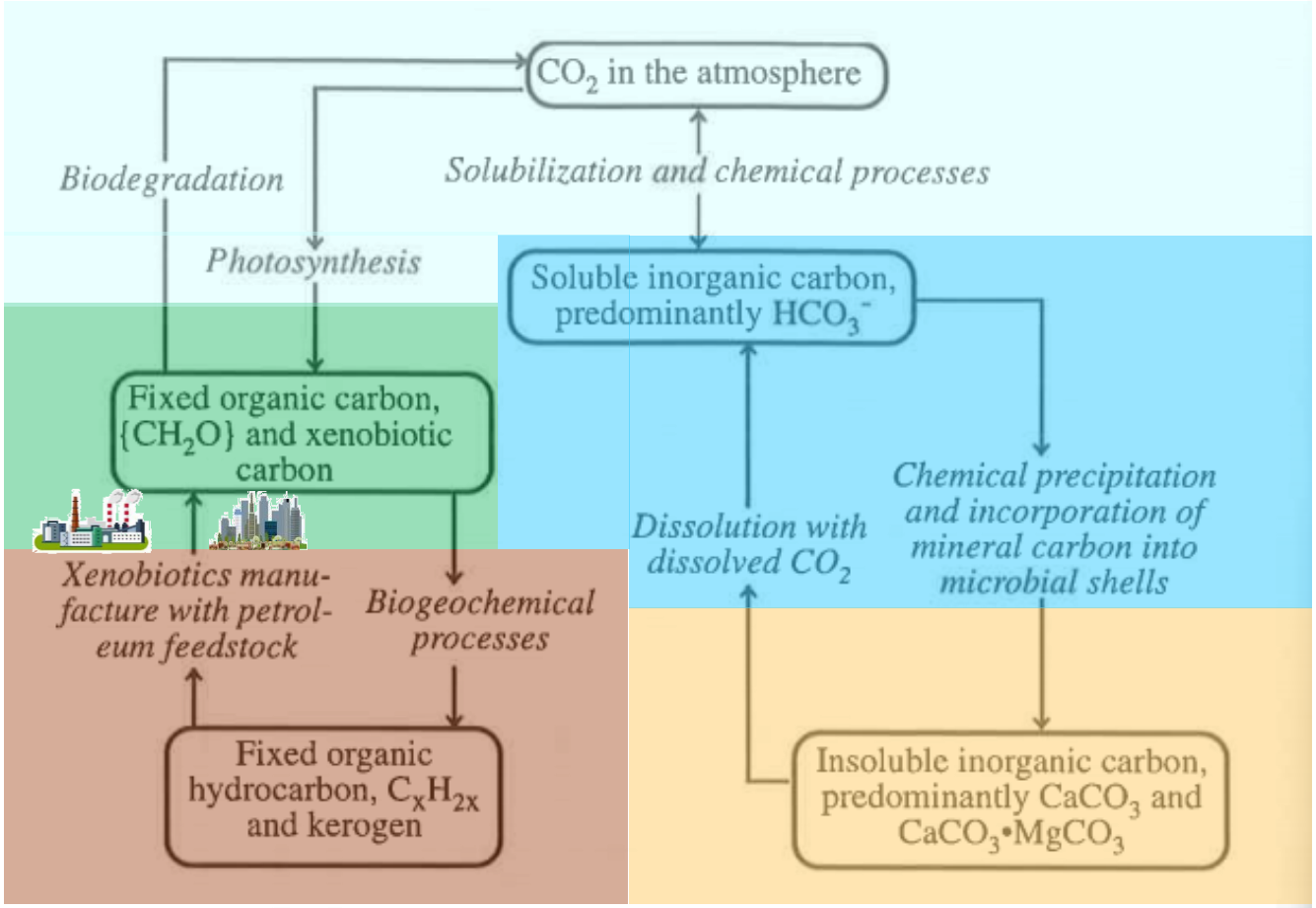


Figure 1.5. The carbon cycle. Mineral carbon is held in a reservoir of limestone, $CaCO_3$, from which it may be leached into a mineral solution as dissolved hydrogen carbonate ion, HCO_3^-, formed when dissolved $CO_2(aq)$ reacts with $CaCO_3$. In the atmosphere carbon is present as carbon dioxide, CO_2. Atmospheric carbon dioxide is fixed as organic matter by photosynthesis, and organic carbon is released as CO_2 by microbial decay of organic matter.

Fonti: Manahan S.E., "Environmental Chemistry" 2000, 7th edition, Taylor & Francis

Ciclo biogeochimico dell'azoto

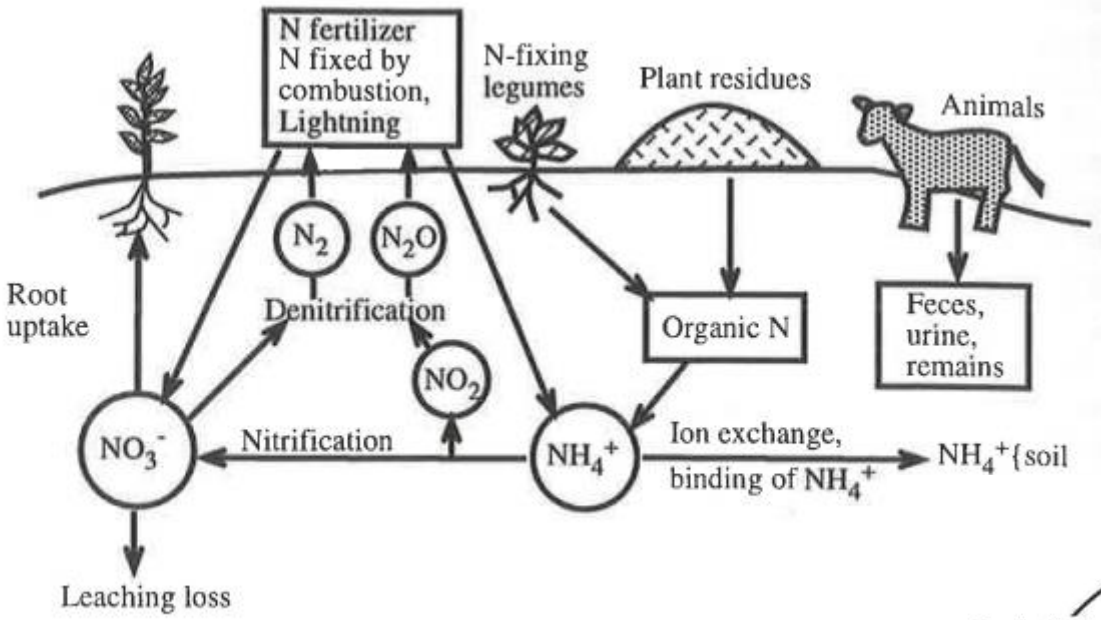


Figure 16.4. Nitrogen sinks and pathways in soil.

