

## Chimica dell'ambiente

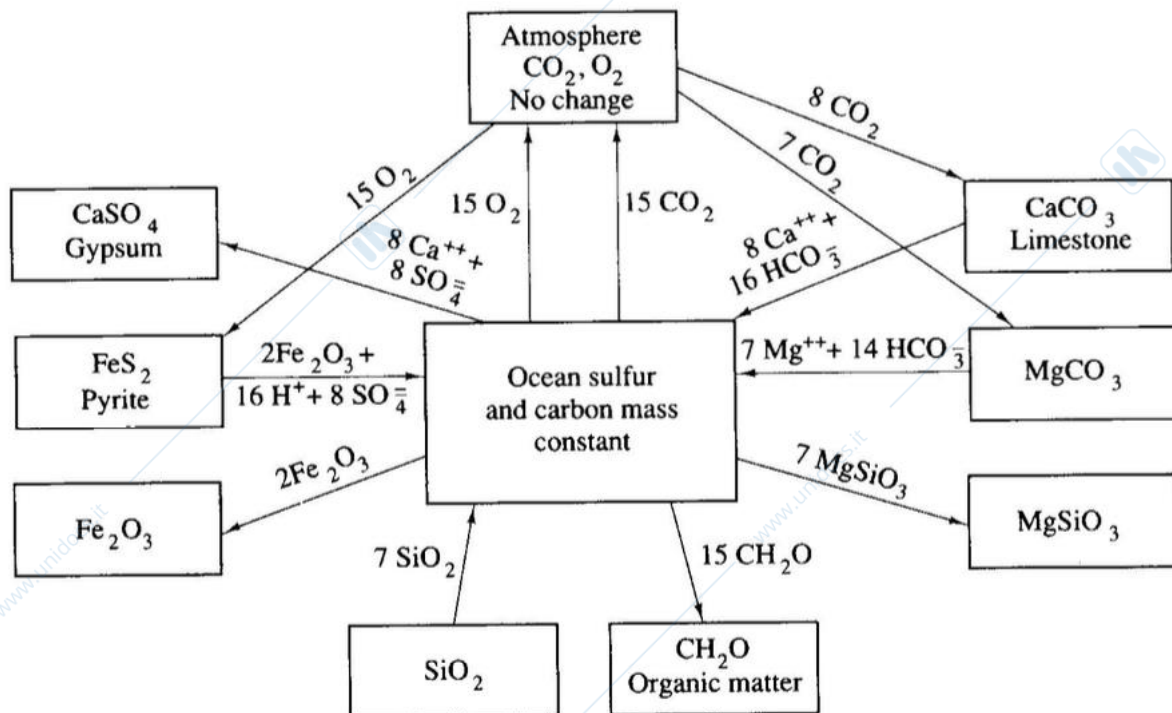
La composizione dell'atmosfera e le reazioni tra i costituenti atmosferici stanno cambiando a seguito delle attività antropogeniche

- Buco dell'ozono
- Effetto serra

### Modello di esempio Garrel e Lerman (1981)

- Assume lo stato stazionario per cui le concentrazioni sono le stesse. Il motivo per cui siamo vivi è perché c'è un bilanciamento di tipo cinetico. Negli ultimi 60 milioni di anni abbiamo una composizione costante nelle ere geologiche.
- Relaziona reazioni in atmosfera e negli oceani con 7 comparti che rappresentano i maggiori minerali (gesso, pirite, ossidi ferrici, Ca, Mg carbonato, Silice e Silicati.)

Es. Corrosione di  $\text{CaCO}_3$  porta  $8 \text{Ca}^{2+}$  nell'oceano



All'inizio il ferro presente in grandi quantità nelle acque marine le colorava di un verde intenso.

