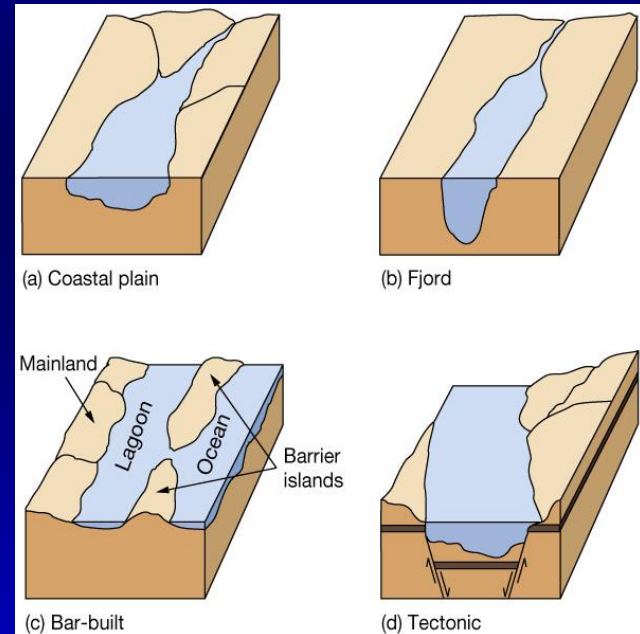
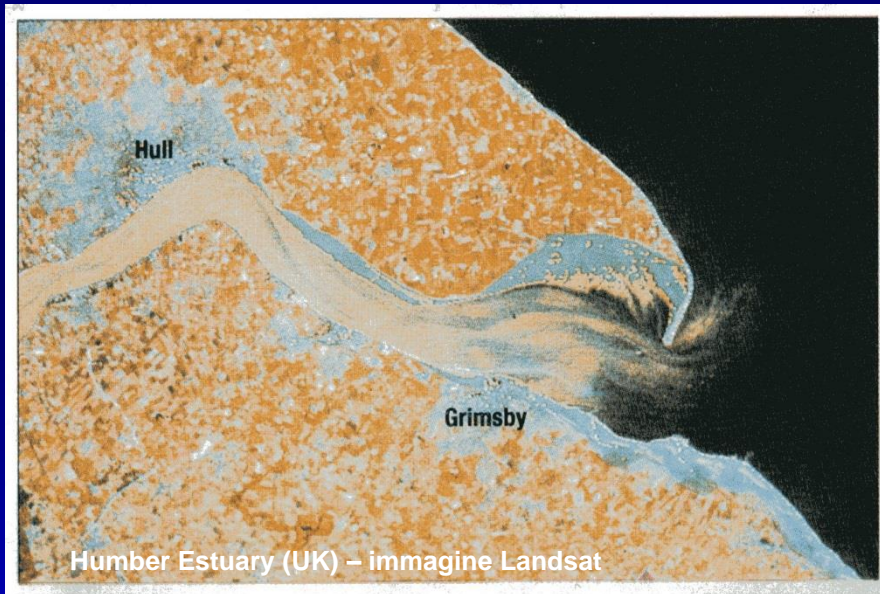


Estuari: aree di transizione tra terra e mare

Geologicamente parlando.... sviluppatasi a seguito dell'innalzamento del livello marino post-glaciale che ha portato alla sommersione dello sbocco a mare di valli fluviali.

Ricevono sedimento sia da mare che da terra e sono caratterizzati da depositi che risultano influenzati da onde, maree e correnti fluviali.

