

L'IDROSFERA:

è l'insieme delle acque che ricoprono la superficie terrestre?

L'IDROSFERA per i geochimici?

L'idrosfera è il complesso delle acque naturali esistenti nella Terra e rappresenta la fase liquida delle reazioni chimiche che avvengono nella parte più esterna del globo

L'acqua è la risorsa naturale più importante per l'uomo, indispensabile per la sua sopravvivenza e costituisce la materia prima per la maggior parte delle attività industriali.

Di tutta l'acqua disponibile nella superficie del pianeta, **il 97.25% è salata.**

Il restante 2,75% di acqua dolce è per la maggior parte inutilizzabile, perché bloccato nelle calotte polari e nei ghiacciai o intrappolato nelle falde sotterranee;

rimane quindi **solo il 0.1% a disposizione dell'umanità**, una quantità limitata, ma che viene continuamente ricostruita attraverso il ciclo idrologico.

Una quantità teoricamente sufficiente a una popolazione di **20 miliardi** di persone, ma non distribuita uniformemente.

Dal 1950 la quantità d'acqua dolce disponibile pro capite è diminuita da **17.000 a 7.500 m³**

DISTRIBUZIONE DELLE MASSE D'ACQUA NELL'IDROSFERA

Idrosfera	Volume (km ³)	%
Oceani	1,37 x 10 ⁹	97,25
Ghiacci	2,9 x 10 ⁷	2,05
Acque continentali (prof. 750-4000)	5,3 x 10 ⁶	0,38
Acque continentali (prof. <750)	4,2 x 10 ⁶	0,30
Laghi	1,25 x 10 ⁵	0,01
Umidità del Terreno	6,5 x 10 ⁴	0,005
Atmosfera (liq. equiv. al vap.)	1,3 x 10 ⁴	0,001
Fiumi	1,7 x 10 ³	0,0001
Biosfera	6 x 10 ²	0,00004
Totale	1,409 x 10 ⁹	
Acqua potabile disponibile	1,6 x 10⁶	Circa 0,1%

La disponibilità della “risorsa acqua” costituisce uno dei punti di primario interesse, economico e strategico a livello mondiale.

Questa preziosa risorsa è sempre più minacciata da una serie di fattori:

- inquinamento provocati da industria ed agricoltura
- elevati consumi
- sprechi determinati dall'impiego di acque di alta qualità per usi scadenti (lavaggio auto, usi industriali, ecc)
- abbassamento della superficie freatica.

La geochimica dell'idrosfera si occupa dello studio di acque naturali che **si possono trattare come soluzioni acquose** in quanto, nelle acque naturali, **sono sempre presenti elementi ioni o sostanze che rendono l'acqua non «pura».**

Proprietà chimico-fisiche dell'acqua

L'acqua è presente sulla terra nei 3 stati di aggregazione: **solido, liquido e gassoso**.
Il campo di variabilità delle temperature sulla terra (P atm) include quelle dei *passaggi di stato*.

L'acqua è anomala!

Allo stato liquido ha una densità maggiore che allo stato solido.

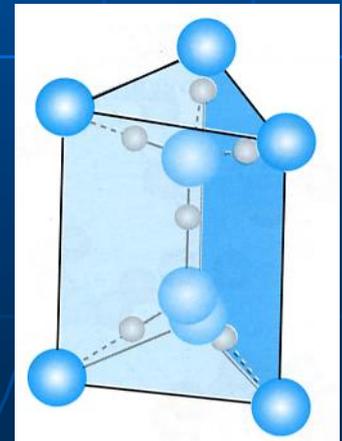
Il ghiaccio oltre a galleggiare sulla superficie delle acque fa da **coibentante** e limita la diminuzione di temperatura delle acque sottostanti.



Il ghiaccio e la sua struttura molto aperta:

l'ossigeno è coordinato tetraedricamente mediante orbitali sp^3 , con quattro atomi di idrogeno, due ad una distanza di 1 Å ed altri due più lontani, a 1,76 Å.

Questa disposizione porta ad una struttura con gli atomi di ossigeno distanti 2,76 Å.



La capacità di formare legami a ponte di idrogeno spiega gli **alti punti di fusione e di ebollizione dell'H₂O** rispetto ad altri composti dell'idrogeno con elementi del VI gruppo come: H₂Se -65, -45 °C; H₂Te -53 -45 °C; H₂S -83, -63 °C.

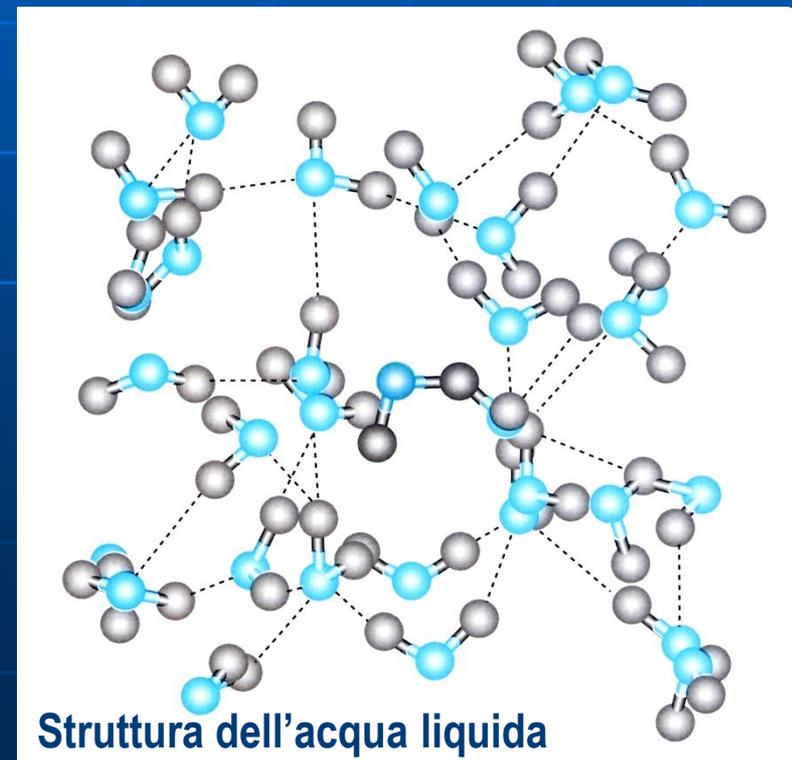
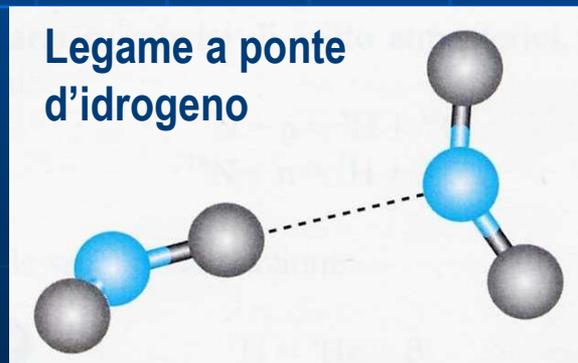
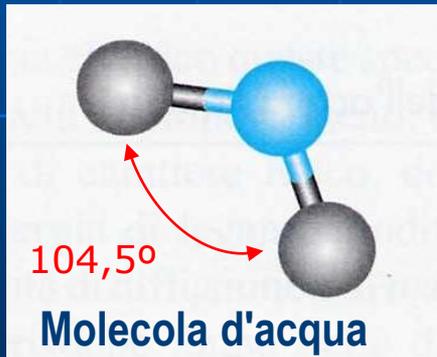
TABELLA 2.2 Proprietà chimico-fisiche dell'acqua

Calore specifico (15°C)	1 cal/g
Calore di evaporazione	540 cal/g
Tensione superficiale (20°C)	72.53 dine/cm
Densità (4°C)	1.000 g/cm ³
Temp. di ebollizione (P =1 atm)	100 °C
Temp. di solidificazione (P =1 atm)	0 °C
Temperatura critica	374 °C
Pressione critica	217 atm

Struttura dell'acqua

La molecola d'acqua ha **struttura tetraedrica deformata**, con un ossigeno al centro del tetraedro, due vertici occupati dagli idrogeni (angolo H-O-H di circa 105 gradi anziché 109° e 28') e gli altri vertici occupati da due coppie di elettroni del sottolivello "p".

Grazie alla forte asimmetria delle cariche elettriche, si formano dei **legami a ponte di idrogeno** con le molecole d'acqua circostanti



Densità dell'acqua

La densità dell'acqua varia con la temperatura in quanto con la diminuzione della temperatura entrano in gioco due effetti contrastanti:

i legami a ponte di idrogeno che sono responsabili di una struttura meno compatta

la contrazione termica che provoca una diminuzione del volume.

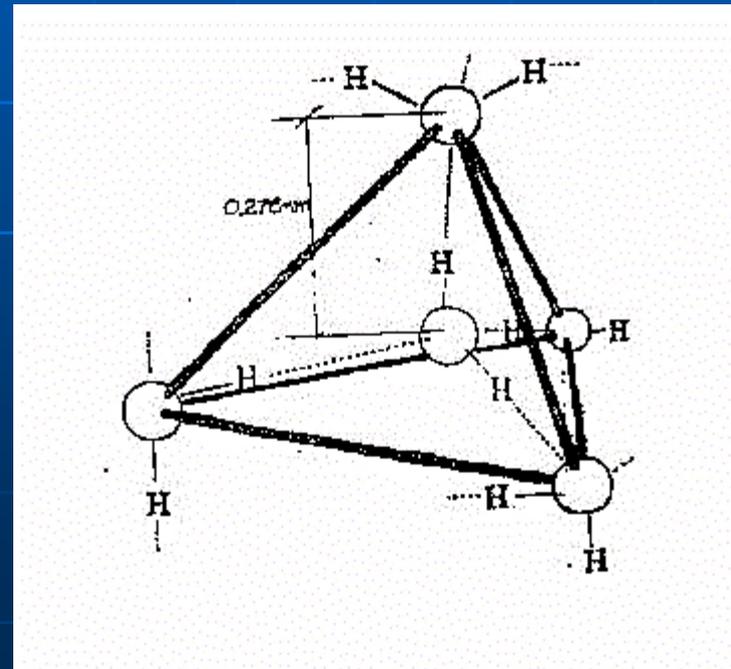
L'equilibrio avviene a 4 °C dove l'acqua raggiunge il massimo di densità.

A temperature maggiori prevale l'effetto dell'espansione termica.

A temperature minori prevale l'effetto dei legami a ponte d'idrogeno sulla contrazione del volume dovuta alla bassa temperatura.

Allo stato solido ogni molecola di acqua si lega con altre quattro molecole mediante legami idrogeno in una configurazione tetraedrica, dando luogo ad una conformazione tridimensionale a strati costituiti di anelli esagonali.

Il legame idrogeno spiega anche l'insolito comportamento dell'acqua quando questa congela: a causa di questo legame, quando la temperatura si abbassa fino al punto di congelamento, le molecole di acqua si organizzano in una **struttura cristallina dalla simmetria esagonale** tipica del ghiaccio, che risulta essere meno densa dell'acqua liquida.



La variazione della densità con la temperatura consente la stratificazione dell'acqua dei laghi con formazione di tre zone:

superficiale

Epilimnio

Intermedio

Termocline (o Metalimnio)

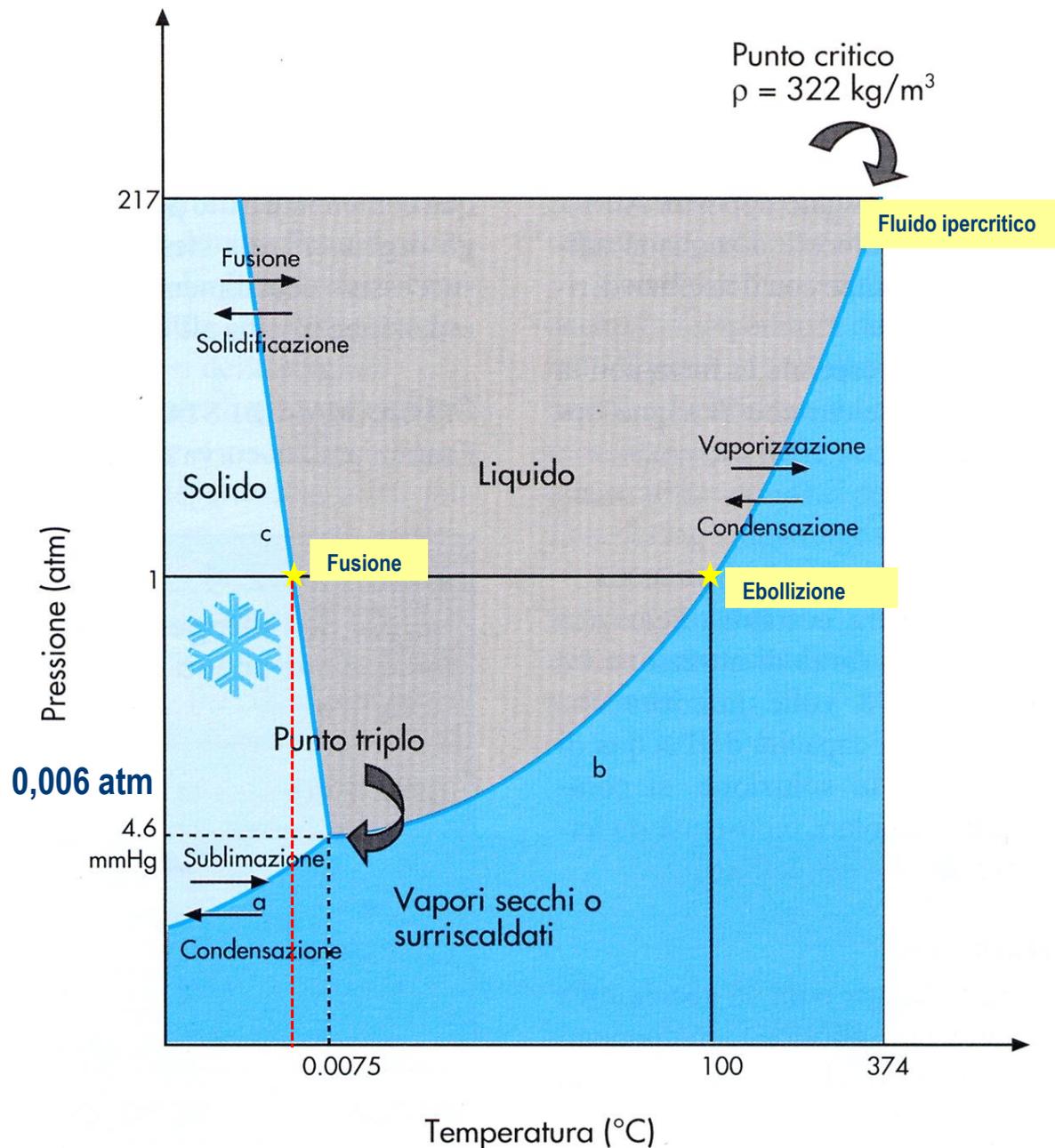
profondo

Ipolimnio

TABELLA 2.3 Densità dell'acqua pura in funzione della temperatura

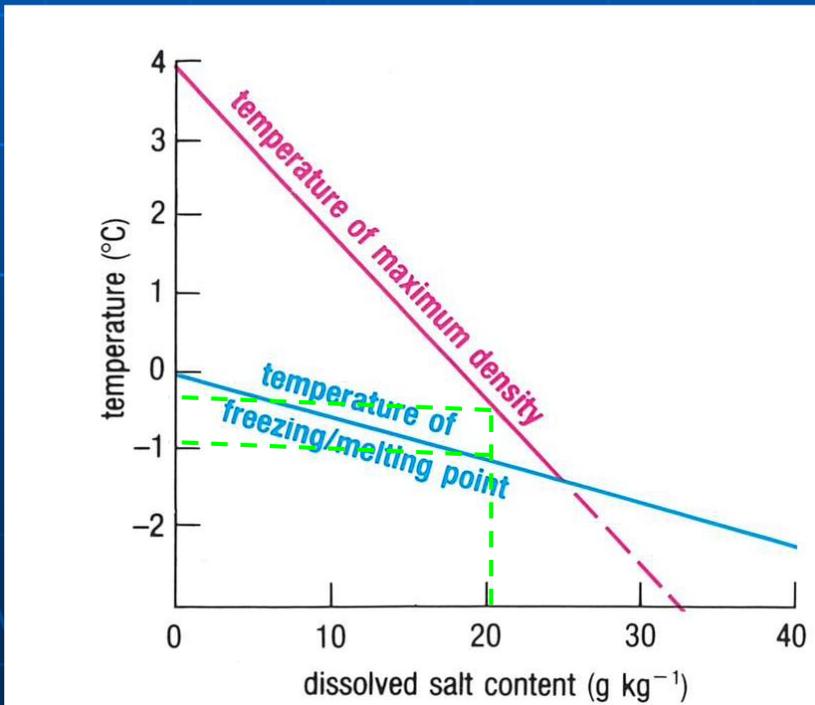
T (°C)	ρ (mg/ml)
0	0.99987
3.98	1.00000
5	0.99999
10	0.99973
20	0.99823
30	0.99567
40	0.99224
50	0.98807
60	0.98324
70	0.97781
80	0.97183
90	0.96534
100	0.95838

Diagramma di stato dell'acqua



Qual è l'effetto dei sali disciolti?

- Aumento di densità (1 g/cm^3 acqua dolce \rightarrow acqua marina 1.03 g/cm^3)
- Abbassamento del punto di congelamento



Acqua con $S=35 \text{ g/kg}$
+
Acqua fusione da ghiacci



Punto di congelamento si
abbassa o si innalza?

Composizione isotopica

La combinazione delle varie specie isotopiche dell'H e dell'O consentirebbero la formazione di **18 specie molecolari di H₂O** ma, considerando le abbondanze e i tempi di decadimento, quelle che possono rivestire importanza negli studi ambientali sono quelle indicate in tabella.

Possiedono **stesse proprietà chimiche ma comportamenti differenti in alcuni processi di carattere fisico** (es. evaporazione, condensazione): sono **ottimi traccianti ambientali!**

Abbondanze relative degli isotopi dell'idrogeno, dell'ossigeno e di alcune molecole d'acqua a differente composizione isotopica

IDROGENO	¹ H	99,985 %
	² H (D)	0,015 %
	³ H (T)	10⁻¹⁷ %
OSSIGENO	¹⁶ O	99,762 %
	¹⁷ O	0,038 %
	¹⁸ O	0,200 %
ACQUA	¹ H ₂ ¹⁶ O	99,73 %
	¹ H ₂ ¹⁸ O	0,20%
	¹ H ₂ ¹⁷ O	0,04%
	¹ H ² H ¹⁶ O	0,032 %
	¹ H ³ H ¹⁶ O	

Ciclo dell'acqua

Una parte dell'acqua delle precipitazioni va ad alimentare il **deflusso superficiale (R)** dei fiumi, mentre un'altra frazione **si infiltra (I)** nel suolo dando origine alle falde acquifere.

Con velocità differenti, queste acque, prima o poi ritornano all'oceano.

Parte dell'acqua presente nel suolo ritorna in atmosfera o a seguito dell'evaporazione o, assorbita dalle radici delle piante e trasportata alle foglie, restituita all'atmosfera mediante la traspirazione

(evapotraspirazione E)



Se con **P** indichiamo il **totale** delle **precipitazioni**:

$$P = R + I + E$$

Le velocità di trasferimento delle masse d'acqua nelle varie fasi del ciclo idrologico sono molto diverse.

Il **tempo medio di residenza delle acque** è definito come il tempo che una molecola d'acqua rimane in un determinato comparto del ciclo idrologico

$$= \frac{\text{quantità d'acqua immagazzinata nel comparto}}{\text{quantità che entra (o esce) nell'unità di tempo}}$$

in atmosfera è di circa **11 giorni**, mentre **nell'oceano** è dell'ordine delle **migliaia di anni (≈3900)**.

Le velocità di trasferimento sulla superficie terrestre è molto variabile e dipende dal circuito idrologico (sistema carsico, strati argillosi ecc.).

Ciclo dell'acqua

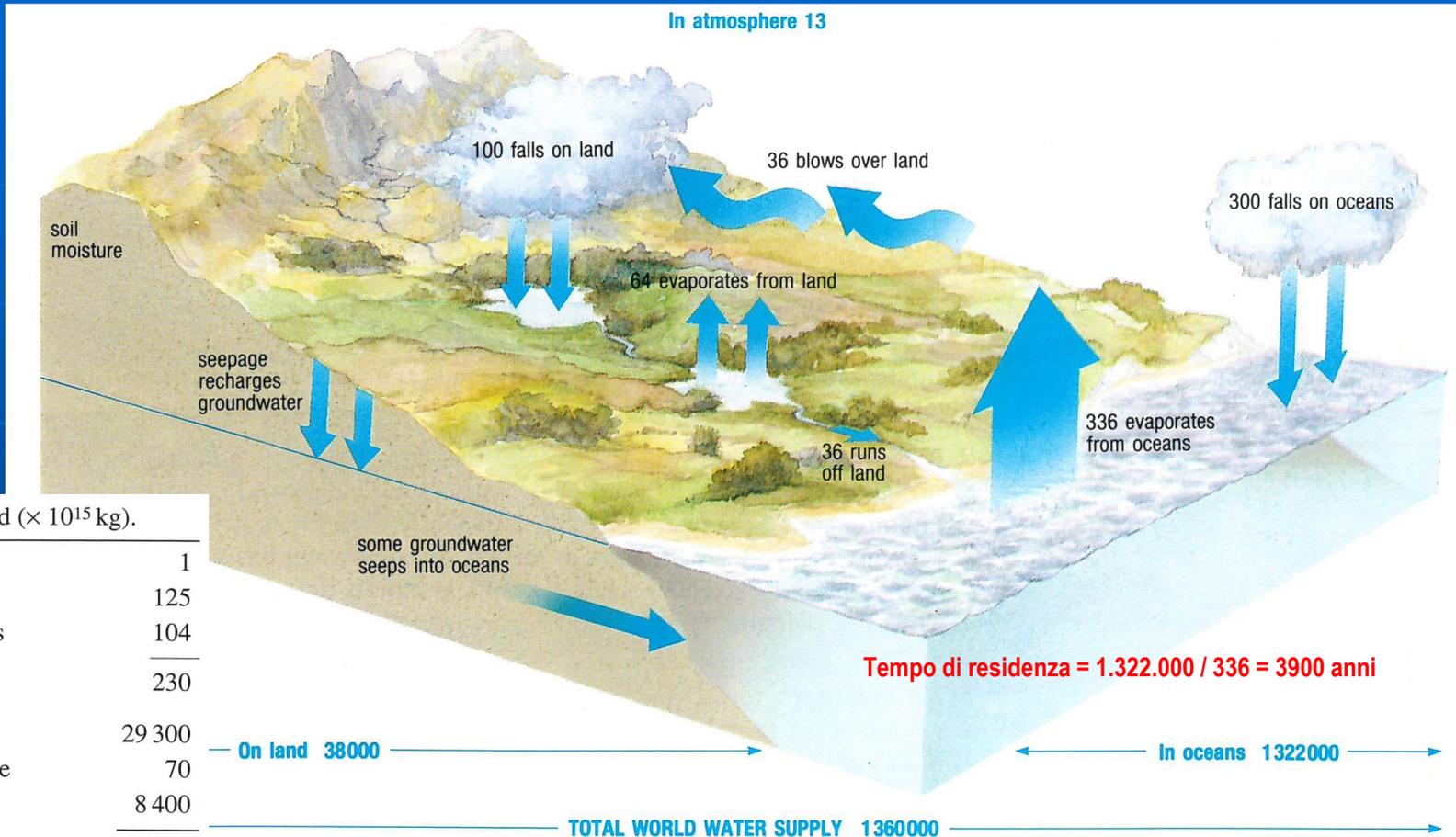


Table 1.3 Water on land ($\times 10^{15}$ kg).

Rivers and streams	1
Freshwater lakes	125
Salt lakes and inland seas	104
Total surface water	230
Glaciers and ice-caps	29 300
Soil moisture and seepage	70
Groundwater	8 400
Total on land	38 000

Flusso dell'acqua (1 unità in nero è $\times 10^{15}$ Kg cioè 10^3 km³) e quantità di acqua immagazzinata nelle diverse parti del ciclo (in blu).

Le acque oceaniche

La massa degli oceani è di $1,37 \cdot 10^{21}$ kg pari 0,02 % della massa della Terra.

Gli oceani attualmente si sviluppano nella direzione Nord-Sud mentre in passato occupavano zone differenti.

I parametri fondamentali nello studio delle acque oceaniche:

temperatura

salinità

densità

Temperatura

Si distinguono due temperature, una T *in situ* e una *potenziale* (θ), molto utile quest'ultima per confrontare acque provenienti da diverse località.