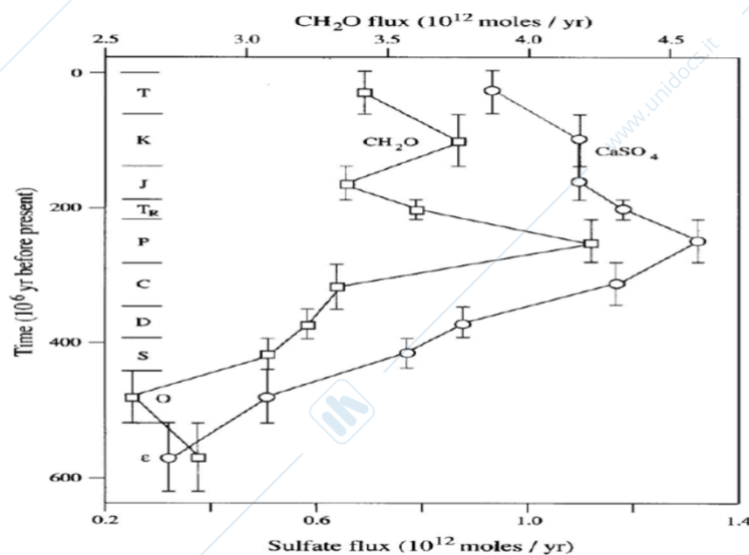
L'ossigeno prodotto con la fotosintesi era rapidamente rimosso dalla atmosfera primordiale in seguito alla reazione con il ferro e in misura minore con altri minerali presenti sulle terre emerse e negli oceani. Il Ferro ossidato dall'ossigeno faceva sì che le acque si schiarissero, cominciando ad assumere l'azzurro attuale.

Il Ferro ossidato precipita nei fondali oceanici, si formano rocce sedimentarie di Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ed Ematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  che si trovano alternati a strati di selce e argilla.

**Se cambio la quantità di biosfera cosa vuol dire?** Vuol dire che ho tolto del carbonio organico dagli oceani.

**Perché?** (Si può pensare a questo ciclo) Perché la  $CO_2$  che dall'oceano è stata immessa in atmosfera è stata poi trasformata in  $CH_2O$  (C organico = biosfera) per effetto della fotosintesi. Quando poi la biomassa è a fine vita viene degradata. Il C che è stato consumato dagli oceani deve essere riformato. Il processo è la dissoluzione di rocce carbonatiche ( $CaCO_3$  e  $MgCaCO_3$ ). Ma se del Ca e Mg è stato disciolto in mare, per mantenere [Ca] e [Mg] in mare costanti, deve precipitare del Ca come  $CaSO_4$  e Mg come  $MgSiO_3$ . E se dello zolfo è precipitato, la concentrazione di [S] nel mare è diminuita. Per riportarla al valore iniziale altro [S] dovrà disciogliersi in mare. Questo avviene per dissoluzione di pirite ( $FeS_2$ ). Ciò comporta anche un aumento del Fe disciolto. Allora per mantenere il bilancio di massa del Fe costante in mare, del Fe dovrà precipitare (precipitazione di ossido di ferro  $Fe_2O_3$ ), ecc... E se la materia organica viene sepolta? Sepolta in grandi quantità e così rimasta a grandi profondità per lunghi tempi porta alla formazione di combustibili fossili.

Qual è la conseguenza? Secondo il ciclo che abbiamo appena descritto per la materia organica, la formazione di giacimenti di combustibili fossili dovrebbe corrispondere dal punto di vista biogeochimico alla formazione di depositi di gesso ( $CaSO_4$ ) da qualche parte. **I BILANCI DI MASSA DEVONO ESSERE RISPETTATI! NULLA SI CREA, NULLA SI DISTRUGGE.**



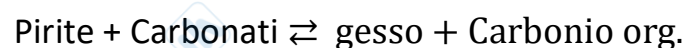
re 1.2 Garrels and Lerman (1981) use the isotopic ratio in the sedimentary record of

Dal grafico i flussi di materia organica e solfato nel tempo. Si nota come l'accumulo di carbonio organico sulla Terra (non è ben specificato quali comparti coinvolga questo processo di accumulo).

Probabilmente considera il processo che parte dalla fotosintesi e si conclude con la sepoltura della materia organica e quindi formazione di depositi = combustibili fossili) sia ben correlato con l'accumulo di gesso ( $\text{CaSO}_4$ ). Due cicli, uno biogeochimico, l'altro, quello del gesso, geologico, (quindi in apparenza non dovrebbero avere alcun aspetto in comune) sono legati da una relazione molto stretta. Se della curva rappresentata nel grafico se ne calcola l'integrale su tutto il tempo per cui si hanno i dati, si può ottenere una stima di quanta materia organica sedimentata (sepolta) è effettivamente presente sul pianeta Terra (grossolanamente potrebbe essere una stima della quantità totale di combustibili fossili presenti sulla Terra). Ciò che stupisce di più è che il ciclo del gesso, o di altri minerali visti nel grafico precedente, tutti composti inorganici, sia strettamente correlato con il ciclo del carbonio organico, ciclo biologico! Sulla Terra i cicli sono tutti legati. Per questo si parla di cicli biogeochimici.