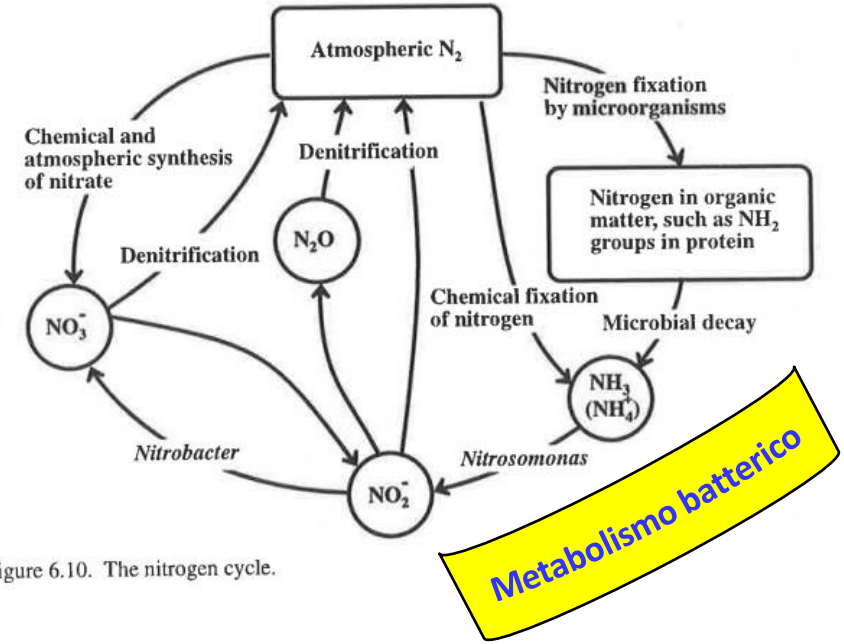
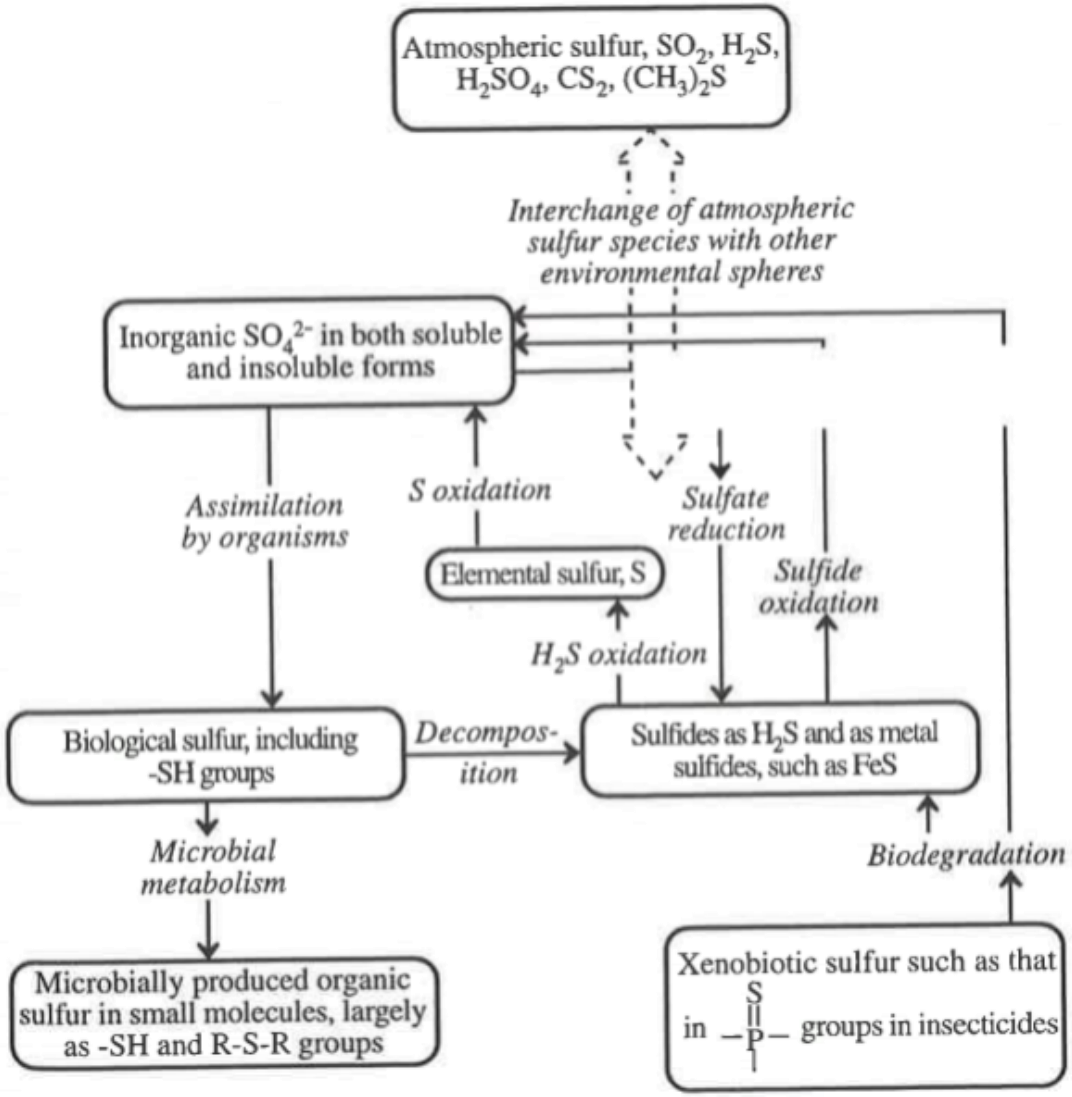


Figure 6.10. The nitrogen cycle.

Fonti: Manahan S.E., "Environmental Chemistry" 2000, 7th edition, Taylor & Francis; : Atmospheric chemistry and physics, Seinfeld & Pandis (Wiely, 1998)

Ciclo biogeochimico dello zolfo



Fonti: Manahan S.E., "Environmental Chemistry" 2000, 7th edition, Taylor & Francis; Atmospheric chemistry and physics, Seinfeld & Pandis (Wiely, 1998)

