

Schede guida su argomenti del
CORSO DI GEOCHIMICA

**Secondo Anno Laurea Triennale in
SCIENZE GEOLOGICHE
A.A. 2020-2021**

**CFU: 7
(48 ore lezione frontale; 12 ore
laboratorio/terreno)**

Docente: Prof. Rosa Cidu

Cagliari, Settembre 2020

NOTA: Gli argomenti riportati nelle schede sono sviluppati nei libri consigliati per la preparazione dell'esame (Ottonello; Longinelli-Deganello) e disponibili in biblioteca.

COMPOSTI CHIMICI DEL SISTEMA SOLARE

GAS NOBILI INERTI **He**, Ne, Ar, Kr, Xe

MOLECOLE SEMPLICI **H₂**, H₂O, CO₂, N₂, O₂, CH₄

SOLIDI SEMPLICI (FeO, Fe₂O₃, TiO₂ - FeS₂, NiS)

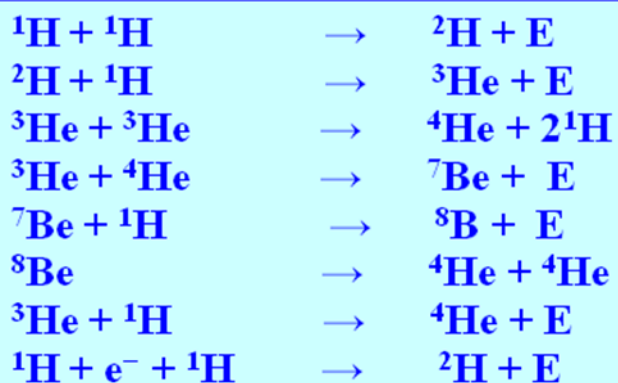
SILICATI, POLIMERI (idrocarburi), LEGHE Fe-Ni

He e H₂ : composti più abbondanti nel sistema solare

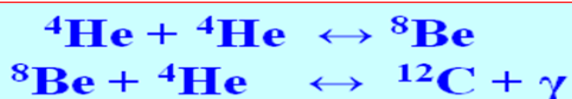
Nucleosintesi: formazione di elementi chimici nelle stelle

Catena protone-protone

Reazioni di fusione per cui l'idrogeno si trasforma in elio. Sono processi importanti nelle stelle di dimensione solare o più piccole



Processo di fusione dell'elio con produzione di carbonio (stelle relativamente vecchie ricche in elio)

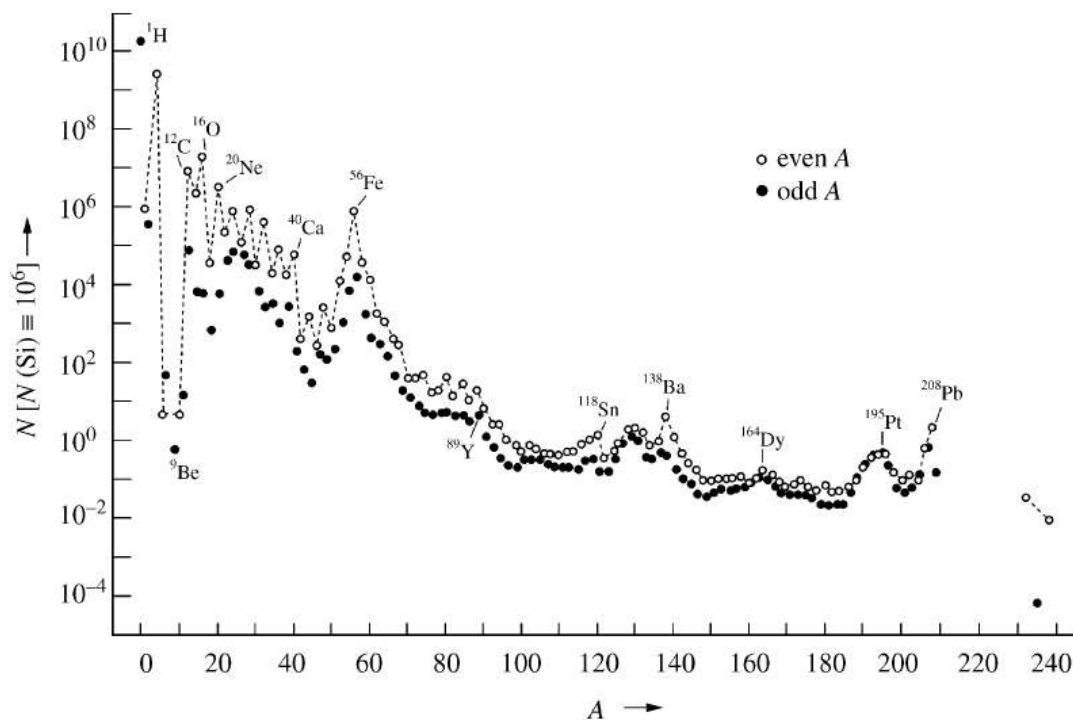
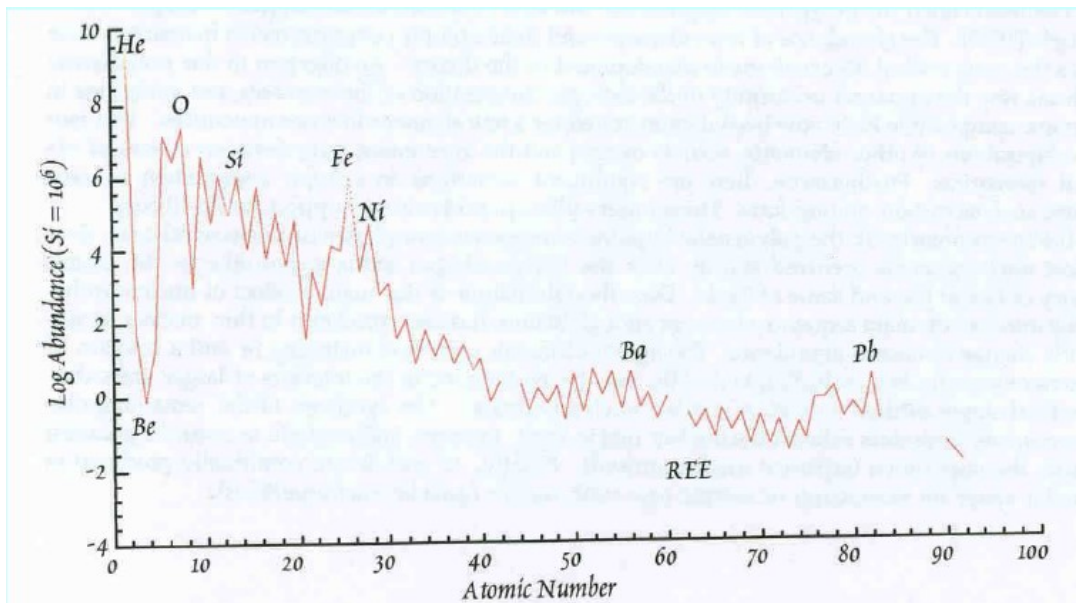


Abbondanza degli elementi nel sistema solare

Abbondanze decrescenti rispetto al numero atomico

Elementi con numero atomico pari sono più abbondanti dei contigui con numero atomico dispari

Eccezioni: Li, Be, B poco abbondanti
O, Si, Fe, Ni molto abbondanti



$A = \text{atomic mass number}$

Meteoriti

AEROLITI

CONDRITI: associazione sferoidali (condruli mm) di silicati di Fe e Mg

CONDRITI CARBONACEE: arricchite in H_2O , FeS e carbonio grafittico

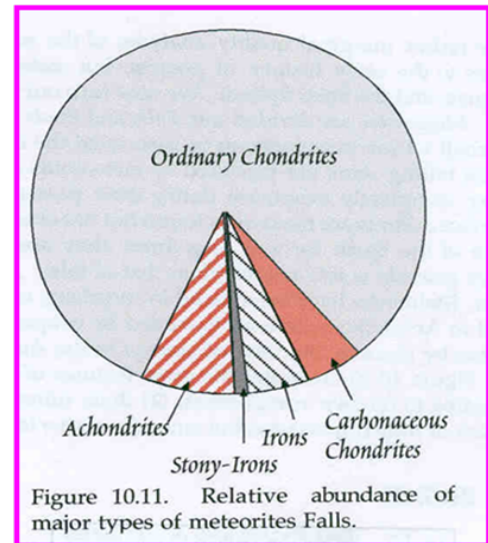
ACONDRITI: associazione di silicati di Fe, Mg e Ca non sferoidali

SIDERITI (IRONS)

leghe metalliche di Fe (90%) e Ni (10%)

MESOSIDERITI (STONY IRONS)

composizione intermedia tra aeroliti e sideriti



Abbondanza degli elementi nel sistema solare e nelle meteoriti

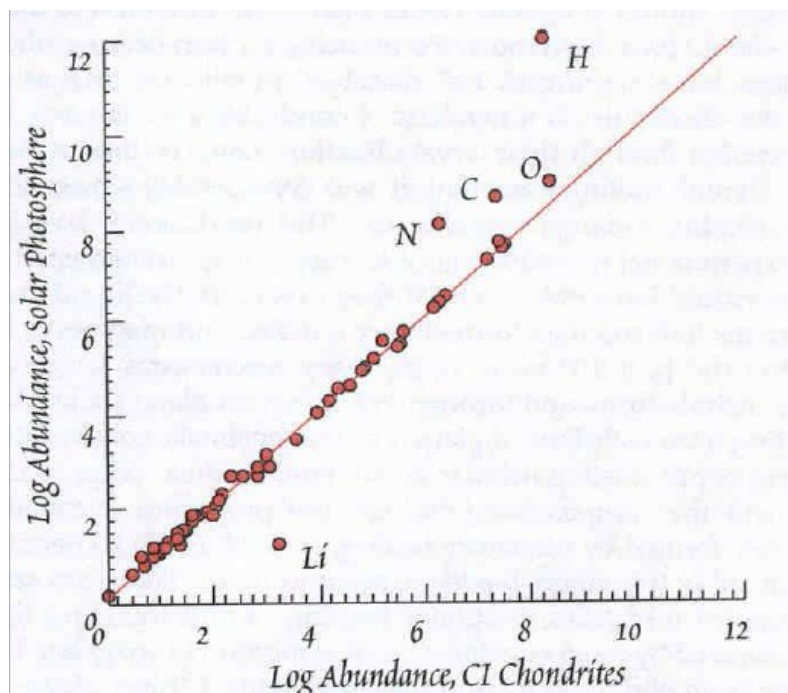
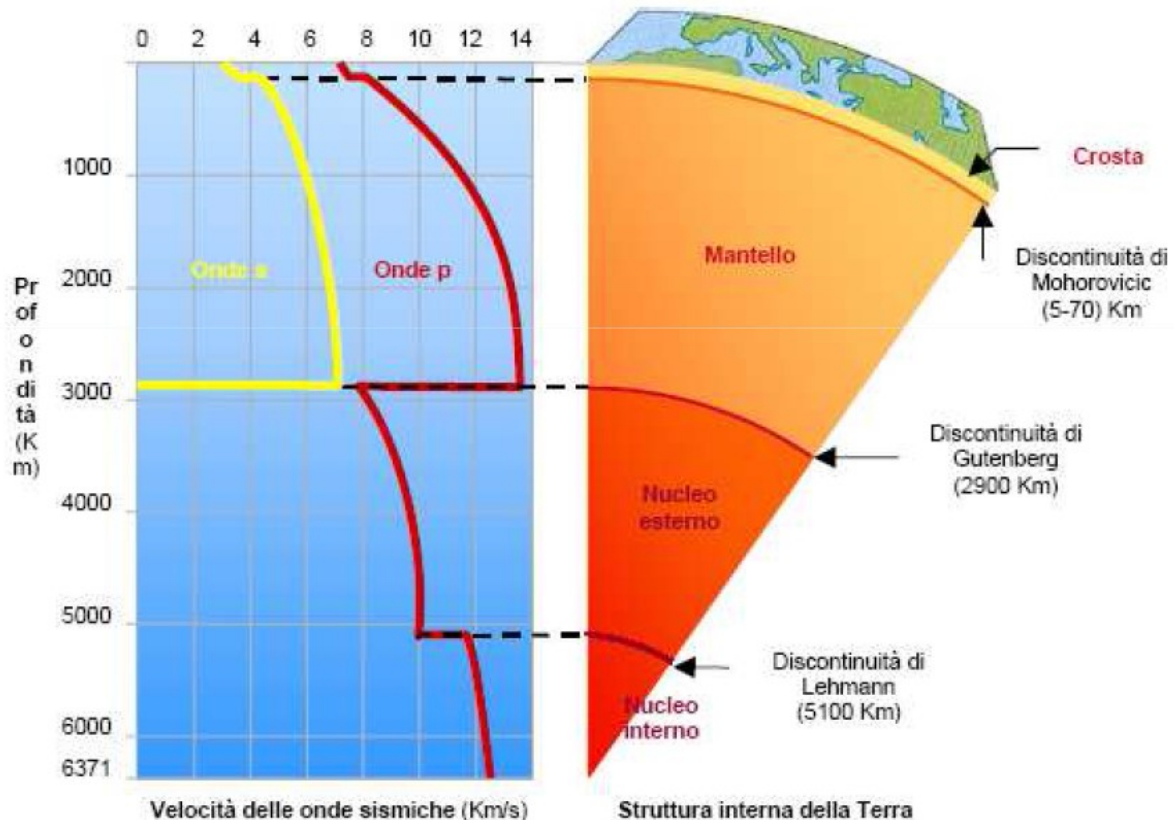
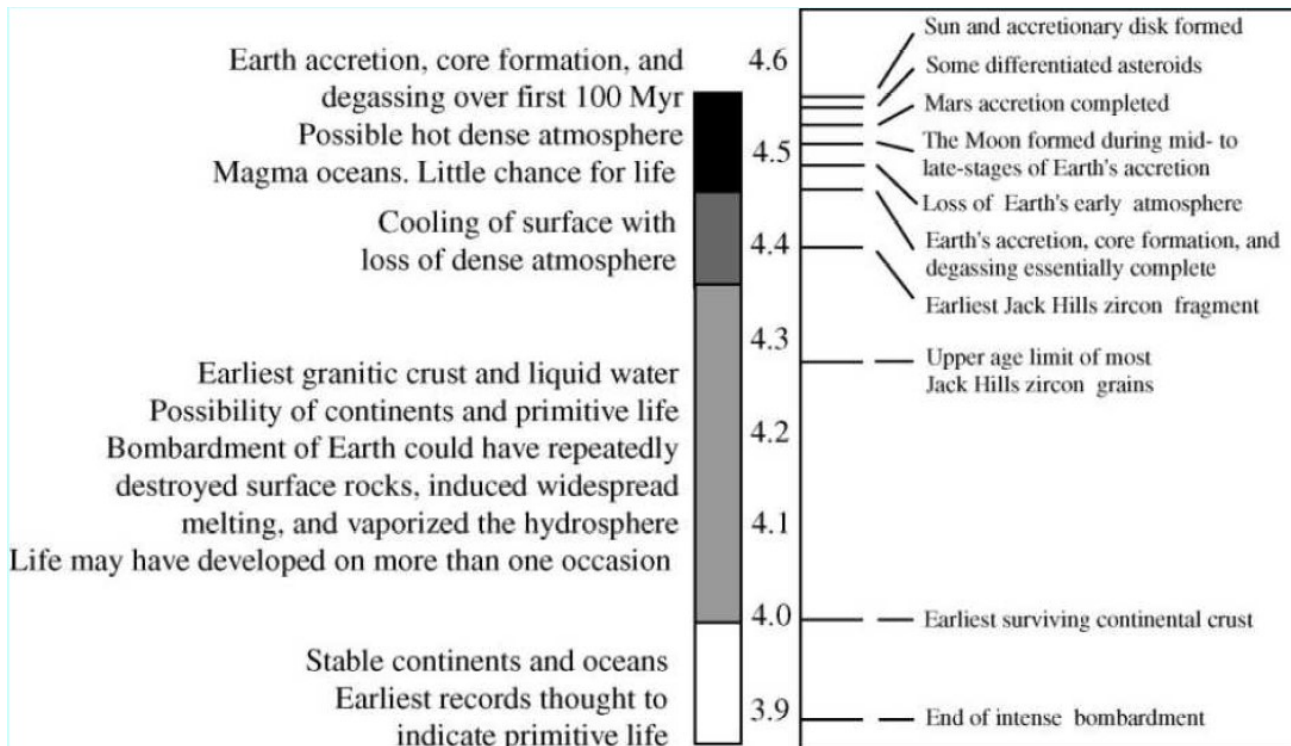


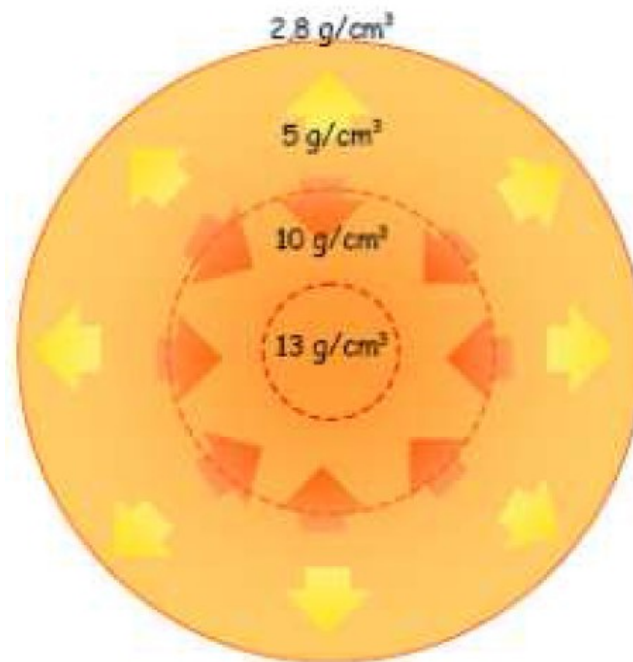
Figure 10.13. Abundances of the elements (in molar units) in the Sun's photosphere vs. their abundances in the carbonaceous chondrite Orgueil (CI1). Abundances for most elements agree within analytical error. The

Elementi volatili quali H, O, C e N (e gas rari) sono impoveriti nelle meteoriti, Li è impoverito nel sistema solare

Cronologia (in miliardi di anni) dei processi di formazione e trasformazione del Pianeta Terra



Variazione della densità nel Pianeta Terra

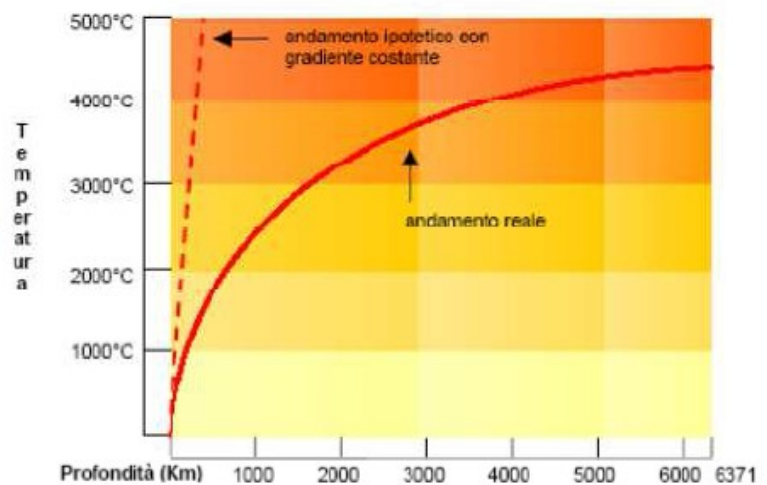
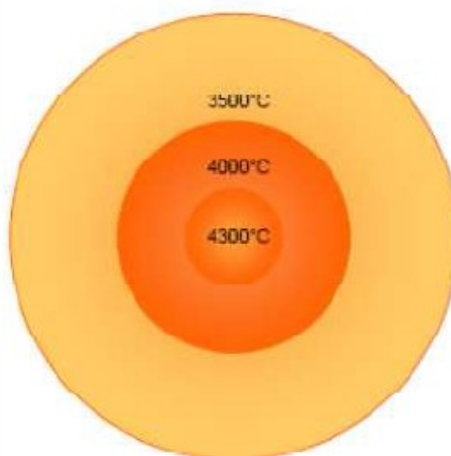


Densità media: 5.52 g/cm³

Variazione della temperatura nel Pianeta Terra

Si definisce **gradiente geotermico** il rapporto tra la variazione di temperatura e la variazione di profondità.