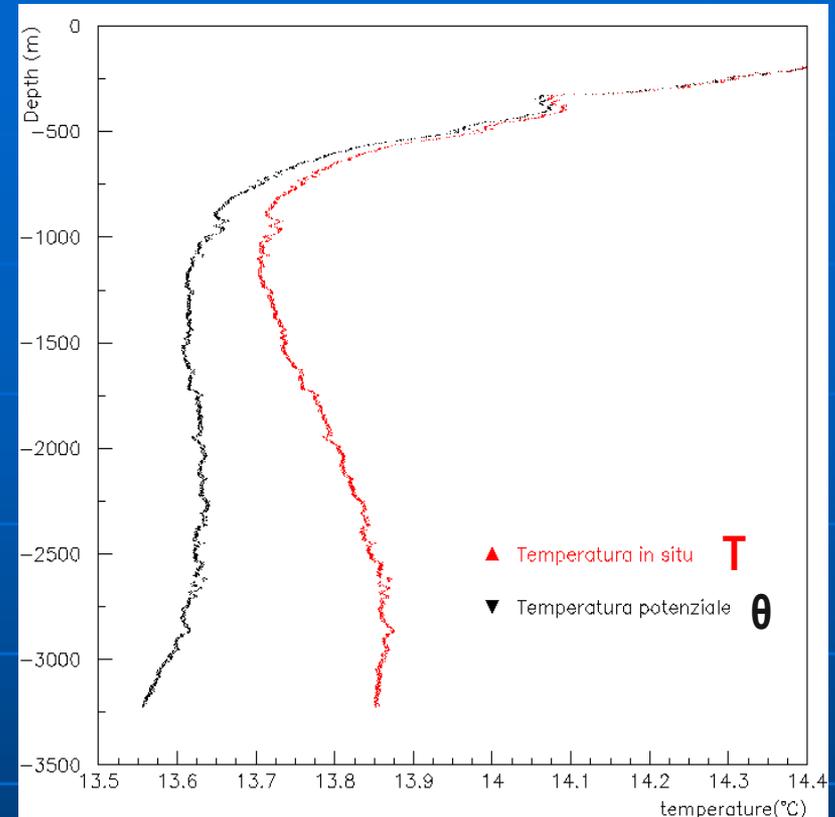
La **temperatura potenziale** è la temperatura finale di un campione di acqua portato senza mescolamenti e in modo adiabatico (senza scambio di calore), dalla pressione P alla pressione atmosferica P_0 .

Risulterà che:

$$P > P_0$$

e mediamente

$$T - \theta = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C ogni 1000 metri di profondità}$$



Profili della temperatura *in situ* e della temperatura potenziale misurati nel sito di Capo Passero (Sicilia) durante il mese di agosto 2002.

L'incremento del riscaldamento è piccolo (ca. $0,1^\circ\text{C}/1000\text{m}$ di profondità), perciò la correzione delle temperature misurate *in situ*, per eliminare l'effetto compressione, è significativa solo a profondità maggiori di 1000m

La temperatura superficiale degli oceani varia in modo piuttosto irregolare e dipende:

- dalla latitudine
- dalla vicinanza delle masse continentali
- dalle correnti superficiali

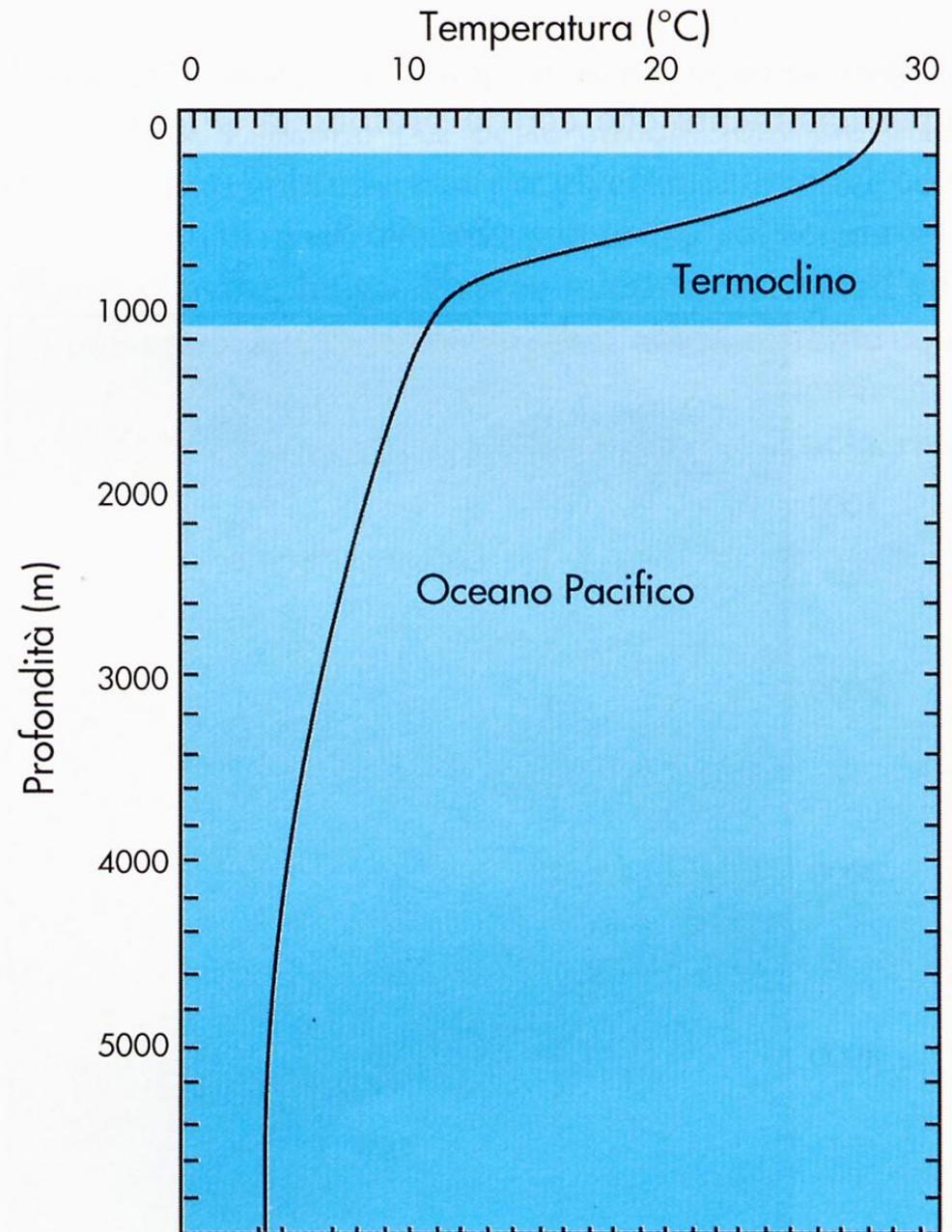
Temperature medie superficiali degli oceani in funzione della latitudine

Latitudine	Emisfero N	Emisfero S
80°	-1,7	-
70°	0,7	-1,3
60°	4,8	0,0
50°	7,8	6,4
40°	14,1	13,3
30°	21,3	19,5
20°	25,4	24,0
10°	27,2	25,8
0°	27,1	27,1

Profilo della temperatura con la profondità.

Lo strato più superficiale, circa 100 m, presenta una temperatura pressoché costante, segue una zona dove la temperatura diminuisce bruscamente (***Termoclino***).

La diminuzione continua in profondità in modo più graduale fino ad uno strato omotermico profondo.



Il viaggio della H.M.S. Challenger

127.500 km dall' Atlantico al Pacifico

492 saggi di acque profonde

133 dragaggi di fondo

151 campionamenti in mare aperto

236 misure in serie di temperatura delle acque

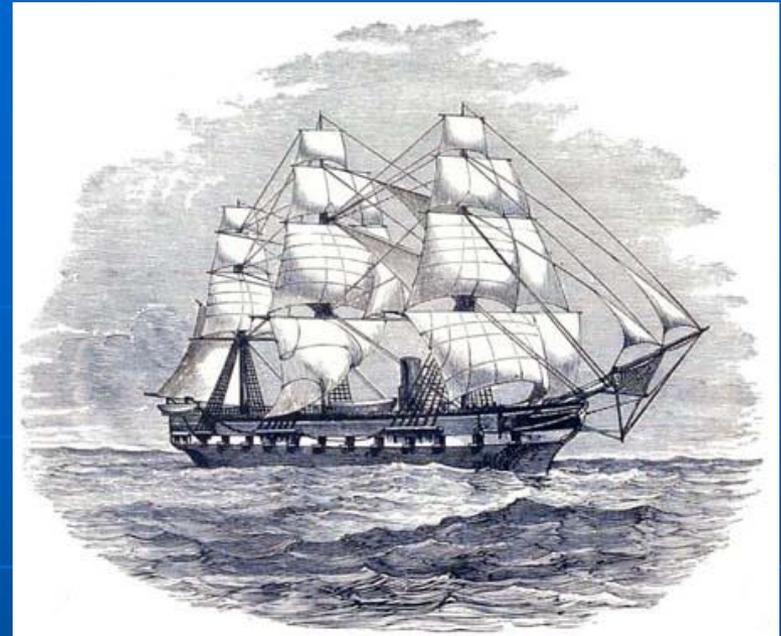
4.717 nuove specie di organismi marini

8.185 m max prof. misurata nei dintorni della Fossa delle Marianne

77 campioni raccolti durante la spedizione, furono studiati nel 1884 da William Dittmar



Dai risultati delle prime analisi quantitative dei componenti principali, scaturì il **principio fondamentale di costanza dei rapporti tra gli ioni principali**, cioè acque con salinità diverse mantengono lo stesso rapporto fra gli ioni principali.



H.M.S. Challenger Dic 1872 - Mag 1876

Salinità

Martin Knudsen (1899) definì la **Salinità (S ‰)** gravimetricamente come il peso di sostanza solida che può essere ottenuta dopo evaporazione di 1 kg di acqua nelle seguenti condizioni:

- i solidi siano stati essiccati fino a peso costante a 480 °C
- i Carbonati siano stati convertiti in Ossidi
- la Materia Organica sia stata ossidata
- Bromo e Iodio siano stati sostituiti da un'equivalente quantità di Cloro

queste operazioni portano ad un determinazione della salinità inferiore di circa lo 0.4% rispetto al reale contenuto in sali.

Per il **principio della costanza dei rapporti ionici**: attraverso la misura di uno dei costituenti principali, può essere determinato uno qualsiasi degli altri componenti come pure la quantità totale di sali.

Per opportunità analitiche, ai primi del novecento, venne definita la **Clorinità (CI ‰)**, “il cloruro equivalente alla concentrazione totale di alogenuri, espresso in parti per mille in peso e misurato per titolazione con una soluzione di nitrato d’argento”.

La prima relazione diretta tra Salinità e Clorinità, molto utile dal punto di vista pratico, venne definita da **Forch, Knudsen & Sorensen (1902)**:

$$S (\text{‰}) = 0,030 + 1,8050 \text{ CI } (\text{‰})$$

poichè per lungo tempo la titolazione dell’acqua di mare è stata eseguita con Nitrato di Argento, è stata introdotta nel 1937, per convenzione, la seguente definizione:

$$\text{CI } (\text{‰}) = 0,3285234 \text{ PAg}$$

dove **PAg** indica il peso di Argento in grammi necessario alla precipitazione degli alogeni in 0,3285234 kg di acqua di mare.

Nel 1966, alla luce di nuove indagini, si arriva ad una nuova relazione **UNESCO**:

$$S (\text{‰}) = 1,80655 \text{ CI } (\text{‰})$$

Salinità pratica

Dal 1981 la determinazione della salinità avviene utilizzando metodi fisici (**conducibilità**) più facilmente misurabili e in relazione diretta con la salinità. Il **JPOTS** (*Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards*) ha stabilito l'adozione di una **scala pratica di salinità** per la quale la calibrazione viene fatta con una soluzione di cloruro di potassio (KCl).

La **salinità pratica** (**PSU**) di un campione di acqua di mare, viene così definita:

$$K_{15} = \frac{\text{Conducibilità campione acqua di mare (15°C, 1 atm)}}{\text{Conducibilità KCl [32,4356 g/kg] (15° C, 1 atm)}}$$



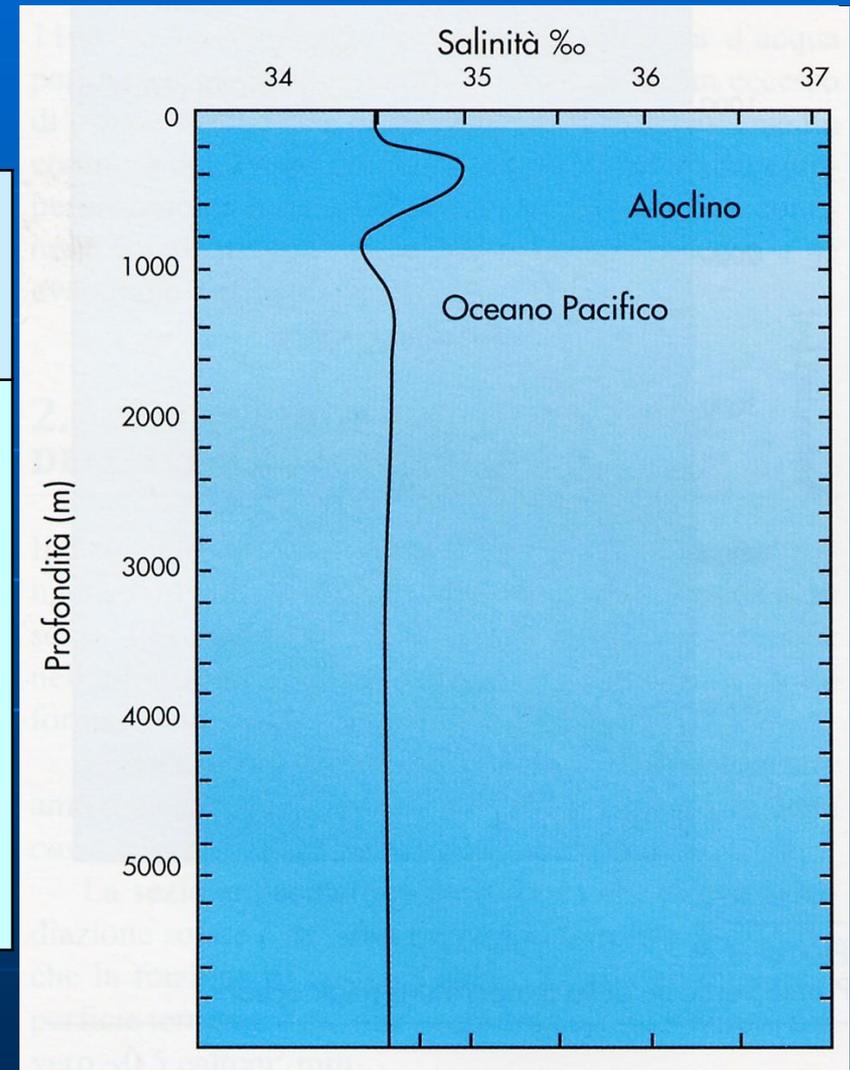
Il valore di K_{15} pari a 1 corrisponde per definizione ad una salinità pratica di 35 (è adimensionale!).

$$S = 0,0080 - 0,1692 K_{15}^{1/2} + 25,3851 K_{15} + 14,0941 K_{15}^{3/2} - 7,0261 K_{15}^2 + 2,7081 K_{15}^{5/2}$$

$$\text{con } K_{15} = C(S, 15, 1) / C(\text{KCl}, 15, 1)$$

La salinità media dei mari aperti ammonta a circa il 35 ‰.

Località	Salinità g / kg
Oceano Atlantico (all'Equatore)	35,67
Mar Baltico (presso Gothland)	7,21
Mar Mediterraneo (presso Tunisi)	38,97
Mar Rosso (al centro)	39,76
Oceano Indiano (all'equatore)	35,14
Oceano Pacifico (all'equatore)	34,85
Mare della Cina	32,08



Densità

La densità dell'acqua oceanica dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche, quali Pressione (**P**), Temperatura (**T**) e salinità (**S**).

L'espressione che esprime il legame tra le variabili citate è l'equazione di stato dell'acqua di mare:

$$\rho \text{ (kg m}^{-3}\text{)} = \rho \text{ (P,T,S)} = [0,702 + A/B]^{-1} \quad \text{Wilson \& Bradley (1968)}$$

dove:

$$A = 1753,73 + 11,01 T - 0,0639 T^2 - 3,9986 S - 0,0107 TS$$

$$B = 5880,9 + P + 37,592 T - 0,34395 T^2 + 2,2524 S$$

La temperatura ha una influenza maggiore della salinità sulla densità!

La densità raramente viene misurata *in situ* ma, in genere, si ricava misurando le tre variabili indicate, normalizzando alla pressione atmosferica non tenendo conto della compressibilità.

La densità dell'acqua al livello del mare è tipicamente 1027 kg/m³

Per semplificare, gli oceanografi spesso considerano solo le ultime 2 cifre della densità, una quantità che chiamano **anomalia della densità (density anomaly) o sigma (S,T,P)**:

$$\sigma(S,T,P) = \rho(S,T,P) - 1000 \text{ kg/m}^3$$

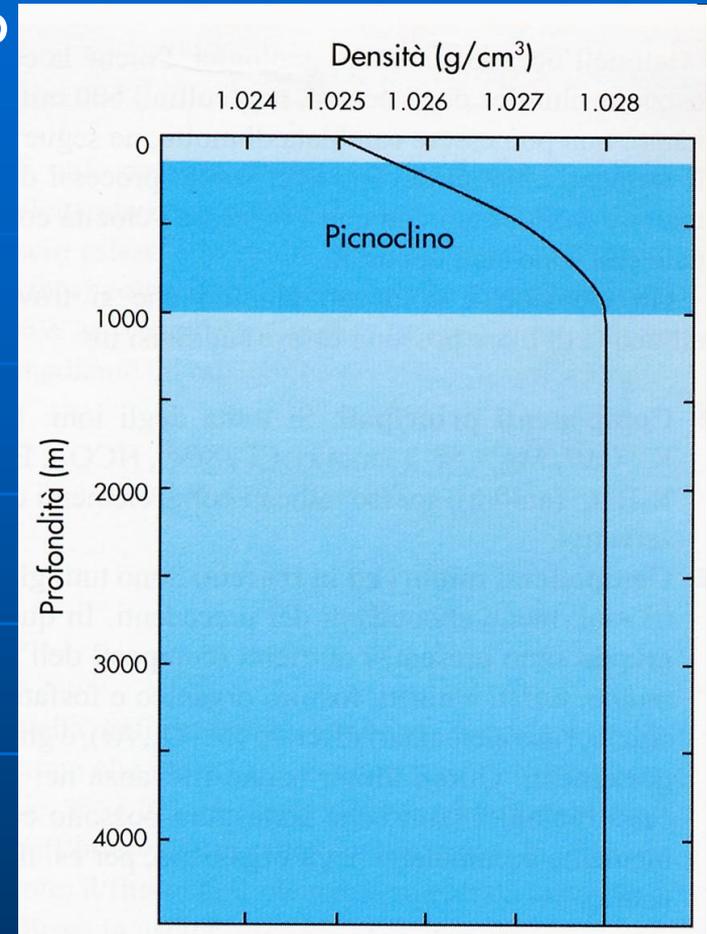
σ è tipicamente 27.00 kg/m^3 !

Se stiamo studiando gli strati superficiali del mare, possiamo ignorare la compressibilità, ed usiamo una nuova quantità:

$$\sigma_t = \sigma(S, T, 0)$$

Questa è l'anomalia della densità di un campione di acqua quando la pressione totale è stata ridotta alla sola pressione atmosferica.

Temperatura e Salinità sono valori misurati *in situ*
es. per $S=35$, $T=20^\circ\text{C}$, $\rho=1.02476 \text{ g cm}^{-3}$ quanto vale σ_t ?

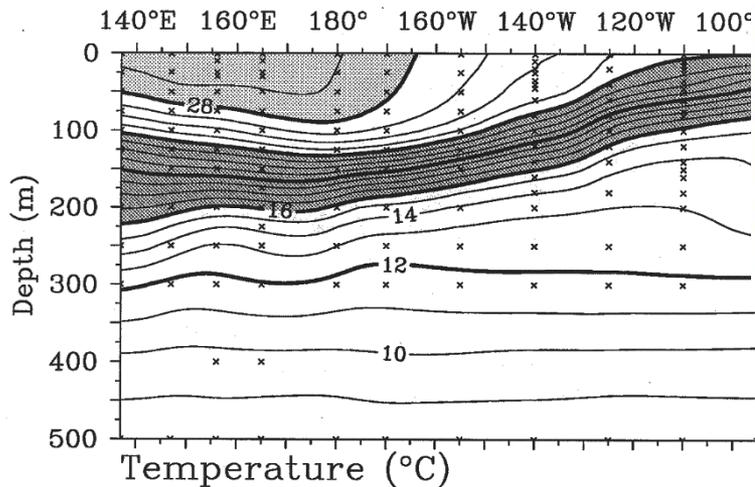
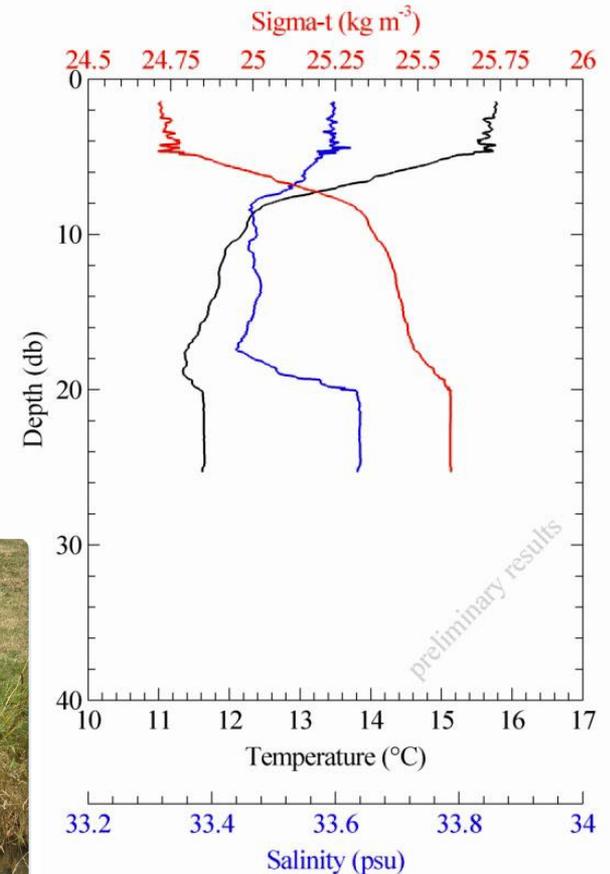


$$\sigma_t = 24.76 \text{ kg/m}^3$$

L'andamento dei principali parametri oceanografici può essere rappresentato come **singolo profilo**, quando si consideri una sola stazione di campionamento con diverse quote alle quali è stato effettuato il prelievo, oppure con un profilatore a sensori (CTD) che rilevano in continuo i dati principali (salinità, temperatura, ossigeno disciolto, pH).

Con più stazioni disposte lungo un allineamento si può avere una **rappresentazione per sezione** di una determinata proprietà, il cui andamento viene espresso con isolinee, ricavate dalla matrice spaziale dei dati rilevati ad ogni stazione dell'allineamento.