Ciclo biogeochimico del fosforo

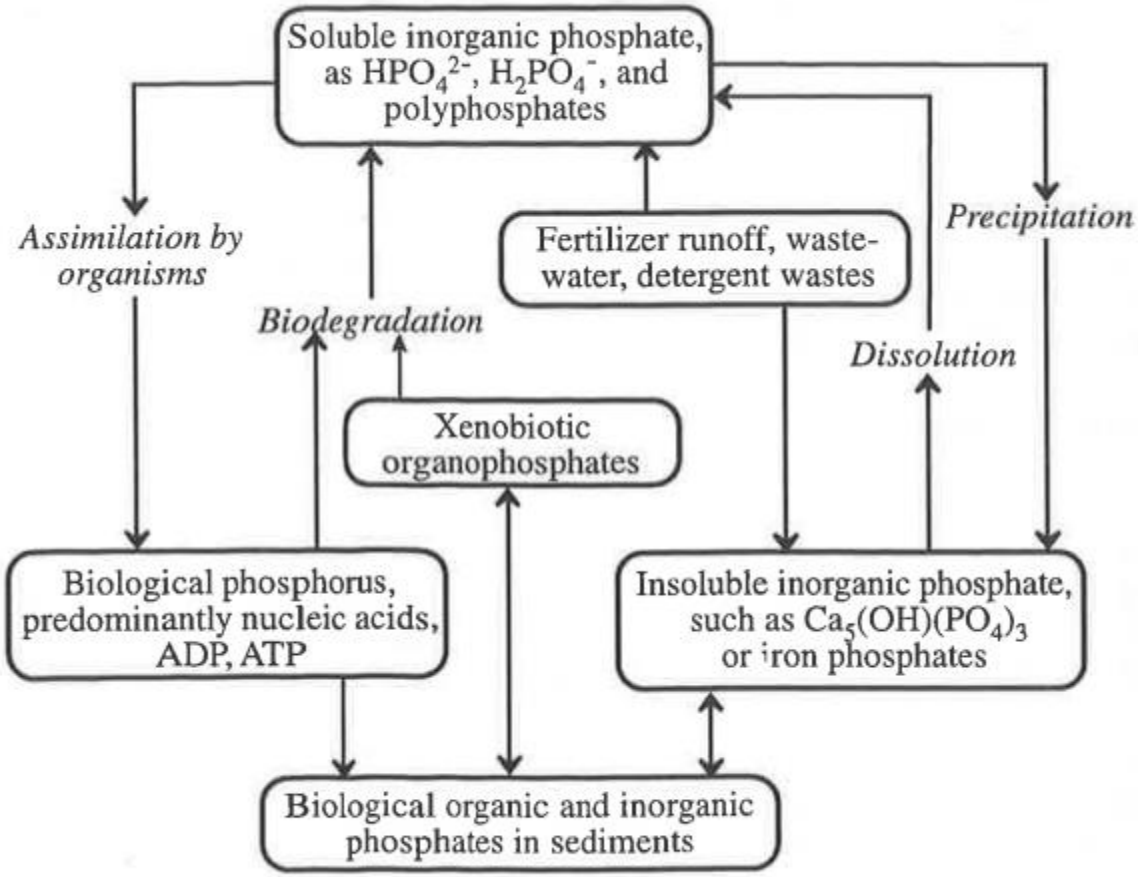
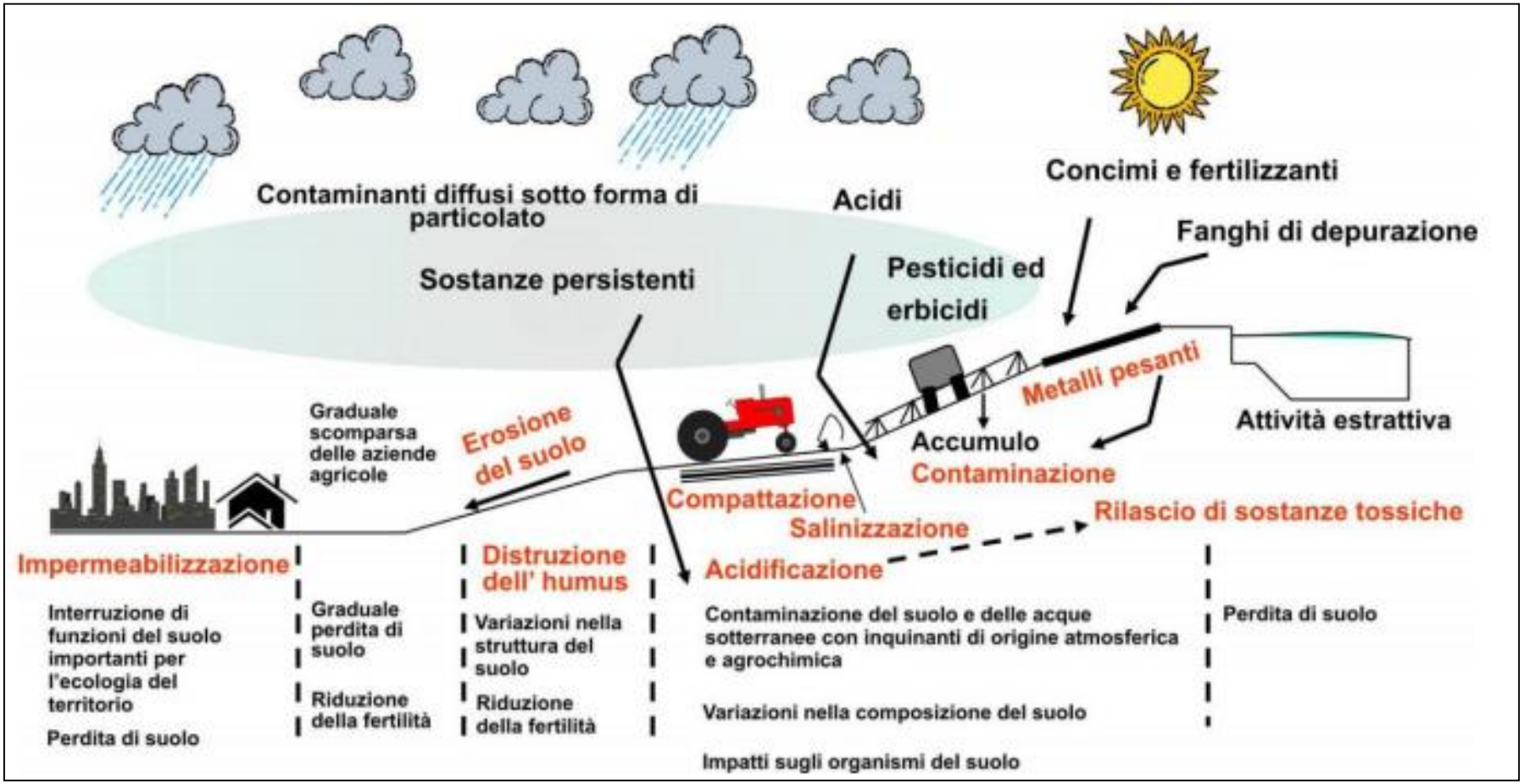


Figure 1.7. The phosphorus cycle.