Sino a basse profondità il gradiente è pari a 3°/100 m, ma si riduce progressivamente all'aumentare della profondità.



Al variare della densità e temperatura si osservano variazioni composizionali

Componenti maggiori nella crosta terrestre (per cento in peso)

Table 9 Compositional estimates of the bulk continental crust. Major elements in weight percent. Trace element concentration units the same as in Table 2.

	1 <i>Taylor (1964)</i>	2 <i>Rosov and Yamsheysky (1967)</i>	3 <i>Holland and Lambert (1972)</i>	4 <i>Smithson (1978)</i>	5 <i>Weaver and Tamey (1984)</i>	6 <i>Shaw et al. (1986)</i>	7 <i>Christensen and Mooney (1995)</i>	8 <i>Rudnick and Fountain (1995)</i>	9 <i>Wedepohl (1995)</i>	10 <i>Gao et al. (1998a)</i>	11 <i>Taylor and McLennan (1985, 1995)</i>	12 <i>This study^a</i>
SiO ₂	60.4	62.2	62.8	63.7	63.9	64.5	62.4	60.1	62.8	64.2	57.1	60.6
TiO ₂	1.0	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.9	0.7	0.7	0.8	0.9	0.72
Al ₂ O ₃	15.6	15.7	15.7	16.0	16.3	15.1	14.9	16.1	15.4	14.1	15.9	15.9
FeO _T	7.3	6.3	5.5	5.3	5.0	5.7	6.9	6.7	5.7	6.8	9.1	6.71
MnO	0.12	0.10	0.10	0.10	0.08	0.09	0.10	0.11	0.10	0.12	0.18	0.10
MgO	3.9	3.1	3.2	2.8	2.8	3.2	3.1	4.5	3.8	3.5	5.3	4.66
CaO	5.8	5.7	6.0	4.7	4.8	4.8	5.8	6.5	5.6	4.9	7.4	6.41
Na ₂ O	3.2	3.1	3.4	4.0	4.2	3.4	3.6	3.3	3.3	3.1	3.1	3.07
K ₂ O	2.5	2.9	2.3	2.7	2.1	2.4	2.1	1.9	2.7	2.3	1.3	1.81
P ₂ O ₅	0.24		0.20		0.19	0.14	0.20	0.20		0.18		0.13

Table 7 Compositional estimates of the lower continental crust. Major elements in weight percent.

	1 <i>Weaver and Tamey (1984)</i>	2 <i>Shaw et al. (1994)</i>	3 <i>Rudnick and Taylor (1987)</i>	4 <i>Condie and Schervstone (1999)</i>	5 <i>Villaseca et al. (1999)</i>	6 <i>Liu et al. (2001)</i>	7 <i>Updated from Rudnick and Presper (1990)</i>	8 <i>Rudnick and Fountain (1995)</i>	9 <i>Wedepohl (1995)</i>	10 <i>Gao et al. (1998a)</i>	11 <i>Taylor and McLennan (1985, 1995)</i>
SiO ₂	62.9	58.3	49.6	52.6	62.7	59.6	52.0	53.4	59.0	59.8	54.3
TiO ₂	0.5	0.65	1.33	0.95	1.04	0.60	1.13	0.82	0.85	1.04	0.97 ^b
Al ₂ O ₃	16.0	17.4	16.4	16.4	17.4	13.9	17.0	16.9	15.8	14.0	16.1
FeO _T ^a	5.4	7.09	12.0	10.5	7.52	5.44	9.08	8.57	7.47	9.30	10.6
MnO	0.08	0.12	0.22	0.16	0.10	0.08	0.15	0.10	0.12	0.16	0.22
MgO	3.5	4.36	8.72	6.04	3.53	9.79	7.21	7.24	5.32	4.46	6.28
CaO	5.8	7.68	10.1	8.50	1.58	4.64	10.28	9.59	6.92	6.20	8.48
Na ₂ O	4.5	2.70	1.43	3.19	2.58	2.60	2.61	2.65	2.91	3.00	2.79
K ₂ O	1.0	1.47	0.17	1.37	3.41	3.30	0.54	0.61	1.61	1.75	0.64 ^b
P ₂ O ₅	0.19	0.24		0.21	0.16	0.13	0.13	0.10		0.21	

Element	Units	Upper crust	1 Sigma
SiO ₂	wt. %	66.6	1.18
TiO ₂	"	0.64	0.08
Al ₂ O ₃	"	15.4	0.75
FeO _T	"	5.04	0.53
MnO	"	0.10	0.01
MgO	"	2.48	0.35
CaO	"	3.59	0.20
Na ₂ O	"	3.27	0.48
K ₂ O	"	2.80	0.23
P ₂ O ₅	"	0.15	0.02

Element	Lower crust
SiO ₂	53.4
TiO ₂	0.82
Al ₂ O ₃	16.9
FeO _T	8.57
MnO	0.10
MgO	7.24
CaO	9.59
Na ₂ O	2.65
K ₂ O	0.61
P ₂ O ₅	0.10

fonte dati riportati nelle tabelle: *Treatise on Geochemistry, 2003*

La crosta continentale superiore è arricchita in silice, sodio e potassio

Componenti maggiori nel mantello terrestre (% in peso)

Table 1 Composition of the mantle of the Earth assuming average solar system element ratios for the whole Earth.

	<i>Earth's mantle solar model</i>	<i>Earth's mantle based on composition of upper mantle rocks^a</i>
MgO	35.8	36.77
SiO ₂	51.2	45.40
FeO	6.3	8.10
Al ₂ O ₃	3.7	4.49
CaO	3.0	3.65

NUCLEO

La composizione del nucleo terrestre è dominata dal ferro metallico. L'abbondanza del nickel è stimata 5% in peso.

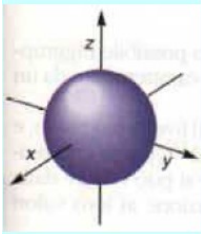
Ripartizione degli elementi chimici tra crosta e mantello

	<i>Element</i>	<i>Mantle (PM)</i>	<i>Crust</i>	<i>Crust/Mantle</i>		<i>Element</i>	<i>Mantle (PM)</i>	<i>Crust</i>	<i>Crust/Mantle</i>
1	Tl	3	360	120.0	31	Dy	711	3,700	5.20
2	W	16	1,000	62.5	32	Ho	159	780	4.91
3	Cs	18	1,000	55.6	33	Yb	462	2,200	4.76
4	Rb (ppm)	0.605	32	52.9	34	Er	465	2,200	4.73
5	Pb	185	8,000	43.2	35	Y	4.37	20	4.58
6	Th	83.4	3,500	42.0	36	Tm	72	320	4.44
7	U	21.8	910	41.7	37	Lu	71.7	300	4.18
8	Ba (ppm)	6.75	250	37.1	38	Ti (ppm)	1,282	5,400	4.21
9	K (ppm)	260	9,100	35.0	39	Ga (ppm)	4.4	18	4.09
10	Mo (ppm)	39	1,000	25.6	40	In	13	50	3.85
11	Ta	40	1,000	25.0	41	Cu (ppm)	20	75	3.75
12	La	686	16,000	23.3	42	Al (%)	2.37	8.41	3.55
13	Be (ppm)	0.07	1.5	21.4	43	Au	0.88	3	3.41
14	Ag	4	80	20.0	44	V (ppm)	86	230	2.67
15	Ce	1,785	33,000	18.5	45	Ca (%)	2.61	5.29	2.03
16	Nb (ppm)	0.6	11	18.3	46	Sc (ppm)	16.5	30	1.82
17	Sn	138	2,500	18.1	47	Re	0.32	0.5	1.56
18	Sb	12	200	16.7	48	Cd	64	98	1.53
19	As	66	1,000	15.2	49	Zn (ppm)	53.5	80	1.50
20	Pr	270	3,900	14.4	50	Ge (ppm)	1.2	1.6	1.33
21	Sr (ppm)	20.3	260	12.8	51	Mn (ppm)	1,050	1,400	1.33
22	Nd	1,327	16,000	12.1	52	Si (%)	21.22	26.77	1.26
24	Hf	300	3,000	10.0	53	Fe (%)	6.3	7.07	1.12
25	Zr (ppm)	10.8	100	9.26	54	Se	79	50	0.63
26	Na (ppm)	2,590	23,000	8.88	55	Li (ppm)	2.2	1.3	0.59
25	Sm	431	3,500	8.12	56	Co (ppm)	102	29	0.28
27	Eu	162	1,100	6.79	57	Mg (%)	22.17	3.2	0.14
28	Gd	571	3,300	5.78	58	Cr (ppm)	2,520	185	0.073
29	B (ppm)	0.26	1.5	5.77	59	Ni (ppm)	1,860	105	0.056
30	Tb	105	600	5.71	60	Ir	3.2	0.1	0.031

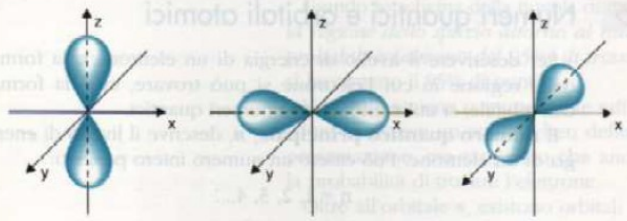
In grassetto elementi arricchiti nella crosta terrestre rispetto al mantello

Per comprendere il comportamento geochimico degli elementi occorre conoscere la struttura atomica

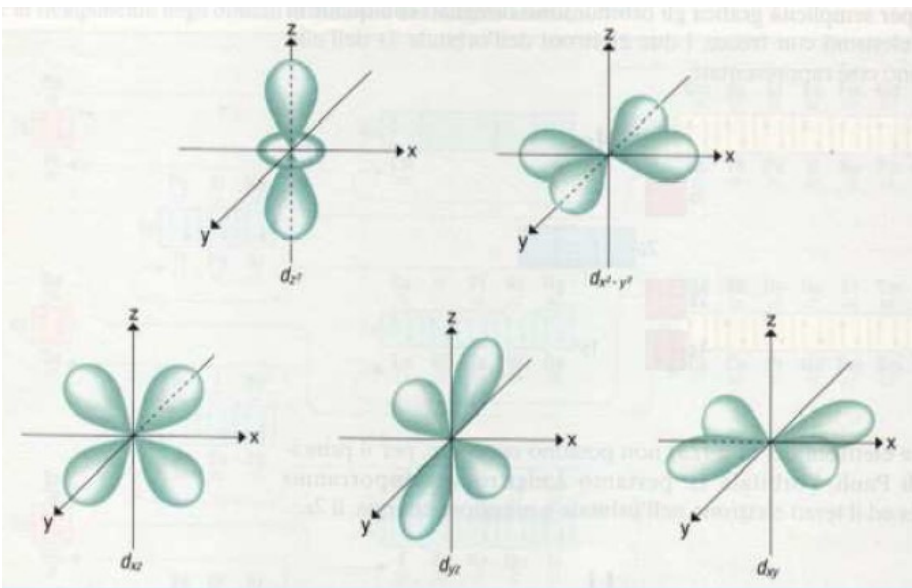
ESEMPI STRUTTURA ORBITALI ATOMICI



s (massimo 2 elettroni)



p (massimo 6 elettroni)



d (massimo 10 elettroni)

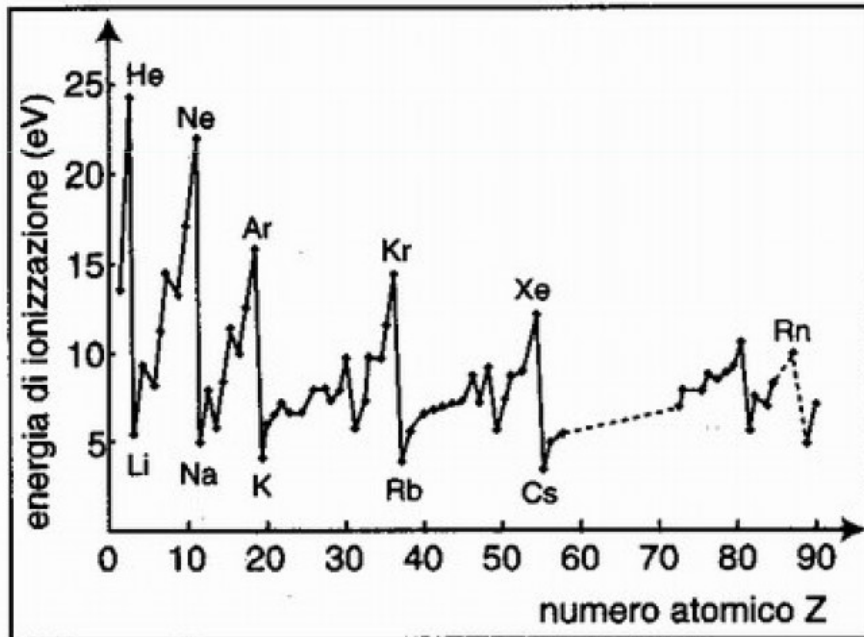
Gli orbitali f sono 7 e possono ospitare un massimo di 14 elettroni

Gli elettroni occupano preferenzialmente gli orbitali meno energetici

<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 20px; height: 100px; background: linear-gradient(to bottom, blue, blue); margin-right: 5px;"></div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-weight: bold;">Energia crescente</div> </div>	1s	
	2s 2p	
	3s 3p	
	4s 3d 4p	3d ¹⁰ I serie di transizione
	5s 4d 5p	4d ¹⁰ II serie di transizione
	6s 4f 5d 6p	4f ¹⁴ lantanidi (terre rare)
	7s 5f 6d	

Il comportamento geochimico degli elementi chimici è strettamente dipendente dalla loro configurazione elettronica

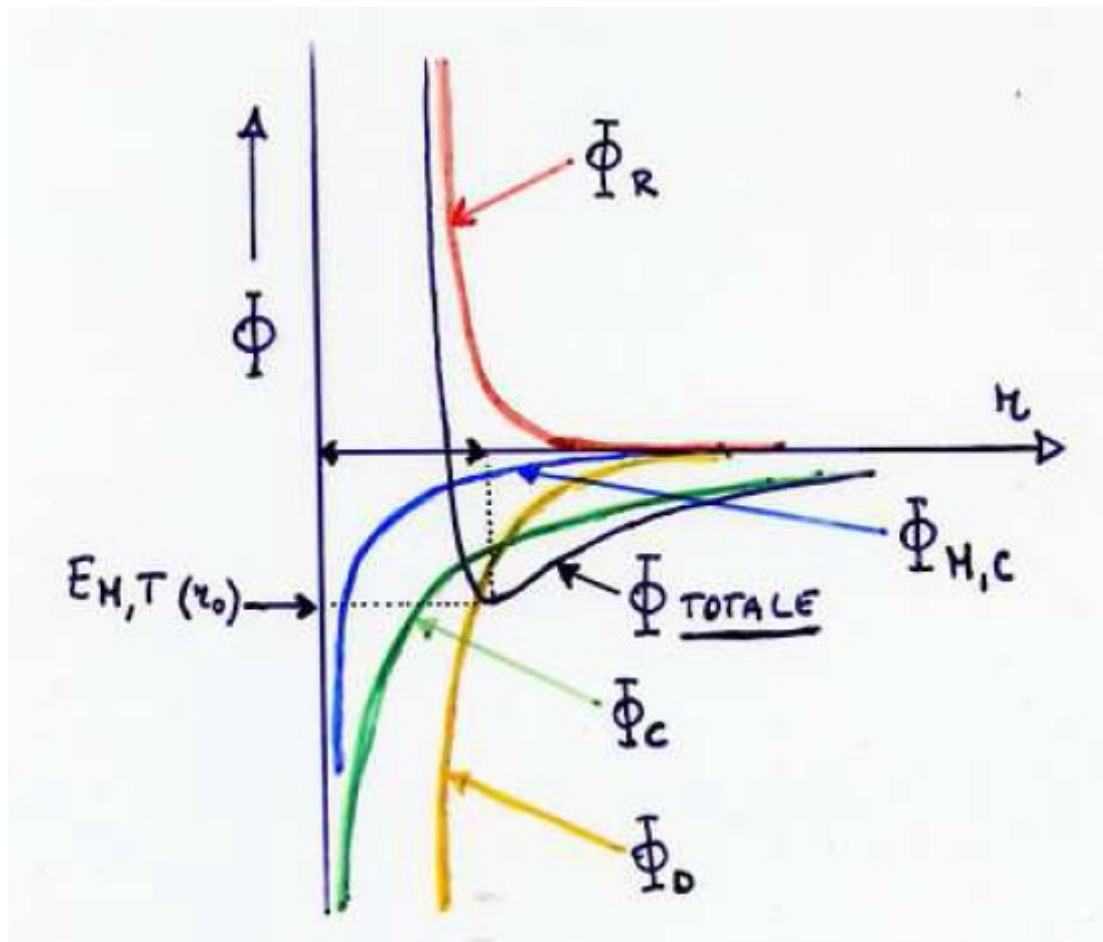
Andamento del potenziale di prima ionizzazione rispetto al numero atomico



- Gli elementi alcalini hanno basso potenziale di ionizzazione: perdono facilmente l'elettrone dell'ultimo livello formando cationi monovalenti
- I gas nobili hanno potenziale di ionizzazione elevato: comportamento inerte

Variazione del raggio cristallino (CR) e ionico (IR) rispetto alla coordinazione

ione	Coordinaz	CR (Å)	IR (Å)
Al^{3+}	IV	0.53	0.39
Al^{3+}	VI	0.675	0.535
Fe^{3+}	VI	0.785	0.645
Fe^{3+}	VIII	0.92	0.78
Fe^{2+}	VI	0.92	0.78
Fe^{2+}	VIII	1.06	0.92