L'origine della valle può essere glaciale, tettonica, fluviale

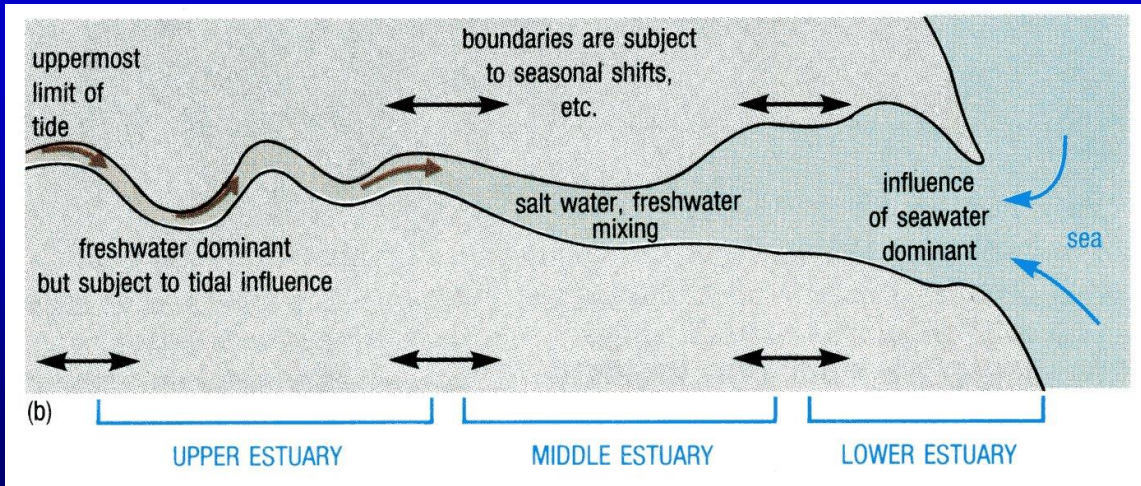


Oceanograficamente parlando....

“Estuaries are defined as water bodies that connect land and ocean and extend from fully marine conditions to the effective limit of tidal influence, and where seawater is diluted by freshwater inflow” (Hobbie, 2000).

Caratteristiche principali degli estuari:

- forniscono una moltitudine di servizi ecosistemici quali approvvigionamento di acqua dolce potabile, la pesca, la regolazione del clima, la protezione per l'accesso alle acque costiere, depurazione delle acque e trattamento dei rifiuti
- aree di *nursery* per diverse specie,
- habitat ad un'elevata diversità di organismi
- caratterizzati da un'elevata produttività biologica
- utilizzati per la diluizione e lo smaltimento dei rifiuti in tutto il mondo