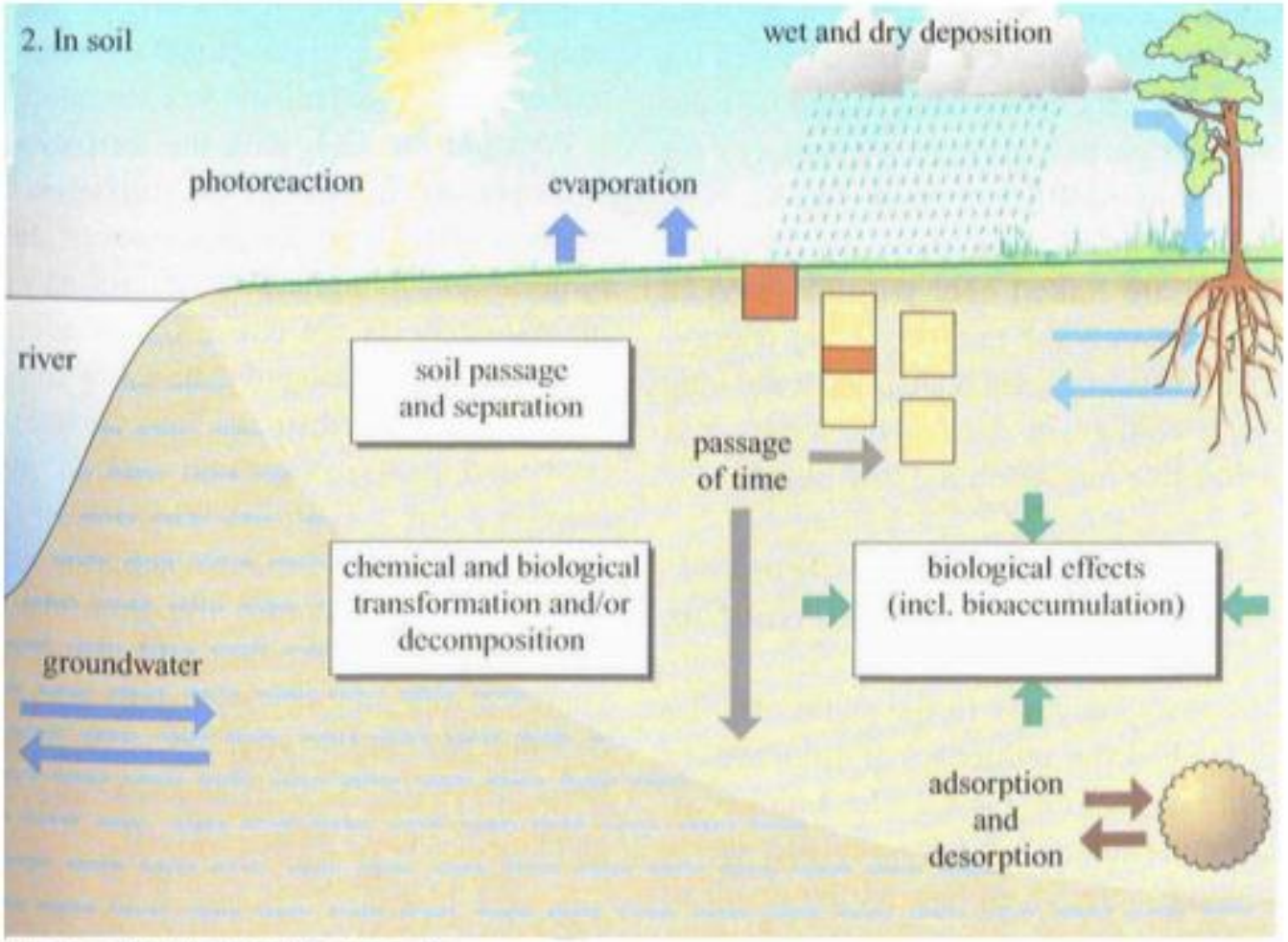
Fonti: Manahan S.E., "Environmental Chemistry" 2000, 7th edition, Taylor & Francis; : Atmospheric chemistry and physics, Seinfeld & Pandis (Wiely, 1998)

Sorgenti di inquinanti del suolo



Fonti https://www.isprambiente.gov.it/files/notizie-ispra/notizie-2015/la-contaminazione-da-nitrati-delle-acque/DE%20BERNARDINIS.pdf

Principi chimico-fisici alla base della distribuzione degli inquinanti nel suolo



Cycles of environmental chemicals

G.Schwedt "The Essential Guide to Environmental Chemistry" Wiley, 2001.

Bonifica del suolo contaminato

Ci sono tre principali tipologie di tecniche attualmente disponibili per la bonifica di un suolo contaminato:

- Contenimento o immobilizzazione
- Mobilizzazione
- Distruzione

Le tecniche possono essere applicate:

- *In situ* (trattamento effettuato nel luogo di contaminazione - minori rischi)
- *Ex situ* (il materiale contaminato deve essere trasportato in un altro luogo per il trattamento)

Bonifica del suolo contaminato (2)

- Contenimento o immobilizzazione
  - **Copertura** del sito contaminato (copertura con argilla e utilizzo di diaframmi di tenuta a bassa permeabilità per impedire la dispersione laterale);
  - **Contenimento** ex situ (il materiale viene rimosso e spostato in una speciale discarica);
  - **Stabilizzazione** con aggiunta di sostanze per formare sali insolubili di metalli tossici e successiva immobilizzazione in vetro fuso (**vetrificazione**) dei rifiuti ottenuti.

Bonifica del suolo contaminato (2)

- Contenimento o immobilizzazione
  - **Copertura** del sito contaminato (copertura con argilla e utilizzo di diaframmi di tenuta a bassa permeabilità per impedire la dispersione laterale);
  - **Contenimento** ex situ (il materiale viene rimosso e spostato in una speciale discarica);
  - **Stabilizzazione** con aggiunta di sostanze per formare sali insolubili di metalli tossici e successiva immobilizzazione in vetro fuso (**vetrificazione**) dei rifiuti ottenuti.
- Mobilizzazione
  - **Lavaggio del suolo** (con acqua, soluzioni acide, basiche e con tensioattivi) e estrazione del vapore emesso contenente contaminanti altamente volatili e insolubili in acqua;
  - **Desorbimento termico**, il suolo viene riscaldato per ottenere l'evaporazione di composti organici volatili e anche parte di quelli semivolatili.

Bonifica del suolo contaminato (2)

- Contenimento o immobilizzazione
  - **Copertura** del sito contaminato (copertura con argilla e utilizzo di diaframmi di tenuta a bassa permeabilità per impedire la dispersione laterale);
  - **Contenimento** ex situ (il materiale viene rimosso e spostato in una speciale discarica);
  - **Stabilizzazione** con aggiunta di sostanze per formare sali insolubili di metalli tossici e successiva immobilizzazione in vetro fuso (**vetrificazione**) dei rifiuti ottenuti.
- Mobilizzazione
  - **Lavaggio del suolo** (con acqua, soluzioni acide, basiche e con tensioattivi) e estrazione del vapore emesso contenente contaminanti altamente volatili e insolubili in acqua;
  - **Desorbimento termico**, il suolo viene riscaldato per ottenere l'evaporazione di composti organici volatili e anche parte di quelli semivolatili.
- Distruzione
  - **Incenerimento**
  - **Biorisanamento**
  - **Fitorimedio**
  - **Ossidazione** in situ con ione permanganato (per solventi clorurati o MTBE) o immettendo O_3 o H_2O_2 (per BTEX e IPA)

Biorisanamento

La tecnica del biorisanamento (*bioremediation*) sfrutta la capacità dei microrganismi, in particolare batteri e funghi, di degradare diversi tipi di rifiuti, in sostanze più semplici e generalmente meno tossiche.

Biorisanamento

La tecnica del biorisanamento (*bioremediation*) sfrutta la capacità dei microrganismi, in particolare batteri e funghi, di degradare diversi tipi di rifiuti, in sostanze più semplici e generalmente meno tossiche.

La tecnica è efficace se:

- i rifiuti sono **suscettibili** alla degradazione biologica e trovarsi in una forma fisica sensibile all'azione dei microbi;
- si usano microrganismi **specifici** per lo scopo;
- si controllano anche alcune **condizioni ambientali** quali il pH, la temperatura e la quantità di O_2 per favorire la proliferazione dei microrganismi.