Funzione delle componenti energetiche in una molecola con legame misto ionico ($E_{M,I}$) e covalente ($E_{M,C}$) rispetto alla distanza interatomica/interionica (r)

$$E_{M,T} = t_i E_{M,I} + (1 - t_i) E_{M,C}$$

t_i = percentuale di ionicità del legame calcolata in base alla elettronegatività

La distanza di equilibrio (r_0) corrisponde al minimo dell'energia molecolare totale ($E_{M,T}$)

Modello ionico

Ingresso degli elementi nei minerali

Nel modello ionico ogni elemento è assimilato ad una sfera rigida con carica e dimensione finita (raggio)

La disposizione delle sfere segue regole semplici:

- l'edificio deve essere elettricamente neutro
- gli ioni sono contigui con $d_i = r^+ + r^-$
- ioni dello stesso segno sono alla massima distanza per minimizzare le forze di repulsione
- ogni catione è coordinato da anioni e viceversa
- il numero di coordinazione è imposto da considerazioni geometriche che permettono di assemblare sfere con diverso r_i mantenendo la neutralità dell'edificio

le **regole di Goldschmidt** fondate sul modello ionico riguardano l'ingresso dei diversi elementi nei cristalli

Quando ioni con r simile e uguale carica competono per occupare un determinato sito cristallino, sarà facilitato l'ingresso dello **ione più abbondante**. I tenori nel minerale saranno proporzionali ai tenori nel sistema originario

Se gli ioni hanno uguale carica ma diversa dimensione, lo **ione più piccolo** sarà incorporato per primo nella struttura

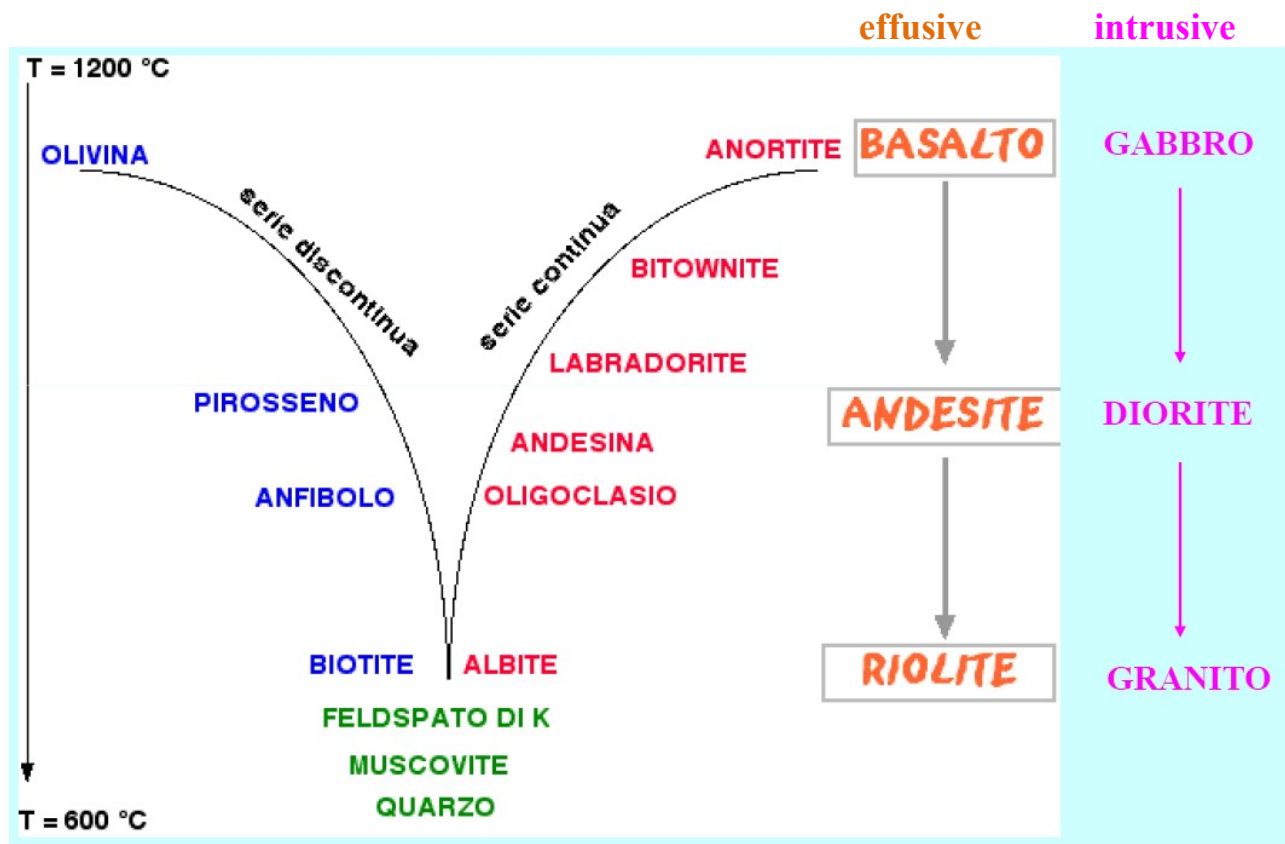
Se due ioni hanno r simile ma carica diversa, entra più facilmente nella struttura lo **ione con carica maggiore**

Classificazione degli elementi chimici secondo Goldschmidt

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

REE: Rare Earth Elements (Terre rare / Lantanidi)

Serie di reazioni di Bowen e principali rocce associate



Le regole di Goldschmidt sono rispettate nelle serie di Bowen

Eccezioni nel modello ionico

Oltre le proprietà elementari, altri parametri possono influenzare il processo di cristallizzazione:

contenuto di H_2O e sua pressione parziale, es. magmi ricchi in H_2O separano biotite precocemente lasciando meno K disponibile per la separazione di K-feldspato;

stato redox del sistema, se la $f\text{O}_2$ è sufficiente per ossidare Fe si ha separazione precoce di magnetite, i.e. meno Fe per la formazione di Fe-silicati e conseguente arricchimento in silice nei fusi residuali

I minerali che si formano a bassa T sono i più resistenti all'alterazione

Stime sulla resistenza all'alterazione di alcuni minerali: vita media di 1 mm di cristalli di vari silicati a 25°C e pH 5 (Lasaga, 1984, *J Geophys Res* 89, 4009-4025) e della calcite per confronto

minerale	durata (anni)
quarzo	34000000
muscovite	2700000
forsterite	600000
K-feldspato	520000
albite	80000
enstatite	8800
diopside	6800
nefelina	211
anortite	112
calcite	<1

Origine dei componenti nei sedimenti

Table 1 Mineral constituents of marine sediments classified by origin.

<i>Cosmogenous</i>		<i>Biogenous</i>	
Spherules		Calcite	CaCO_3 ; $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$
Iron	FeNi	Aragonite	CaCO_3
Olivine	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	Opal	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Pyroxene	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Francolite	$\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0.4z}\text{F}_2$
		Barite	BaSO_4
		Celestite	SrSO_4
<i>Lithogenous</i>		<i>Hydrogenous</i>	
Quartz	SiO_2	FeMn oxides/ oxyhydroxides	See Table 3
Plagioclase	$(\text{Ca,Na})(\text{Al,Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$	Francolite	$\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0.4z}\text{F}_2$
Clay minerals		Barite	BaSO_4
Illite	$\text{K}_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Celestite	SrSO_4
Chlorite	$(\text{Mg,Fe})_5(\text{Al,Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Montmorillonite	$(\text{Na,K})_x(\text{Al}_{2-x}\text{R}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Nonttronite	$(\text{Na,K})_x\text{Fe}_2(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Smectite	$(\text{M})_{x-y}(\text{R}_{2-y}^{3+}\text{R}_y^{2+})(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Glauconite	$\text{K}_{0.85}(\text{Fe,Al})_{1.34}(\text{Mg,Fe})_{0.66}(\text{Si}_{3.76}\text{Al}_{0.24})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Volcanic glass		Zeolites	
Amphiboles	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	phillipsite	$\text{K}_{2.8}\text{Na}_{1.6}\text{Al}_{4.4}\text{Si}_{11.6}\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Pyroxene	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	clinoptilolite	$\text{K}_{2.3}\text{Na}_{0.8}\text{Al}_{3.1}\text{Si}_{14.9}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Olivine	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	Geothite	FeOOH
		Palygorskite	$(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Sepiolite	$(\text{OH})_2\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

After Goldberg (1986).

RICHIAMI DI TERMODINAMICA

$A \leftrightarrow B \quad B \leftrightarrow C \quad A \leftrightarrow C$ **principio zero**

esiste una scala assoluta di temperatura, T

Energia interna di un sistema, E : funzione di stato

$$dE = dq - dw$$

q calore, w lavoro

in processi adiabatici: $dE = -dw$

in sistemi PVT si considera il lavoro meccanico, PV

$$dE = dq - PdV \quad \textbf{primo principio}$$

$$\text{se } P = \text{cost} \quad dH = dq$$

$$H = \text{entalpia} = E + PV$$

l'**entropia** di un sistema, S , è una funzione di stato

$$dq / T = dS$$

per un processo reversibile: $dq / T = dS$

$$dq = TdS \quad \textbf{secondo principio}$$

combinando il primo e secondo principio:

$$dE = TdS - PdV$$

l'entropia di un corpo è zero quando $T = 0$

Sistema PVT chiuso

$$dE - TdS + PdV = 0$$

$$d(E - TS + PV) = 0$$

$$E - TS + PV = G \quad \text{energia libera di Gibbs}$$

$$\text{Poiché } H = E + PV$$

$$G = H - TS$$

$$dE - TdS - SdT + PdV + VdP = dG$$

$$TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP = dG$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Potenziale chimico

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad \text{energia libera totale}$$

μ_i = potenziale chimico del componente i

n_i = numero di moli del componente i

Potenziale chimico del componente i nella fase α

$$\mu_{i,\alpha} = \partial G_\alpha / \partial n_i$$

In sistemi con 1 fase costituita da 1 componente (fase pura) il potenziale chimico riferito a 1 mole coincide con la energia libera di Gibbs molare e viene definito potenziale chimico standard (μ°).

Energia libera di Gibbs nei sistemi chiusi e aperti

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{ *sistema PVT chiuso* }$$

Sistema PVT aperto:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

flusso dei componenti i

$$dG = 0 \quad \text{ **EQUILIBRIO** }$$

gradiente netto dei parametri intensivi nullo

Se un sistema eterogeneo è all'equilibrio, le fasi presenti devono avere uguale T (*equilibrio termico*), uguale P (*equilibrio meccanico*), uguale μ per ciascun componente in tutte le fasi del sistema (*equilibrio chimico*)

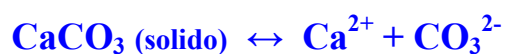
VARIAZIONI DELLA ENERGIA LIBERA DI GIBBS NELLE REAZIONI CHIMICHE

$$dG = -SdT + VdP \quad G f(T, P)$$

la variazione di G durante un processo indica la parte di E capace di fare lavoro non meccanico

$\Delta G = 0$	equilibrio
$\Delta G < 0$	reazione spontanea
$\Delta G > 0$	reazione non spontanea i.e. necessita energia

In sistemi all'equilibrio la velocità di reazione verso destra è uguale alla velocità di reazione verso sinistra:



Nell'esempio, la velocità di dissoluzione della fase solida carbonato di calcio sarà uguale alla velocità di precipitazione della stessa fase solida

Processi di fusione

fusione congruente

il solido passa ad un liquido di uguale composizione

la fusione avviene a T definita e costante

il processo è reversibile $T_{\text{fusione}} = T_{\text{cristallizzazione}}$

fusione incongruente

il solido passa ad un altro solido + un liquido

ciascuno con composizione diversa da quella del solido iniziale ma nel complesso uguale alla composizione iniziale

T_P solido A \rightarrow solido B + liquido fusione peritettica

solido A \rightarrow liquido 1 + liquido 2 fusione sintettica
(liquido 1 e liquido 2 non miscibili)

Miscele solide tra due componenti

Sistemi a miscibilità completa (**miscele solide**)

Sistemi a miscibilità incompleta (**solvus**)

Sistemi a miscibilità nulla (**miscele meccaniche**)

Eutettico: X_E $T_E = \text{cost} = T_{\text{fusione}} \text{ minima}$

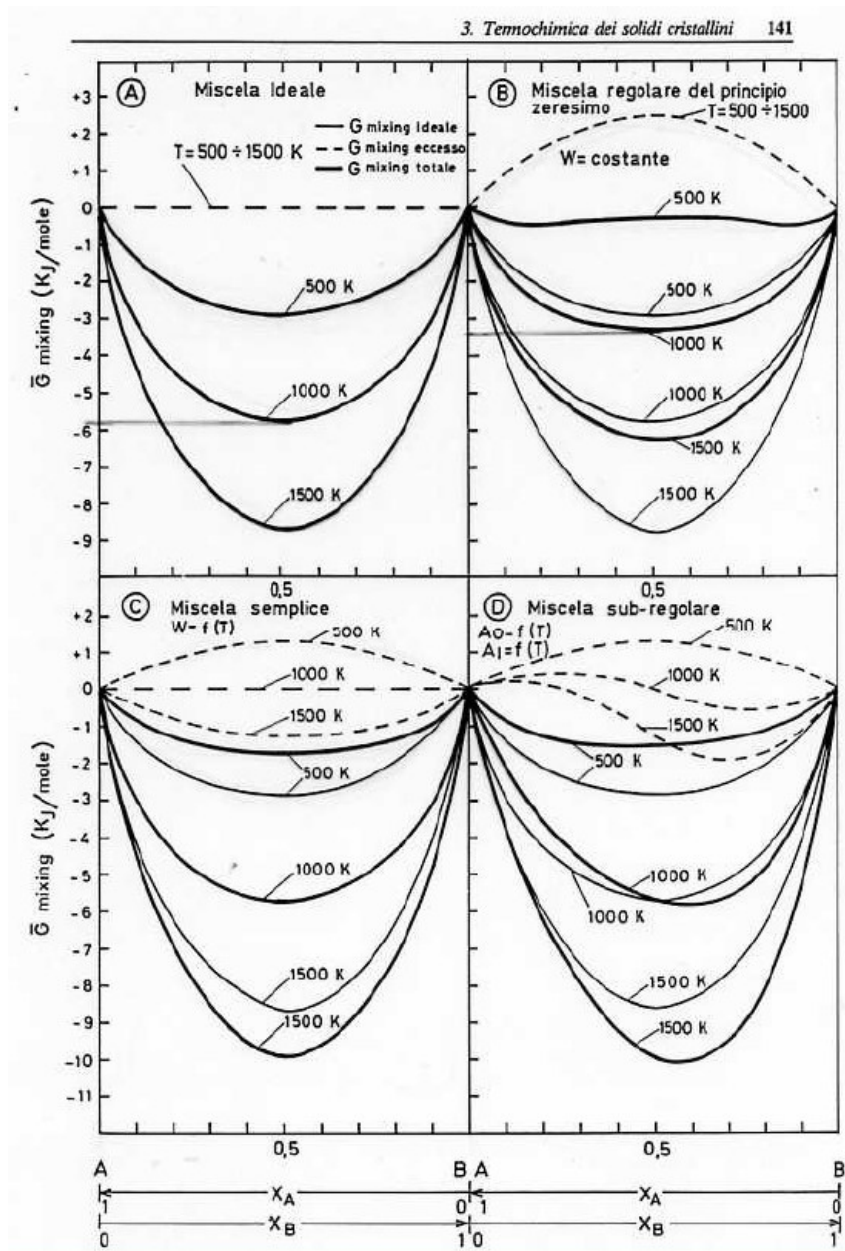
Peritettico: X_P $T_P = \text{cost}$

CONDIZIONI ALL'EQUILIBRIO:

❖ G minima

❖ μ per ogni componente uguale in tutte le fasi

Modelli di miscele solide: variazioni di G rispetto a T per due componenti



Data una composizione, la diminuzione di G con l'aumentare di T indica che la miscela solida sarà favorita ad alta T

Tutti i sistemi tendono a raggiungere il minimo livello di energia: le miscele solide saranno facilitate alle condizioni di temperatura dove l'energia totale di miscela è più bassa

Modelli di miscele solide con solvus.

La proiezione dei punti di minimo sulle curve di G a diversa temperatura delimita il campo di solvus (lacuna di miscibilità). La proiezione dei punti di flesso sulle curve di G a diversa temperatura delimita il campo di spinodo (condizione di equilibrio metastabile)

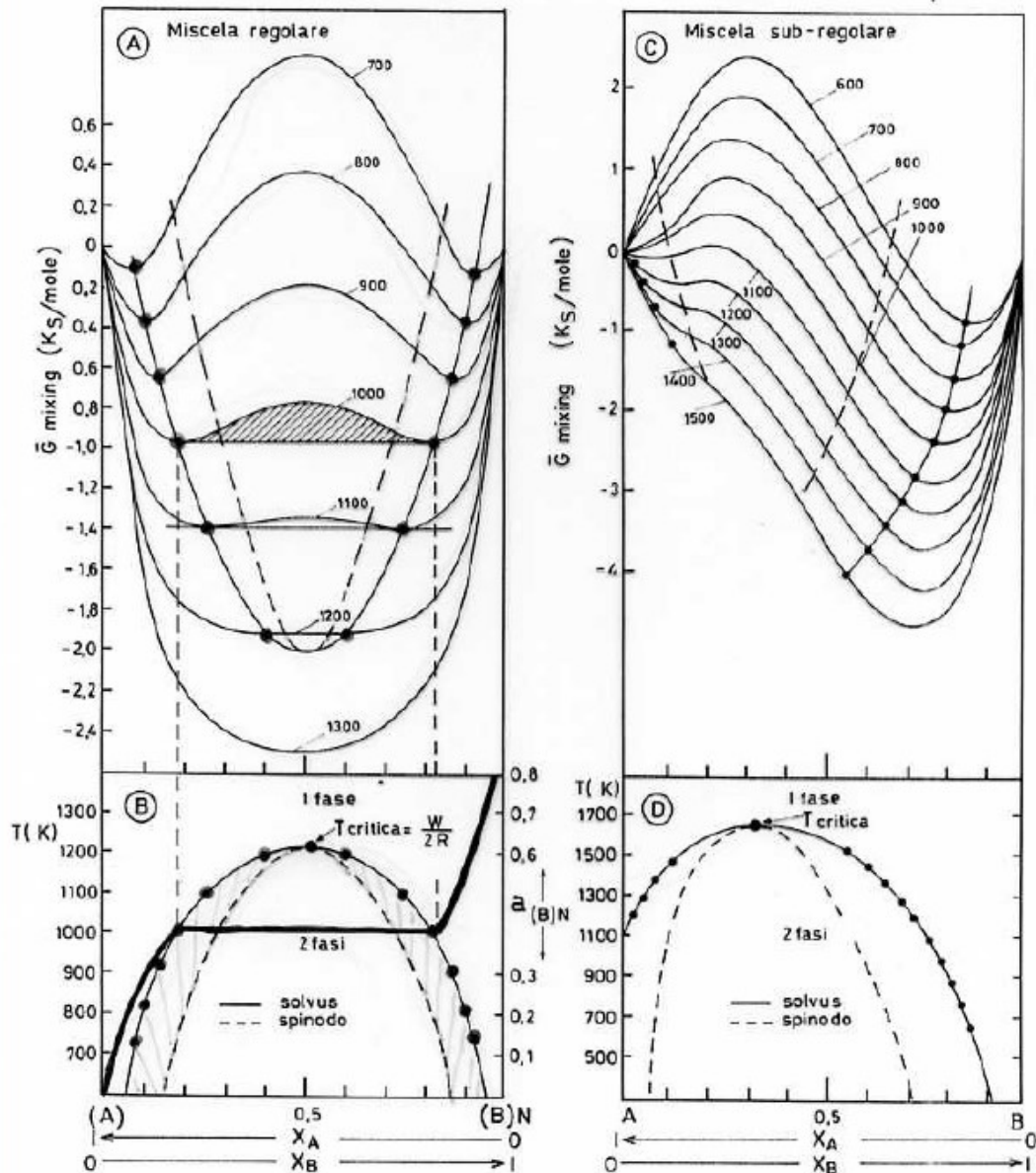





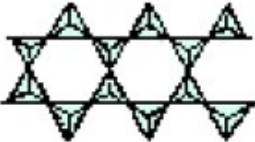

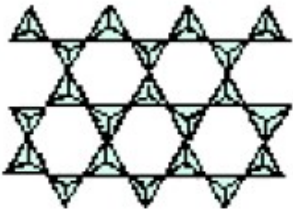

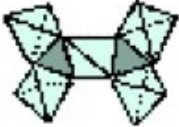



Figura 3.10. Natura dei campi di solvus e di decomposizione spinodale per una miscela regolare (A, B) e sub-regolare (C, D). I punti di tangenza delineano i binodi alle varie temperature. I punti di flesso (*spinodi*) delineano il campo di decomposizione spinodale. La temperatura critica di smiscolamento è la temperatura più elevata alla quale il processo di smiscolamento inizia a delinarsi.