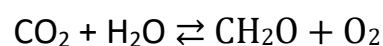
**La precipitazione del silicato di magnesio:** questo fenomeno inquadrato nel contesto ambientale si manifesta in conseguenza ad una serie di altre trasformazioni che hanno come punto di partenza (scelto a priori da noi) il consumo di  $\text{CO}_2$ , liberata dagli oceani, da parte degli organismi fotosintetici. I silicati e il magnesio non sono sostanze essenziali per la vita. Cosa c'entra la vita con tutto ciò? La vita trasforma indirettamente. La presenza del ciclo biologico influenza anche il ciclo geologico. Per il contesto di studio (chimica dell'ambiente), ha senso scrivere la seguente reazione, valida a livello globale (formalmente): pirite ( $\text{FeS}_2$ ) + carbonati ( $\text{CaCO}_3$ ) → gesso ( $\text{CaSO}_4$ ) + materia organica. Questa reazione non avrebbe alcun valore se effettivamente svolta come esperimento di laboratorio. Va intesa come una formalizzazione dell'intero ciclo biogeochimico. Una scrittura di questo tipo potrebbe essere utile per fare un calcolo termodinamico del processo.

- Il modello mostra come minerali non legati al ciclo biologico sono legati al ciclo della biosfera.  
 Depositi di gesso → Storage di C  
 Il rapporto molare  $C_{\text{org}}/\text{gesso} = \text{cost.}$



### Cicli biogeochimici.

La massa della biosfera cresciuta quando l'alta velocità di **fotosintesi** ha prodotto l'accumulo di  $C_{\text{org}}$  e  $\text{O}_2$  come sottoprodotto



## Fotosintesi clorofilliana

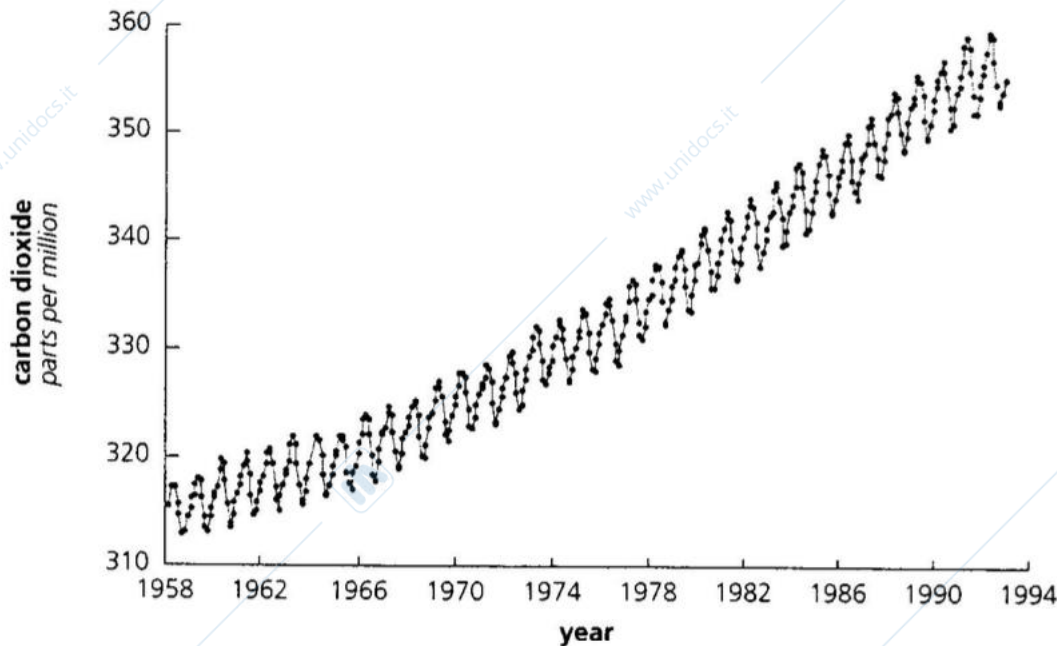
Dove  $\text{CH}_2\text{O}$  rappresenta la formula bruta di un carboidrato  $\text{C}(\text{H}_2\text{O})$

La reazione inversa è la reazione di combustione.

Che è quella di combustione ma catalizzata dal nostro organismo.