Biorisanamento

La tecnica del biorisanamento (*bioremediation*) sfrutta la capacità dei microrganismi, in particolare batteri e funghi, di degradare diversi tipi di rifiuti, in sostanze più semplici e generalmente meno tossiche.

La tecnica è efficace se:

- i rifiuti sono **suscettibili** alla degradazione biologica e trovarsi in una forma fisica sensibile all'azione dei microbi;
- si usano microrganismi **specifici** per lo scopo;
- si controllano anche alcune **condizioni ambientali** quali il pH, la temperatura e la quantità di O_2 per favorire la proliferazione dei microrganismi.

Possono essere utilizzate sia la biodegradazione **aerobia** che **anaerobia**, nel secondo caso c'è il vantaggio di avere produzione di $\mathbf{H_2S}$, che può precipitare in situ ioni di metalli pesanti.

$\mathbf{MetS_{(s)}\downarrow}$

Biorisanamento

La tecnica del biorisanamento (*bioremediation*) sfrutta la capacità dei microrganismi, in particolare batteri e funghi, di degradare diversi tipi di rifiuti, in sostanze più semplici e generalmente meno tossiche.

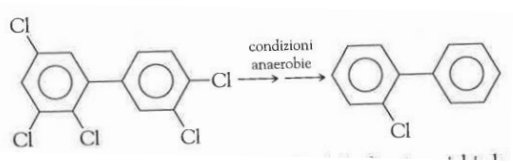
La tecnica è efficace se:

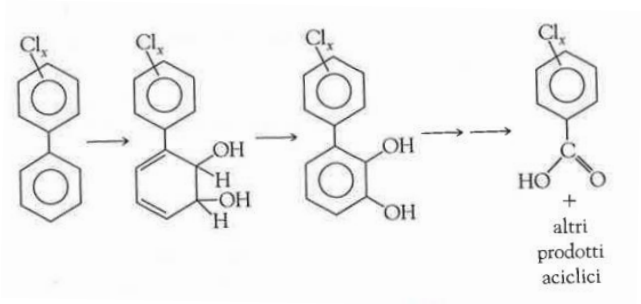
- i rifiuti sono **suscettibili** alla degradazione biologica e trovarsi in una forma fisica sensibile all'azione dei microbi;
- si usano microrganismi **specifici** per lo scopo;
- si controllano anche alcune **condizioni ambientali** quali il pH, la temperatura e la quantità di O_2 per favorire la proliferazione dei microrganismi.

Possono essere utilizzate sia la biodegradazione **aerobia** che **anaerobia**, nel secondo caso c'è il vantaggio di avere produzione di $\mathbf{H_2S}$, che può precipitare in situ ioni di metalli pesanti.

$\mathbf{MeS_{(s)}\downarrow}$

I PCB subiscono degradazione anaerobia che ne abbassa significativamente la tossicità.



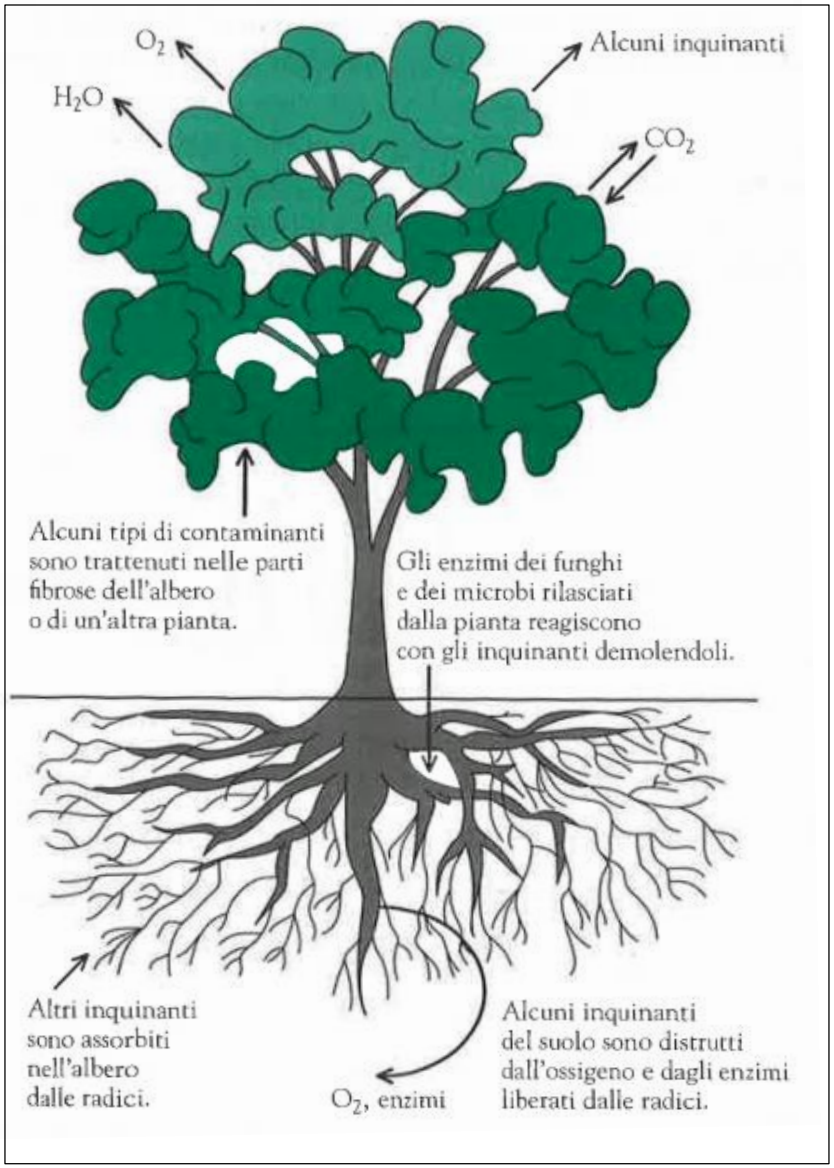


Fitorisanamento

La tecnica prevede l'utilizzo di vegetazione per decontaminare *in situ* i suoli e i sedimenti inquinati.

Le piante possono agire secondo tre meccanismi:

- **assimilazione** diretta di contaminanti e loro bioaccumulo nei tessuti (fitoestrazione);
- **rilascio** nel suolo di O_2 e sostanze biologiche (es. enzimi) che stimolano la biodegradazione degli inquinanti;
- **potenziamento** dell'effetto di biodegradazione da parte di microrganismi nel microambiente creato dall'apparato radicale.