Una grande differenza tra i raggi ionici dei componenti causerà un solvus molto asimmetrico (figura D)

Componenti maggiori nei fusi silicatici (espressi in ossidi):
 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O

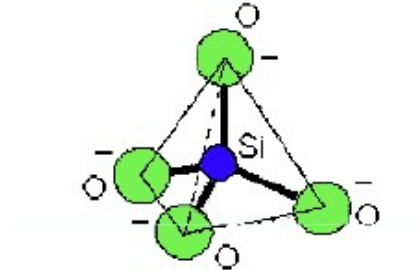
STRUTTURE CRISTALLINE DEI SILICATI		formula unità silicio-ossigeno	esempi di minerali
NESOSILICATI	tetraedro singolo 	SiO_4	olivina granati →  hessonite
	anello 	Si_6O_{18}	tormalina →  rubellite
CICLOSILICATI	catena semplice 	SiO_3	pirosseni (augite)
	catena doppia 	Si_4O_{11}	anfiboli (orneblenda) →  flogopite
INOSILICATI	strati 	Si_2O_5	miche talco serpentino clorite → 
	i tetraedri sono uniti per tutti i vertici 	SiO_2	quarzo → 
FILLOSILICATI			
TETOSILICATI			

In analogia con le strutture cristalline, la struttura dei fusi silicatici è dominata da una matrice anionica con gruppo fondamentale SiO_4^{-4} e da una matrice cationica

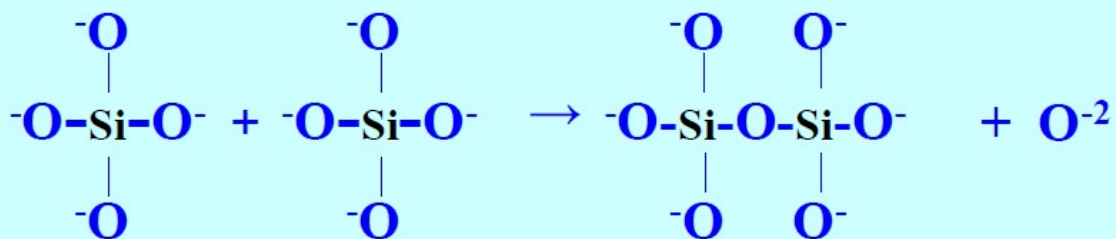
Fusi silicatici

NATURA POLIMERICA DELLA MATRICE ANIONICA

gruppo fondamentale SiO_4

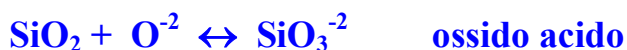


Monomeri SiO_4^{-4} si uniscono fra loro per formare polimeri:



$$K = (\text{O}^\circ) (\text{O}^{-2}) / (\text{O}^-)^2 \quad \text{costante di polimerizzazione}$$

Formalismo Lux-Flood

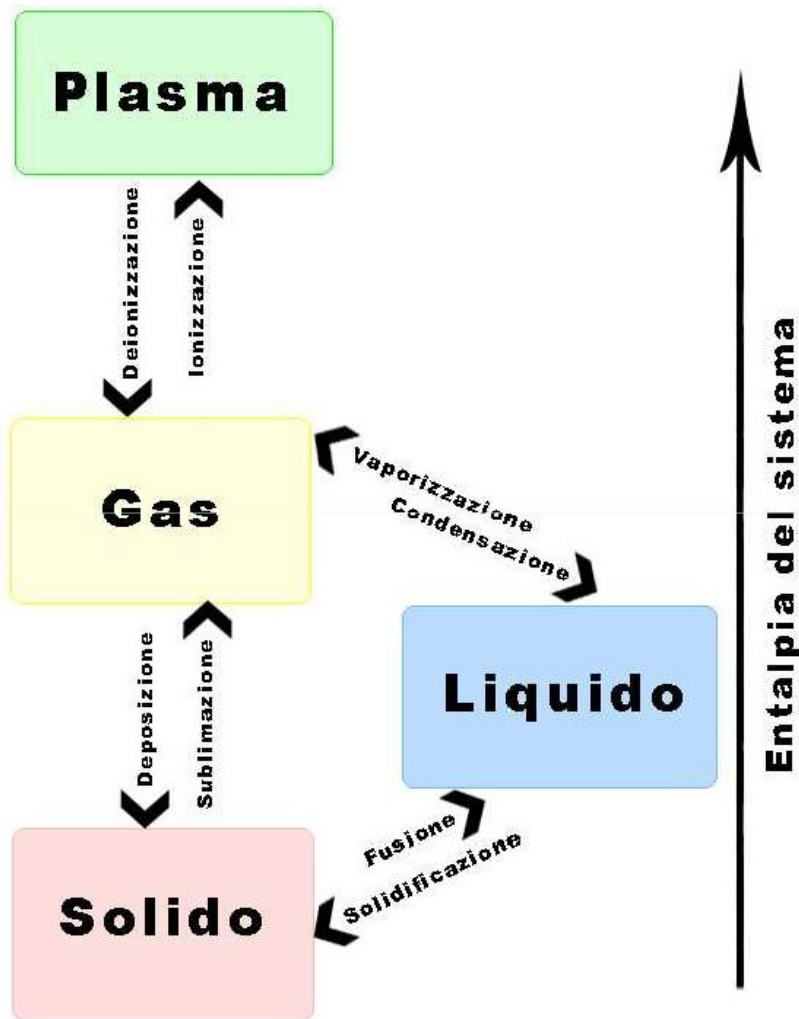


l'ingresso di ossidi acidi nel fuso comporta un allungamento delle catene polimeriche (consumo della specie ossigeno O^{-2} e conseguente aumento della specie ossigeno ponte, O°): il fuso diventa più denso (lava viscosa)



l'ingresso di ossidi basici nel fuso comporta una rottura delle catene polimeriche (aumento della specie ossigeno O^{-2} e conseguente diminuzione della specie ossigeno ponte, O°): il fuso diventa meno denso (lava fluida)

Variazioni di fase al variare della entalpia del sistema



Transizioni allo stato solido

Alla **T** di transizione:

fase solida A \rightarrow fase solida B

Transizioni di primo ordine

forti discontinuità nei valori di S, H, C_p
modifiche profonde nella struttura cristallina
richiedono elevata energia di attivazione
(grafite \rightarrow diamante)

Transizioni λ (secondo ordine)

assenza di discontinuità nei valori di S, H
richiedono bassa energia di attivazione
(quarzo $\alpha \rightarrow$ quarzo β)

Geochimica dei gas

Evoluzione dell'atmosfera terrestre

Table 3 Schematic showing time in billions of years before present, major eras and associated biospheric and geospheric evolutionary events, and hypothesized atmospheric composition. Gases are listed in order of their hypothesized concentrations and those whose sources and/or sinks are dominated by biological processes are denoted with an asterisk. Note the transition from an abiotic to an essentially biologically controlled atmosphere over geologic time.

Time (Gyr BP)	Major evolutionary events	Hypothesized atmospheric compositions
	Earth accretes and massive steam atmosphere forms	[H ₂ O, CO ₂ , CO, N ₂ , H ₂]
	Surface cools, volcanism begins?	
	Ocean forms, continental weathering, and carbonate precipitation begin	[CO ₂ , CO, N ₂ , H ₂ O, H ₂]
4	Archean era begins, oldest rocks	
	Late heavy bombardment	
	Sediment subduction and volatile recycling begins?	[N ₂ , CO ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ , CH ₄ , HCN, NO _x]
	First living organisms evolve, prokaryotes	
3	First photosynthetic organisms evolve: cyanobacteria, stromatolites	[N ₂ , H ₂ O, CO ₂ , *O ₂ , CH ₄]
	Proterozoic era begins: scarce fossils	
2	Aerobic biosphere with nitrogen and methane microbes evolves	[*N ₂ , *O ₂ , H ₂ O, *CO ₂ , *CH ₄ , *N ₂ O]
1	Eucaryotes evolve	
	Metazoans appear	
	Invertebrates appear	
	Paleozoic era begins, ubiquitous fossils	
	Fishes appear	[*N ₂ , *O ₂ , H ₂ O, *CO ₂ , *CH ₄ , *N ₂ O]
	Land plants appear	
	Amphibians appear	
	Mesozoic (reptilian) era begins	
	Fission of Pangean supercontinent	
	Cretaceous-Tertiary collision	
	Cenozoic (mammalian) era begins	
0	Present	[*N ₂ , *O ₂ , H ₂ O, *CO ₂ , *CH ₄ , *N ₂ O, *CF ₂ Cl ₂ , etc.]

Composizione dell'atmosfera attuale

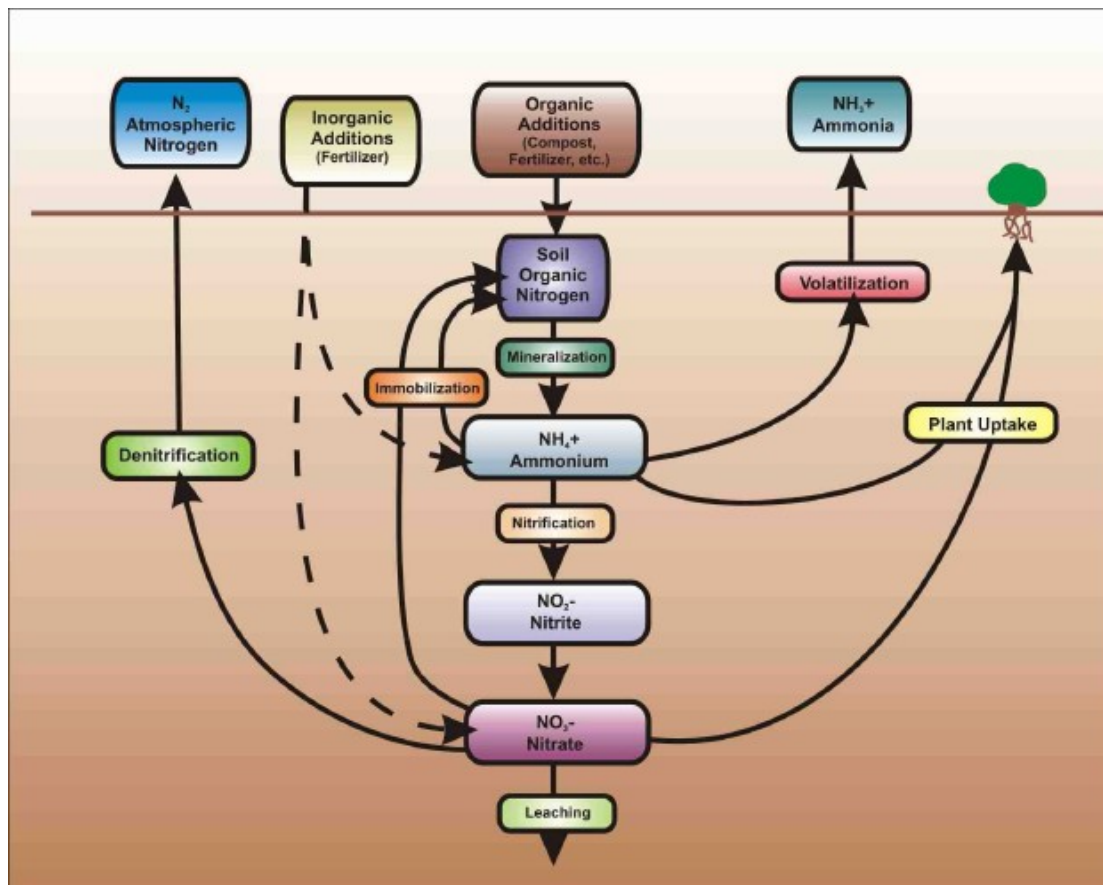
Aria secca a 25°C e 1 bar di pressione totale (a livello del mare):

Gas	P (bar)
O ₂	0.21
N ₂	0.78
Ar	0.0093
CO ₂	0.00035

Aria satura d'acqua a 25°C, a livello del mare, P H₂O = 0.031 bar

La presenza di vapor d'acqua riduce in proporzione la pressione parziale di tutti gli altri gas

Ciclo dell'azoto



L'azoto gassoso subisce processi di nitrificazione e denitrificazione e in ultimo è restituito all'atmosfera in forma gassosa (N_2 , NH_3). Le reazioni sono mediate da batteri specifici per ciascun processo; i batteri sono particolarmente abbondanti nel suolo.

Nel complesso, il comportamento geochimico del gas N_2 è quasi inerte.

OSSIGENO

O_2 ha un comportamento geochimico molto reattivo

- partecipa al ciclo biologico (respirazione/fotosintesi)
- è il principale agente ossidante - controlla le reazioni redox - consente di trasformare minerali primari (es. solfuri, silicati) in minerali secondari ossidati (es. solfati, ossidi)

ARGON

Ar ha un comportamento geochimico inerte

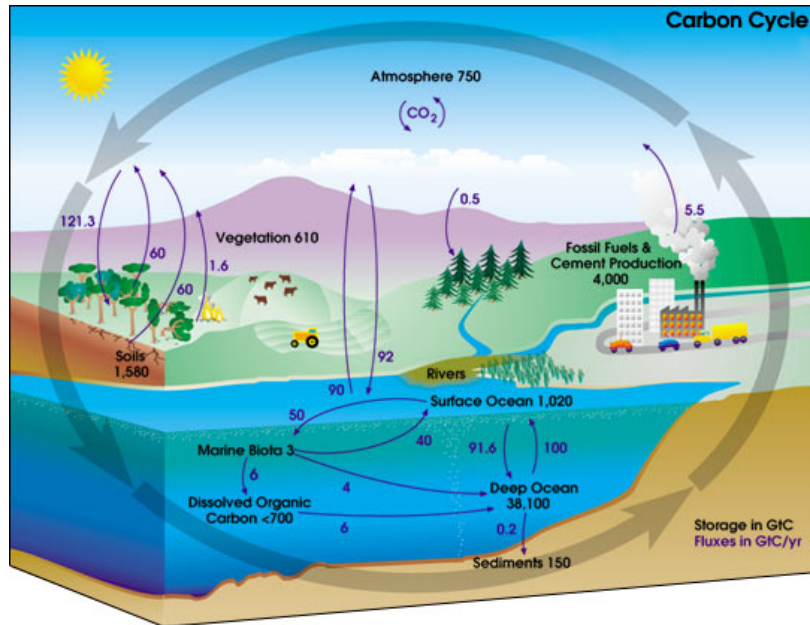
è il gas nobile più abbondante (prodotto dal decadimento del K-40)

ANIDRIDE CARBONICA

L'anidride carbonica ha un comportamento geochimico molto reattivo:

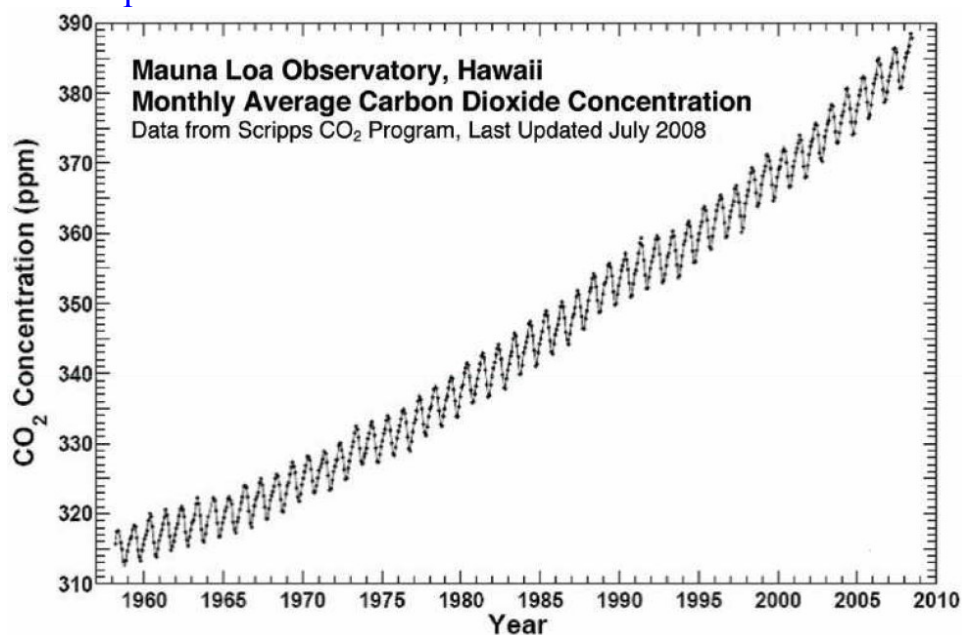
- partecipa al ciclo biologico
- promuove l'alterazione chimica dei minerali (formazione acido carbonico)
- ha un ruolo fondamentale nella formazione dei minerali carbonatici

Ciclo del carbonio



Decine di miliardi di tonnellate di C vengono mobilizzate annualmente attraverso le sfere geochimiche. Circa 5.5 GtC/yr (giga tonnellate di carbonio per anno) di CO_2 in atmosfera derivano da attività antropiche (fonte: NASA Earth Science Enterprise, 2004)

Variazione temporale della concentrazione di anidride carbonica nell'atmosfera



Concentrazione attuale di CO_2 in atmosfera circa 400 ppm (2018)

OZONO - O₃

L'ozono è un gas che si trova nella stratosfera (90%) e nella troposfera (10%).