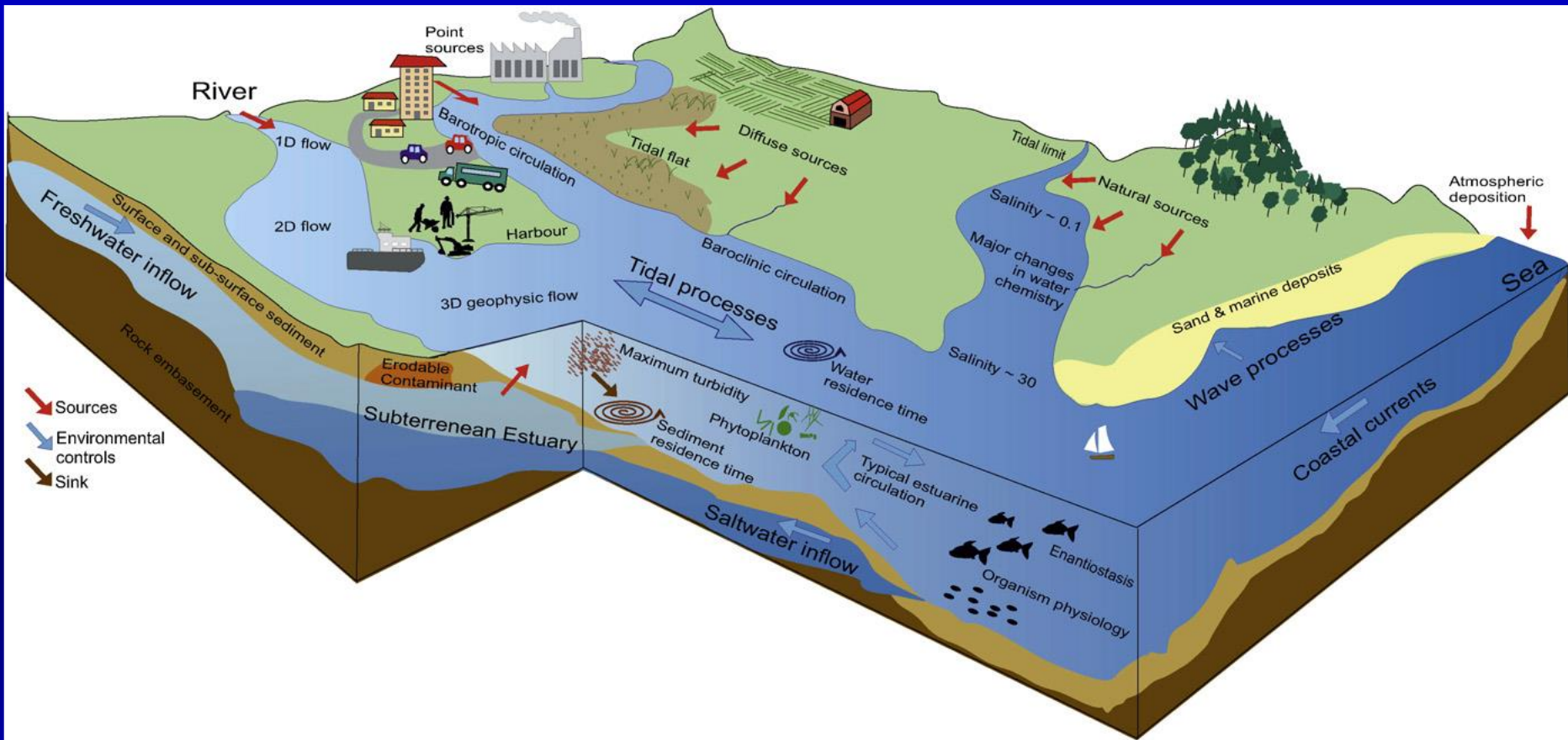


Tre zone, i cui limiti possono variare stagionalmente ed in dipendenza dalle maree:

1) **estuario inferiore (marino):** collegato direttamente al mare aperto

2) **estuario intermedio:** interessato dal mescolamento dell'acqua marina con quella dolce

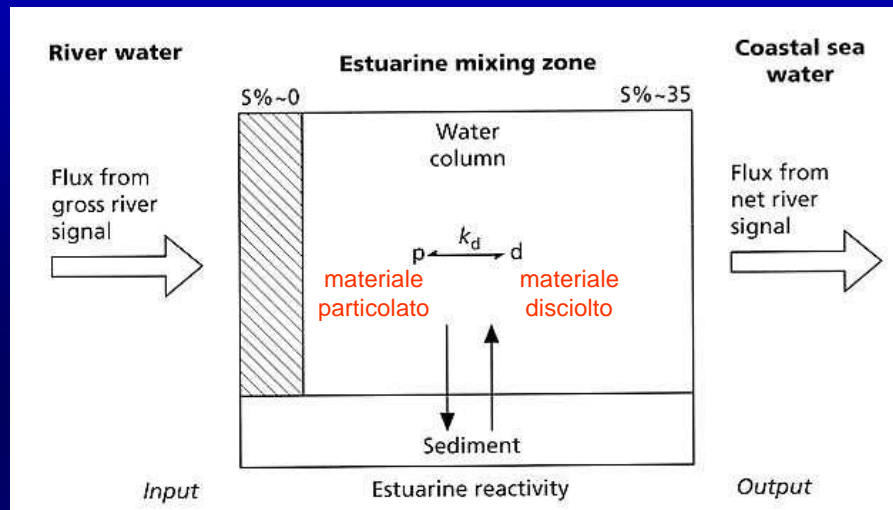
3) **estuario superiore (fluviale):** caratterizzato dall'acqua dolce, ma soggetto giornalmente all'escursione di marea.



Conceptual model of physical, chemical and biological variables and processes for behaviour and toxicity of metals.
de Souza Machado et al. (2016) Science of Total Environment.

L'ambiente estuarino: area di transizione tra acque dolci e salate

Gli estuari possono essere visti come dei **“filtri naturali”** per quanto riguarda il segnale chimico “trasportato” dalle acque fluviali, che spesso emerge dalla zone di mixing in una forma sensibilmente mutata da quella con cui è entrato nel sistema!



$$K_d = \frac{[Part]}{[Disc]} \\ = \text{mg kg}^{-1} / \text{mg L}^{-1} \\ = \text{L kg}^{-1}$$