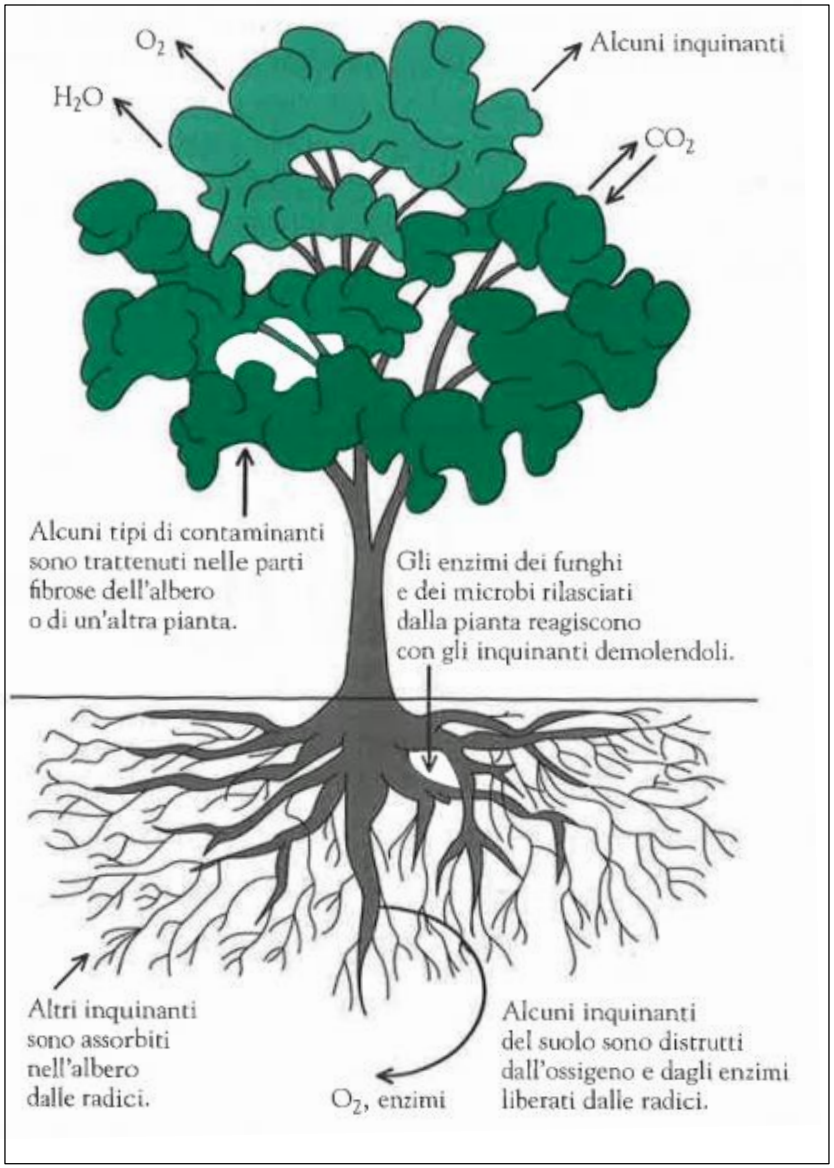


Fitorisanamento

La tecnica prevede l'utilizzo di vegetazione per decontaminare *in situ* i suoli e i sedimenti inquinati.

Le piante possono agire secondo tre meccanismi:

- **assimilazione** diretta di contaminanti e loro bioaccumulo nei tessuti (fitoestrazione);
- **rilascio** nel suolo di O_2 e sostanze biologiche (es. enzimi) che stimolano la biodegradazione degli inquinanti;
- **potenziamento** dell'effetto di biodegradazione da parte di microrganismi nel microambiente creato dall'apparato radicale.



- Tra i vantaggi c'è la capacità di alcune piante di essere **iperaccumulatori** di metalli;
- tra gli svantaggi il fatto che alcuni tipi di piante possono avere **crescita piuttosto lenta**, quindi allungare i tempi di bonifica.

Modello DPSIR

- L'Ocse (*Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico*) negli anni novanta, studiò una **metodologia** per poter raffigurare e **connettere** tra di loro, in una rappresentazione logica e sequenziale, le varie **componenti ambientali**.
- Introdusse il modello definito **PSR** (Pressione, Stato, Risposta), che esprime una **consequenzialità** tra una pressione ambientale, lo stato dell'ambiente che ne deriva e la risposta che occorre mettere in atto per mitigare e/o prevenire gli impatti negativi sull'ambiente.

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR

- L'Ocse (*Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico*) negli anni novanta, studiò una **metodologia** per poter raffigurare e **connettere** tra di loro, in una rappresentazione logica e sequenziale, le varie **componenti ambientali**.
- Introdusse il modello definito **PSR** (Pressione, Stato, Risposta), che esprime una **consequenzialità** tra una pressione ambientale, lo stato dell'ambiente che ne deriva e la risposta che occorre mettere in atto per mitigare e/o prevenire gli impatti negativi sull'ambiente.
- Il modello PSR è stato ripreso dall'Agenzia europea dell'ambiente (EEA - 1995) che lo ha ulteriormente affinato con **l'introduzione dei fattori generatori delle pressioni** (es. popolazione, industria, agricoltura, trasporti, eventi naturali) e degli **impatti** (economici e sulla salute), dando vita a un nuovo modello denominato

DPSIR: ***Driving force, Pressure, State, Impact, Reponse***

Il modello DPSIR viene utilizzato per descrivere lo stato attuale di un determinato ambiente e la sua prevista evoluzione in base alle scelte compiute.

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR (2)

Lo schema propone **una struttura di riferimento generale**, un approccio integrato nei processi di reporting sullo stato dell'ambiente, effettuati a qualsiasi livello europeo o nazionale.

La struttura dello schema è costituita da moduli o sottosistemi DPSIR, legati tra loro da una **catena di relazioni** essenzialmente di tipo **causale**:

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR (2)

Lo schema propone **una struttura di riferimento generale**, un approccio integrato nei processi di reporting sullo stato dell'ambiente, effettuati a qualsiasi livello europeo o nazionale.

La struttura dello schema è costituita da moduli o sottosistemi DPSIR, legati tra loro da una **catena di relazioni** essenzialmente di tipo **causale**:

D – Driving forces – Determinanti o Forze determinanti – Attività e comportamenti umani derivanti da bisogni individuali, sociali, economici; stili di vita, processi economici, produttivi e di consumo da cui originano pressioni sull'ambiente

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR (2)

Lo schema propone **una struttura di riferimento generale**, un approccio integrato nei processi di reporting sullo stato dell'ambiente, effettuati a qualsiasi livello europeo o nazionale.

La struttura dello schema è costituita da moduli o sottosistemi DPSIR, legati tra loro da una **catena di relazioni** essenzialmente di tipo **causale**:

D – Driving forces – Determinanti o Forze determinanti – Attività e comportamenti umani derivanti da bisogni individuali, sociali, economici; stili di vita, processi economici, produttivi e di consumo da cui originano pressioni sull'ambiente

P – Pressures – Pressioni esercitate sull'ambiente in funzione delle determinanti, cioè delle attività e dei comportamenti umani come ad es. emissioni atmosferiche, rumore, campi elettromagnetici, produzione di rifiuti, scarichi industriali

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR (2)

Lo schema propone **una struttura di riferimento generale**, un approccio integrato nei processi di reporting sullo stato dell'ambiente, effettuati a qualsiasi livello europeo o nazionale.