È una specie estremamente reattiva:

- **l'ozono in stratosfera interagisce con la luce solare, assorbe le radiazioni UV e svolge una funzione fondamentale di schermo nei confronti delle radiazioni nocive per gli organismi viventi;**
- **l'ozono in troposfera, se in eccesso, risulta tossico e irritante per molte piante e animali ed è in grado di danneggiare i materiali plastici.**

Esistono due importanti problematiche ambientali riguardanti l'ozono:

- **la diminuzione di ozono stratosferico (buco dell'ozono);**
- **l'aumento di ozono troposferico.**

I due fenomeni apparentemente di tipo opposto sono entrambi controllati dall'immissione in atmosfera di sostanze inquinanti da parte dell'uomo.

Effetti ambientali negativi:

- **Troppo ozono nella troposfera**
- **Poco ozono in stratosfera (trend attuale buco dell'ozono in diminuzione)**

Gas vulcanici

I gas vulcanici sono prevalentemente composti da H₂O, CO₂ e SO₂

H ₂ O	CO ₂	SO ₂	H ₂	HCl	CO
80	10	7	1-2	0.5	0.5 moli%

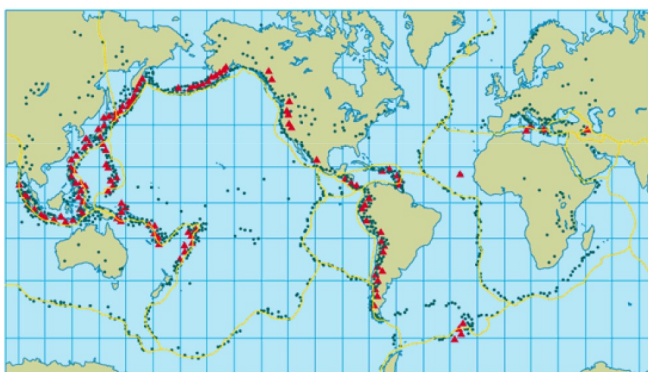
COMPORTAMENTO DEI GAS VULCANICI NEI FUSI SILICATICI

- solubilità meccanica dei gas nobili
- solubilità reattiva dei gas H₂O, CO₂ e SO₂

$$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$$

$$\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$$

$$\text{SO}_2 + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 3/2\text{O}_2$$



Scambio di elementi volatili tra crosta e mantello attraverso processi tettonici (i principali vulcani attivi sono riportati in rosso)

Composizione dei gas nelle acque termali della Sardegna

Table 1. Analytical data for the Sardinia gases

Sample No.	Locality	Date	Latitude	Longitude	Elev. (m) (a.s.l.)	Type*	Temp. (°C)	He (ppmV)	Ar (vol.%)
1	Abbaghenta	Apr. 96	40°26' 51" N	8°35' 32" E	160	s	23.0	27	0.39
2	T. Aurora	Apr. 96	40°25' 30" N	9°07' 23" E	260	ts	38.5	1280	1.25
3	S. Martino	Apr. 96	40°41' 10" N	8°40' 18" E	nd	s	22.0	0.3	0.007
4	Monastir	Apr. 96	—	—	nd	s	nd	3600	0.99
5	Sardara	Apr. 96	39°36' 50" N	8°46' 53" E	75	ts	54.5	1670	1.05
6	Casteldoria	Apr. 96	40°53' 58" N	8°54' 01" E	6	ts	71.0	2280	1.34
7	Fordongianus	Apr. 96	39°59' 46" N	8°48' 31" E	20	ts	54.0	1550	1.48

Sample No.	O ₂ (vol.%)	N ₂ (vol.%)	CO ₂ (vol.%)	CH ₄ (vol.%)	Rn (Bq/L)	δ ¹³ C-CO ₂ (‰, PDB)	δ ¹⁵ N-N ₂ (‰, Air)	³ He/ ⁴ He (R/Ra)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	He/Ne	N ₂ /Ar
1	0.046	1.9	96.8	0.0004	11.4	-6.10	nd	3.48	322	160	49
2	0.325	98.6	<0.1	0.084	40.5	nd	nd	0.022	295	61	79
3	0.007	0.29	99.3	0.0017	19.5	-4.17	nd	2.91	nd	4.7	37
4	0.106	98.3	<0.1	1.66	28.4	nd	0.54	0.24	nd	114	99
5	1.471	49.7	48.7	0.23	177	-5.85	nd	1.22	295	318	47
6	0.73	97.2	0.27	1.67	936	nd	nd	0.37	295	132	72
7	0.197	99.3	<0.1	0.11	6.5	nd	nd	0.32	295	88	67

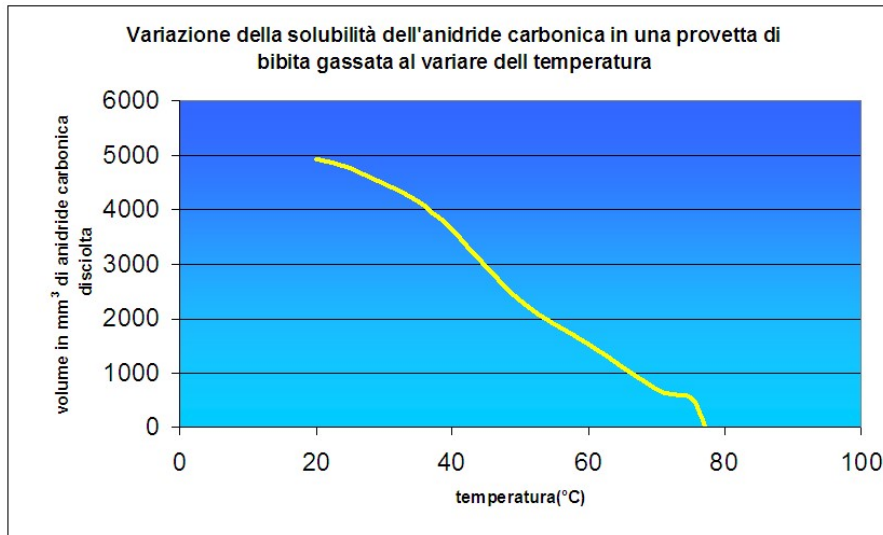
*s = gas associated with cold spring; ts = gas associated with thermal spring.

nd = not determined.

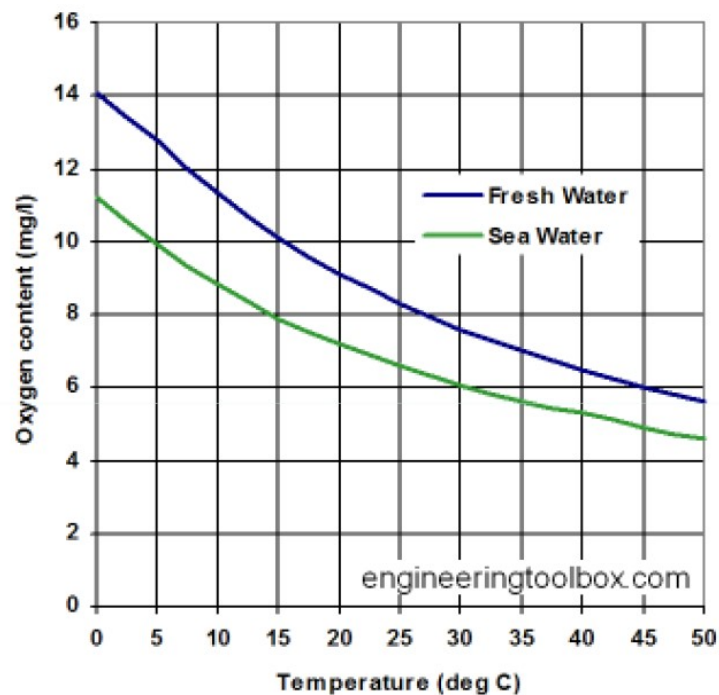
CO, H₂, H₂S, C₂H₆, C₃H₈ and C₄H₁₀ concentrations were below the detection limit for all samples; i.e., CO < 0.0001, H₂ < 0.0001, H₂S < 0.005, C₂H₆ < 0.0002, C₃H₈ < 0.0005 and C₄H₁₀ < 0.0005 vol.%.

SOLUBILITÀ DEI GAS IN SOLUZIONI ACQUOSE

La solubilità dei gas aumenta con l'aumentare della pressione e diminuisce con l'aumentare della temperatura

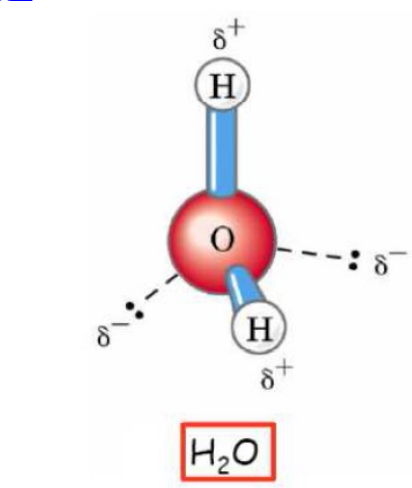


A parità di pressione, la solubilità di CO_2 diminuisce con l'aumentare di T



A parità di T e P , la solubilità di O_2 diminuisce con l'aumentare della salinità

SOLUZIONI ACQUOSE



La molecola acqua è polare: ottimo solvente



COSTANTE DI DISSOCIAZIONE DELL'ACQUA (K):

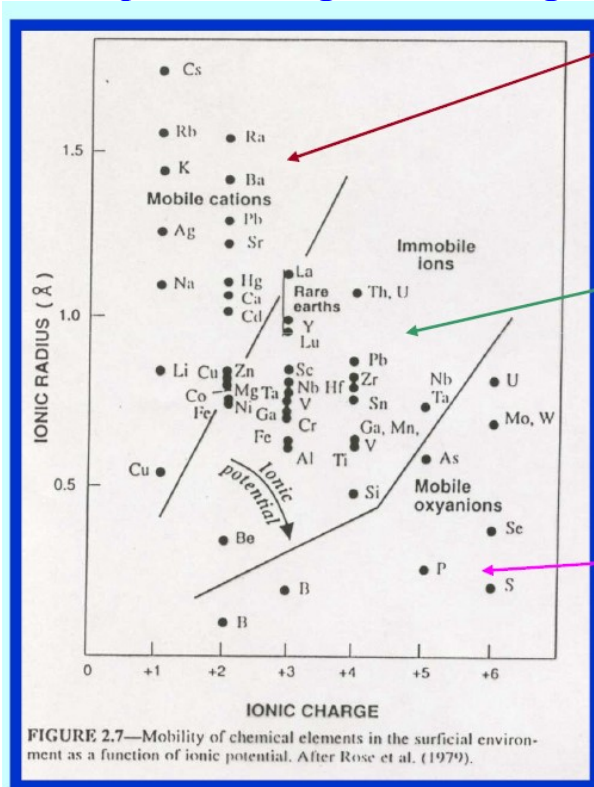
$$K = (a\text{H}^+ * a\text{OH}^-) / a\text{H}_2\text{O} = 10^{-14} \text{ (25°C)}$$

The pH Scale			
[H ⁺] (M)	pH	[OH ⁻] (M)	pOH ⁺
10 ⁰ (1)	0	10 ⁻¹⁴	14
10 ⁻¹	1	10 ⁻¹³	13
10 ⁻²	2	10 ⁻¹²	12
10 ⁻³	3	10 ⁻¹¹	11
10 ⁻⁴	4	10 ⁻¹⁰	10
10 ⁻⁵	5	10 ⁻⁹	9
10 ⁻⁶	6	10 ⁻⁸	8
10 ⁻⁷	7	10 ⁻⁷	7
10 ⁻⁸	8	10 ⁻⁶	6
10 ⁻⁹	9	10 ⁻⁵	5
10 ⁻¹⁰	10	10 ⁻⁴	4
10 ⁻¹¹	11	10 ⁻³	3
10 ⁻¹²	12	10 ⁻²	2
10 ⁻¹³	13	10 ⁻¹	1
10 ⁻¹⁴	14	10 ⁰ (1)	0

Scala di pH (25°C)

$$\text{pH} = -\log a\text{H}^+$$

Comportamento geochimico degli elementi in funzione del potenziale ionico



elementi che non si idrolizzano
cationi idrati solubili
(es. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})

elementi che si idrolizzano
basi indissociate poco solubili
precipitano in fase colloidale
(es. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$)

elementi che formano ioni di
ossiacidi solubili (es. BO_3^{3-} ,
 NO_3^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-})

Comportamento geochimico degli elementi in funzione del potenziale di ossidoriduzione (Eh)

Le reazioni che coinvolgono elettroni (e^-) influenzano il potenziale Eh

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(a_{\text{ox.}}/a_{\text{red.}}) \text{ equazione di Nernst}$$

E° potenziale standard

R costante dei gas

T temperatura $^\circ\text{K}$

n numero di e^- scambiati nella reazione

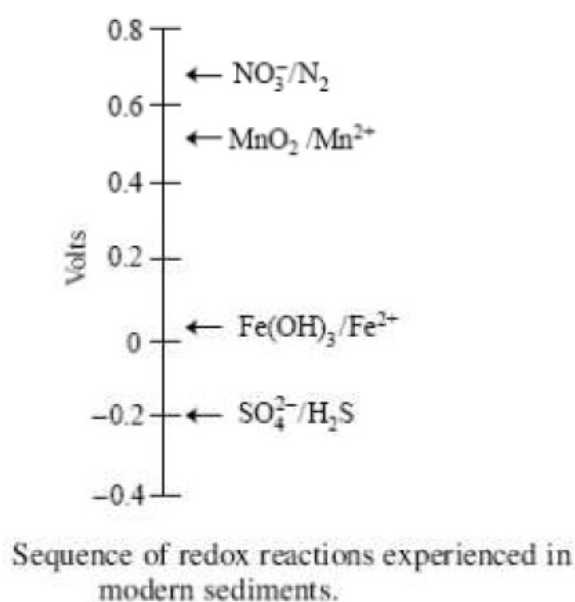
F costante di Faraday

$a_{\text{ox.}}$ attività specie ossidate

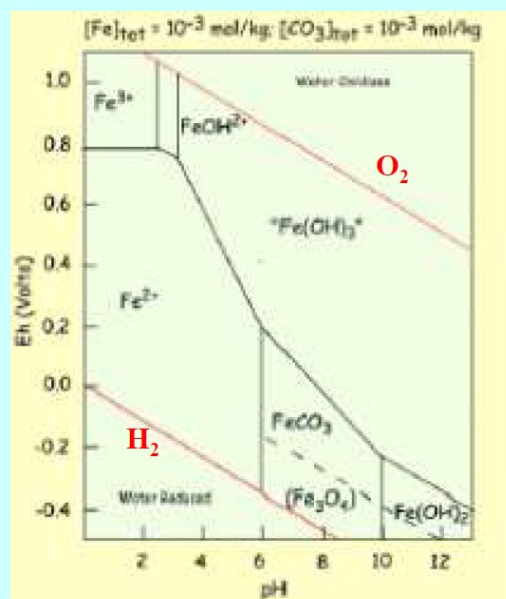
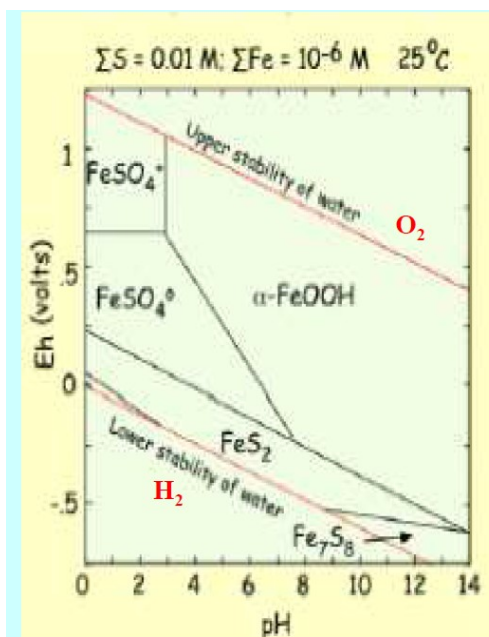
$a_{\text{red.}}$ attività specie ridotte



Queste due reazioni limitano il campo di stabilità dell'acqua e i potenziali redox (Eh) degli ambienti naturali



Le reazioni di ossido-riduzione avvengono in sequenza secondo il valore di Eh associato a ciascuna reazione



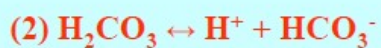
- La specie trivalente Fe^{3+} è stabile in soluzioni acquose molto acide con Eh elevato (condizioni poco frequenti nelle acque naturali)
- La specie bivalente Fe^{2+} è stabile in soluzioni acquose con pH da acido a quasi neutro e basso Eh (acque in ambiente riducente)
- La distribuzione delle specie disciolte in acqua è controllata dalla fugacità di O_2 nel sistema

EQUILIBRI DELLE PRINCIPALI SPECIE CARBONATICHE NELLE ACQUE NATURALI

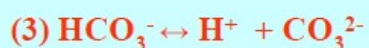


$$K_H(25^\circ\text{C}) = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{p\text{CO}_2^*} = 10^{-1.5}$$

$p\text{CO}_2^* = P$ parziale di CO_2



$$K_1(25^\circ\text{C}) = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 10^{-6.4}$$



$$K_2(25^\circ\text{C}) = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{-10.3}$$



$$K_{\text{calcite}}(25^\circ\text{C}) = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8.34}$$

$$K_{\text{aragonite}}(25^\circ\text{C}) = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8.16}$$



(S) = fase solida

DISTRIBUZIONE DELLE PRINCIPALI SPECIE CARBONATICHE NELLE ACQUE NATURALI

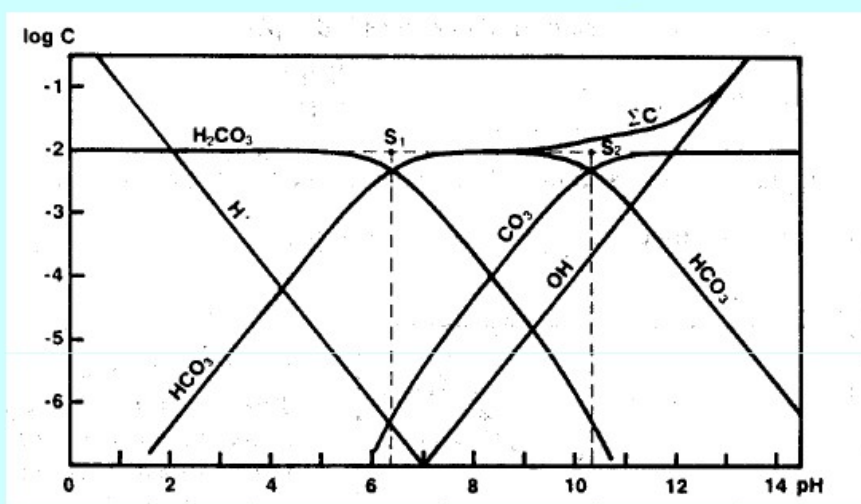
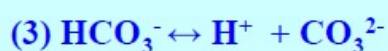
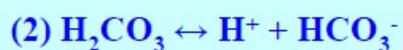
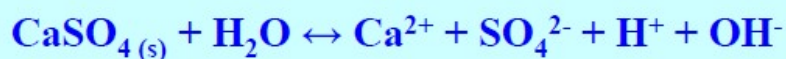