Altri fattori che aumentano la  $\text{CO}_2$  sono:

- Incendi
- Combustione
- Antrop. Carbone e petrolio



## Grafico CO2 atmosferica

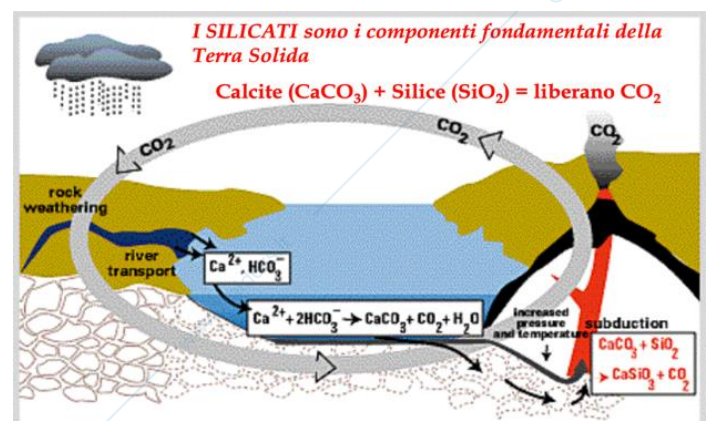
Attualmente siamo sopra i 420 ppm.

La terra è un'elisse instabile che oscilla ogni 100 mila anni.

Altri fenomeni ciclici sono:

- La rotazione terrestre diurna e annuale.
- Variazione di orbita terrestre (cicli glaciali)
- Interazione  $\text{CO}_2$  con la crosta (cicli di 100-200 milioni di anni)

1. Dissoluzione in acqua di  $\text{CO}_2$  atm
2. Degradazione meteorica o atmosferica (è il processo di disintegrazione e alterazione delle rocce, affioranti sulla superficie terrestre e dei minerali, attraverso contatto diretto o indiretto con l'atmosfera) dai fiumi di mare



### 3. Deposizione di $\text{CaCO}_3$

### 4. Subduzione e metamorfosi

Ps: Con questo termine si intende lo scorrimento di una placca litosferica sotto un'altra placca ed il suo conseguente trascinarsi in profondità nel mantello.

La biosfera risponde a questi cicli:

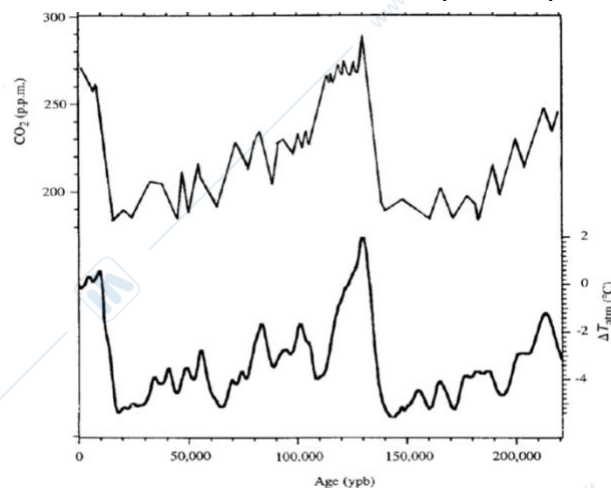
- Es. Fotosintesi diurna, stagionale
- Cicli glaciali.

Per questo nel corso degli anni ci sono state più ere glaciali perché la temperatura saliva e scendeva rispetto alla  $\text{CO}_2$  presente nell'atmosfera.

Se fa più freddo la solubilità della  $\text{CO}_2$  aumenta.

Il meccanismo è auto catalizzato dalla  $\text{CO}_2$

Attualmente rispetto ai secoli scorsi siamo al di sopra di questo grafico (in alto a sx)



Il Chimico Lovelock pubblicò "Gaia" parlando del disequilibrio termodinamico.

L'ipotesi Gaia si basa sull'assunto che gli oceani, i mari, l'atmosfera, la crosta terrestre e tutte le altre componenti geofisiche del pianeta Terra si mantengano in condizioni idonee alla presenza della vita proprio grazie al comportamento e all'azione degli organismi viventi, vegetali e animali. Ad esempio, la temperatura, lo stato d'ossidazione, l'acidità, la salinità e altri parametri chimico-fisici fondamentali per la presenza della vita sulla Terra presentano valori costanti. Questa omeostasi è l'effetto dei processi di feedback attivo svolto in maniera autonoma dal biota.

Inoltre, tutte queste variabili non mantengono un equilibrio costante nel tempo, ma si evolvono in sincronia con il biota. Quindi i fenomeni evolutivisti non riguardano solo gli organismi o l'ambiente naturale, ma l'intera Gaia.