La struttura dello schema è costituita da moduli o sottosistemi DPSIR, legati tra loro da una **catena di relazioni** essenzialmente di tipo **causale**:

D – Driving forces – Determinanti o Forze determinanti – Attività e comportamenti umani derivanti da bisogni individuali, sociali, economici; stili di vita, processi economici, produttivi e di consumo da cui originano pressioni sull'ambiente

P – Pressures – Pressioni esercitate sull'ambiente in funzione delle determinanti, cioè delle attività e dei comportamenti umani come ad es. emissioni atmosferiche, rumore, campi elettromagnetici, produzione di rifiuti, scarichi industriali

S – States – Stati – Qualità e caratteri dell'ambiente e delle risorse ambientali che possono essere messi in discussione dalle pressioni, qualità considerate come valori (fisici, chimici, biologici, naturalistici, testimoniali, economici) che occorre tutelare e difendere

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR (2)

Lo schema propone **una struttura di riferimento generale**, un approccio integrato nei processi di reporting sullo stato dell'ambiente, effettuati a qualsiasi livello europeo o nazionale.

La struttura dello schema è costituita da moduli o sottosistemi DPSIR, legati tra loro da una **catena di relazioni** essenzialmente di tipo **causale**:

D – Driving forces – Determinanti o Forze determinanti – Attività e comportamenti umani derivanti da bisogni individuali, sociali, economici; stili di vita, processi economici, produttivi e di consumo da cui originano pressioni sull'ambiente

P – Pressures – Pressioni esercitate sull'ambiente in funzione delle determinanti, cioè delle attività e dei comportamenti umani come ad es. emissioni atmosferiche, rumore, campi elettromagnetici, produzione di rifiuti, scarichi industriali

S – States – Stati – Qualità e caratteri dell'ambiente e delle risorse ambientali che possono essere messi in discussione dalle pressioni, qualità considerate come valori (fisici, chimici, biologici, naturalistici, testimoniali, economici) che occorre tutelare e difendere

I – Impacts – Impatti – Cambiamenti significativi dello stato dell'ambiente che si manifestano come alterazioni negli ecosistemi, nella loro capacità di sostenere la vita, la salute umana, le performance sociali ed economiche

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR (2)

Lo schema propone **una struttura di riferimento generale**, un approccio integrato nei processi di reporting sullo stato dell'ambiente, effettuati a qualsiasi livello europeo o nazionale.

La struttura dello schema è costituita da moduli o sottosistemi DPSIR, legati tra loro da una **catena di relazioni** essenzialmente di tipo **causale**:

D – Driving forces – Determinanti o Forze determinanti – Attività e comportamenti umani derivanti da bisogni individuali, sociali, economici; stili di vita, processi economici, produttivi e di consumo da cui originano pressioni sull'ambiente

P – Pressures – Pressioni esercitate sull'ambiente in funzione delle determinanti, cioè delle attività e dei comportamenti umani come ad es. emissioni atmosferiche, rumore, campi elettromagnetici, produzione di rifiuti, scarichi industriali

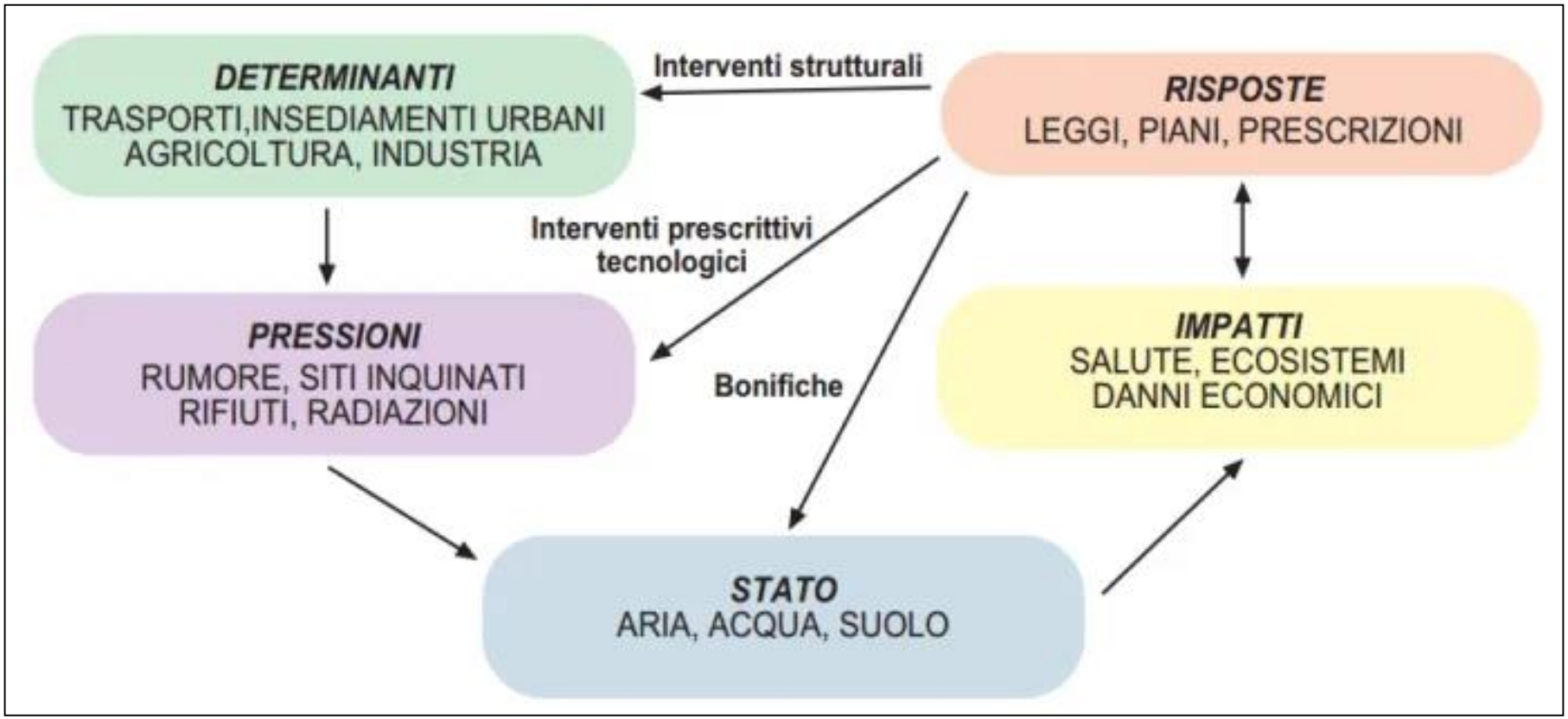
S – States – Stati – Qualità e caratteri dell'ambiente e delle risorse ambientali che possono essere messi in discussione dalle pressioni, qualità considerate come valori (fisici, chimici, biologici, naturalistici, testimoniali, economici) che occorre tutelare e difendere

I – Impacts – Impatti – Cambiamenti significativi dello stato dell'ambiente che si manifestano come alterazioni negli ecosistemi, nella loro capacità di sostenere la vita, la salute umana, le performance sociali ed economiche

R – Responses – Risposte – Azioni di governo messe in atto per fronteggiare le pressioni; oggetto della risposta può essere una determinante, una pressione, uno stato, un impatto, ma anche una risposta pregressa da correggere; le risposte possono assumere la forma di obiettivi, di programmi, di piani di finanziamento, di interventi ecc.