DIAGRAMMA DI SILLEN $\log a_{\text{specie carbonatiche}}$ verso pH
calcolato dalle equazioni (2) e (3), $K_w = 10^{-14}$, $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2}$ mol/L



DISSOLUZIONE DI MINERALI EVAPORITICI

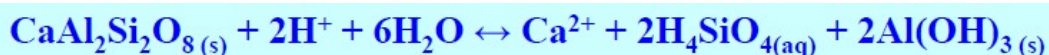


$$K_{\text{Anidrite}} = 10^{-4.58} \quad (T = 25^\circ\text{C}; P = 1 \text{ atm})$$

Velocità di dissoluzione elevata

(s) = fase solida

DISSOLUZIONE DI MINERALI SILICATICI



(reazione incongruente: formazione minerale secondario gibbsite)

$$K_{\text{Anortite}} = 10^{-6.78} \quad (T = 25^\circ\text{C}; P = 1 \text{ atm})$$

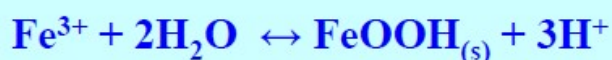
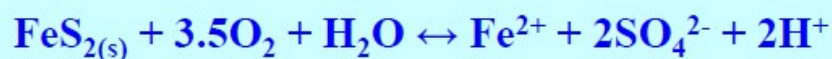
Velocità di dissoluzione ($\text{mole m}^{-2} \text{ h}^{-1}$): $1 \cdot 10^{-7}$

sorgente di protoni più comune: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$



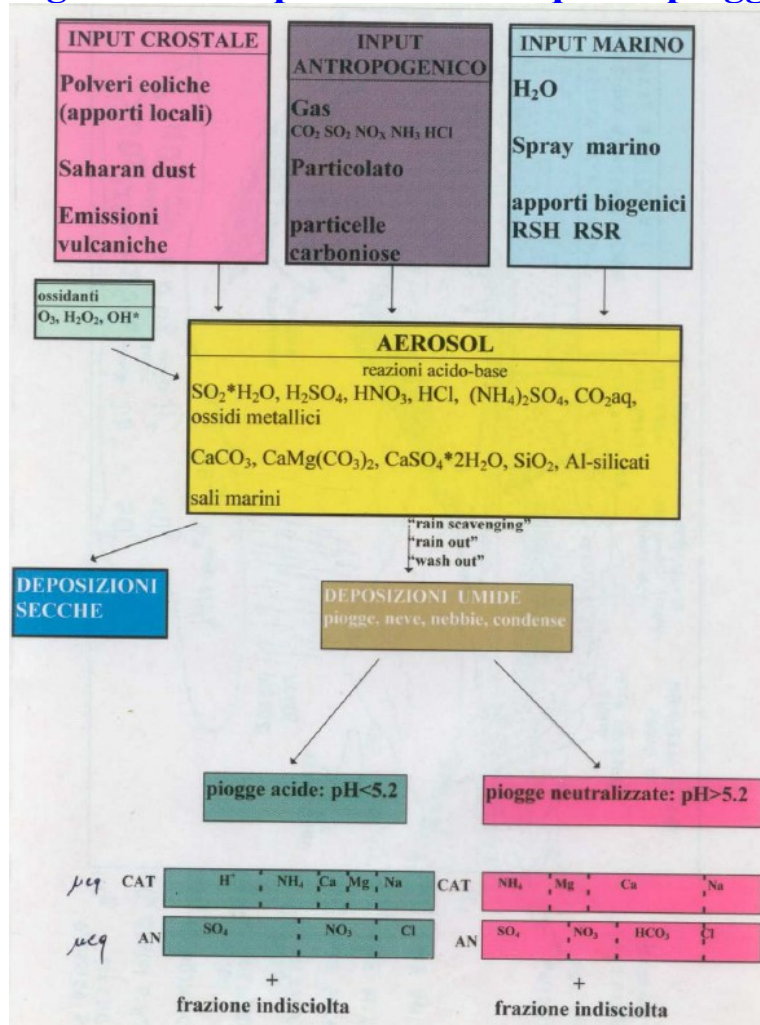
(reazione incongruente: formazione minerale secondario caolinite)

DISSOLUZIONE DI MINERALI SOLFURI

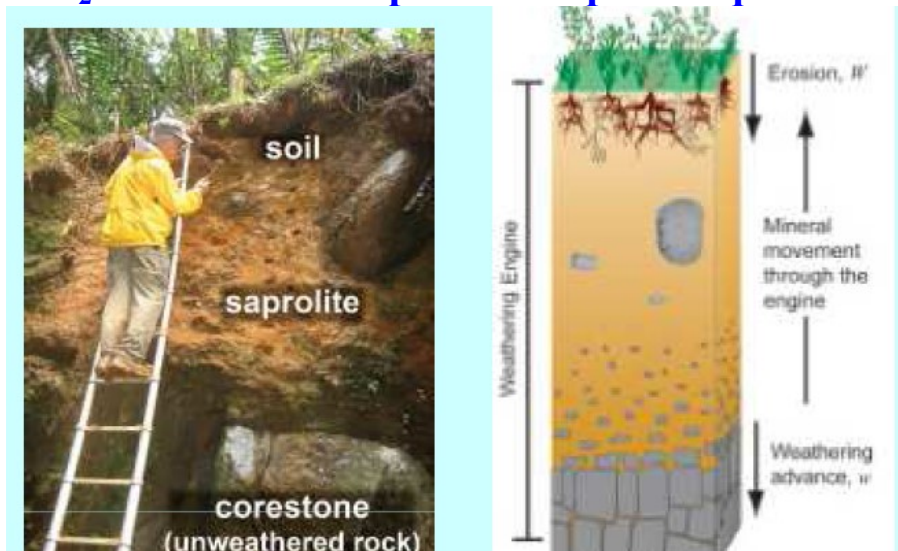


Velocità di dissoluzione più alta in presenza di batteri

Origine dei componenti nell'acqua di pioggia



**La sostanza organica del suolo influenza la composizione dell'acqua
(l'ossidazione della sostanza organica produce anidride carbonica:
pressione CO₂ nel suolo molto più alta rispetto a quella in atmosfera)**



INDICE DI SATURAZIONE

$$IS = \log \frac{IAP}{K_s}$$

soluzione **sottosatura**: $IS < 0$
 soluzione **in equilibrio**: $IS = 0$ (0 ± 0.5)
 soluzione **sovrasatura**: $IS > 0$

Esempio

$a_{Ca^{2+}} = 10^{-3.1}$ mol/L; $a_{CO_3^{2-}} = 10^{-5.5}$ mol/L; $T = 25^\circ C$

$IAP = 10^{-8.6}$

$K_{calcite}(25^\circ C) = 10^{-8.3}$

$IS = \log 10^{-0.3}$ *soluzione leggermente sottosatura*

Implicazioni

Le acque naturali sottosature rispetto ad un minerale sono in grado di lisciviare quel minerale dalle rocce (acqua aggressiva), mentre quelle sovrasature possono farlo precipitare (acqua incrostante)

Conoscere l'indice di saturazione di un componente disciolto rispetto alle fasi solide consente di stimare l'evoluzione dell'acqua: tendenza alla dissoluzione o alla precipitazione di fasi solide

SPECIE IONICHE NELLE ACQUE NATURALI

Cationi $\left\{ \begin{array}{l} Na^+, K^+ \\ Ca^{2+}, Mg^{2+} \end{array} \right\}$ alcalini maggiori: da rocce ignee e sedimentarie
 mM/L $\left\{ \begin{array}{l} Ca^{2+}, Mg^{2+} \end{array} \right\}$ alcalino-terrosi maggiori da rocce ignee e sedimentarie

Anioni $\left\{ \begin{array}{l} HCO_3^- \\ SO_4^{2-} \\ Cl^- \end{array} \right\}$ dall'atmosfera, suolo e rocce carbonatiche
 mM/L $\left\{ \begin{array}{l} SO_4^{2-} \\ Cl^- \end{array} \right\}$ da sali marini e/o dall'ossidazione dei solfuri (FeS_2)
 da sali marini; scarsissimo nelle rocce; molto solubile

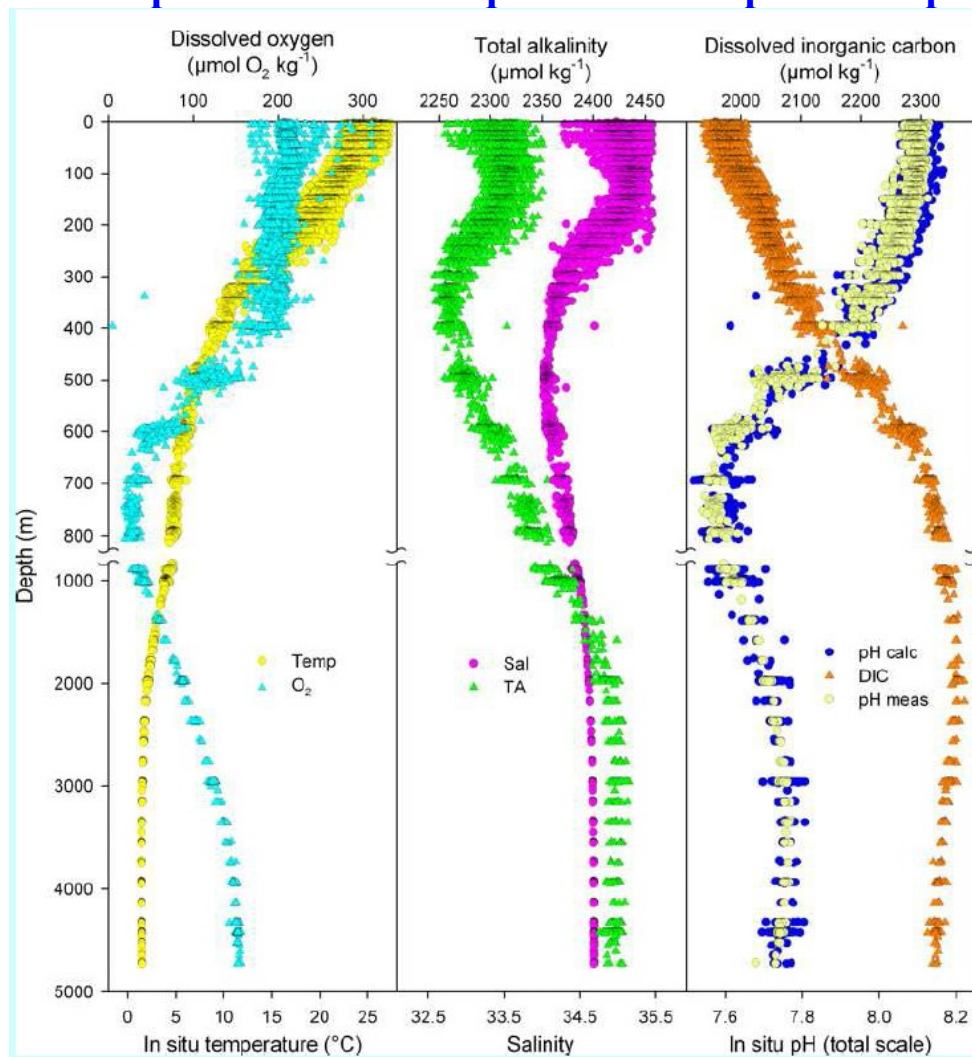
H_4SiO_4 : da rocce silicatiche;
 solubile solo a T elevata e/o pH alcalino

NO_3^- : da sostanza organica, fertilizzanti, scarichi fognari,
 fumi industriali; molto solubile

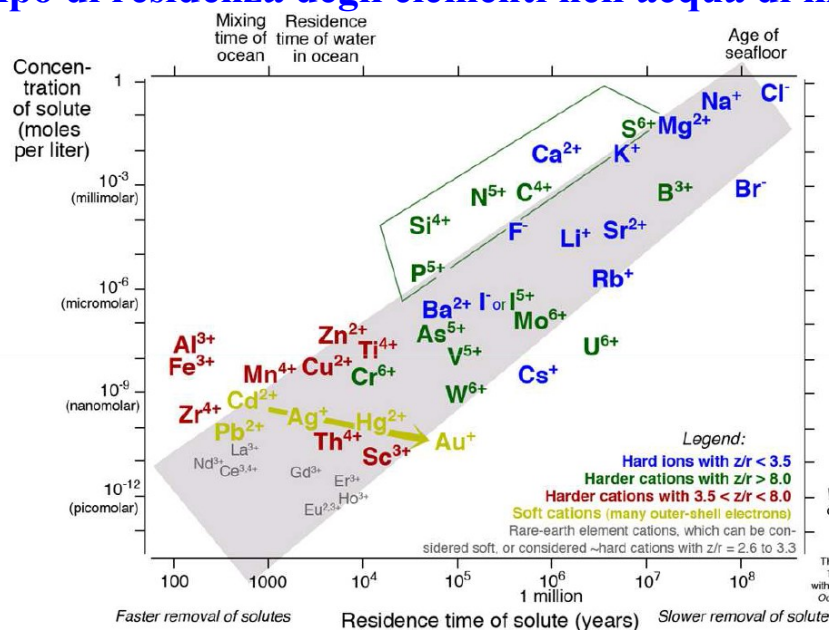
Al e Fe: abbondanti nelle rocce formano minerali secondari molto poco solubili; nelle condizioni Eh e pH prevalenti nelle acque naturali Al e Fe si trovano in concentrazioni delle $\mu M/L$

$\mu M/L = 10^{-6}$ mol per litro

Variazioni composizionali dell'acqua marina rispetto alla profondità



Tempo di residenza degli elementi nell'acqua di mare



Lo ione cloruro ha un tempo di residenza elevato: è molto conservativo

Confronto composizione crostale e acque naturali

	CROSTA	ACQUA DOLCE		ACQUA DI MARE	
	mg/kg	mg/L	mmoli/L	mg/L	mmoli/L
Si	270000	1 – 50	1	6	0.1
Al	82000	<0.1 – 1	0.01	<0.1	-
Fe	60000	<0.1 – 1	0.01	<0.1	-
Ca	57000	2 – 200	5	400	10
Mg	28000	1 – 50	2	1350	56
Na	22000	2 – 100	5	10500	456
K	18000	<1 – 10	0.3	380	10
Cl	<1000	2 – 200	3	19000	536
S	<1000	(SO ₄) <1 – 200	2	(SO ₄) 2670	(SO ₄) 29
C	<1000	(HCO ₃) 1 – 150	2	(HCO ₃) 30	(HCO ₃) 0.5

La composizione cloruro-sodica dominante nell'acqua di mare riflette il comportamento conservativo degli ioni cloruro e sodio in soluzione (scarsa capacità di rimozione di Cl⁻ e Na⁺ attraverso processi di precipitazione di fasi solide, scambio ionico e utilizzo nella biosfera)

GEOCHIMICA ISOTOPICA

Gli isotopi stabili sono caratterizzati da rapporti isotopici (R) noti e calcolabili in base alle abbondanze isotopiche di ogni elemento

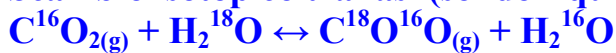
$$R_{\text{ossigeno}} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} = 0.038/99.762 = 3.81 \cdot 10^{-4}$$

$$R_{\text{idrogeno}} = {}^2\text{H}/{}^1\text{H} = 0.0156/99.984 = 1.56 \cdot 10^{-4}$$

Per ciascun elemento, **R non varia rispetto al tempo**

Il rapporto isotopico R può variare in condizioni particolari:

- Trasformazione di fasi (evaporazione/condensazione)
- Scambio isotopico tra fasi (solido-liquido, liquido-gas)



Variazioni di R esprimono processi di frazionamento isotopico
(in questi processi T ha un ruolo fondamentale)

Metodi per calcolare il frazionamento isotopico

Notazione delta $\delta = [(R_{\text{CAMPIONE}} - R_{\text{STANDARD}}) / R_{\text{STANDARD}}] \times 1000$

$\delta > 0$ campione più ricco in isotopo pesante rispetto allo standard

$\delta < 0$ campione meno ricco in isotopo pesante rispetto allo standard

$\delta = 0$ campione isotopicamente uguale allo standard

Fattore di frazionamento $\alpha = R_a / R_b$ (funzione di T)

R_a = rapporto tra isotopo pesante e leggero nella fase a

R_b = rapporto tra isotopo pesante e leggero nella fase b

$$\alpha_{\text{ossigeno}} = ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{liquido}} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{vapore}}$$

$$\alpha_{\text{idrogeno}} = (\text{D}/\text{H})_{\text{liquido}} / (\text{D}/\text{H})_{\text{vapore}}$$

Fattore di arricchimento epsilon $\epsilon = (\alpha - 1) \times 1000$

Gli isotopi radioattivi sono caratterizzati da processi di decadimento spontanei (non necessitano energia, non dipendono dalla temperatura e/o pressione del sistema): l'isotopo radioattivo (X) si trasforma in un altro isotopo radiogenico (Y) che può essere a sua volta radioattivo o stabile.