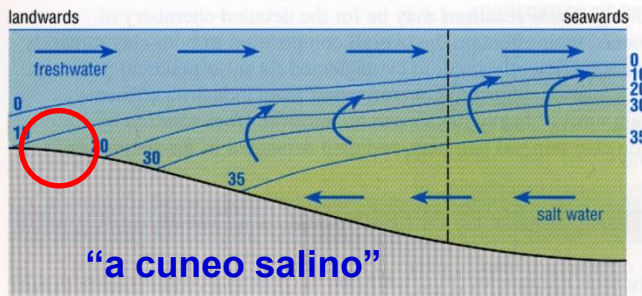
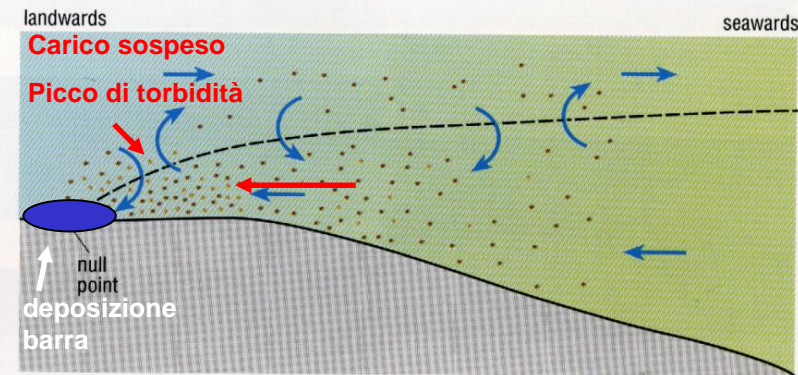
Coefficiente di partizionamento

La modificazione dei “segnali originari” ha luogo attraverso un certo numero di **processi che implicano cambiamenti nella speciazione degli elementi** sia nella fase liquida che in quella solida. Queste modifiche negli equilibri, possono andare in entrambe le direzioni: il materiale particolato può essere sia sorgente di composti disciolti, rilasciati in soluzione, sia sito d’accumulo di sostanze disciolte che sono così sottratte dalla fase liquida.

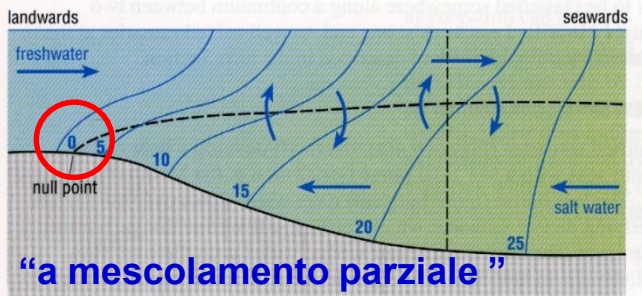
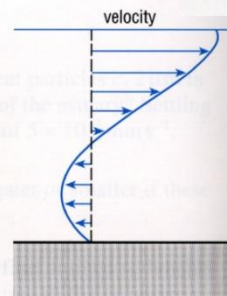
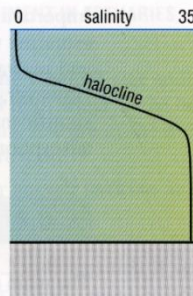
I sedimenti quale luogo di **accumulo finale** o **temporaneo**: processi biologici, chimici e fisici possono determinare il **riciclo** nella colonna d’acqua delle componenti depositate precedentemente: a) **la diffusione chimica e fisica** dalle acque interstiziali del sedimento nelle acque sovrastanti il sedimento, b) **la risospensione** ad opera delle correnti marea ed il trasporto da una zona all’altra dell’ambiente estuarino.

Modelli di circolazione estuarina e particellato in sospensione

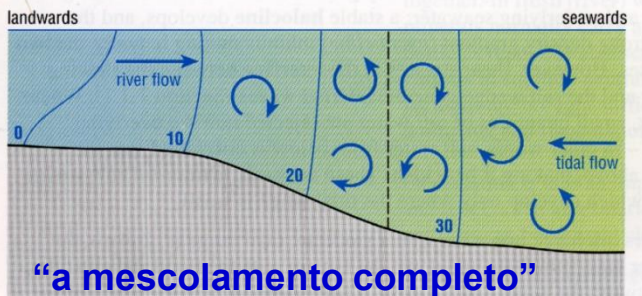
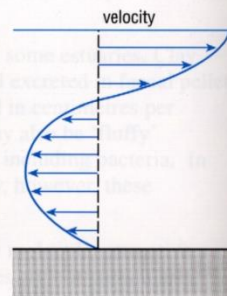
Specie negli estuari a mescolamento parziale, il **picco di torbidità** agisce da **"filtro"**: oltre a concentrare il materiale in sospensione, rappresenta il sito dove avvengono reazioni fisiche, biologiche e chimiche



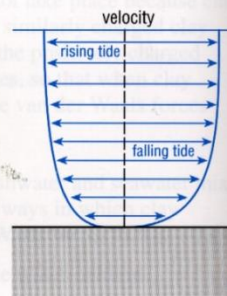
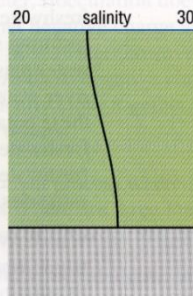
(a)