LOCO 2005, SlowDROP CTD
Cast 043 on 08/28/2005 at 06:22 GMT
36.9029° Latitude, -121.9609° Longitude
Station: --

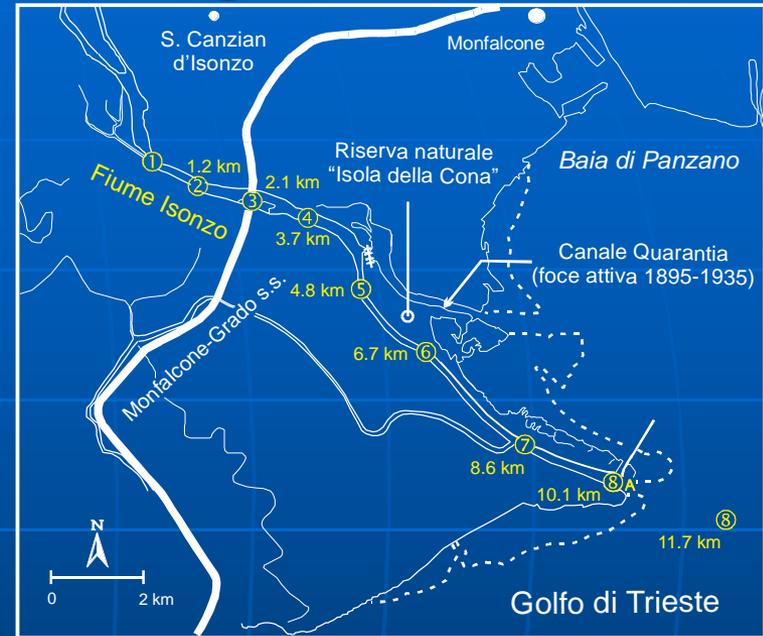
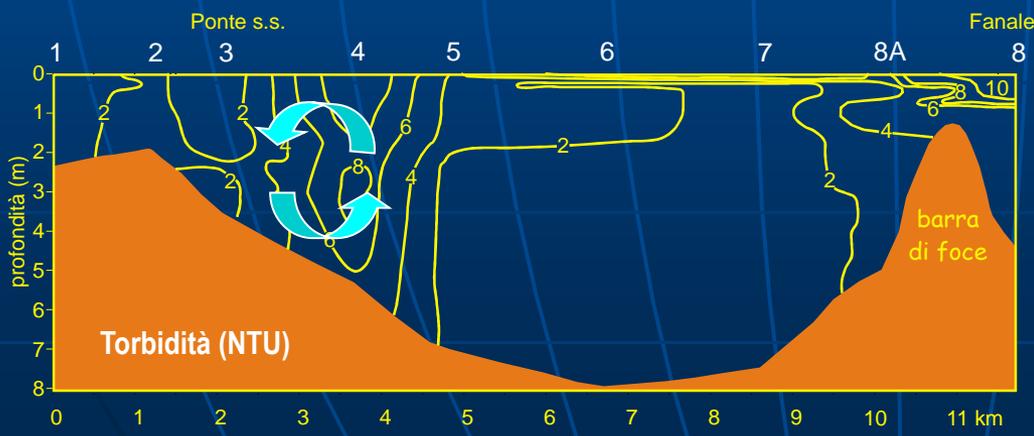
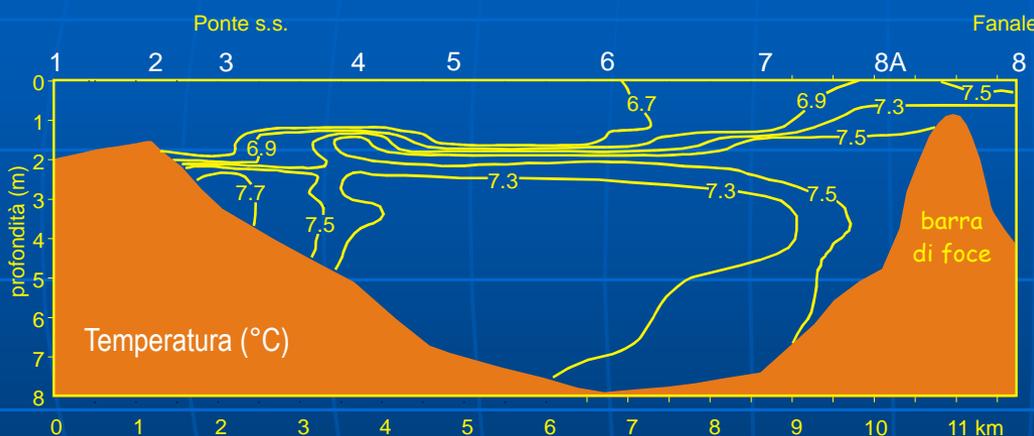
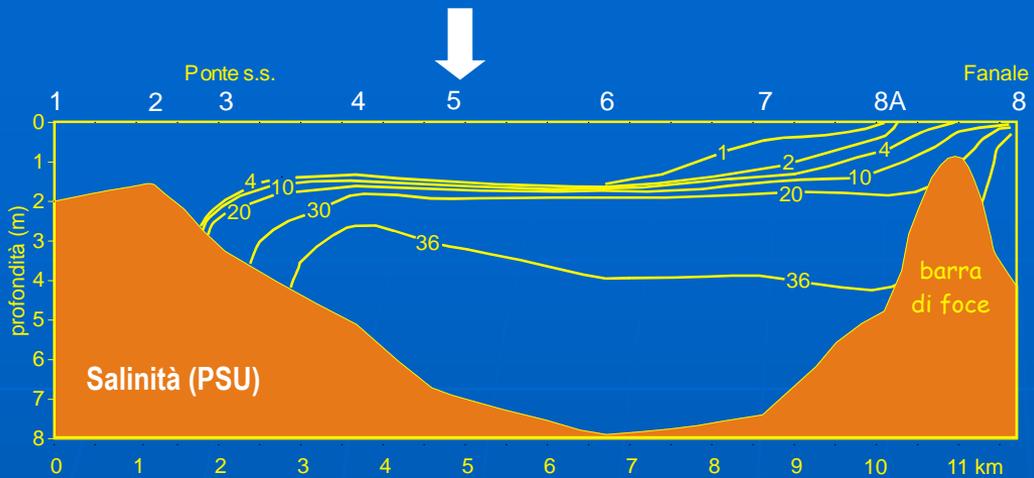


A seconda del parametro rappresentato si parla di **isoterme** per la temperatura, **isoaline** per la salinità e **isopicne** per la densità.

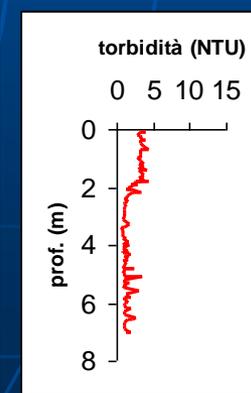
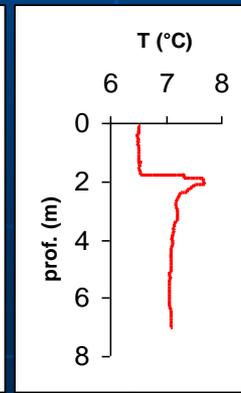
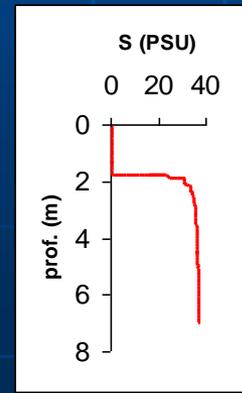
Febbraio 2002

Foce F. Isonzo

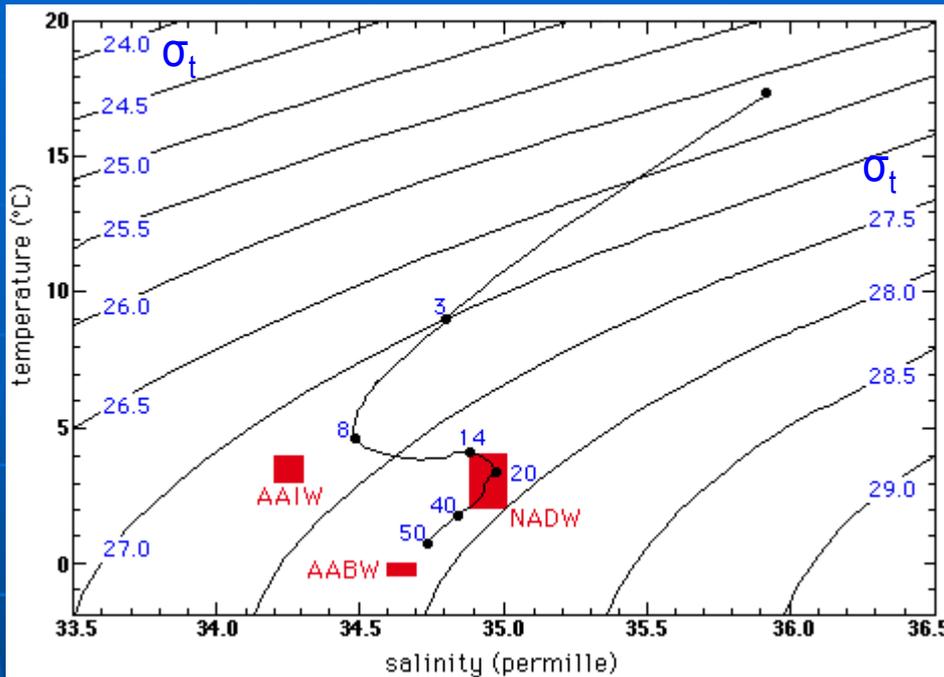
in regime normale



Stazione 5



Un'altra rappresentazione grafica per Salinità e Temperatura



Le **rappresentazioni T-S** possono riferirsi sia a distribuzioni spaziali, e permettere l'identificazione delle masse d'acqua e dei rapporti che intercorrono fra esse (grado di mescolamento, stabilità, ecc.), sia a distribuzioni temporali che indicano l'evolversi delle masse d'acqua secondo cicli temporali (stagionali, annuali, serie storiche, ecc.).

Esempio di diagramma T-S :

Osservazioni fra 150 m e 5000 m a 9°S di latitudine nell'Oceano Atlantico.

I punti rappresentano campioni singoli di acqua di mare.

I numeri indicano le profondità espresse in centinaia di metri.

I riquadri rossi individuano le principali masse d'acqua per l'Atlantico oltre i 1000 m:

AABW = Antarctic Bottom Water; NADW = North Atlantic Deep Water; AAIW = Antarctic Intermediate Water.

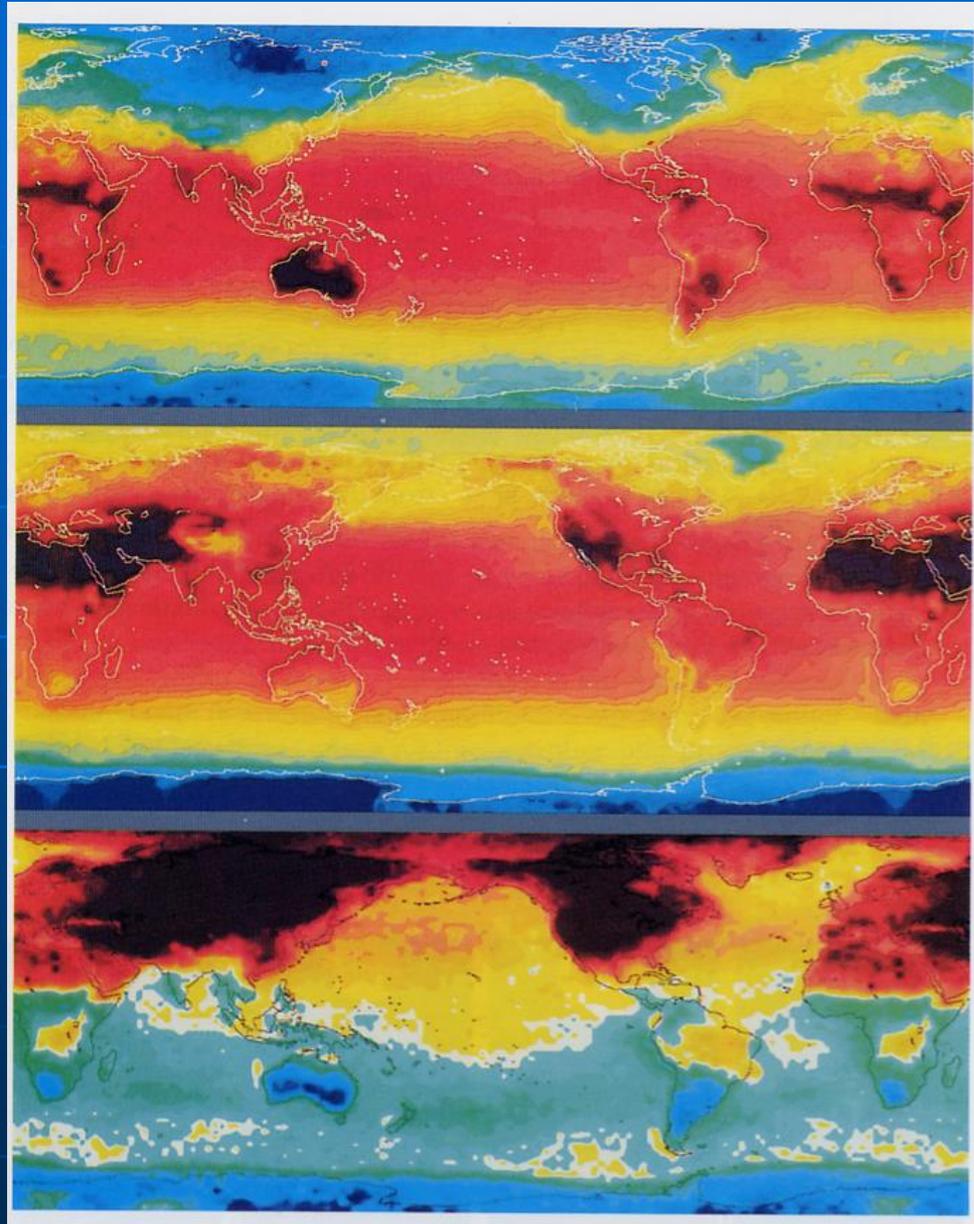
Effetto dell'insolazione sulla superficie terrestre da sensori all'infrarosso (satellite)

Temperature in Gennaio

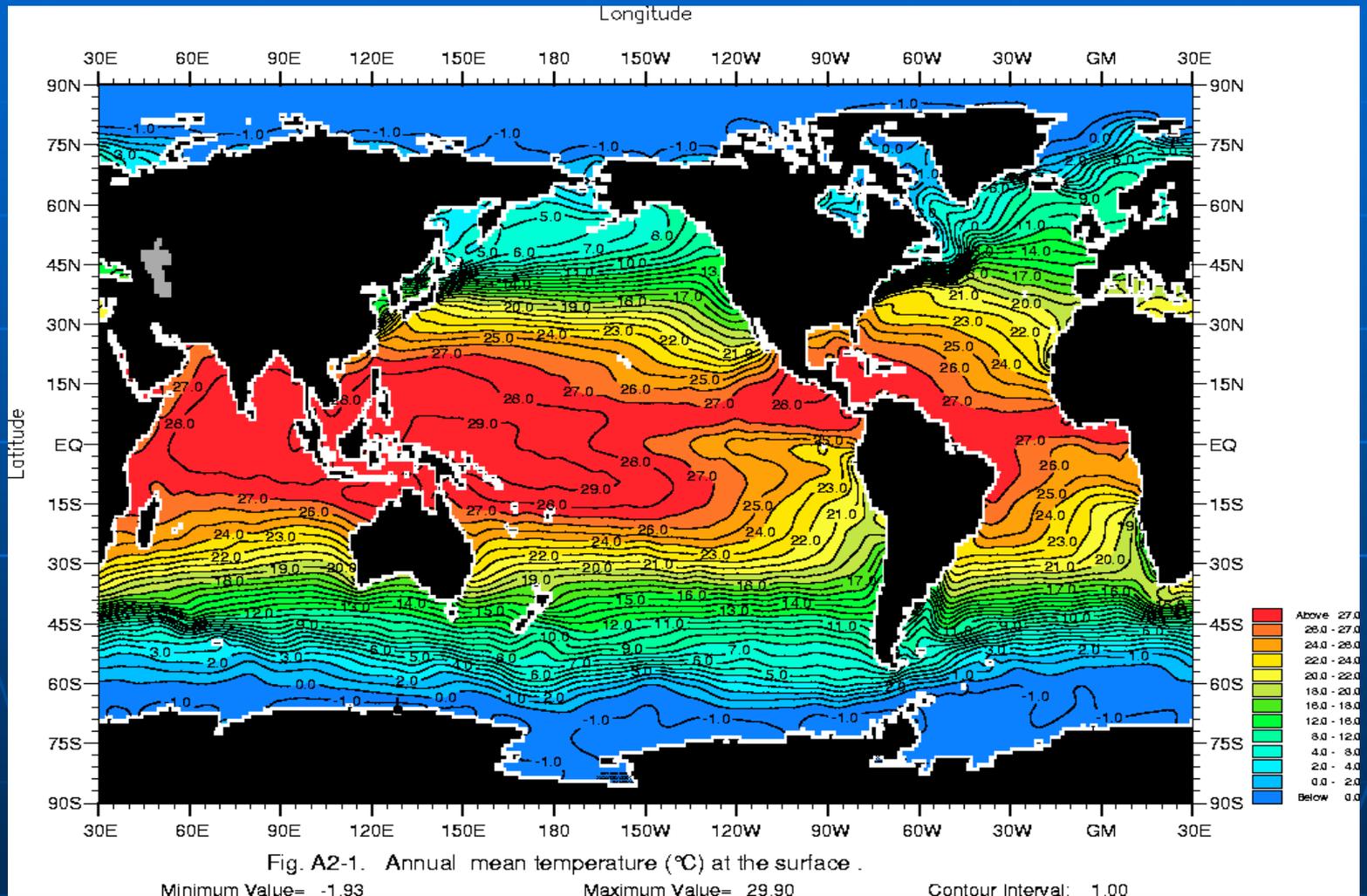
Figure 2.3 Daytime sea-surface temperature measurements from satellite-borne sensors. For the upper two pictures, temperatures below 0 °C are green and blue; higher temperatures are red and brown.

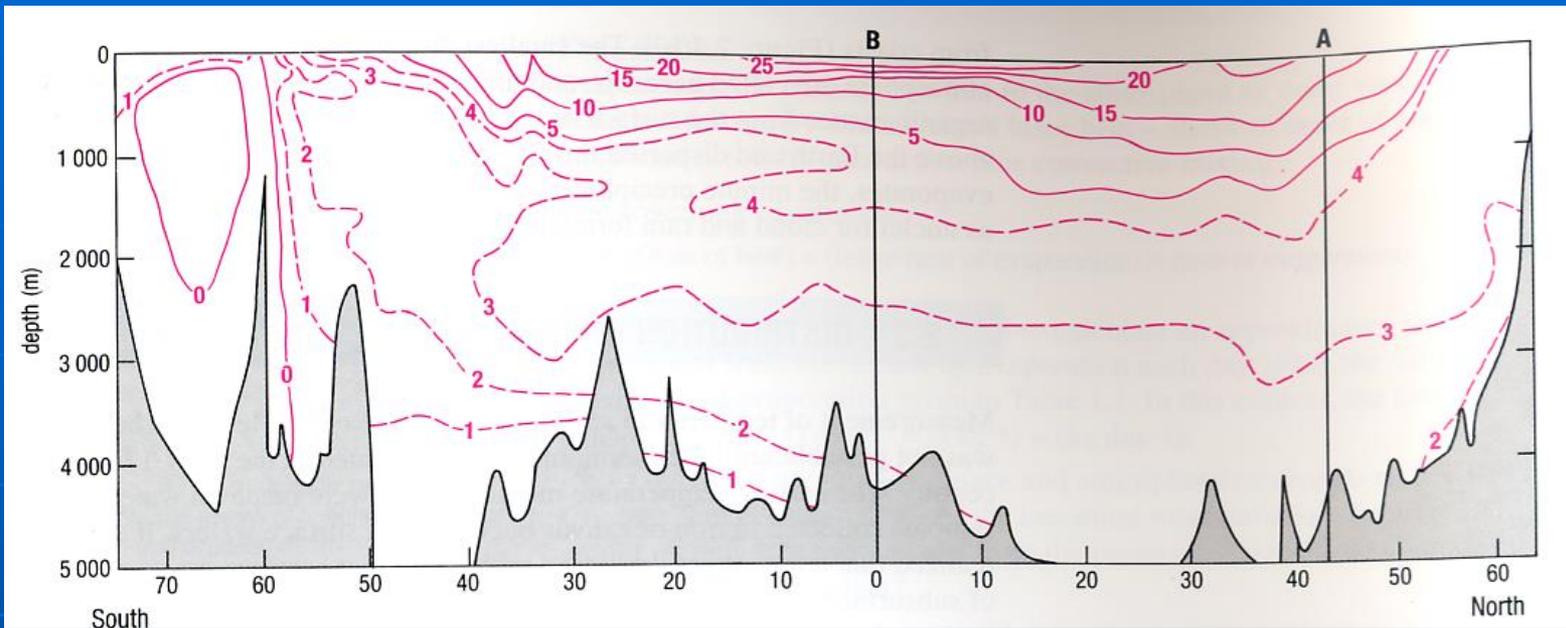
Temperature in Luglio

$T(\text{luglio}) - T(\text{gennaio})$



La distribuzione globale della **temperatura media negli oceani** riflette la distribuzione dell'energia che arriva sulla superficie terrestre con i massimi centrati sulla fascia equatoriale e modellati dalle correnti.

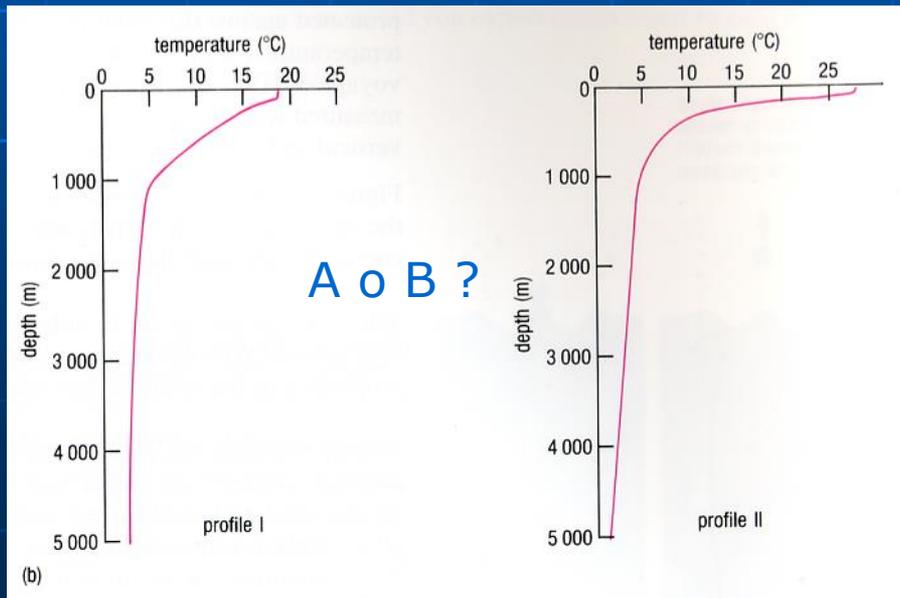




Andamento delle isoterme: sezione Nord-Sud in Atlantico occidentale

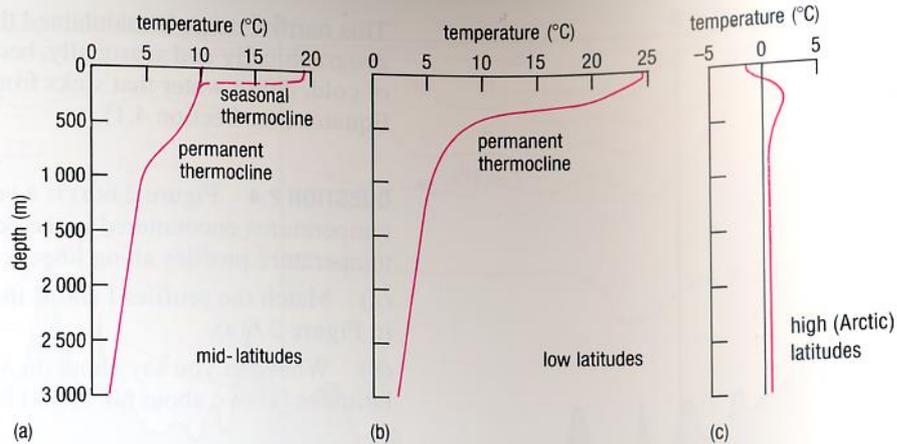
Com'è la distribuzione verticale delle temperature alle alte latitudini?

A →

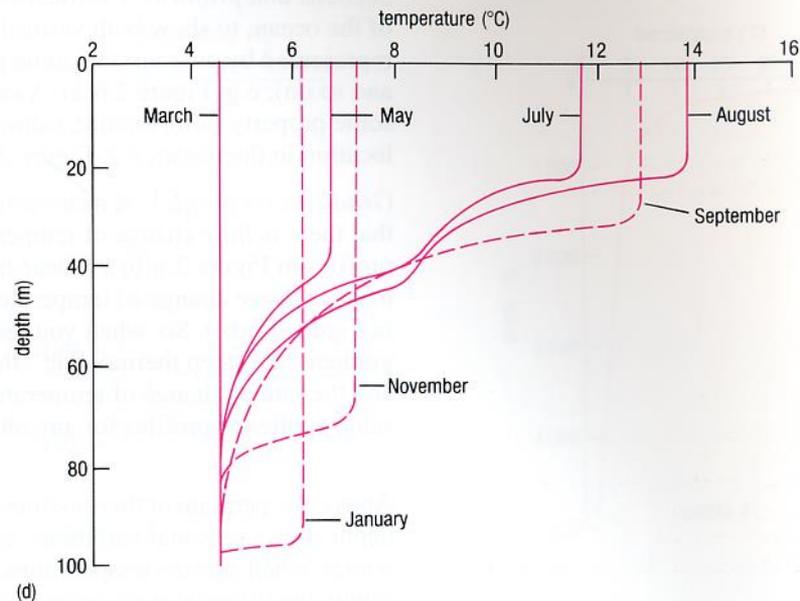


← B

Profili tipici di Temperatura a diverse latitudini



La formazione di un **termocline stagionale** che distingue lo strato di mixing superficiale dalle acque sottostanti, è ridotta a basse latitudini dove si verificano temperature elevate tutto l'anno.



La latitudine ha l'influenza maggiore sull'escursione termica annuale durante l'evoluzione stagionale.

Variazione stagionale del termocline nell'Emisfero Settentrionale

Variabilità stagionale e giornaliera della temperatura

Figure 2.8 Annual variations of water temperature at different depths in the ocean off the south coast of Japan (about 25° N).