I processi di decadimento isotopico producono energia (particelle, radiazioni)

La costante di decadimento λ è la probabilità di decadimento rispetto a una unità di tempo (numero di atomi radioattivi che decadono in un anno/giorno)

L'abbondanza di ciascun isotopo radioattivo varia solo rispetto al tempo (t)

Legge del decadimento radioattivo



$$dX/dt = -\lambda X$$

$$dX/X = -\lambda dt$$

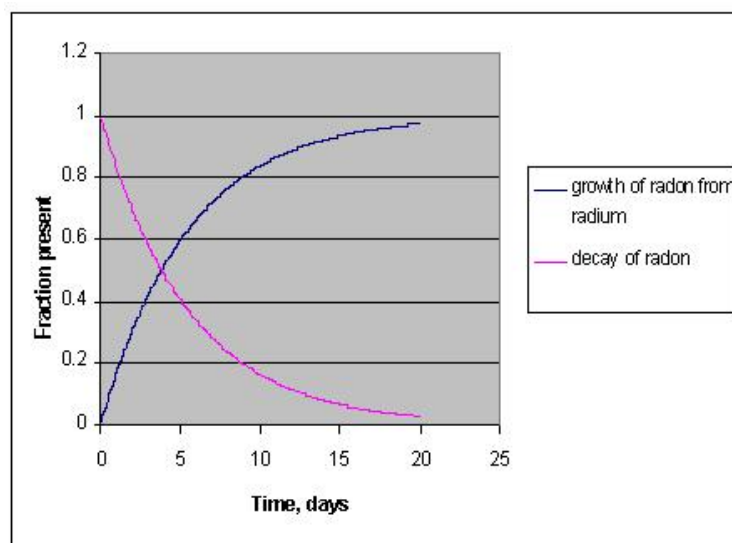
integrando su X (da X_0 a X_1) e sul tempo (da t_0 a t presente)

$$\ln X_1/X_0 = -\lambda t$$

$$t = 1/\lambda \ln X_0/X_1 \text{ tempo del campione}$$

$$X_1 = X_0 e^{-\lambda t}$$

diminuzione esponenziale atomi radioattivi rispetto a t



Decadimento di radio con produzione di radon



8.3 BASICS OF RADIOGENIC ISOTOPE GEOCHEMISTRY

The basic equation of radioactive decay is:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (8.4)$$

λ is the decay constant, which we defined as the probability that a given atom would decay in some time dt . It has units of time^{-1} . Let's rearrange equation 8.4 and integrate:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda dt \quad 8.7$$

where N_0 is the number of atoms of the radioactive, or parent, isotope present at time $t=0$. Integrating, we obtain:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad 8.8$$

This can be expressed as: $\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$ or $N = N_0 e^{-\lambda t}$ 8.9

Suppose we want to know the amount of time for the number of parent atoms to decrease to half the original number, i.e., t when $N/N_0 = 1/2$. Setting N/N_0 to $1/2$, we can rearrange 8.8 to get:

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda t_{1/2} \quad \text{or} \quad \ln 2 = \lambda t_{1/2}$$

and finally:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad 8.10$$

This is the definition of the *half-life*, $t_{1/2}$.

Now the decay of the parent produces some daughter, or *radiogenic*, nuclides. The number of daughters produced is simply the difference between the initial number of parents and the number remaining after time t :

$$D = N_0 - N \quad 8.11$$

Rearranging 8.9 to isolate N_0 and substituting that into 8.11, we obtain:

$$D = N e^{\lambda t} - N = N(e^{\lambda t} - 1) \quad 8.12$$

This tells us that the number of daughters produced is a function of the number of parents present and time. Since in general there will be some atoms of the daughter nuclide around to begin with, i.e., when $t = 0$, a more general expression is:

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1) \quad 8.13$$

where D_0 is the number of daughters originally present.

tempo di dimezzamento $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$

$$\lambda^{238}\text{U} = 1.55 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$$

$$t_{1/2}^{238}\text{U} = 4.5 \cdot 10^9 \text{ anni}$$

vita media $\tau = 1 / \lambda$

$$\tau^{238}\text{U} = 6.45 \cdot 10^9 \text{ anni}$$

Attività specifica $A = (dX/dt)/X$

numero di disintegrazioni per unità di tempo per unità di radionuclide

Unità di misura della radioattività

- Becquerel $\text{Bq} = 1$ disintegrazione per secondo (d s^{-1})
- Curie $\text{Ci} =$ quantità di radionuclide con $37 \cdot 10^9 \text{ d s}^{-1}$
- $1 \text{ mCi} = 10^{-3} \text{ Ci}$ $1 \mu\text{Ci} = 10^{-6} \text{ Ci}$ $1 \text{ nCi} = 10^{-9} \text{ Ci}$
- $1 \mu\text{Ci} = 37000 \text{ Bq}$

DECADIMENTO RADIOCARBONIO



$$\lambda = 1.21 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 5730 \text{ a}$$

(valore convenzionale $t_{1/2} = 5568 \text{ anni}$)

$$A_t = A_0 * e^{-\lambda t} \quad \text{calcolo dell'attività al tempo } t \text{ attuale}$$

A_0 di ^{14}C in campioni biologici: 13.56 d/min/g

Gli organismi in vita mantengono costante ^{14}C (gli atomi che decadono sono compensati da nuovi apporti attraverso fotosintesi e nutrizione), dopo la morte dell'organismo è attivo solo il processo di decadimento:

$$t = (5568/0.693) \ln [(A_0 - B) / (A_t - B)]$$

A_0 = attività dello standard

A_t = attività del campione

B = valore del fondo (background)

t è il tempo trascorso dalla morte dell'organismo a oggi (sistema chiuso)

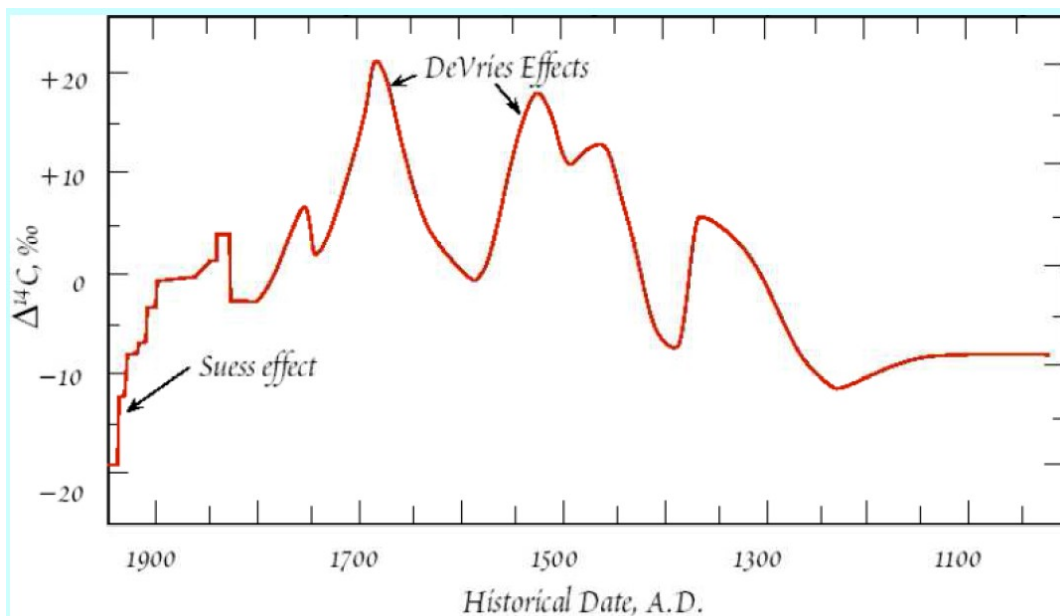
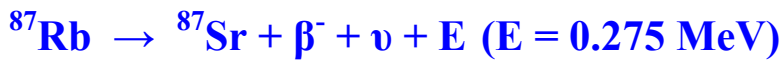


Figure 12.1. Variation of initial specific activity of ^{14}C in the past.

Nel calcolo dell'età radiocarbonio occorre tener conto delle variazioni di composizione isotopica del carbonio in atmosfera (l'attività industriale con elevato uso di combustibili fossili privi di radiocarbonio ha causato una diminuzione di ^{14}C in atmosfera - effetto Suess)

Metodo di datazione Rb-Sr



$$\lambda = 1.42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1} \quad t_{1/2} = 48.8 \cdot 10^9 \text{ anni}$$

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_i + ^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1)$$

^{87}Sr : numero di atomi totali (iniziali + radiogenici) al tempo t

$^{87}\text{Sr}_i$: numero di atomi iniziali presenti al tempo $t = 0$

^{87}Rb : numero di atomi radioattivi rimasti al tempo t

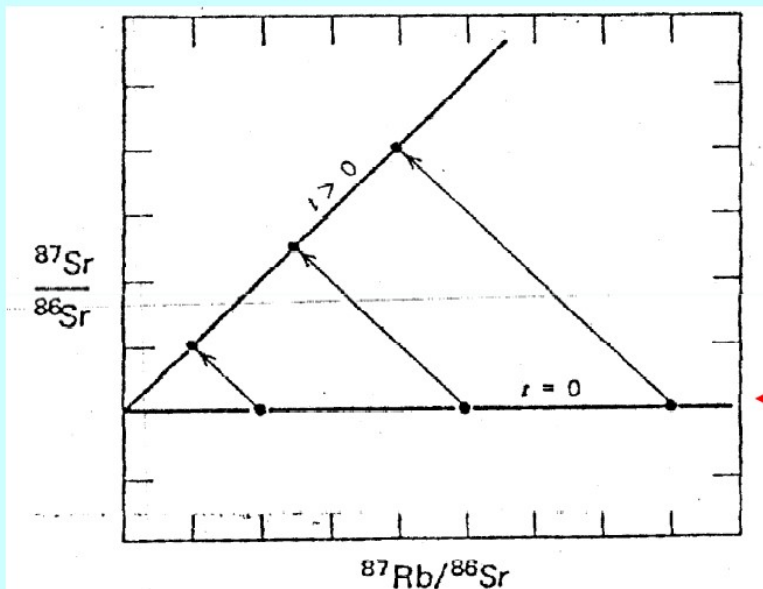
t : data del campione (sistema chiuso)

Per tener conto del numero di atomi ^{87}Sr presenti al tempo $t=0$ si considera l'isotopo ^{86}Sr non radiogenico (concentrazione iniziale costante, indipendente dal tempo) normalizzando ciascun membro dell'equazione

Geochimica isotopica

Retta isocrona

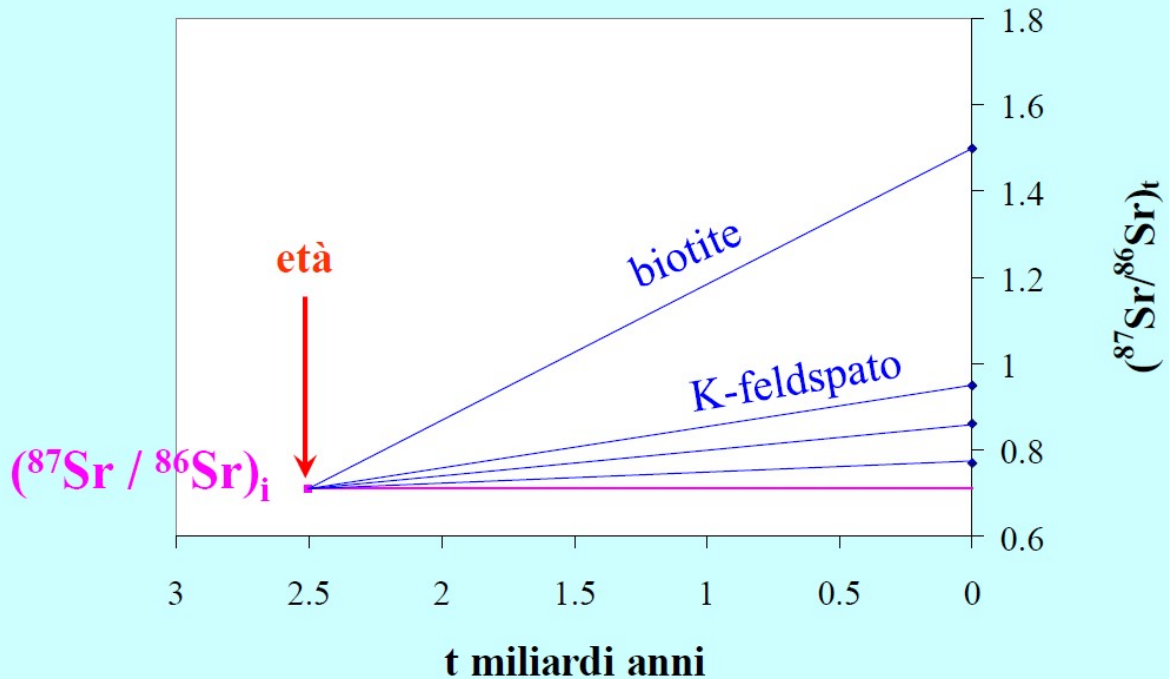
$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_i + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right) \lambda t$$



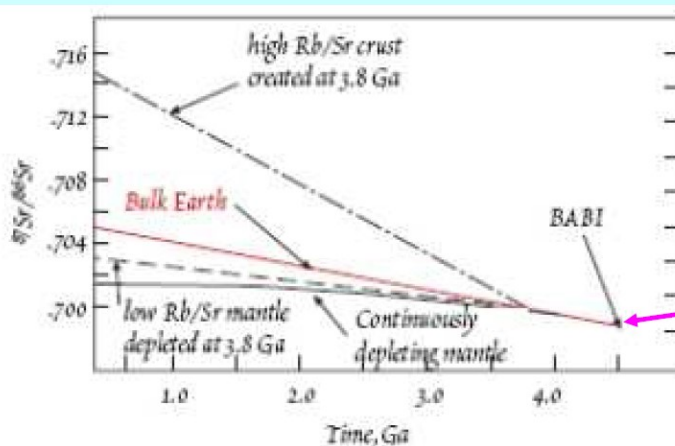
← Sr radiogenico = 0

Figure 8.1 Rb-Sr isochron diagram showing the time-dependent isotopic evolution of rock systems after their crystallization from a homogeneous magma.

$$(^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr})_t = (^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr})_i + (^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}) \lambda t$$



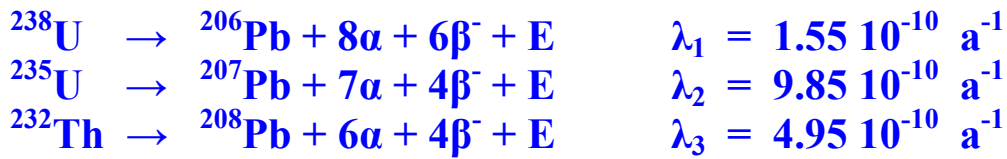
Significato del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ iniziale



Stima
formazione
Terra 4.5 Ga

Figure 8.7. Sr isotopic evolution of the bulk Earth, evolution of high Rb/Sr crust created at 3.8 Ga, evolution of the resulting residual mantle and the evolution of a mantle being continuously depleted. 'BABI' stands for basaltic achondrite best initial, and is the assumed initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the solar system.

Metodi di datazione uranio-torio



Isocrone:

$$({}^{206}\text{Pb} / {}^{204}\text{Pb})_t = ({}^{206}\text{Pb} / {}^{204}\text{Pb})_i + {}^{238}\text{U} / {}^{204}\text{Pb} (e^{\lambda_1 t} - 1)$$

$$({}^{207}\text{Pb} / {}^{204}\text{Pb})_t = ({}^{207}\text{Pb} / {}^{204}\text{Pb})_i + {}^{235}\text{U} / {}^{204}\text{Pb} (e^{\lambda_2 t} - 1)$$

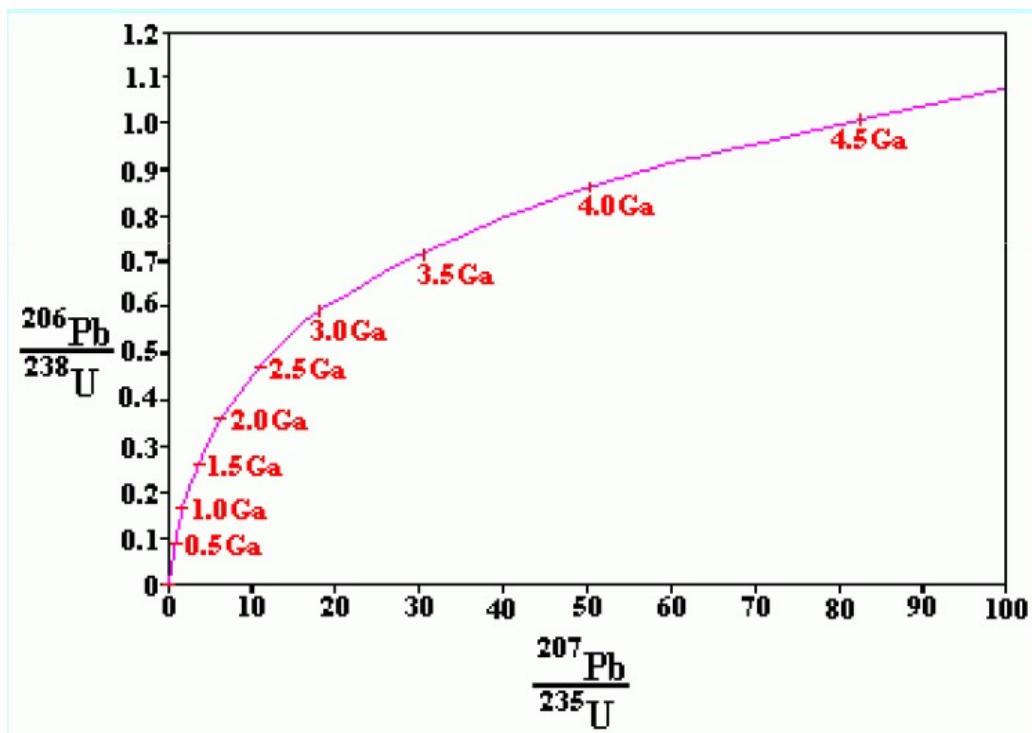
$$({}^{208}\text{Pb} / {}^{204}\text{Pb})_t = ({}^{208}\text{Pb} / {}^{204}\text{Pb})_i + {}^{232}\text{Th} / {}^{204}\text{Pb} (e^{\lambda_3 t} - 1)$$