(b)



(c)



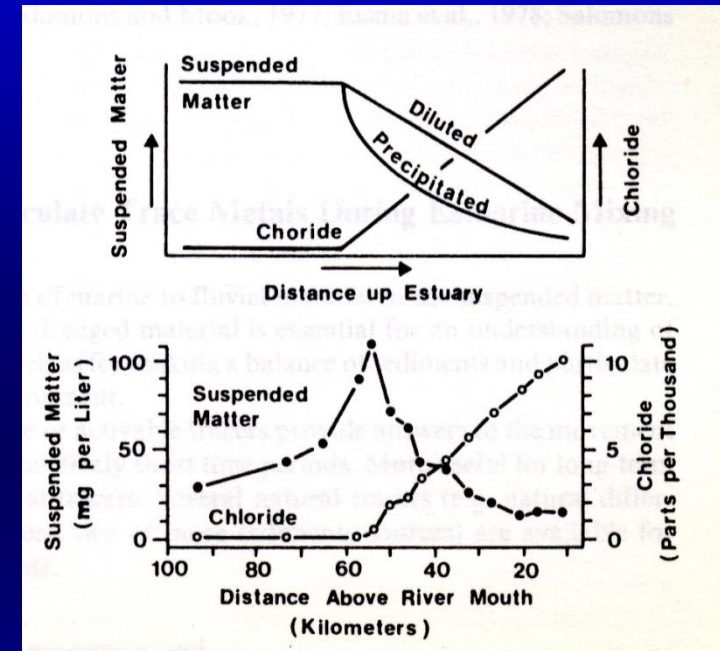
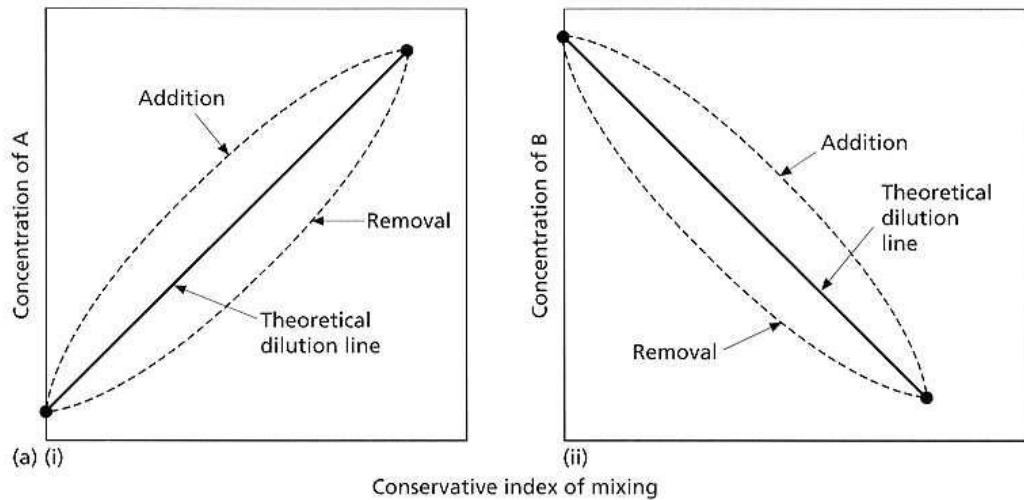
1. Estuari **"a cuneo salino"** (*salt wedge*): flusso di acqua dolce predominante e ridotta escursione di marea.

2. Estuari **"a mescolamento parziale"** (*partially mixed*): flusso di marea modesto ma predominante sul ridotto input fluviale

3. Estuari **"a mescolamento completo"** (*well mixed*): forti escursioni di marea e flusso tidale dominante

Come definire la reattività del sistema?...l'approccio grafico

Uno dei processi principali che modificano il “segnale” chimico trasmesso dalle acque fluviali è senza dubbio il mescolamento fisico tra i due tipi di acque (“*end-members*”)



In assenza di processi biogeochimici che determinino l'aggiunta o la rimozione di un componente (comportamento non-conservativo o reattivo), questo semplice mescolamento tra i due “*end-members*” porta quale risultato ad un relazione di tipo lineare tra le concentrazioni del componente ed il gradiente di salinità (comportamento conservativo), cioè la proporzione tra i due tipi d'acqua.