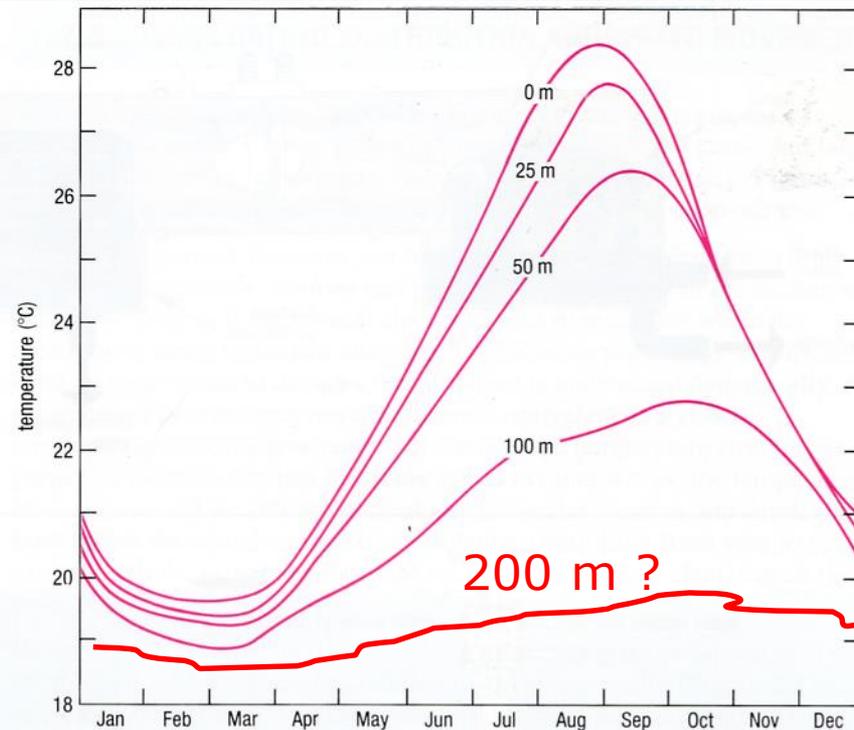
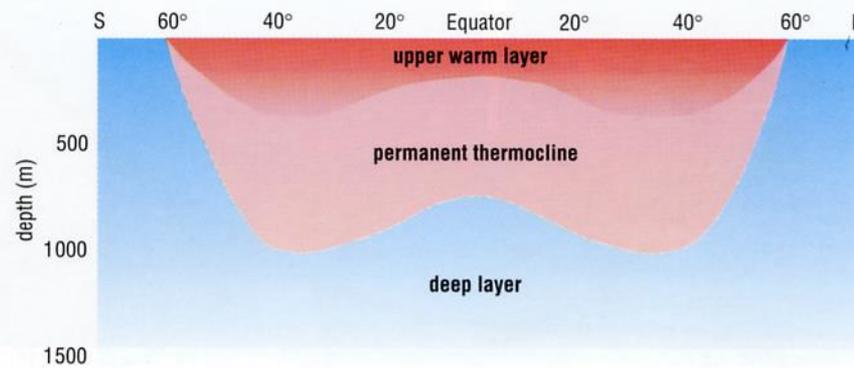
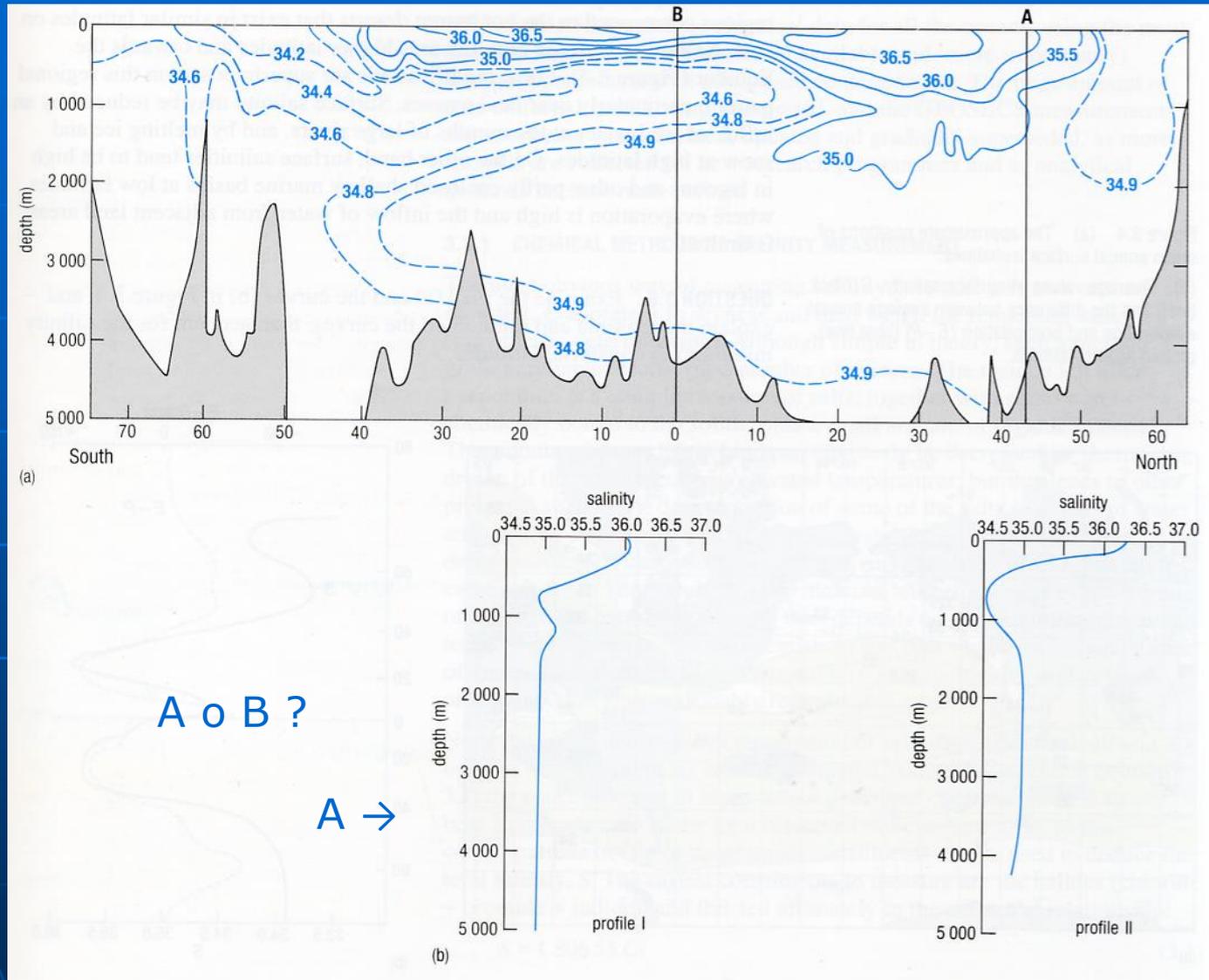


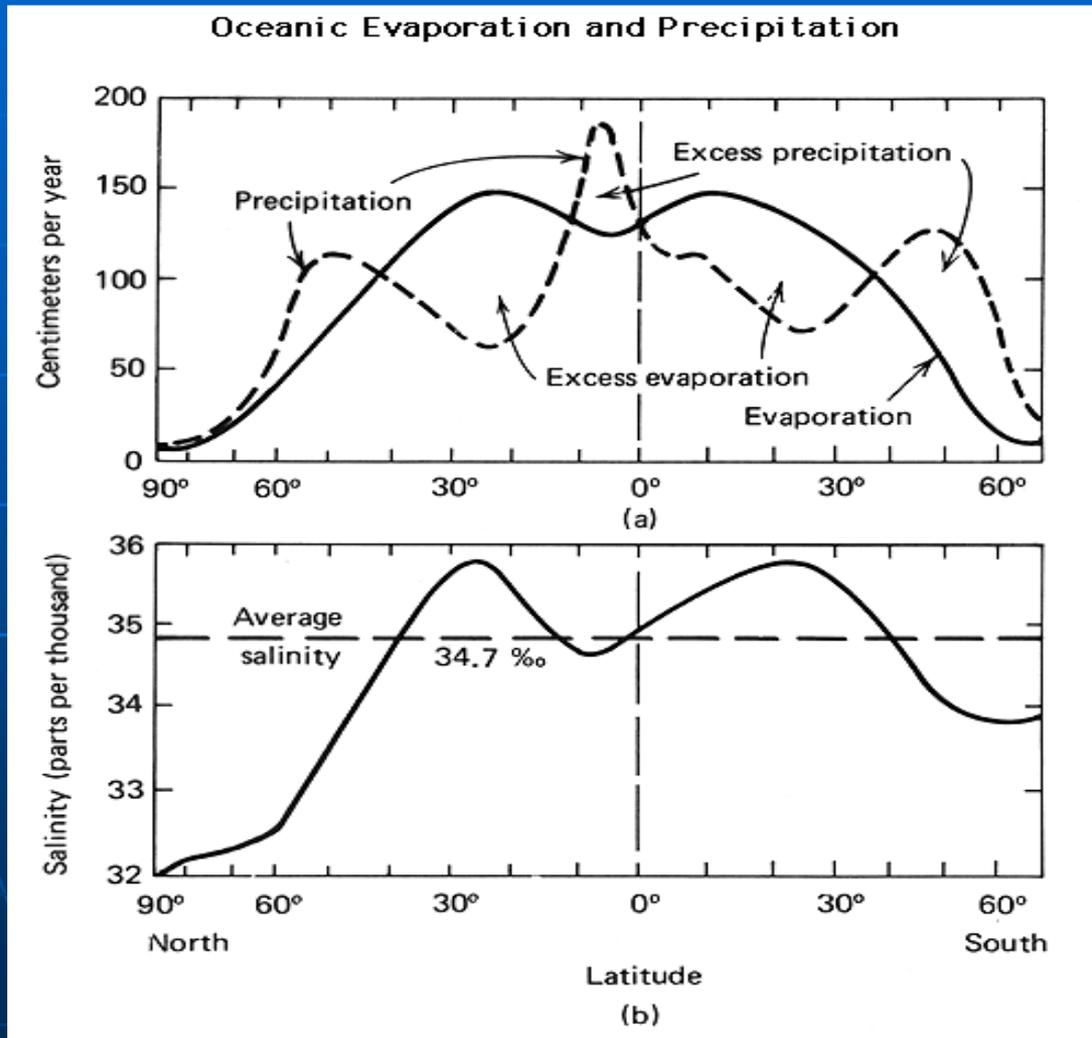
Figure 2.9 Generalized and schematic cross-section, showing the main thermal layers of the oceans. The base of the upper warm layer approximates to the 10°C isotherm. Seasonal variations are largely confined to this layer (including development of seasonal and diurnal thermoclines during summer in mid-latitudes).



Andamento delle isoaline: sezione Nord-Sud in Atlantico occidentale



Il bilancio fra evaporazione e precipitazioni determina i massimi di salinità rilevati ai tropici. L'influenza dei ghiaccio marino determina invece i minimi nelle aree polari.



Precipitazioni ed evaporazione in funzione della latitudine

Salinità media superficiale in funzione della latitudine

Distribuzione della Salinità media annuale sulla superficie degli oceani

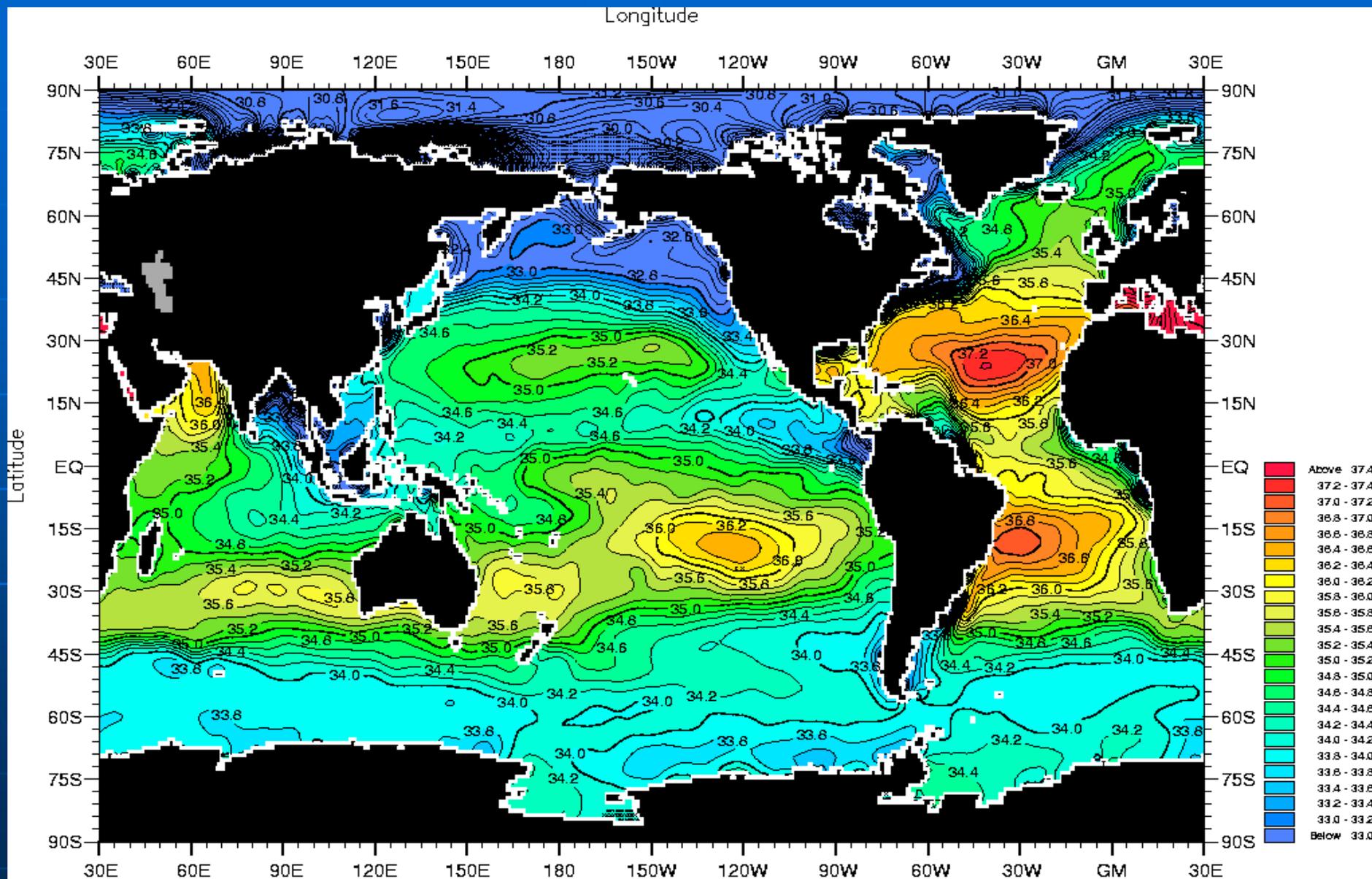


Fig. A2-1. Annual mean salinity (PSS) at the surface .

Minimum Value= 3.57

Maximum Value= 40.02

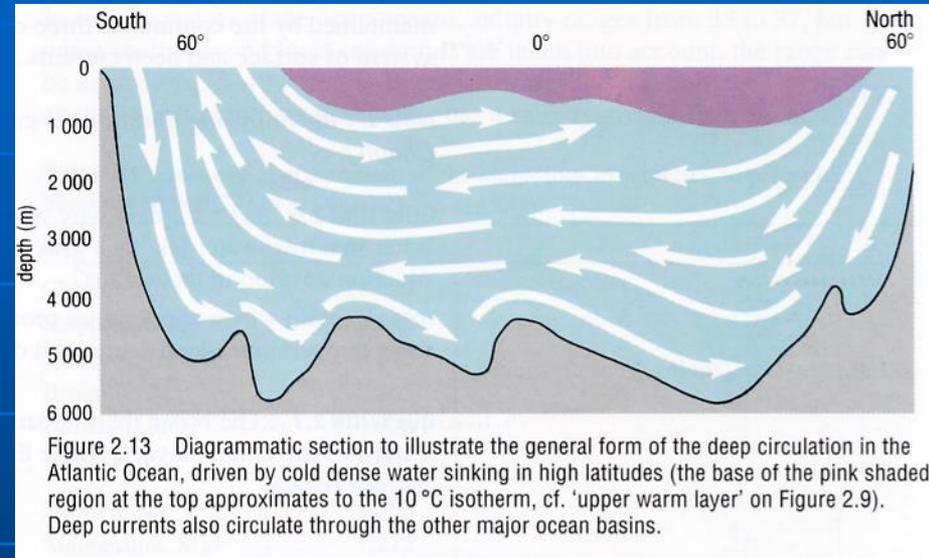
Contour Interval: 0.20

Stratificazione e circolazione

Le differenze di densità e temperatura determinano la stratificazione degli oceani, con l'acqua a bassa densità e più calda sopra l'acqua più fredda e più densa.

Schematicamente si possono distinguere:

- a) una zona profonda (80%)
- b) una zona superficiale (2%)
- c) una zona intermedia (18%)

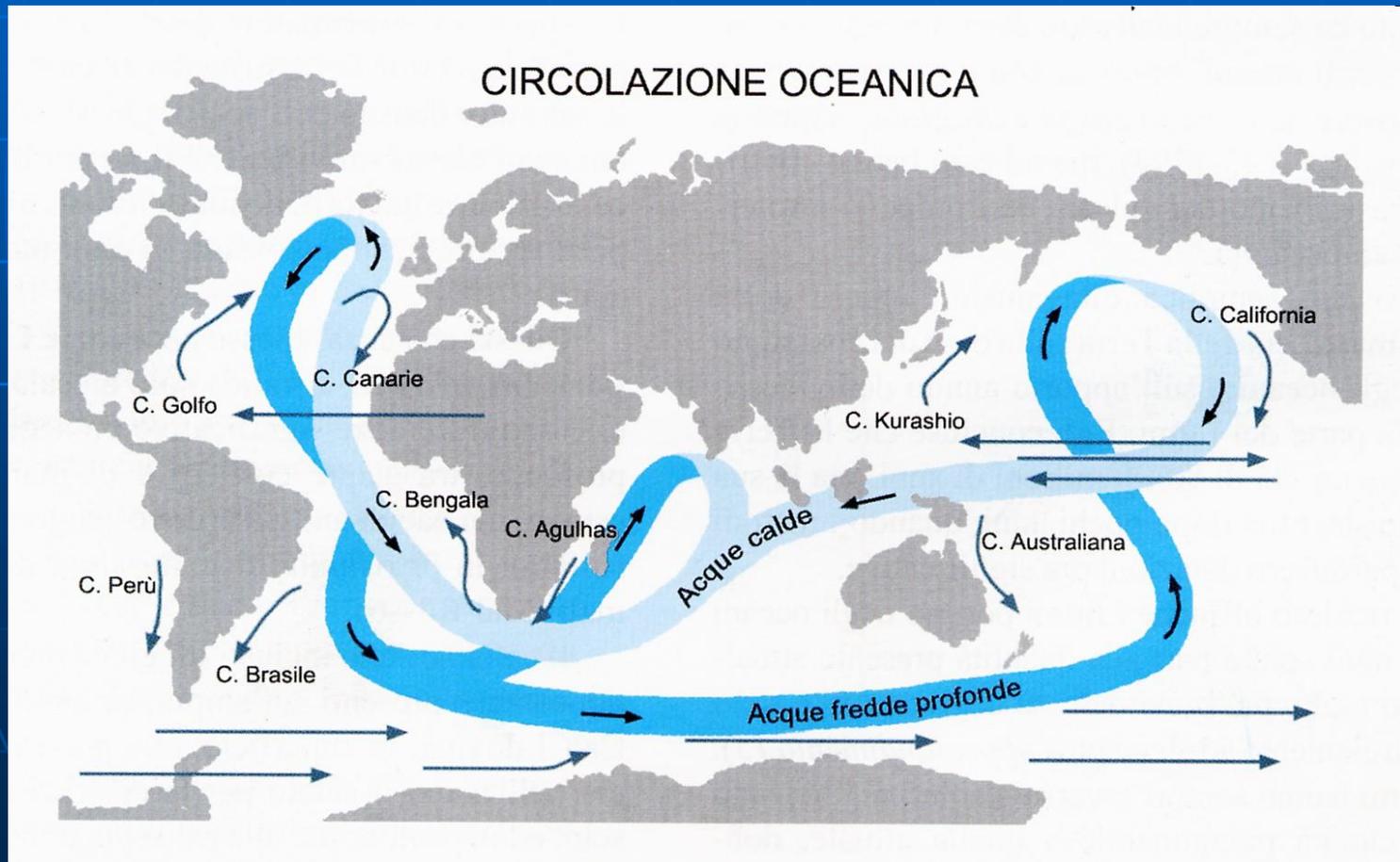


A causa di questa stratificazione vi è poco mescolamento tra le acque superficiali e acque profonde.

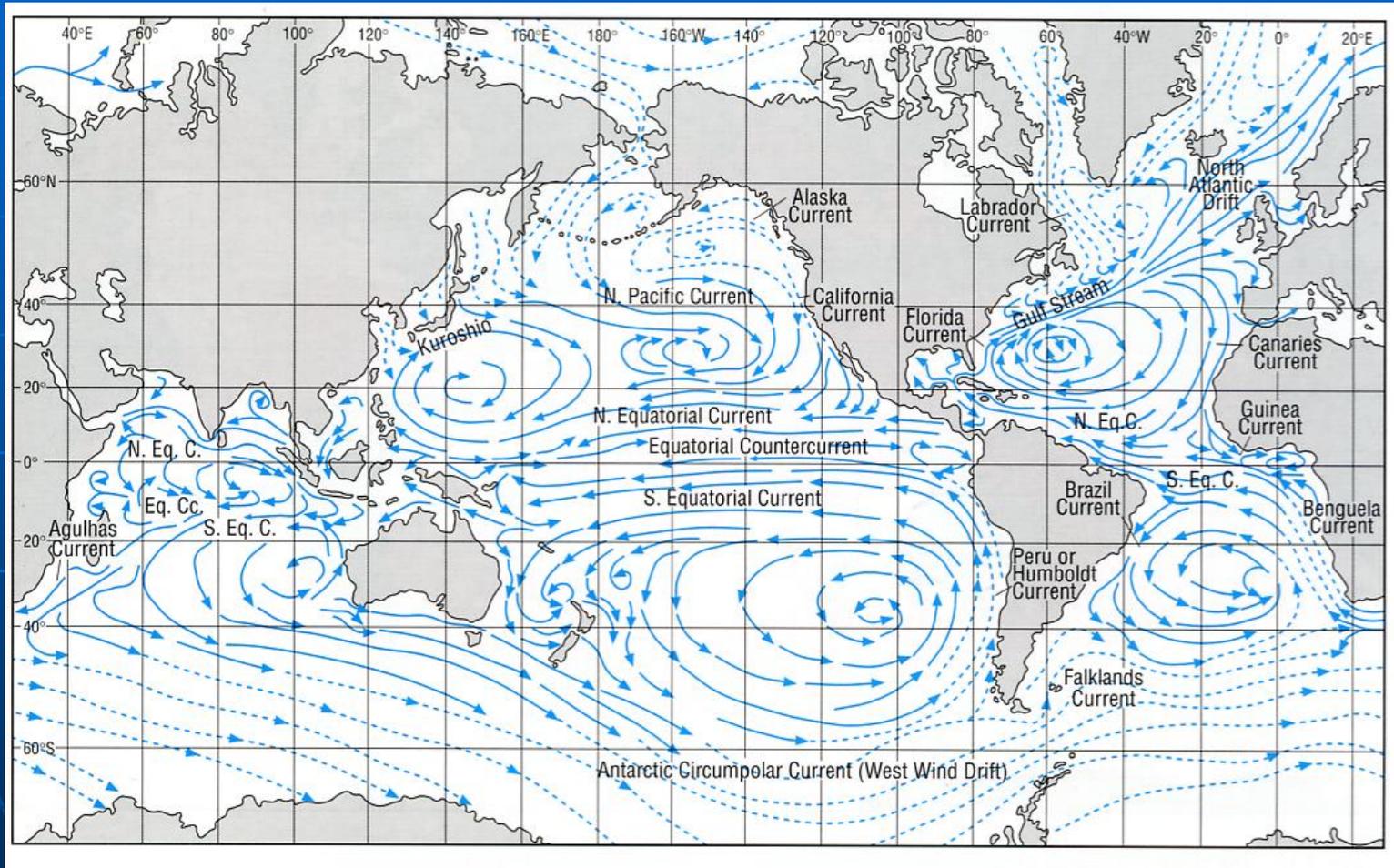
Il mescolamento delle acque può avvenire in quanto le acque superficiali spinte dal vento si muovono verso i poli dove si raffreddano e affondano, mentre nelle zone equatoriali c'è la risalita delle acque fredde (upwelling).

Il tempo necessario affinché si compia un periodo completo di circolazione, in considerazione della velocità delle correnti, varia tra i 1000 e i 2000 anni per un intero ciclo di immersione.

Oltre alla circolazione globale, sono molto importanti le circolazioni dovute agli effetti degli alisei che spirano da Est a Ovest e, per gli effetti climatici che ne derivano, quelle più circoscritte a carattere regionale (es. corrente del Golfo).



Modello di circolazione media delle correnti superficiali (Nov-Apr)



N.B! correnti fredde in tratteggio, calde linea continua

Composizione chimica delle acque oceaniche

Le acque marine ed oceaniche si possono considerare come una soluzione salina contenente, oltre ai sali disciolti, alcune sostanze inorganiche e organiche in sospensione e in sospensione colloidale, sostanze gassose in soluzione.