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

Modello DPSIR (3)



Approfondimenti:

- EEA Technical report No 25/1999 "*Environmental indicators: Typology and overview*" https://www.eea.europa.eu/publications/TEC25
- The DPSIR Framework https://wwz.ifremer.fr/dce/content/download/69291/913220/.../DPSIR.pdf
- Aria ambiente - Informazioni generali - La logica DPSIR http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/DPSIR/index.html

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

DPSIR - Indicatori

- All’interno del modello DPSIR si collocano le **informazioni necessarie per la conoscenza ambientale**.
- Il trasferimento delle informazioni deve avvenire attraverso **chiavi di accesso alla complessità** della realtà, **chiari e comprensibili** per la pubblica opinione: gli indicatori ambientali.

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

DPSIR - Indicatori

- All'interno del modello DPSIR si collocano le **informazioni necessarie per la conoscenza ambientale**.
- Il trasferimento delle informazioni deve avvenire attraverso **chiavi di accesso alla complessità** della realtà, **chiari e comprensibili** per la pubblica opinione: gli indicatori ambientali.

Le principali caratteristiche di un indicatore devono essere:

- la **rilevanza**: coerenza con gli obiettivi normativi, rappresentatività delle problematiche e delle condizioni ambientali, significatività dei mutamenti nel tempo dei fenomeni osservati
- la **validità scientifica**: qualità statistica dei dati documentata e validata scientificamente, applicabilità in contesti territoriali diversi, comparabilità di stime e misure effettuate nel tempo
- la **capacità di comunicazione**: facilità di interpretazione, immediatezza nella comunicazione
- la **misurabilità**: disponibilità dei dati necessari, possibilità di impiego di serie storiche, possibilità di aggiornamento periodico.

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

DPSIR - Indicatori

- All'interno del modello DPSIR si collocano le **informazioni necessarie per la conoscenza ambientale**.
- Il trasferimento delle informazioni deve avvenire attraverso **chiavi di accesso alla complessità** della realtà, **chiari e comprensibili** per la pubblica opinione: gli indicatori ambientali.

Le principali caratteristiche di un indicatore devono essere:

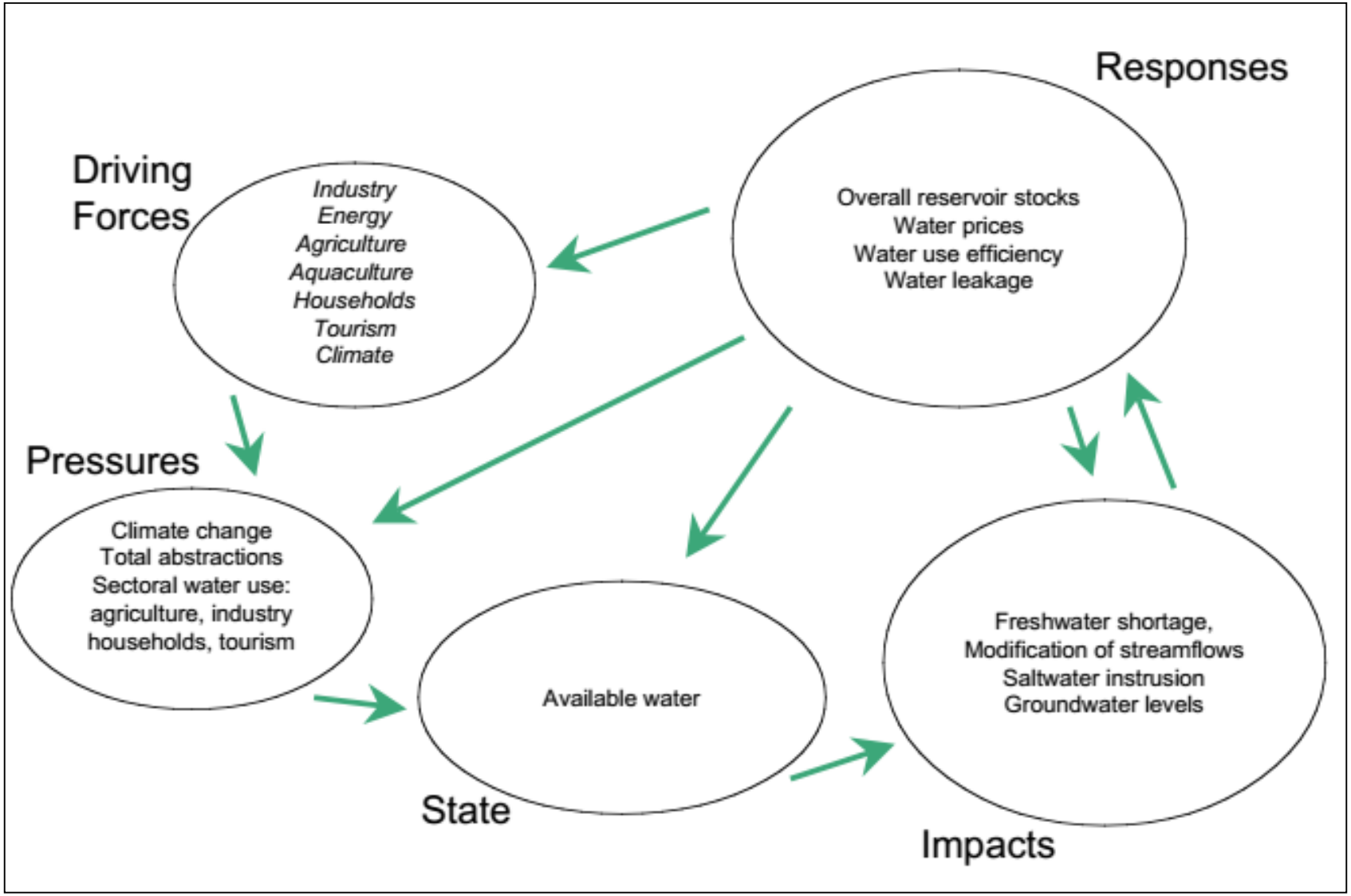
- la **rilevanza**: coerenza con gli obiettivi normativi, rappresentatività delle problematiche e delle condizioni ambientali, significatività dei mutamenti nel tempo dei fenomeni osservati
- la **validità scientifica**: qualità statistica dei dati documentata e validata scientificamente, applicabilità in contesti territoriali diversi, comparabilità di stime e misure effettuate nel tempo
- la **capacità di comunicazione**: facilità di interpretazione, immediatezza nella comunicazione
- la **misurabilità**: disponibilità dei dati necessari, possibilità di impiego di serie storiche, possibilità di aggiornamento periodico.

Esempi di indicatori possono essere:

- per i determinanti, popolazione residente
- per le pressioni, emissioni di CO_2
- per lo stato, PM_{10} media annua
- per gli impatti, indice di mortalità
- per le risposte, raccolta differenziata

Fonti https://www.snpambiente.it/2016/12/07/la-rappresentazione-delle-componenti-ambientali-il-modello-dpsir-e-gli-indicatori/

DPSIR - Esempio su disponibilità acque dolci



Fonti https://wwz.ifremer.fr/dce/content/download/69291/913220/.../DPSIR.pdf