I comportamenti non conservativi determinano una sorta di curvatura nel grafico, che può rimanere ristretta a determinati intervalli di salinità, e quindi aiutare nell'identificazione di una specifica zona dell'estuario dove hanno luogo le reazioni.

I grafici elemento disciolto vs salinità possono essere utilizzati per:

- identificare se un certo elemento si comporti o meno in modo reattivo
- in che direzione (perdita o acquisizione) questa reattività ha avuto luogo
- il settore dell'estuario (superiore, centrale, inferiore) dove queste reazioni sono risultate più efficaci.

La limitazione di questo tipo di diagramma fondamentale è che non spiega perché il singolo componente si comporta in un dato modo e la natura dei processi che hanno causato tale comportamento.

Conservativi: Na, K, Ca, SO₄, B

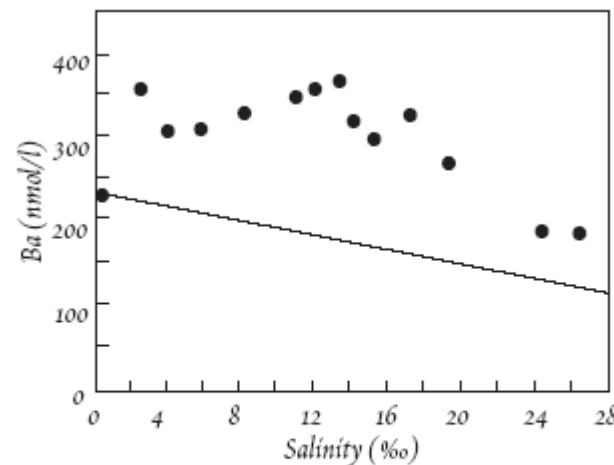
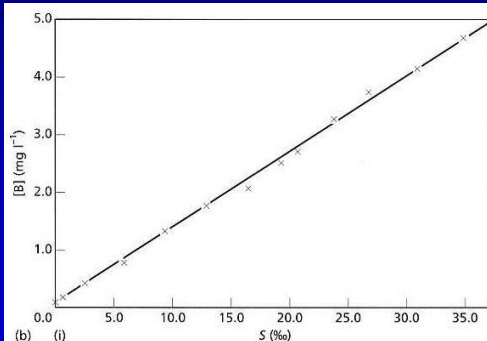


Figure 4.28. Ba concentrations as a function of salinity in the estuary of the Yangtze River compared with a conservative river-seawater mixing line. Ba is being added to solution at salinities of about 2 and 14. After Edmond et al. (1985).

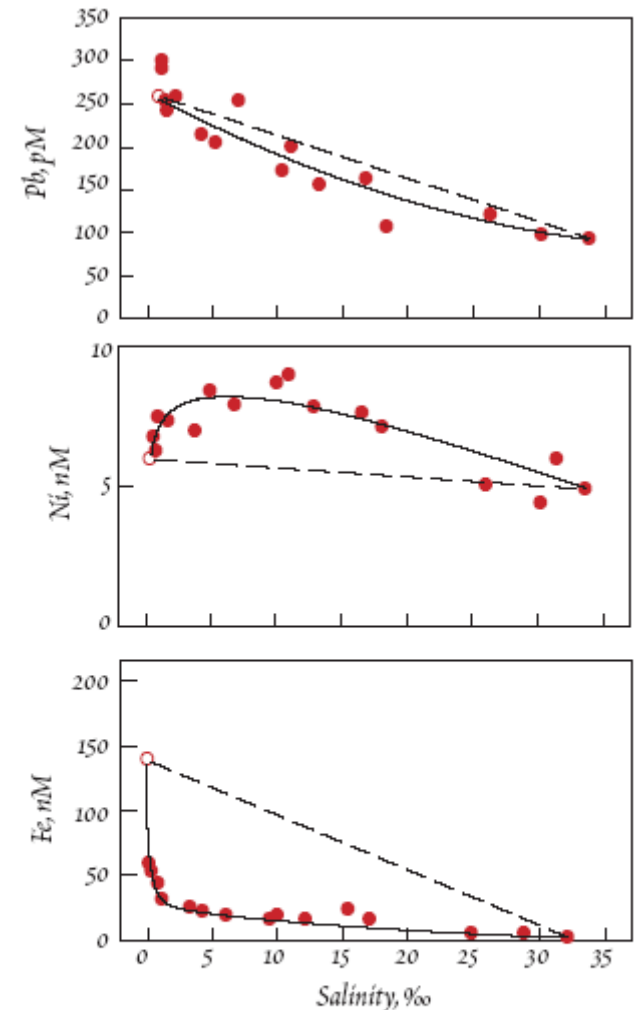


Figure 15.29. Concentrations of dissolved Pb, Ni, and Fe measured in the Gironde estuary, Bordeaux, France. Open symbol is the average concentration of river water. Dashed line is the conservative mixing line, solid line is visual best fit to the data. The curves indicate removal of Fe and Pb and addition of Ni. Modified from Kraepiel et al. (1997).