La **concentrazione degli elementi varia da pg/l a g/l** e possono trovarsi sottoforma di ioni liberi, ioni complessi, coppie ioniche, ed anche adsorbiti su particelle solide.
(Cl $1,95 \times 10^4$ mg/l \rightarrow Po 5×10^{-16} mg/l)

I costituenti disciolti derivano:

- a) **principalmente dal dilavamento ad opera delle acque meteoriche e veicolati a mare da fiumi e acque sotterranee**
- b) **apporto legato alle interazioni acqua-atmosfera**
- c) **attività vulcanica**
- d) **processi idrotermali dei fondi oceanici**

L'attuale bilancio geochimico degli elementi presenti nell'acqua marina è rappresentativo di una situazione momentanea, in quanto il sistema "Idrosfera" è un sistema dinamico in continua evoluzione che è sempre stato regolato, durante le ere geologiche, dall'interscambio con le varie vie di apporto.

La composizione chimica degli oceani negli ultimi 600 milioni di anni non può essere variata molto, quindi gli elementi chimici devono aver subito nel tempo dei processi di rimozione con velocità paragonabile a quella con la quale sono stati apportati (**concetto di tempo di residenza**).

E' evidente che, in relazione a tali ipotesi, solo una piccola parte di soluti riversati nell'oceano nei tempi geologici è ora presente disciolta nella sua acqua.

Tempo di residenza

Il tempo di residenza (τ_X) di un elemento (**X**) nell'oceano può essere definito come il tempo medio che intercorre tra il suo arrivo e il momento in cui viene rimosso mediante un qualsiasi processo di rimozione.

$$\tau_X = \frac{\text{quantità di X presente negli oceani}}{\text{quantità di X apportata o rimossa in un anno}}$$

$$\tau_X = \frac{Q_X}{\frac{dQ_X}{dt}}$$

Questa definizione presume che gli oceani siano in uno stato di equilibrio stazionario, cioè che la loro composizione chimica non vari nell'intervallo di tempo considerato.

In altre parole, il flusso dell'elemento in entrata deve eguagliare quello in uscita!

TABELLA 2.6 Concentrazione e tempo di residenza di alcuni elementi negli oceani

Costituenti	Conc. (mmoli/kg)	Conc. (g/kg)	% Peso	τ_x (anni)
Na ⁺	468.0	10.76	30.65	4.8×10^7
Mg ²⁺	53.2	1.29	3.67	1.0×10^7
Ca ²⁺	10.2	0.41	1.16	8.5×10^5
K ⁺	10.2	0.39	1.1	5.9×10^6
Cl ⁻	545.0	19.35	55.1	7.3×10^7
SO ₄ ²⁻	28.2	2.71	7.7	7.9×10^6
HCO ₃ ⁻	2.4	0.14	0.4	8.0×10^4
Br ⁻	0.84	0.065	0.19	7.0×10^7



SiO₃²⁻ $\tau = 20.000$ anni
 Al $\tau = 600$ anni
 Fe $\tau = 200$ anni

I tempi di residenza degli elementi conservativi sono molto più lunghi del tempo di mescolamento degli oceani (1000-2000) anni: si giustifica l'uniformità spaziale delle loro concentrazioni.

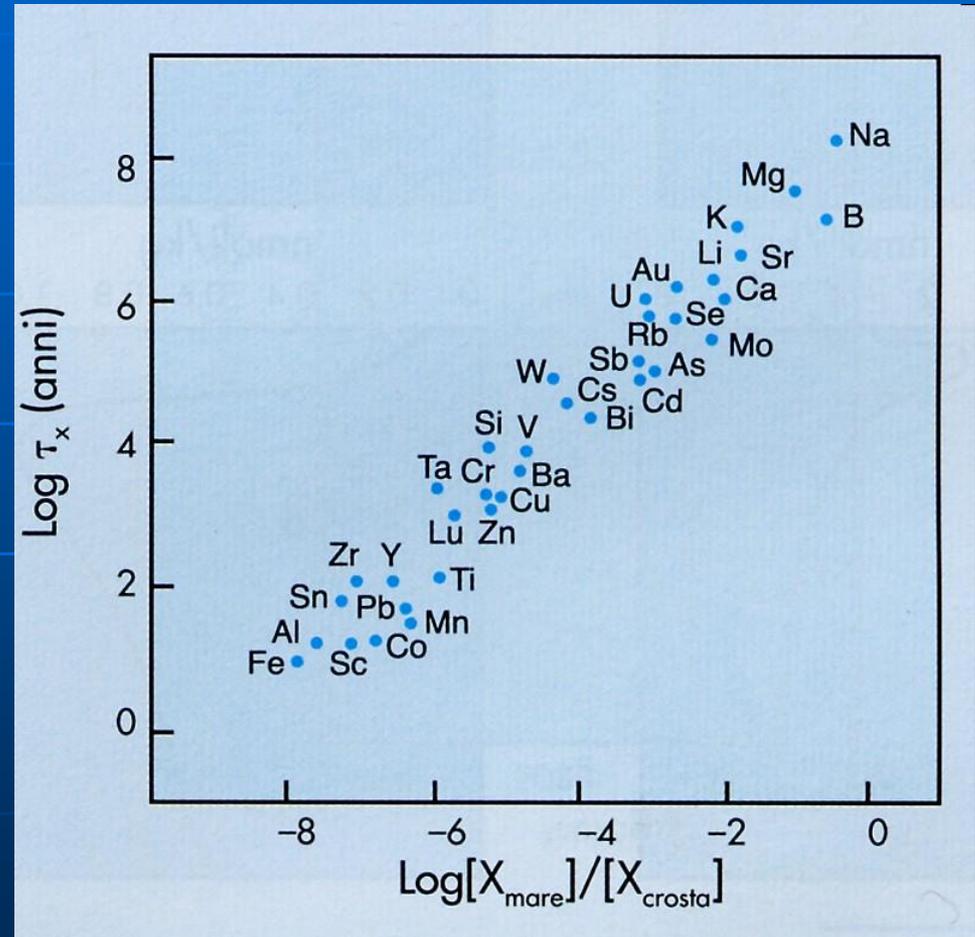
I diversi elementi vengono portati continuamente agli oceani in soluzione o in sospensione e continuamente vengono rimossi, ad es., da processi di precipitazione o di adsorbimento.

L'arricchimento o impoverimento di un elemento nell'acqua marina rispetto alla crosta terrestre è ben riflesso dal tempo di residenza.

Per gli elementi conservativi, i tempi di risposta a variazioni di input ed output sono i più lunghi!



concentrazioni uniformi



I componenti dell'acqua marina si distinguono in:

Principali (o conservativi)

Minori

Componenti principali sono gli ioni:

Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^+ (cationi)

Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^- , H_2BO_3^- (anioni),

Rappresentano la quasi totalità della sostanza disciolta e determinano la salinità e la densità dell'acqua.

Esempio di composizione di un'acqua marina con contenuto totale di sostanze solide disciolte pari a 34,4803 ‰

Ioni	g in un kg di acqua marina	Ioni %
Cl^-	18,9799	55,04
SO_4^{2-}	2,6486	7,68
HCO_3^-	0,1397	0,41
Br^-	0,0646	0,19
H_2BO_3^-	0,0260	0,07
Na^+	10,5561	30,61
Mg^{2+}	1,2720	3,69
Ca^{2+}	0,4001	1,16
K^+	0,3800	1,10
Sr^+	0,0133	0,04
Totale	34,4803	99,99

Le proporzioni in peso dei sali disciolti sono sbilanciate verso gli anioni....perchè l'acqua non presenta una carica negativa?

Table 3.1 Average concentrations of the major ions in seawater, in parts per thousand by weight (g kg^{-1} or g l^{-1}).

Ion	‰ by weight	
Chloride, Cl^-	18.980	} Negative ions (anions) total = 21.861‰
Sulphate, SO_4^{2-}	2.649	
Bicarbonate,* HCO_3^-	0.140	
Bromide, Br^-	0.065	
Borate, H_2BO_3^-	0.026	
Fluoride, F^-	0.001	
Sodium, Na^+	10.556	} Positive ions (cations) total = 12.621‰
Magnesium, Mg^{2+}	1.272	
Calcium, Ca^{2+}	0.400	
Potassium, K^+	0.380	
Strontium, Sr^{2+}	0.013	
Overall total salinity	34.482‰	

* Includes carbonate, CO_3^{2-} .

Perchè bisogna tener conto delle concentrazioni degli ioni in moli !

$$\text{Es: } \text{Na}^+ = 10.6 \text{ g l}^{-1} / 23 \text{ g mol}^{-1} = 0.46 \text{ mol l}^{-1} \quad \text{Cl}^- = 19.0 \text{ g l}^{-1} / 35.5 \text{ g mol}^{-1} = 0.53 \text{ mol l}^{-1}$$

Quanti dei più abbondanti elementi della composizione media crostale sono presenti in soluzione come costituenti maggiori nell'acqua marina ?

Element	% by weight
Silicon, Si	28.2
Aluminum, Al	8.2
Iron, Fe	5.6
Calcium, Ca	4.2
Sodium, Na	2.4
Potassium, K	2.4
Magnesium, Mg	2.0
Titanium, Ti	0.6
Manganese, Mn	0.1
Phosphorus, P	0.1

Approximate average percentages by weight of the 10 most abundant elements in the Earth's crust (except Oxygen)

Perché Si, Al e Fe non compaiono come costituenti maggiori in acqua?

Perché i **costituenti maggiori** si definiscono **conservativi**?

il rapporto tra la loro concentrazione e quella dello ione cloruro, sono costanti in ogni punto dell'oceano aperto (**legge delle proporzioni costanti**).

Questa costanza è valida a livello globale, mentre **esistono differenze significative** tra diversi ambienti marini:

- negli ambienti estuarini (foci fluviali)
- acque costiere a circolazione ristretta (es. fiordi): anossia
- nelle acque interstiziali (diagenesi)
- in prossimità di immissioni di acque idrotermali
- acque superficiali (calde e poco profonde)

Esempio: Il Calcio ha comportamento fortemente anomalo rispetto alla legge delle proporzioni costanti ..perchè?

- in superficie, alla presenza di organismi che lo utilizzano per la costruzione dei loro gusci;
- in profondità, alla parziale o totale ridissoluzione dei gusci che dopo la morte si depositano o affondano nei sedimenti del fondo marino.

«La quantità totale dei costituenti maggiori può variare nei diversi mari ed oceani ma le loro proporzioni relative rimangono praticamente costanti» (legge di Dittmar e Marcet)

misurando la concentrazione di uno di essi è possibile risalire al totale dei sali disciolti dall'espressione:

$$S = K \times A$$

dove:

S è la salinità

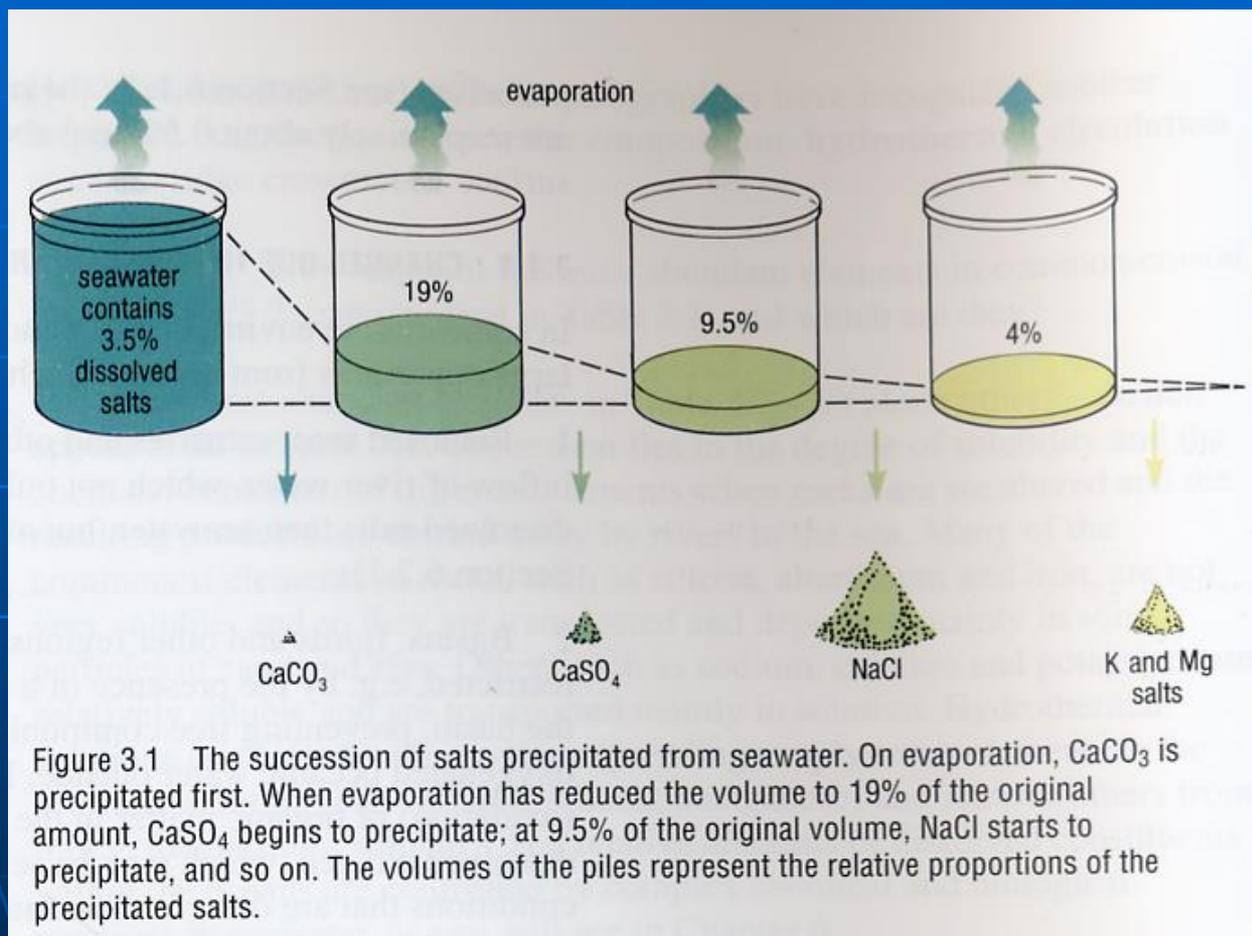
K una costante ricavata sperimentalmente

A uno degli 11 maggiori costituenti.

Oceano e mare	$\frac{\text{Na}}{\text{Cl } \text{‰}}$	$\frac{\text{Mg}}{\text{Cl } \text{‰}}$	$\frac{\text{K}}{\text{Cl } \text{‰}}$	$\frac{\text{Ca}}{\text{Cl } \text{‰}}$	$\frac{\text{Sr}}{\text{Cl } \text{‰}}$	$\frac{\text{SO}_4}{\text{Cl } \text{‰}}$
N. Atlantico	—	—	0.02026	—	—	—
Atlantico	0,5544-0,5567	0.0667	0.01953-0,0263	0.02122-0,02126	0,000420	0,1393
N. Pacifico	0,5553	0,06632-0.06695	0,02096	0.02154	—	0,1396-0,1397
O. Pacifico	0.5497-0,5561	0,06627-0,0676	0,02125	0,02058-0,02128	0,000413-0,000420	0,1399
Indiano	—	—	—	0,02099	0,000445	0.1399
Mediterraneo	0,5310-0,5528	0,06785	0,02008	—	—	0,1396
Baltico	0,5536	0,06693	-	0,02156	—	0,1414
Mar Nero	0.55184	—	0.0210	—	—	—
Mar d'Irlanda	0,5573	—	—	—	—	0,1397
Antartico	—	—	—	0.02120	0,000467	—
Baia di Tokio	—	0.0676	—	0.02130	—	0,1394
Mare di Barents	—	0.06742	—	0.02085	—	—
Artico	—	—	—	—	0,000424	—
Mar Rosso	—	—	—	—	—	0,1395



I sali disciolti sono **sempre presenti nella loro forma dissociata** e mai nel composto salino propriamente detto (es. CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl , ecc.).



La sequenza di precipitazione è in ordine di crescente solubilità, non di abbondanza!

...e i componenti minori o in traccia ?

.....tutti gli altri ioni, meno abbondanti dei precedenti:

- i nutrienti (ammonio, nitrati, nitriti, fosforo organico, fosfati),
- il silicio (Si),
- i gas disciolti (N_2 , O_2 , Ar),
- gli oligoelementi (Zn, Fe, Cu,...);
- la sostanza organica disciolta o sospesa (idrocarburi, idrati del carbonio, grassi, proteine, amminoacidi),
- particelle di minerali,
- gas in bollicine non disciolte,
- sospensioni biologiche

Concentrazioni
degli elementi in
acqua di mare
ordinate per
abbondanza
relativa
(1)

Table 6.1 Average abundances of chemical elements in seawater.

Element		Concentration (mg l ⁻¹) (i.e. parts per million, p.p.m.)	Some probable dissolved chemical species	Total amount in the oceans (tonnes)
Chlorine	Cl	1.95×10^4	Cl ⁻	2.57×10^{16}
Sodium	Na	1.077×10^4	Na ⁺	1.42×10^{16}
Magnesium	Mg	1.290×10^3	Mg ²⁺ , MgSO ₄ , MgCO ₃	1.71×10^{15}
Sulphur	S	9.05×10^2	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁺	1.2×10^{15}
Calcium	Ca	4.12×10^2	Ca ²⁺	5.45×10^{14}
Potassium	K	3.80×10^2	K ⁺	5.02×10^{14}
Bromine	Br	67	Br ⁻	8.86×10^{13}
Carbon	C	28	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CO ₂ gas	3.7×10^{13}
Nitrogen	N	11.5	N ₂ gas, NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	1.5×10^{13}
Strontium	Sr	8	Sr ²⁺	1.06×10^{13}
Oxygen	O	6	O ₂ gas	7.93×10^{12}
Boron	B	4.4	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻ , H ₂ BO ₃ ⁻	5.82×10^{12}
Silicon	Si	2	Si(OH) ₄	2.64×10^{12}
Fluorine	F	1.3	F ⁻ , MgF ⁺	1.72×10^{12}
Argon	Ar	0.43	Ar gas	5.68×10^{11}
Lithium	Li	0.18	Li ⁺	2.38×10^{11}
Rubidium	Rb	0.12	Rb ⁺	1.59×10^{11}
Phosphorus	P	6×10^{-2}	HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	7.93×10^{10}
Iodine	I	6×10^{-2}	IO ₃ ⁻ , I ⁻	7.93×10^{10}
Barium	Ba	2×10^{-2}	Ba ²⁺	2.64×10^{10}
Molybdenum	Mo	1×10^{-2}	MoO ₄ ²⁻	1.32×10^{10}
Uranium	U	3.2×10^{-3}	UO ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	4.23×10^9
Vanadium	V	2×10^{-3}	H ₂ VO ₄ ⁻ , HVO ₄ ²⁻	2.64×10^9
Arsenic	As	2×10^{-3}	HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻	2.64×10^9
Titanium	Ti	1×10^{-3}	Ti(OH) ₄	1.32×10^9
Zinc	Zn	5×10^{-4}	ZnOH ⁺ , Zn ²⁺ , ZnCO ₃	6.61×10^8
Nickel	Ni	4.8×10^{-4}	Ni ²⁺ , NiCO ₃ , NiCl ⁺	6.35×10^8
Aluminium	Al	4×10^{-4}	Al(OH) ₄ ⁻	5.29×10^8
Caesium	Cs	4×10^{-4}	Cs ⁺	5.29×10^8
Chromium	Cr	3×10^{-4}	Cr(OH) ₃ , CrO ₄ ²⁻ , NaCrO ₄ ⁻	3.97×10^8
Antimony	Sb	2×10^{-4}	Sb(OH) ₆ ⁻	2.64×10^8
Krypton	Kr	2×10^{-4}	Kr gas	2.64×10^8
Selenium	Se	2×10^{-4}	SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻	2.64×10^8
Neon	Ne	1.2×10^{-4}	Ne gas	1.59×10^8
Cadmium	Cd	1×10^{-4}	CdCl ₂	1.32×10^8
Copper	Cu	1×10^{-4}	CuCO ₃ , Cu(OH) ⁺ , Cu ²⁺	1.32×10^8
Tungsten	W	1×10^{-4}	WO ₄ ²⁻	1.32×10^8
Iron	Fe	5.5×10^{-5}	Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₄ ⁻	7.27×10^7
Xenon	Xe	5×10^{-5}	Xe gas	6.61×10^7
Manganese	Mn	3×10^{-5}	Mn ²⁺ , MnCl ⁺	3.97×10^7
Zirconium	Zr	3×10^{-5}	Zr(OH) ₄	3.97×10^7
Niobium	Nb	1×10^{-5}	Nb(OH) ₆ ⁻	1.32×10^7
Thallium	Tl	1×10^{-5}	Tl ⁺	1.32×10^7
Thorium	Th	1×10^{-5}	Th(OH) ₄	1.32×10^7
Hafnium	Hf	7×10^{-6}	Hf(OH) ₅ ⁻	9.25×10^6

Concentrazioni degli elementi in acqua di mare ordinate per abbondanza relativa (2)

Element		Concentration (mg l ⁻¹) (i.e. parts per million, p.p.m.)	Some probable dissolved chemical species	Total amount in the oceans (tonnes)
Helium	He	6.8×10^{-6}	He gas	8.99×10^6
Germanium	Ge	5×10^{-6}	Ge(OH) ₄ , H ₃ GeO ₄ ⁻	6.61×10^6
Rhenium	Re	4×10^{-6}	ReO ₄ ⁻	5.29×10^6
Cobalt	Co	3×10^{-6}	Co ²⁺	3.97×10^6
Lanthanum	La	3×10^{-6}	La(OH) ₃ , La ³⁺ , LaCO ₃ ⁺	3.97×10^6
Neodymium	Nd	3×10^{-6}	Nd(OH) ₃ , NdCO ₃ ⁺ , Nd ³⁺	3.97×10^6
Cerium	Ce	2×10^{-6}	Ce(OH) ₃ , CeCO ₃ ⁺ , Ce ³⁺	2.64×10^6
Lead	Pb	2×10^{-6}	PbCO ₃ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ , Pb ²⁺	2.64×10^6
Silver	Ag	2×10^{-6}	AgCl ₂ ⁻	2.64×10^6
Gallium	Ga	2×10^{-6}	Ga(OH) ₄ ⁻	2.64×10^6
Tantalum	Ta	2×10^{-6}	Ta(OH) ₅	2.64×10^6
Yttrium	Y	1×10^{-6}	YCO ₃ ⁺ , Y ³⁺	1.32×10^6
Mercury	Hg	1×10^{-6}	HgCl ₄ ²⁻ , HgCl ₂	1.32×10^6
Dysprosium	Dy	9×10^{-7}	Dy(OH) ₃ , DyCO ₃ ⁺ , Dy ³⁺	1.19×10^6
Erbium	Er	8×10^{-7}	Er(OH) ₃ , ErCO ₃ ⁺ , Er ³⁺	1.06×10^6
Ytterbium	Yb	8×10^{-7}	Yb(OH) ₃ , YbCO ₃ ⁺	1.06×10^6
Gadolinium	Gd	7×10^{-7}	Gd(OH) ₃ , GdCO ₃ ⁺ , Gd ³⁺	9.25×10^5
Praseodymium	Pr	6×10^{-7}	Pr(OH) ₃ , PrCO ₃ ⁺ , Pr ³⁺	7.93×10^5
Samarium	Sm	6×10^{-7}	Sm(OH) ₃ , SmCO ₃ ⁺ , Sm ³⁺	7.93×10^5
Tin	Sn	6×10^{-7}	SnO(OH) ₃ ⁻	7.93×10^5
Scandium	Sc	6×10^{-7}	Sc(OH) ₃	7.93×10^5
Holmium	Ho	3×10^{-7}	Ho(OH) ₃ , HoCO ₃ ⁺ , Ho ³⁺	3.97×10^5
Beryllium	Be	2×10^{-7}	BeOH ⁺	2.64×10^5
Lutetium	Lu	2×10^{-7}	Lu(OH) ₃ ²⁺ , LuCO ₃ ⁺	2.64×10^5
Europium	Eu	2×10^{-7}	Eu(OH) ₃ , EuCO ₃ ⁺ , Eu ³⁺	2.64×10^5
Indium	In	2×10^{-7}	In(OH) ₃ ²⁺ , In(OH) ₃	2.64×10^5
Thulium	Tm	2×10^{-7}	Tm(OH) ₃ , TmCO ₃ , Tm ³⁺	2.64×10^5
Terbium	Tb	1×10^{-7}	Tb(OH) ₃ , TbCO ₃ ⁺ , Tb ³⁺	1.32×10^5
Palladium	Pd	5×10^{-8}	Pd ²⁺ , PdCl ⁺	6.61×10^4
Gold	Au	2×10^{-8}	AuCl ₂ ⁻	2.64×10^4
Bismuth	Bi	2×10^{-8}	BiO ⁺ , Bi(OH) ₂ ⁺	2.64×10^4
Tellurium	Te	1×10^{-8}	Te(OH) ₆	1.32×10^4
Radium	Ra	7×10^{-11}	Ra ²⁺	92.5
Protactinium	Pa	5×10^{-11}	Not known	66.1
Radon	Rn	6×10^{-16}	Rn gas	7.93×10^{-4}
Polonium	Po	5×10^{-16}	Po ₃ ²⁻ , Po(OH) ₂ [?]	6.61×10^{-4}

IMPORTANT NOTES

1 Table 6.1 does not represent the last word on seawater composition. Even for the more abundant constituents, compilations from different sources differ in detail (cf. Note to Table 3.1). For the rarer elements, many of the entries in Table 6.1 will be subject to revision, as analytical methods improve. Moreover, most constituents behave non-conservatively (Section 4.3.4), making averages less meaningful.