${}^{204}\text{Pb}$ isotopo naturale del piombo non radiogenico

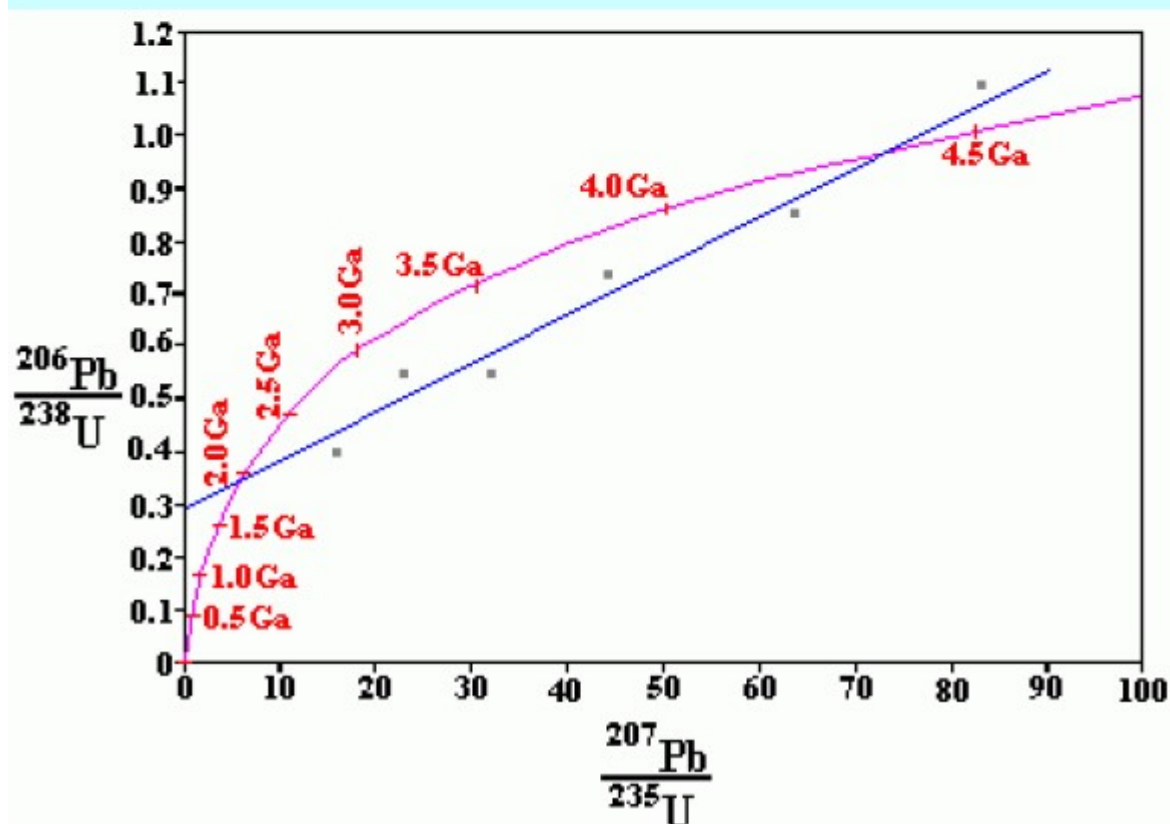
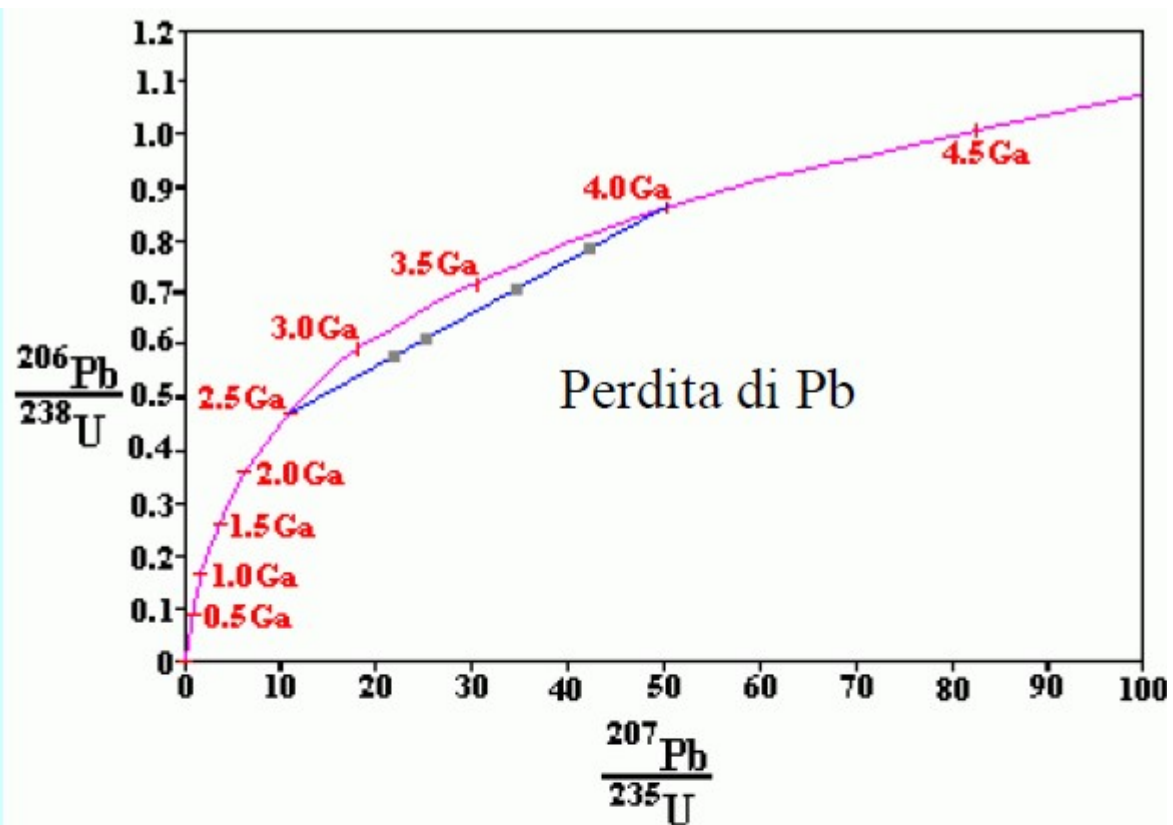
Concordia:

$${}^{206}\text{Pb} / {}^{238}\text{U} = e^{\lambda_1 t} - 1$$

$${}^{207}\text{Pb} / {}^{235}\text{U} = e^{\lambda_2 t} - 1$$



CURVA CONCORDIA IN SISTEMA CHIUSO



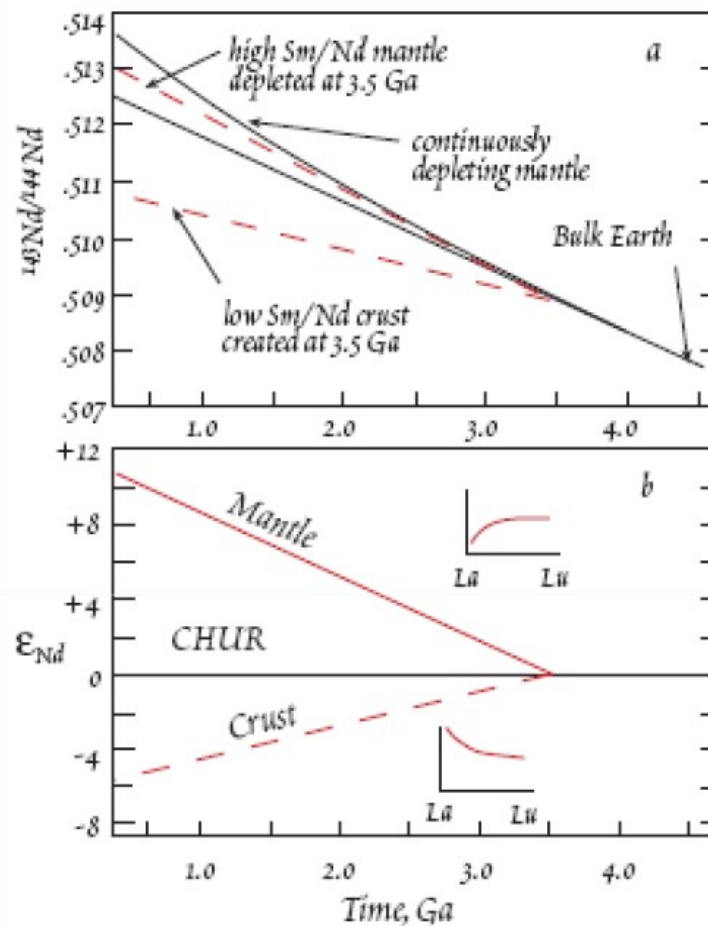


Figure 8.9. (a) Nd isotope evolution in mantle and crust. Bold line shows the evolution of the bulk earth or CHUR (chondritic uniform reservoir); also shown is the evolution of crust created at 3.5 Ga, the corresponding residual mantle, and the evolution of a continuously depleted mantle. (b) Evolution of bulk earth, crust, and mantle when $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ is transformed to ϵ_{Nd} .

CHUR: chondritic uniform reservoir (rappresenta la composizione del mantello primordiale)

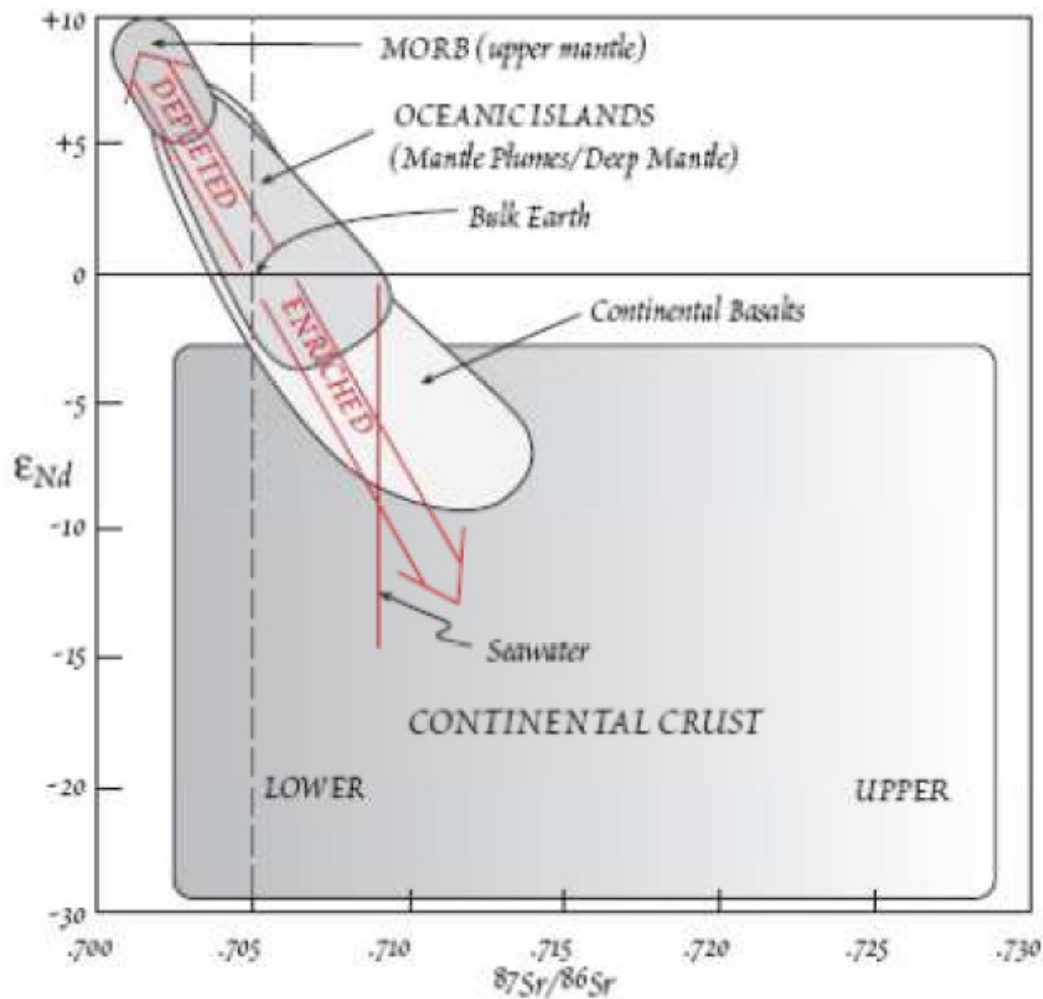


Figure 8.11. Sr and Nd isotope ratios in major geochemical reservoirs. The isotopic composition of the bulk Earth lies at the intersection of the horizontal line at $\epsilon_{Nd} = 0$ and the dashed vertical line at $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.705$ (the latter is dashed because the bulk Earth $^{87}Sr/^{86}Sr$ is somewhat uncertain). Arrows labeled 'enriched' and 'depleted' show where incompatible element enriched and depleted reservoirs would plot.

MORB: Middle Oceanic Ridge Basalt. Sono chiamati in questo modo i basalti delle dorsali oceaniche. Il meccanismo che porta alla formazione dei MORB è la decompressione adiabatrica che porta alla fusione parziale del mantello peridotitico al di sotto della dorsale medio oceanica.

Condizioni necessarie per usare i metodi radiometrici

- Scelta del metodo appropriato
- Accuratezza dei dati analitici (stima dell'errore)
- Rappresentatività dei campioni
- **Sistema chiuso**

Metodo ^{14}C

Materiali idonei (*contenuto misurabile di C*)

Possono essere datati tutti i resti provenienti da organismi viventi: ossa, legno, pellame, capelli, inclusioni organiche nella ceramica (semi, paglia), sedimenti organici, carta, papiri, resina, gusci di conchiglia, gusci d'uovo

Periodo ottimale di datazione <70000 anni

Metodo Rb-Sr

Materiali idonei per la datazione

Rocce e minerali con quantità misurabili di Rb

Rocce ricche in potassio

Minerali separati: biotite, K-feldspato, leucite

Metodo Sm-Nd

Rocce e minerali con quantità misurabile di REE

Rocce extraterrestri

Rocce terrestri molto antiche

Minerali separati: monazite (CePO_4),
epidoto (allumino-silicato di Ca),
apatite (fosfato di Ca)

Difficoltà analitiche (contenuto REE molto basso)

Periodo di datazione >100 miliardi anni

Uso dei metodi U-Th-Pb

qualsiasi materiale geologico che contenga U

minerali particolarmente adatti

zirconi (ZrSiO_4)

capaci di ritenere Pb – resistenti all'alterazione

Periodo di datazione >10 miliardi anni

Metodo del trizio

HTO, DTO

concentrazioni T in acqua: **unità trizio (TU)**

$$\text{TU} = {}^3\text{H}/{}^1\text{H} = 10^{-18}$$

1 TU produce 7.2 dpm = 0.1181 Bq/L

datazione acque sotterranee (max 150 a)

$$t_{1/2} = 12.3 \text{ anni}$$

La produzione di trizio prima dell'uso di energia nucleare è stata stimata in $34 \cdot 10^6$ Ci, di cui $22.2 \cdot 10^6$ erano contenuti nell'oceano e $9.2 \cdot 10^6$ nei continenti

test nucleari hanno aggiunto $3600 \cdot 10^6$ Ci nel Nord Emisfero

1970: rimanevano circa $2900 \cdot 10^6$ Ci, gran parte nell'oceano

T nelle piogge:

pre-1953: 5-15 TU

1953-1963: fino a 10000 TU (Canada),

concentrazioni variabili nel Nord Emisfero,

e.g. 2000 TU in Nord Carolina; 1000 TU in Bermude

1963: limited test ban treaty (UK, USA, URSS)

post-1990: 10-20 TU

Appendice

Definizioni utili in geochimica

Dimensione	<p>Nel sistema SI le unità di base hanno dimensione 1 rispetto a se stesse, e zero rispetto a tutte le altre.</p> <p>Per appartenere al sistema SI una unità di misura deve poter essere espressa in funzione delle nove unità di base.</p>
Grandezza	<p>Concetto generale che permette la classificazione degli enti matematici e fisici in classi, all'interno delle quali questi possono essere sommati, moltiplicati fra di loro e confrontati mediante una relazione d'ordine.</p> <p>Dal punto di vista operativo i concetti di grandezza e di misura costituiscono un tutto unico.</p>
Grandezza fisica	<p>Proprietà o condizione usata nella descrizione di un insieme di enti (eventi, oggetti, fenomeni, sistemi, processi).</p> <p>Il concetto metrico corrispondente è costituito da una funzione che attribuisce un numero reale, e solo uno, ad ogni ente dell'insieme. Il numero reale è il valore della grandezza per l'ente considerato.</p>
Misura	<p>È il numero che esprime il rapporto fra una qualunque grandezza e un'altra della stessa specie assunta come unità di misura o campione.</p> <p>È definita quando sono noti l'unità di misura e l'informazione numerica, che servono a rappresentarla.</p>
Misurazione	<p>È l'operazione o il complesso di operazioni che permettono di passare da una grandezza alla sua misura, quando sia nota l'unità di misura.</p>
Sistema SI	<p>Il Sistema Internazionale di Unità, simbolo SI, è un corpo di definizioni e di regole, che permette di ottenere in modo coerente le unità di misura per tutte le grandezze di interesse scientifico e tecnologico.</p>
Unità di base	<p>L'insieme delle unità fondamentali e di quelle supplementari del sistema SI.</p>
Unità di misura	<p>Grandezza alla quale viene attribuita il valore unitario, a cui si riferiscono tutte le altre grandezze dello stesso tipo.</p>
Unità fondamentali	<p>Le sette unità del sistema SI che si riferiscono a sette grandezze fisiche: lunghezza, massa, tempo, intensità di corrente elettrica, temperatura termodinamica, intensità luminosa, quantità di sostanza.</p>
Unità supplementari	<p>Le due unità del sistema SI che si riferiscono all'angolo piano e all'angolo solido.</p>

Simbologia di multipli e sottomultipli nelle unità di misura

	prefisso	simbolo	fattore moltiplicativo	
multipli	exa	E	1 000 000 000 000 000 000	un miliardo di miliardi
	peta	P	1 000 000 000 000 000	un milione di miliardi
	tera	T	1 000 000 000 000	mille miliardi
	giga	G	1 000 000 000	un miliardo
	mega	M	1 000 000	un milione
	kilo	k	1 000	mille
	etto	h	100	cento
	deca	da	10	dieci
	unità		1	
sottomultipli	deci	d	0,1	un decimo
	centi	c	0,01	un centesimo
	milli	m	0,001	un millesimo
	micro	μ	0,000 001	un milionesimo
	nano	n	0,000 000 001	un miliardesimo
	pico	p	0,000 000 000 001	un millesimo di miliardo
	femto	f	0,000 000 000 000 001	un milionesimo di miliardo
	atto	a	0,000 000 000 000 000 001	un miliardesimo di miliardo

Relazione tra volume (V), massa (m) e densità (d)

$$m = d \times V$$

Calcolo della deviazione standard (σ) di un numero n di dati (X_1, \dots, X_n) conoscendo il valore medio (μ)

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - \mu)^2 + \dots + (x_n - \mu)^2}{n - 1}}$$

Proprietà delle potenze

il **prodotto** di due potenze di **ugual base** è uguale ad una potenza che ha per base la stessa base e per esponente la **somma** degli esponenti :

$$a^n * a^m = a^{n+m} \qquad 3^2 * 3^7 = 3^9 \qquad 10^3 * 10^2 = 10^5$$

il **quoziente** di due potenze di **ugual base** è uguale ad una potenza che ha per base la stessa base e per esponente la **differenza** degli esponenti :

$$a^n / a^m = a^{n-m} \qquad 3^2 / 3^7 = 3^{-5} \qquad 10^3 / 10^2 = 10^1$$

la **potenza di una potenza** è uguale ad una potenza di ugual base elevata ad un esponente uguale al **prodotto** degli esponenti :

$$(a^n)^m = a^{n*m} \qquad (3^2)^7 = 3^{14} \qquad (10^3)^2 = 10^6$$

$$a^1 = a \quad 10^1 = 10 \quad ; \quad a^0 = 1 \quad a \neq 0 \quad 10^0 = 1$$

$$a^{-n} = 1 / a^n \quad a \neq 0 \quad 10^{-3} = 1 / 10^3$$

Calcolo dell'attività (a) di H^+ e OH^- conoscendo il pH

$$pH = -\log H^+ \qquad aH^+ \times aOH^- = 10^{-14} \text{ (25°C)}$$

$$\text{es. } pH = 6.5 \qquad aH^+ = 10^{-6.5} \text{ moli} \qquad aOH^- = 10^{-7.5} \text{ moli}$$