Element	Rivers		Ocean	
	Dissolved ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Particulate ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Water ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Deep sea clays ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ag	0.3	0.07	0.04	0.1
Al	50	94000	0.5	95000
As	1.7	5	1.5	13
Au	0.002	0.05	0.004	0.003
B	18	70	4440	220
Ba	60	600	20	1500
Br	20	5	67000	100
Ca	13300	21500	412000	10000
Cd	0.02	(1)	0.01	0.23
Ce	0.08	95	0.001	100
Co	0.2	20	0.05	55
Cr	1	100	0.3	100
Cs	0.035	6	0.4	5
Cu	1.5	100	0.1	200
Er	0.004	(3)	0.0008	2.7
Eu	0.001	1.5	0.0001	1.5
Fe	40	48000	2	60000
Ga	0.09	25	0.03	20
Gd	0.008	(5)	0.0007	7.8
Hf	0.01	6	0.007	4.5
Ho	0.001	(1)	0.0002	1
K	1500	20000	380000	28000
La	0.05	45	0.003	45
Li	12	25	180	45
Lu	0.001	0.5	0.0002	0.5
Mg	3100	11800	1.29×10^6	18000
Mn	8.2	1050	0.2	6000
Mo	0.5	3	10	8
Na	5300	7100	1.077×10^7	20000
Nd	0.04	35	0.003	40
Ni	0.5	90	0.2	200
P	115	1150	60	1400
Pb	0.1	100	0.003	200
Pr	0.007	(8)	0.0006	9
Rb	1.5	100	120	110
Sb	1	2.5	0.24	0.8
Sc	0.004	18	0.0006	20
Si	5000	285000	2000	283000
Sr	0.008	7	0.0005	7.0
Sr	60	150	8000	250
Ta	<0.002	1.25	0.002	1.0
Tb	0.001	1.0	0.0001	1.0
Th	0.1	14	0.01	10
Ti	10	5600	1	5700
Tm	0.001	(0.4)	0.0002	0.4
U	0.24	3	3.2	2.0
V	1	170	2.5	150
Y	—	30	0.0013	32
Yb	0.004	3.5	0.0008	3
Zn	30	250	0.1	120

Data from Martin & Whitfield (1983)

Concentrazioni e natura degli elementi disciolti nelle acque estuarine

È la **speciazione** di un elemento tra forme particolata, colloidale e disciolta (es. coppie di ioni, complessi organici ed inorganici) piuttosto che la concentrazione totale che ne controlla la sua reattività nell'ambiente considerato.

Il fattore principale che controlla la natura delle specie inorganiche nelle acque naturali è **l'azione di complessazione** che avviene **in competizione** tra i principali **ligandi inorganici** (es Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^-), quelli **organici** (es. sostanza umica) e **particellato sospeso** (attraverso l'adsorbimento)

La speciazione di ciascun elemento durante il mescolamento delle due acque è influenzata da differenze chimico-fisiche tra acque fluviali e marine:

- salinità
- composizione ionica
- pH
- potenziale redox (Eh)

Anche con una certa conoscenza di pH e Eh ci sono molte incertezze ai fini di completa comprensione della speciazione degli elementi nelle acque naturali che vengono accuite dal mescolamento delle acque nel sistema estuarino.

Le interazioni disciolto→particolato negli estuari

I processi coinvolti nell'aggiunta o rimozione dei composti disciolti nella zona di mixing sono:

- 1) flocculazione, adsorbimento, precipitazione e *uptake* biologico determinano una sottrazione dei componenti dalla frazione disciolta a favore di quella particolata.



accumulo nei sedimenti

- 2) rilascio dalla superficie delle particelle o dalla "degradazione" dei composti organici



immissione dei componenti nella fase disciolta

- 3) reazioni di complessazione e chelazione con ligandi organici ed inorganici che stabilizzano i diversi componenti nella fase disciolta.



asportazione dal flusso uscente se rimangono associate alla fase disciolta



Come modellizzare il comportamento biogeochimico dei metalli in tracce in ambiente estuarino?