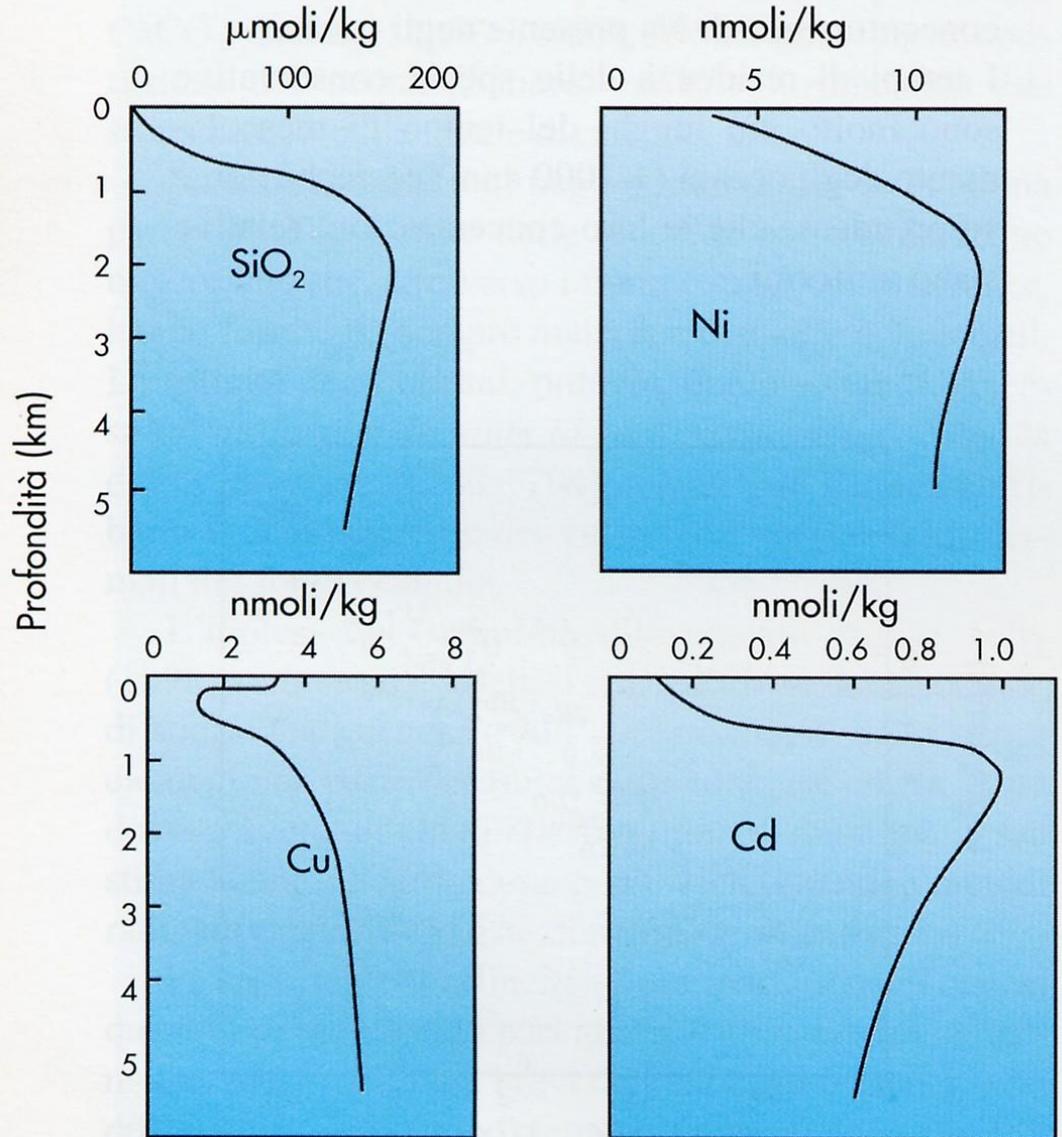
2 Concentrations in Table 6.1 are by weight (p.p.m., i.e. mg l⁻¹ or mg kg⁻¹, because in practice it can generally be assumed that 1 litre of seawater weighs 1 kg). While this is convenient for some purposes, for many others it is more useful to express concentrations in molar terms. There are 6×10^{23} atoms in a mole (Avogadro's number). One mole of any element (or compound) has a mass in grams equal to the atomic (or molecular) mass of the element (or compound). Thus, a mole of calcium weighs 40 g; a mole of magnesium weighs 24 g; a mole of carbonate ion (CO₃²⁻) weighs $12 + (16 \times 3) = 60$ g; and so on. See also Question 6.1.

I componenti minori si trovano disciolti a concentrazioni molto più basse degli elementi principali.

Per alcuni di essi, non coinvolti nei processi biologici, vale la legge delle proporzioni costanti.

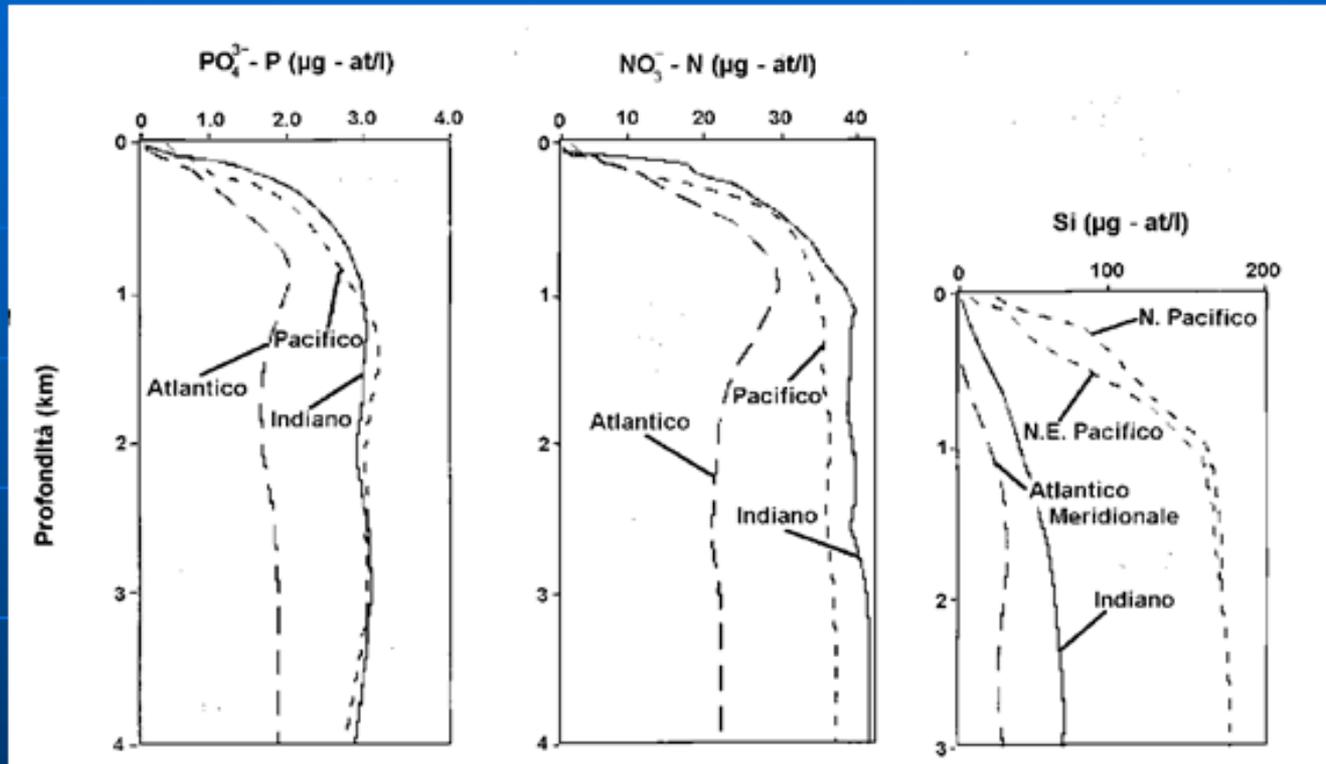
Per altri si verifica una variabilità in funzione di:

- profondità
- distanza dalla costa
- stagionalità
- utilizzo da parte degli organismi



Perché le **acque superficiali** risultano solitamente **impoverite di nutrienti**?

I **nutrienti** sono indispensabili per la sintesi degli aminoacidi e delle proteine (elementi limitanti l'attività fitoplanctonica)



Perché le **acque profonde** risultano solitamente **arricchite di nutrienti**?

I **nutrienti** sono trasferiti in profondità dalle spoglie degli organismi morti e successivamente decomposti dall'attività batterica procurando un aumento di concentrazione

L'utilizzazione dei nutrienti avviene nelle acque superficiali per cui queste risultano solitamente impoverite.



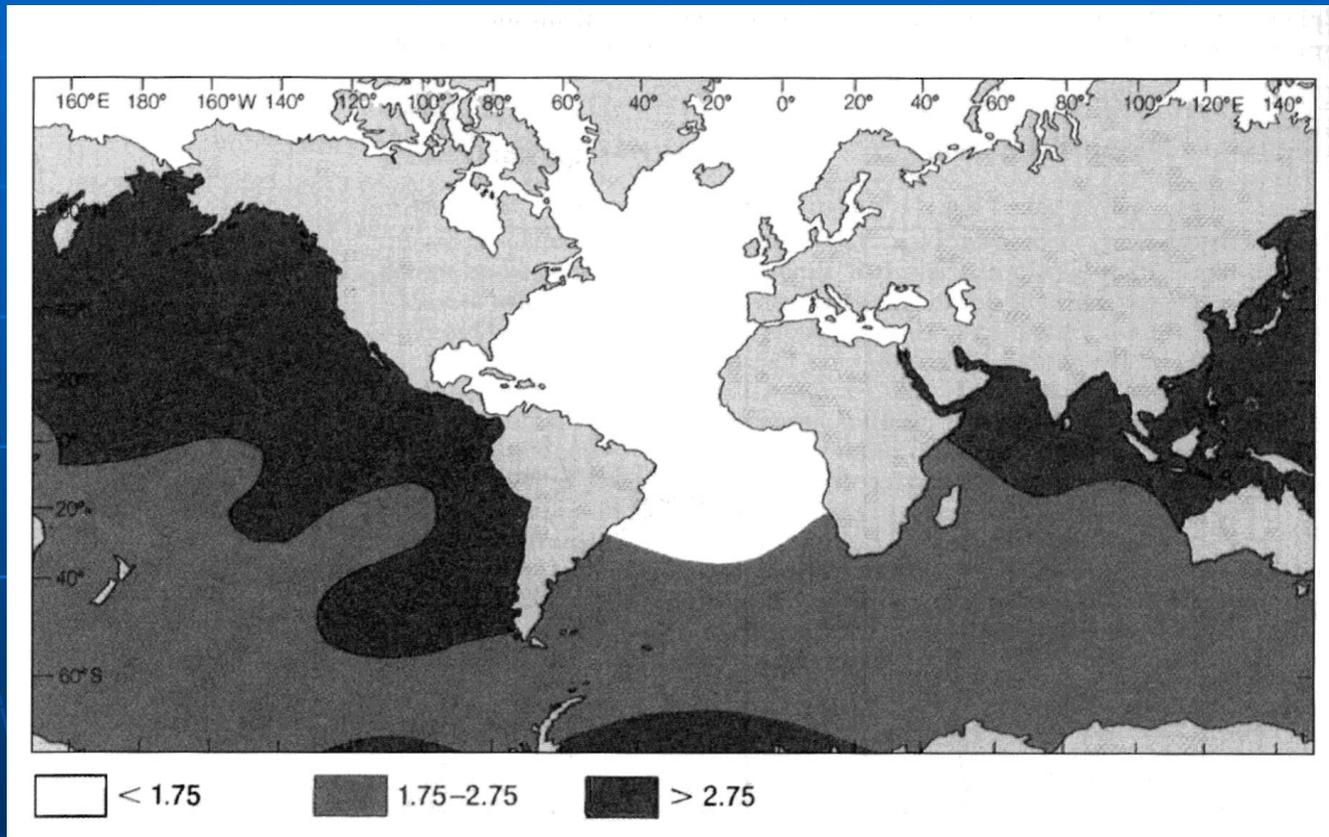
La ricarica dell'**azoto** avviene tramite le acque continentali e l'atmosfera (reazioni fotochimiche).

La ricarica del **fosforo**, scarso nelle acque continentali, avviene tramite la rimobilizzazione dei nutrienti all'interfaccia sedimento-acqua che si rendono disponibili alla morte degli organismi che si depositano sul fondo.

Anche *diatomee* e *radiolari* tendono a dissolversi rilasciando **silice**.

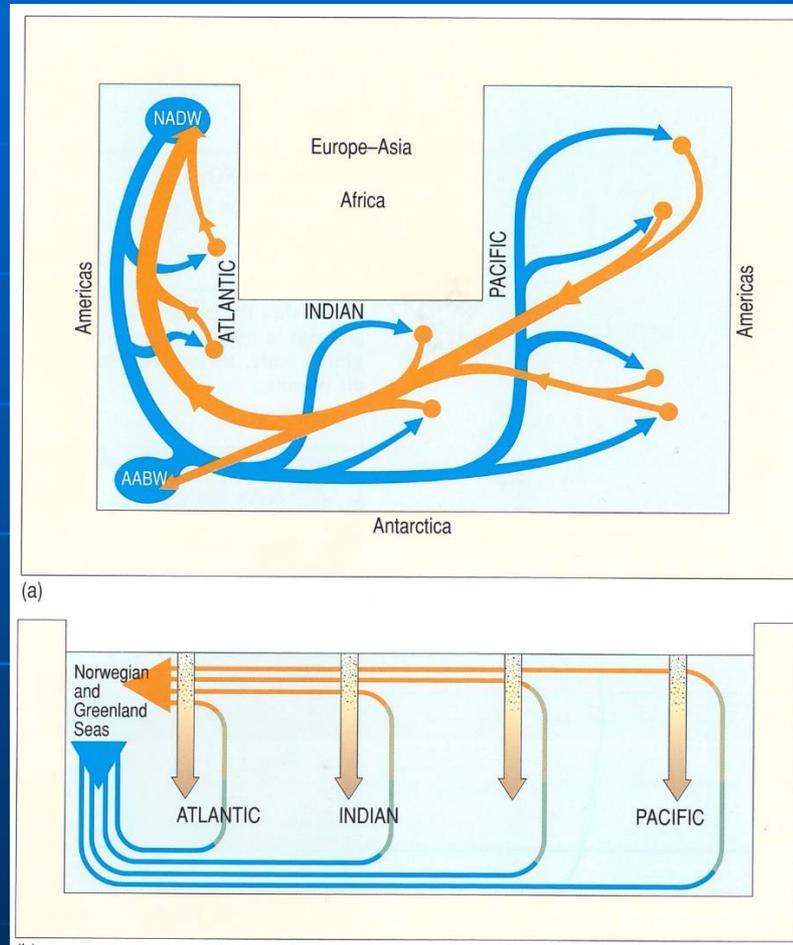
Le zone interessate da correnti ascensionali (upwelling), che portano i **nutrienti rimineralizzati** nella zona fótica, sono particolarmente ricche di attività biologica superficiale.

Ad una variazione verticale si sovrappone un incremento di concentrazione regionale, particolarmente evidente per i fosfati nelle acque profonde, dall'Oceano Atlantico al Pacifico.



Distribuzione di PO_4^{3-} ($\times 10^6$ mol/l) nelle acque profonde degli oceani Atlantico, Pacifico e Indiano

Il sistema di circolazione termoalina che lega gli oceani porta le acque del Nord Atlantico, povere di nutrienti, ad arricchirsi, una volta sprofondate per la densità, nel loro viaggio verso l'Oceano Pacifico



(a) Trasporto dei nutrienti dalle acque profonde del nord Atlantico (NADW) all'Oceano Indiano e Pacifico con l'arricchimento delle acque profonde antartiche (AABW). Le elissi in azzurro sono le aree sorgenti, i punti in arancione, le zone di upwelling.

(b) Meccanismo di arricchimento di nutrienti dovuto all'affondamento di materiale organico particellato (frecche verticali)

L'azoto ed i gas disciolti non sono influenzati dai processi interni delle acque.

La loro concentrazione dipende essenzialmente dallo scambio con l'atmosfera e sono regolati dalla legge di Henry:

$$C = K_H \cdot P$$

con: **C** concentrazione nell'acqua di mare
 K_H costante di Henry
 P pressione parziale del gas

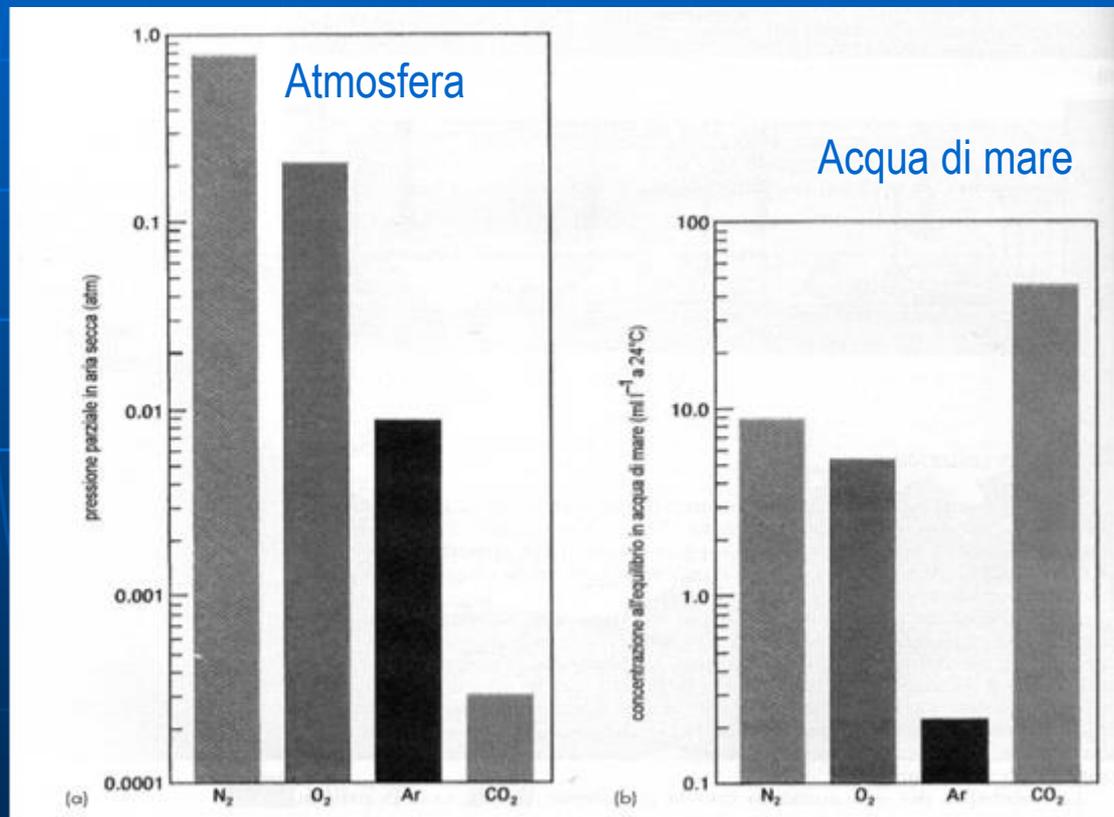
Osserviamo che:

- **all'aumentare della temperatura diminuisce la solubilità del gas**
- **la solubilità diminuisce con l'aumento della salinità**
- **valori anomali di concentrazione di gas disciolti si osservano in zone particolari dove ci sono immissioni di gas dal fondo oceanico (es. He → dorsali medio-oceaniche)**

Gas in soluzione

All'interfaccia atmosfera-oceano si verifica uno scambio continuo a causa della diffusione molecolare.

La CO_2 pur avendo una pressione parziale in aria pari a 0,0003 atm possiede una solubilità molto superiore a quella degli altri tre gas a causa della sua elevata reattività in acqua di mare.



Pressione parziale dei principali gas dell'atmosfera (a) e concentrazioni in acqua di mare a 24°C e 1 atm (b). Notare la differenza di scala in ordinata

La zona superficiale è ben ossigenata

Perché?

(fotosintesi e scambio con l'atmosfera)

Forte diminuzione di O_2 con un minimo a ≈ 1000 m di profondità

Perché?

(decomposizione della sostanza organica).

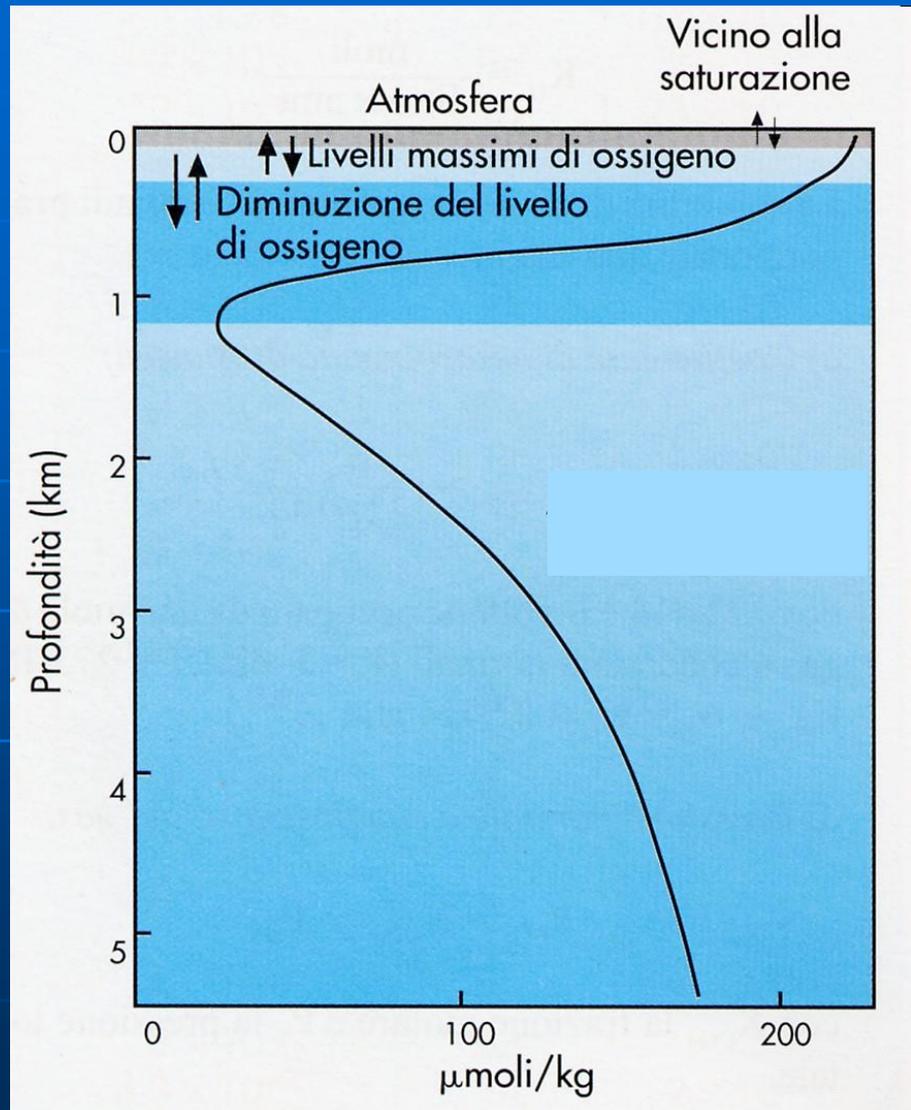
Anossia possibile?

Nelle aree con elevata attività biologica superficiale, le acque immediatamente al di sotto della zona fotica possono ricevere tanto materiale organico da consumare tutto l'ossigeno disciolto con possibilità di rendere le acque anossiche.

Verso le zone più profonde c'è un costante aumento di ossigeno. Perché?

(diminuzione della decomposizione e apporto di ossigeno da acque fredde provenienti da alte latitudini)

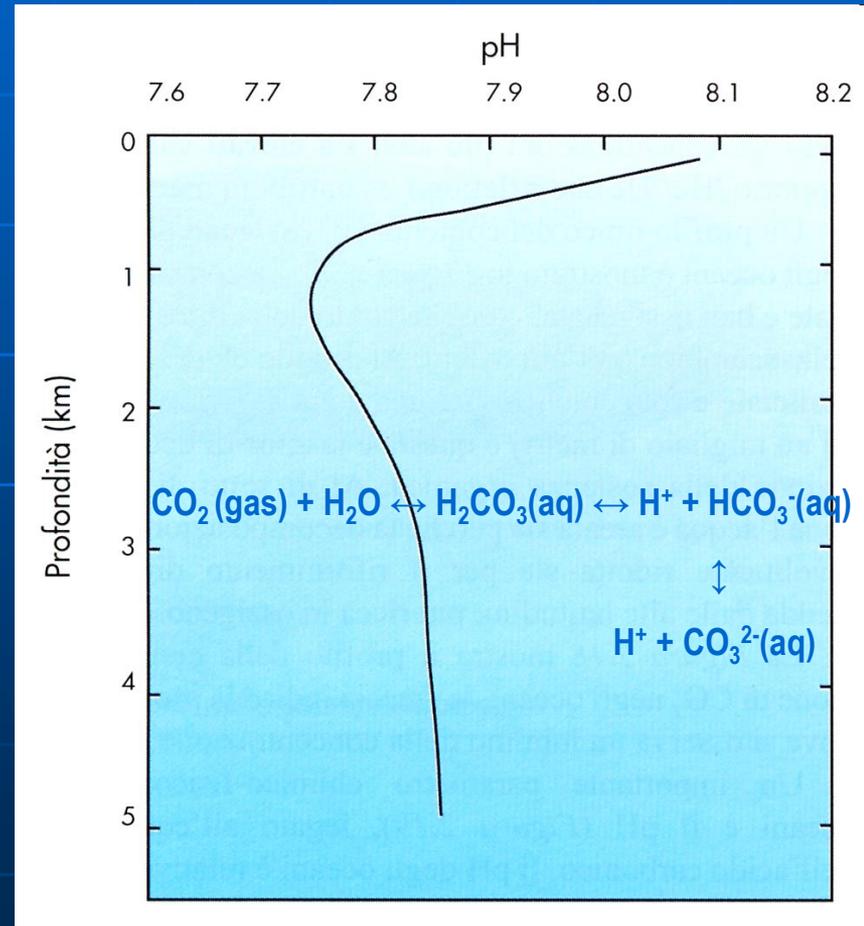
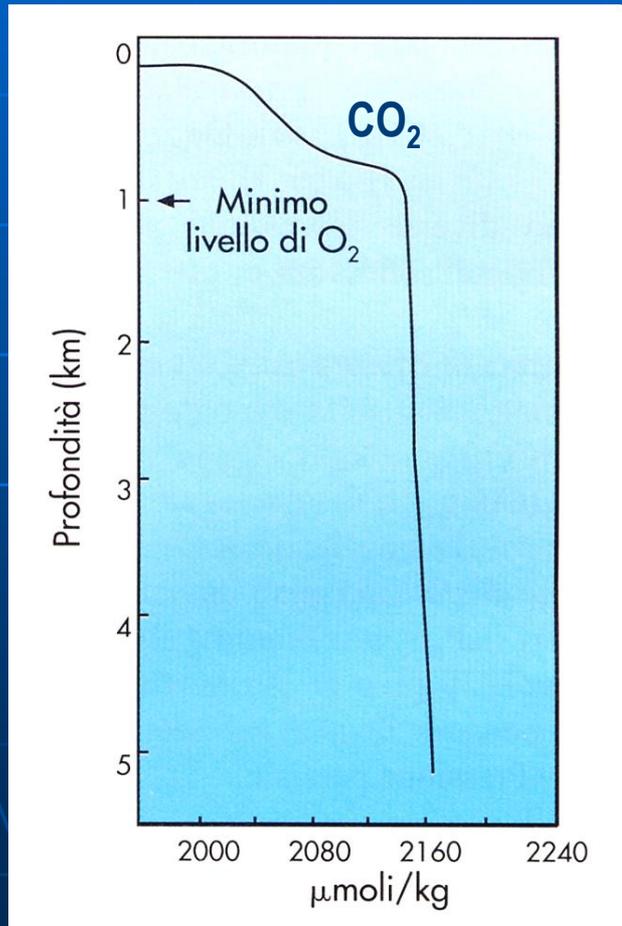
Variazioni di O_2 con la profondità

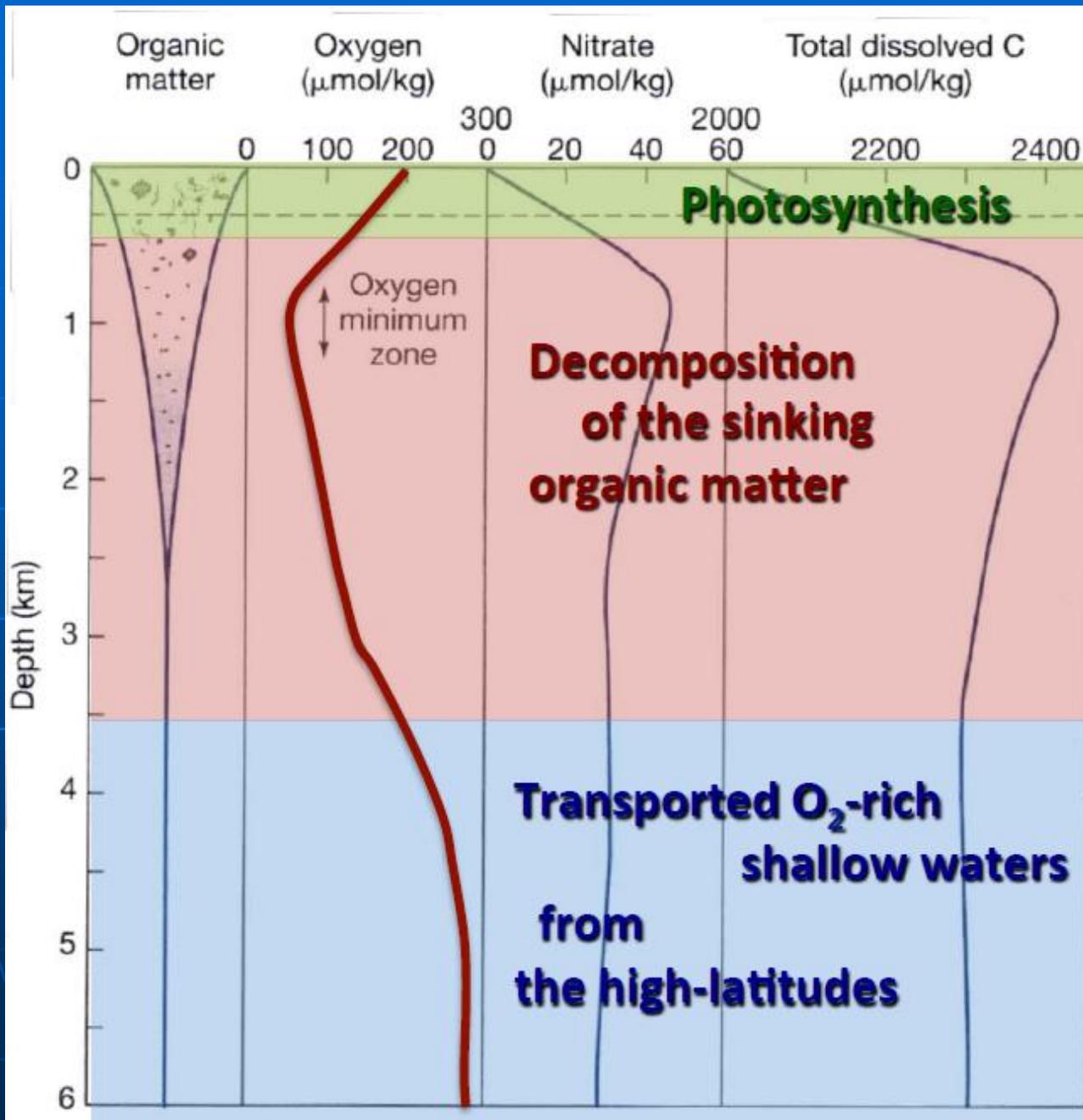


Un altro importante parametro chimico-fisico: il **pH** (7.7 ± 0.5 negli oceani)!

E' legato all'equilibrio dell'acido carbonico e varia con la concentrazione della **CO₂**

Nella zona fotica viene utilizzata molta **CO₂** dovuta all'attività fotosintetica e quindi il pH è più elevato, mentre, nella zona di decomposizione della sostanza organica, il rilascio di **CO₂** tende ad abbassare il pH.





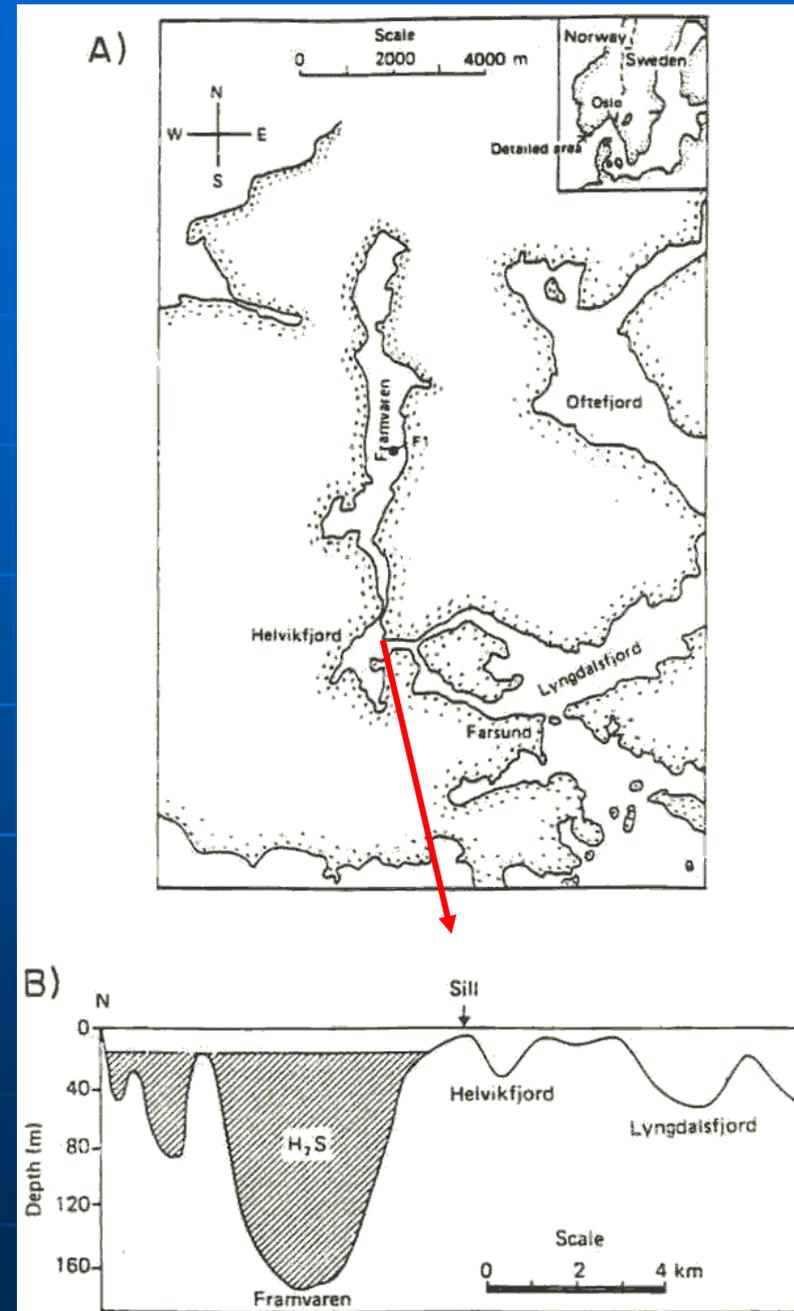
Norvegia, Framvaren fjord

Yao & Millero, 1995 Aquatic Geochemistry

E' un fiordo super-anossico permanente che presenta le più alte concentrazioni di H_2S (6 mM) riportate per un bacino anossico aperto.

Il fiordo ha una soglia poco profonda (2 m) che lo separa dal fiordo di Helvikfjord esterno (80 m) dal bacino interno più profondo 183 m.

Scambio d'acqua superficiale (max 10-20 m)



Norvegia, Framvaren fjord

Yao & Millero, 1995 *Aquatic Geochemistry*

S = 13.26

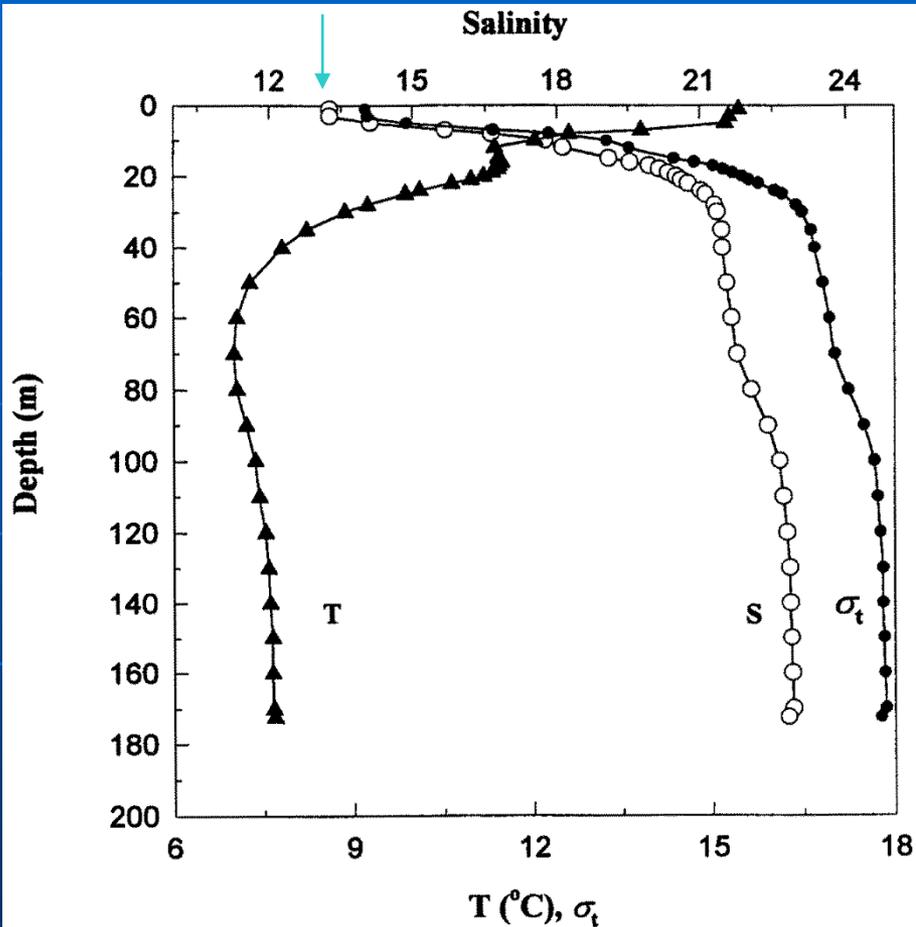


Fig. 1. Temperature, salinity and density profiles for the Framvaren Fjord waters.

Strati d'acqua individuati:

- Superficiale (0-2 m)
- Intermedio (2-18 m)
- Profondo (18-90 m)
- Di fondo (> 90 m)

TABLE I. Data for station F1. Values for all chemical species in μM .

Depth T (m) (°C)	Salinity	O ₂	H ₂ S	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	SiO ₂	pH	TA	TCO ₂	Mn	Fe
1	15.44	13.27	283	-	-	-	-	-	-	-	-
2	15.41	13.26	-	0.30	-	-	7.819	914	875	-	0.06
5	15.22	14.12	274	0.40	5.1	-	7.881	990	953	-	-
6	14.75	14.88	292	-	-	-	-	-	-	-	-
10	12.03	17.76	245	-	-	-	7.448	1280	1275	-	0.02
14	11.18	18.83	183	-	-	-	-	-	-	-	-
15	11.42	19.10	154	0.25	5.6	19.0	6.986	1352	1479	2.6	-
15.5	11.36	19.34	113	-	-	-	-	-	-	-	-
16	11.48	19.55	53	0.18	11.0	-	-	-	-	4.8	-
17	11.44	19.95	14	-	-	-	-	-	-	6.8	-
17.5	11.41	20.04	6.6	-	-	-	-	-	-	-	-
18	11.41	20.16	8.3	0.18	8.6	-	-	-	-	8.6	0.06
19	11.33	20.34	0	0.25	-	-	-	-	-	10.7	0.07
20	11.17	20.51	0.43	0.31	11.6	49.5	7.248	1880	1928	13.7	0.07
20.5	11.10	20.57	2.87	0.40	-	-	-	-	-	14.0	0.12
21	10.97	20.62	11.9	1.02	67.2	-	-	-	-	18.0	2.85
21.5	10.81	20.70	97.8	1.33	-	-	-	-	-	16.7	1.70
22	10.65	20.76	182	2.36	55.5	-	-	-	-	16.2	1.55
23	10.37	20.90	194	1.98	65.5	-	-	-	-	15.3	1.58
24	10.12	20.02	-	3.72	-	-	-	-	-	14.6	1.37
25	9.88	21.12	-	-	-	89.7	7.158	2680	2534	-	-
26	9.70	21.20	396	5.11	118	-	-	-	-	12.2	1.03
28	9.25	21.31	-	6.11	-	-	-	-	-	9.5	0.65
30	8.87	21.36	526	9.41	145	102	7.002	3148	2944	8.4	0.52
40	7.82	21.47	1132	15.2	153	136	6.959	4003	3427	5.8	0.12
50	7.27	21.56	1564	20.3	320	171	6.891	5024	4308	3.8	0.08
60	7.05	21.66	1764	25.7	409	210	6.890	6158	5398	2.7	0.06
70	7.00	21.77	2176	37.9	521	266	6.914	7887	6910	2.5	-
80	7.05	22.06	2858	51.7	713	350	6.917	10,118	8798	-	-
90	7.21	22.40	3911	72.2	1140	457	6.904	14,360	12,655	1.1	0.02
100	7.36	22.64	4528	87.0	1281	558	6.898	16,826	14,897	-	-
110	7.43	22.72	4599	91.0	1421	586	6.900	17,660	15,738	0.8	0.03
120	7.53	22.79	4936	97.0	1547	570	6.898	18,368	16,262	0.8	-
130	7.58	22.85	5034	100	1548	611	6.902	19,012	16,874	-	0.02
140	7.61	22.86	5100	101	1629	625	6.902	19,329	17,156	0.6	-
150	7.64	22.88	5106	102	1617	626	6.885	19,510	17,463	-	0.03
160	7.65	22.90	5685	102	1586	640	6.885	19,489	17,000	0.8	-
170	7.66	22.92	5813	101	1646	634	6.885	19,603	17,025	0.5	0.04
175	-	-	5852	100	1549	608	6.868	19,812	17,349	-	-

➤ Superficiale (0-2 m)

➤ Intermedio (2-18 m)

➤ Profondo (18-90 m)

➤ Di fondo (< 90 m)

Norvegia, Framvaren fjord

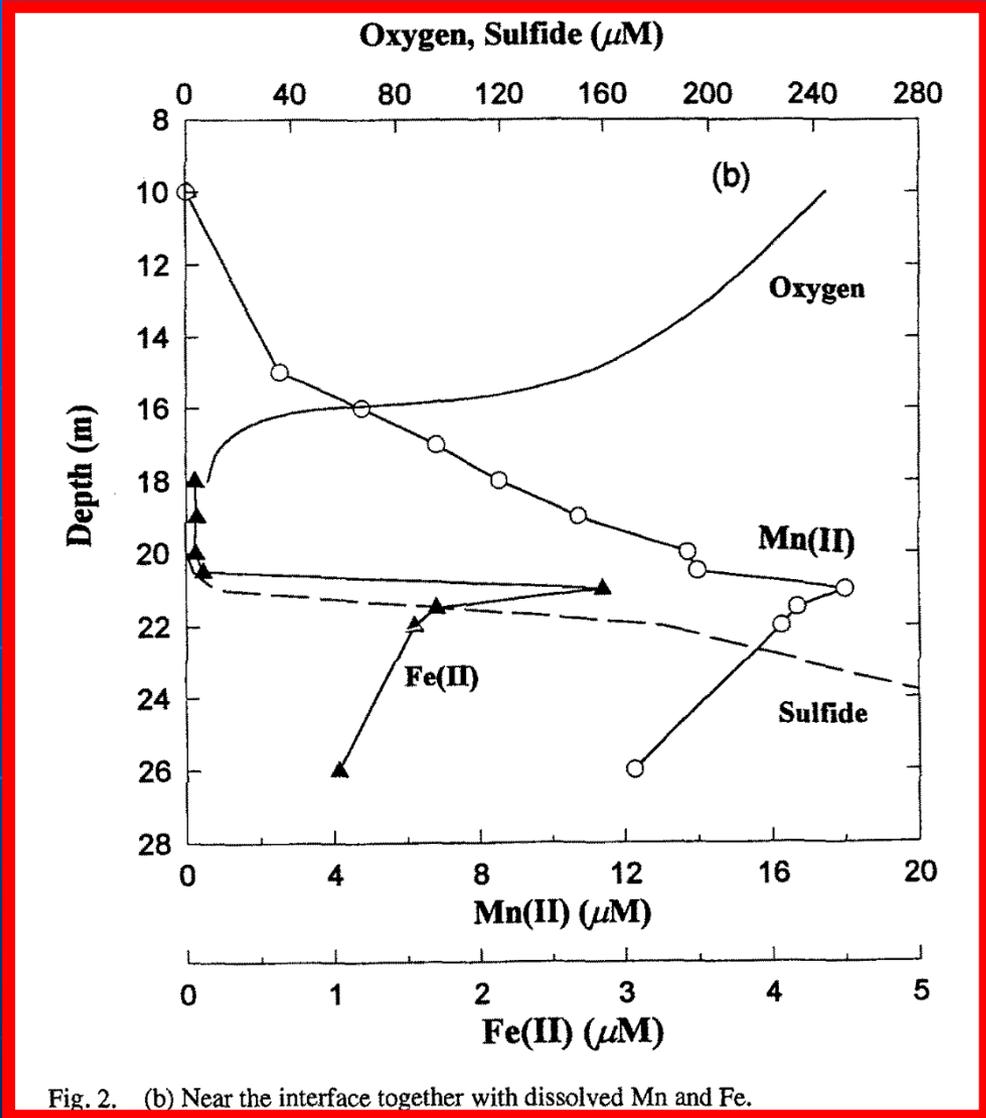


Fig. 2. (b) Near the interface together with dissolved Mn and Fe.

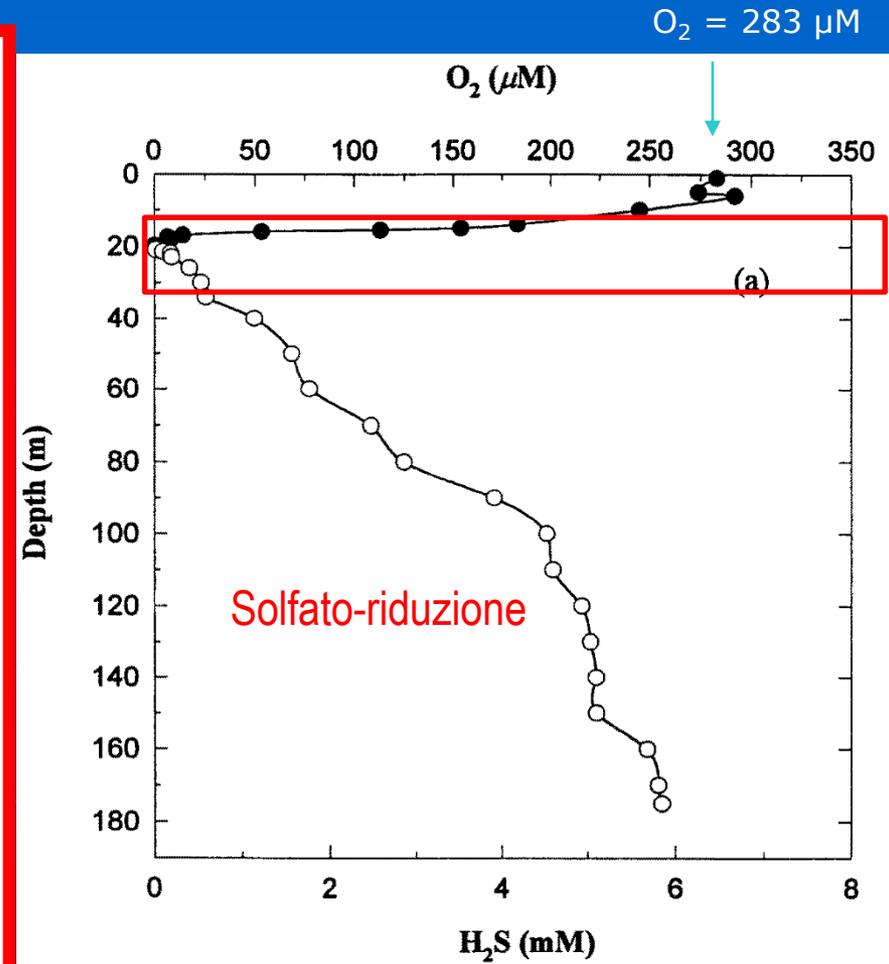


Fig. 2. Depth profiles of O_2 and H_2S . (a) Whole water column.