Le interazioni disciolto→particolato negli estuari

Gli studi di laboratorio che sono stati portati a termine per investigare le reazioni chimiche in ambiente estuarino sono di due tipi:

1. quelli che implicano il mescolamento artificiale di acque dolci e salate con la caratterizzazione dei prodotti formati dalle reazioni;
2. quelli che tentano di studiare i processi di reazione individuali, come assorbimento-rilascio, attraverso esperimenti in cui variano in condizioni controllate i singoli parametri (es. pH).

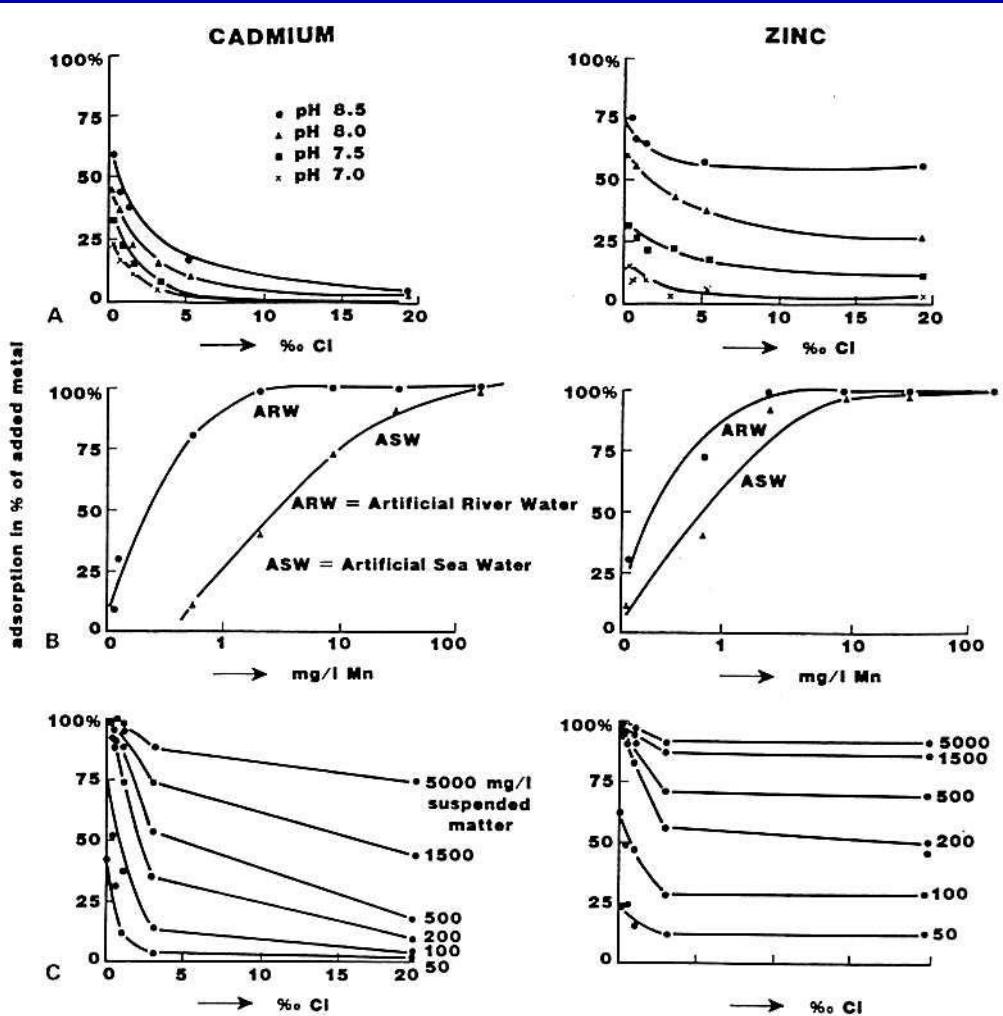


Fig. 127 A-C. Adsorption of Cd (5 $\mu\text{g/l}$) and zinc (50 $\mu\text{g/l}$) on sediment from the river Rhine. A Influence of chlorinity and pH. B Adsorption of cadmium and zinc on hydrous manganese hydroxides in artificial riverwater and artificial seawater. C Influence of chlorinity and suspended matter concentration on the adsorption of cadmium and zinc

Salomons (1980)