Norvegia, Framvaren fjord

Yao & Millero, 1995 *Aquatic Geochemistry*

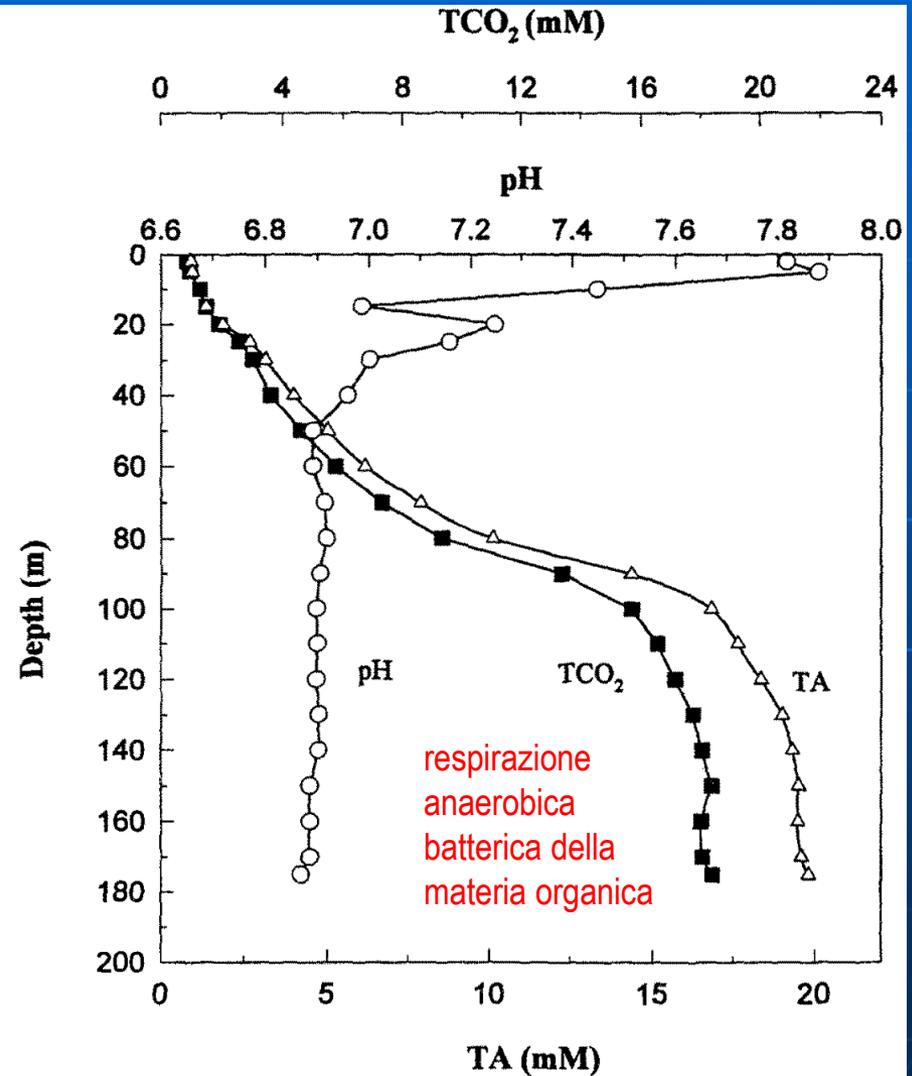
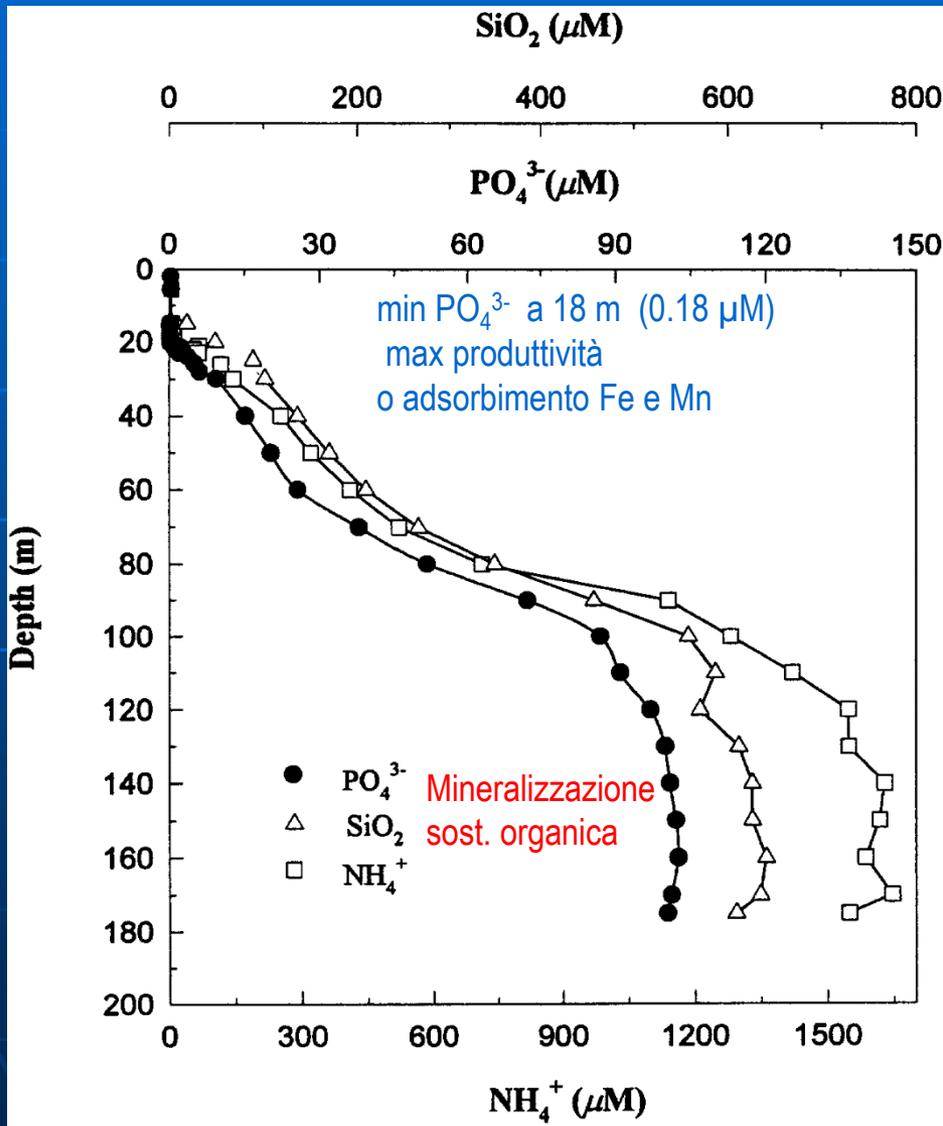


Fig. 4. Profiles of pH, TCO_2 and TA in the Framvaren.

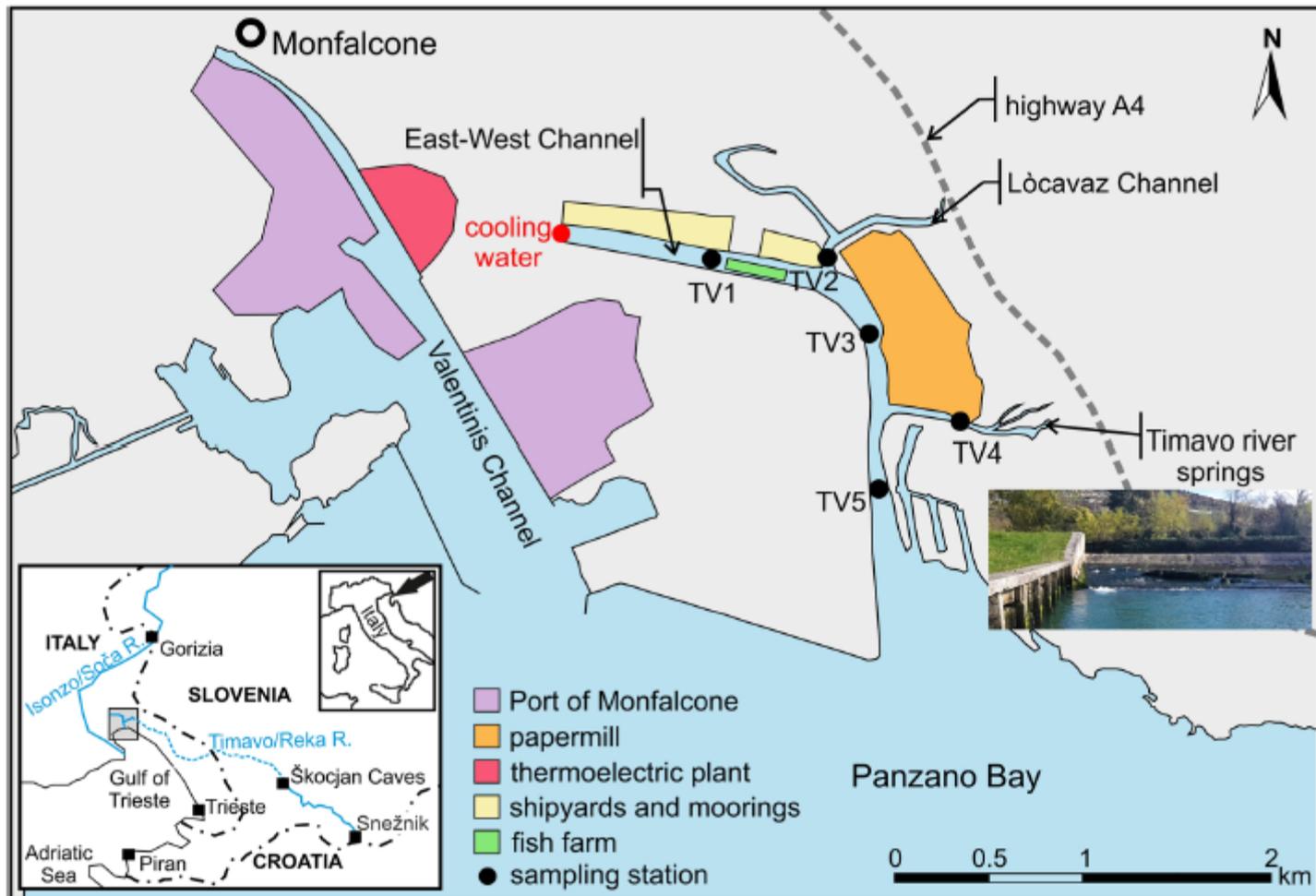


Fig. 1 Index map of the study area and location of the sampling sites at the estuarine system of the Timavo River

Processi di rimozione

Ci sono alte probabilità che l'**acqua oceanica abbia mantenuto una composizione chimica non molto diversa dall'attuale** per almeno tutto il Fanerozoico.

All'interno degli oceani gli elementi percorrono dei cicli dove sono coinvolti i sedimenti, sia organici che inorganici, e la materia vivente.

Tranne che per alcuni elementi, la composizione chimica non è governata solo dalla solubilità, ma piuttosto dalla velocità con la quale gli elementi vengono riversati in mare e dalla velocità con la quale vengono rimossi a causa di processi fisico-chimici.

Il risultato di questi processi è **il raggiungimento di uno stato stazionario** che si mantiene tale per tempi geologici.

Tra i principali meccanismi di rimozione:

- **Incorporazione nei sedimenti per scambio ionico**
- **Formazione dei carbonati**
- **Riduzione dei solfati**
- **Precipitazione della silice come opale e selce**
- **Seppellimento delle acque interstiziali**
- **Formazione delle evaporiti**
- **Rimozione degli ioni H^+ e OH^-**

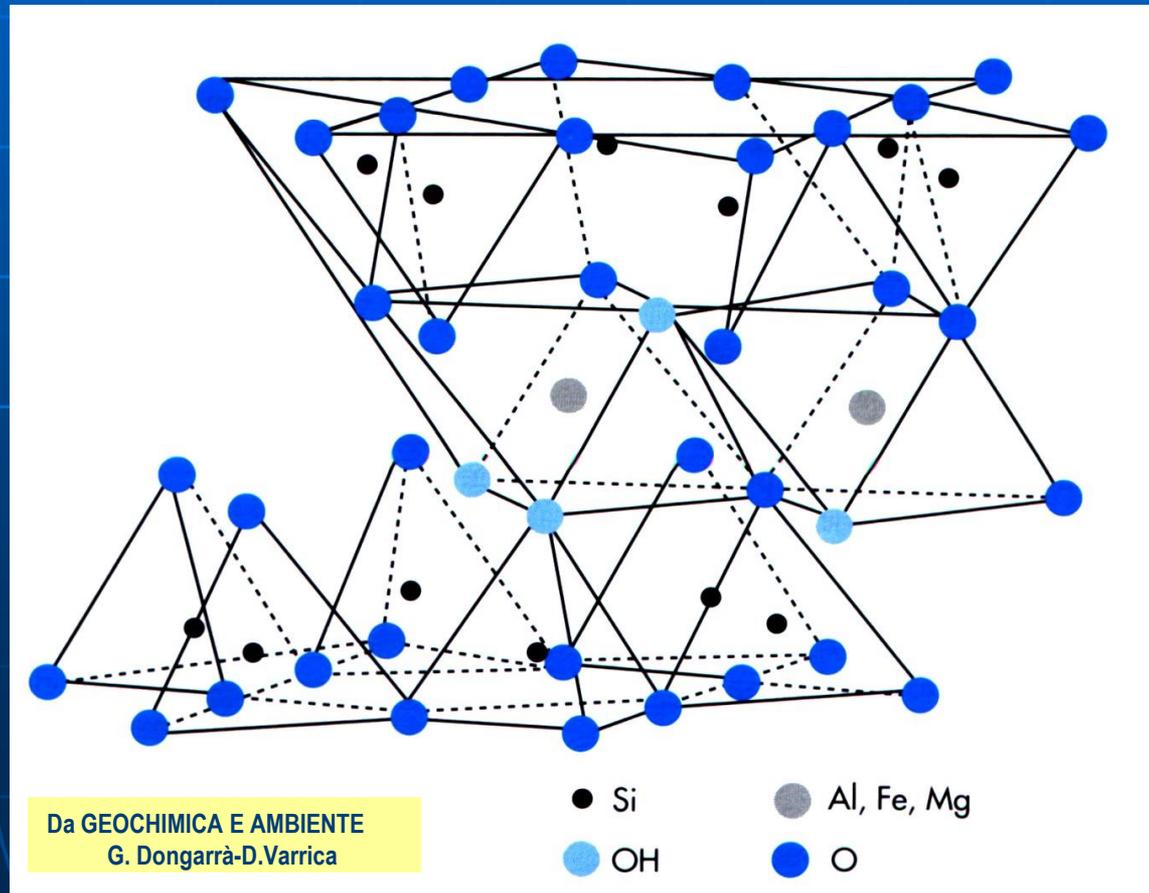
Incorporazione nei sedimenti per scambio ionico

Questo processo di rimozione interessa in modo particolare i minerali argillosi, silicati idrati a struttura fogliare che rientrano nel gruppo dei fillosilicati.

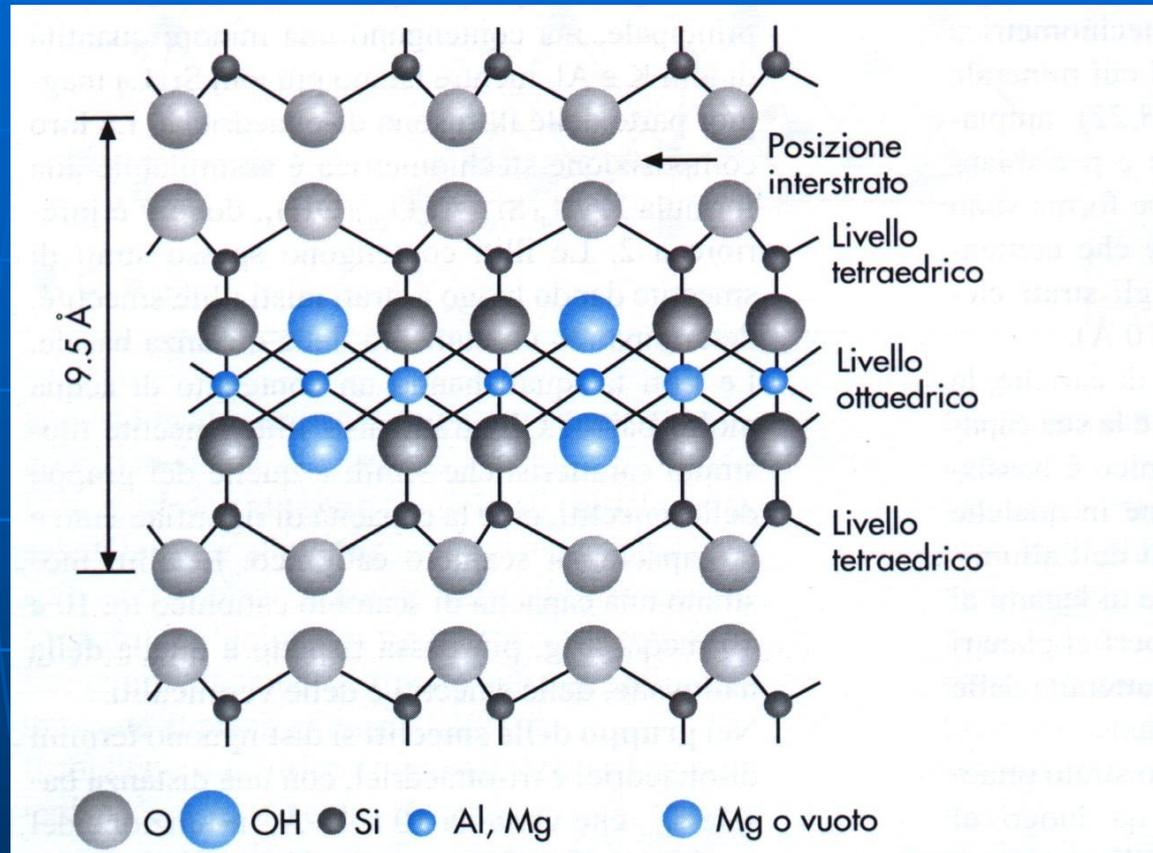
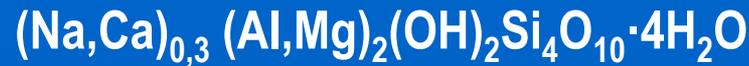
Sono caratterizzati da sostituzioni di ioni metallici all'interno della propria struttura, e sono perciò elettricamente sbilanciati.

Le sostituzioni di Al^{3+} con Mg^{2+} e di Si^{4+} con Al^{3+} conferiscono, (ad es. lamina di bentonite) una carica negativa.

In natura, la carica viene bilanciata da inclusioni di ioni Na^+ e/o Ca^{2+} tra le lamelle



La montmorillonite è un minerale argilloso molto diffuso, la sua formula generale è:



I minerali argillosi presentano spiccate proprietà di scambio ionico, tali da poter influenzare significativamente la composizione chimica delle soluzioni acquose con le quali vengono a contatto



I cationi bivalenti e di maggior raggio ionico, sono maggiormente adsorbiti rispetto ai cationi monovalenti (attenzione alle concentrazioni !!!).

Una grossolana scala di affinità allo scambio ionico per alcuni elementi può essere:

Ioni monovalenti



Ioni bivalenti



La concentrazione del Na^+ nelle acque oceaniche è talmente elevata rispetto agli altri cationi che, nonostante abbia scarsa affinità per lo scambio ionico, è lo ione che scambia maggiormente con gli altri cationi interstrato delle argille.

I minerali delle argille, quando sono a contatto con le acque continentali a basso contenuto salino, hanno i loro siti occupati principalmente da ioni Ca. Quando questi minerali, trasportati dai fiumi, vengono riversati in mare, il Ca viene sostituito da Na, K e Mg.

Formazione dei carbonati

L'acqua di mare è satura o prossima alla saturazione rispetto al carbonato di Ca (calcite o aragonite)

Nonostante questa situazione sia favorevole alla precipitazione inorganica, **solo una piccola percentuale di carbonato di Ca si forma per raggiungimento della K_{ps}** (costante prodotto di solubilità) → effetto inibente del Mg

Invece, **la percentuale maggiore di rimozione è dovuta all'attività biologica di organismi marini planctonici** (foraminiferi, pteropodi, zooplancton).



La produzione annuale di calcite e aragonite da parte degli organismi supera l'apporto di CaCO_3 dovuto ai fiumi, ma.... non tutto il CaCO_3 prodotto viene immagazzinato nei sedimenti!

La formazione di carbonato avviene nella zona del mare più prossima alla superficie, mentre nelle zone più profonde?



l'aumento della CO_2 dovuto alla decomposizione della sostanza organica, la diminuzione della temperatura dovuto all'apporto di acque fredde e l'aumento della pressione (P_{CO_2}) rendono possibile la dissoluzione del CaCO_3 .

La profondità alla quale la velocità di dissoluzione eguaglia la velocità di rifornimento dagli strati superficiali viene detta **Profondità di compensazione della calcite (CCD)** e vale 4200-4500 m per l'Oceano Pacifico e 5000 m per l'Oceano Atlantico.

La formazione di CaCO_3 è quantitativamente il processo più importante per la rimozione del Ca, mentre sono minoritari i processi di precipitazione di Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e Dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$).

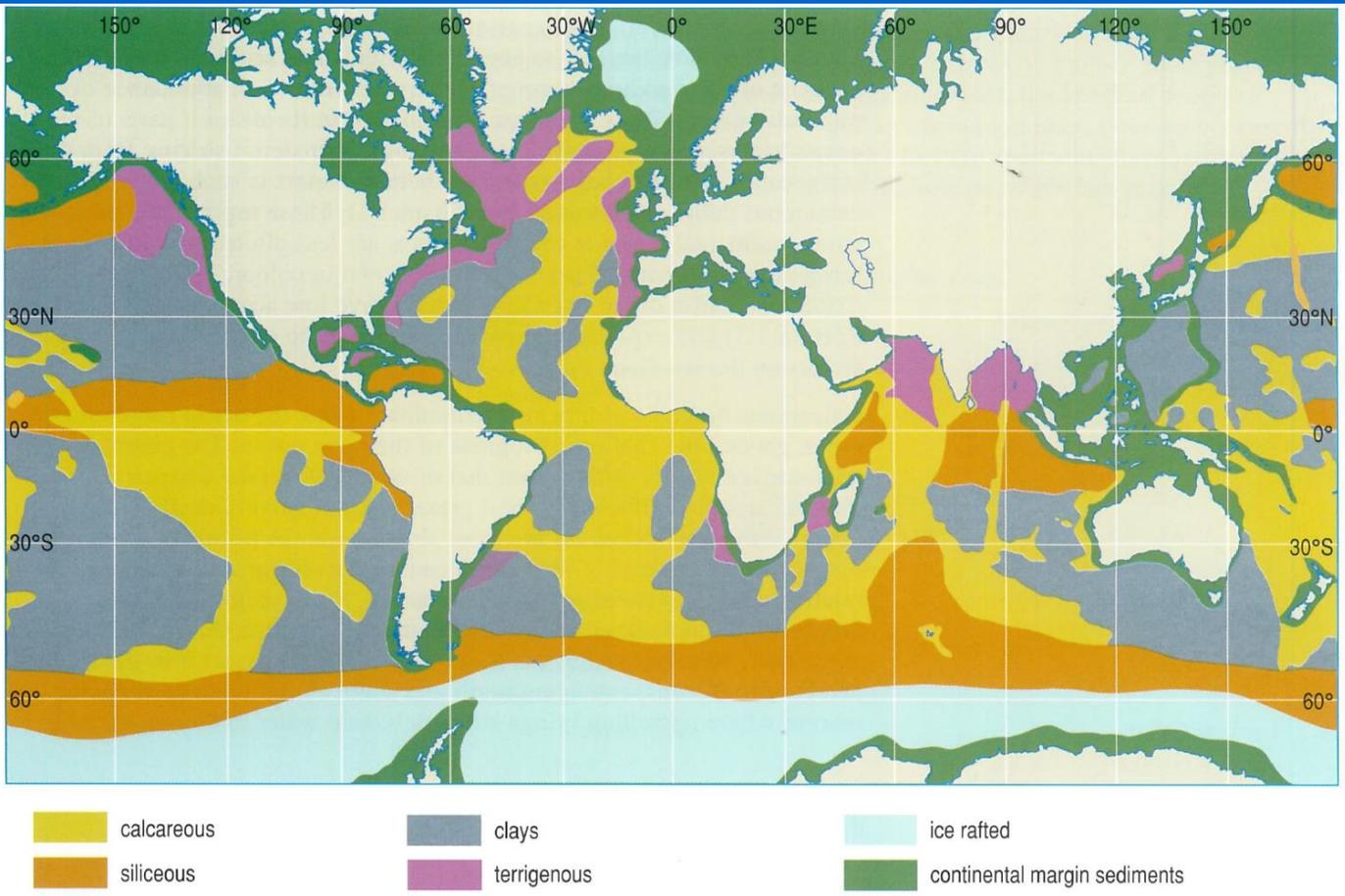
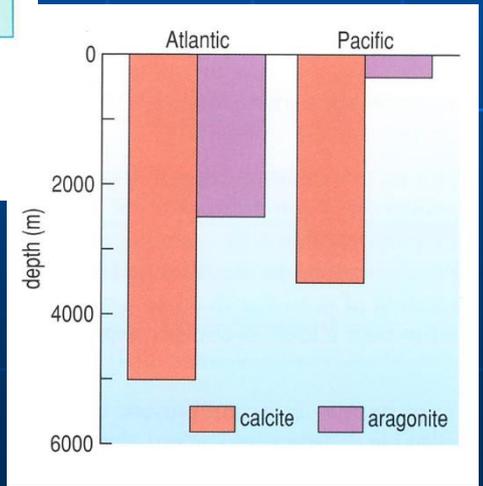
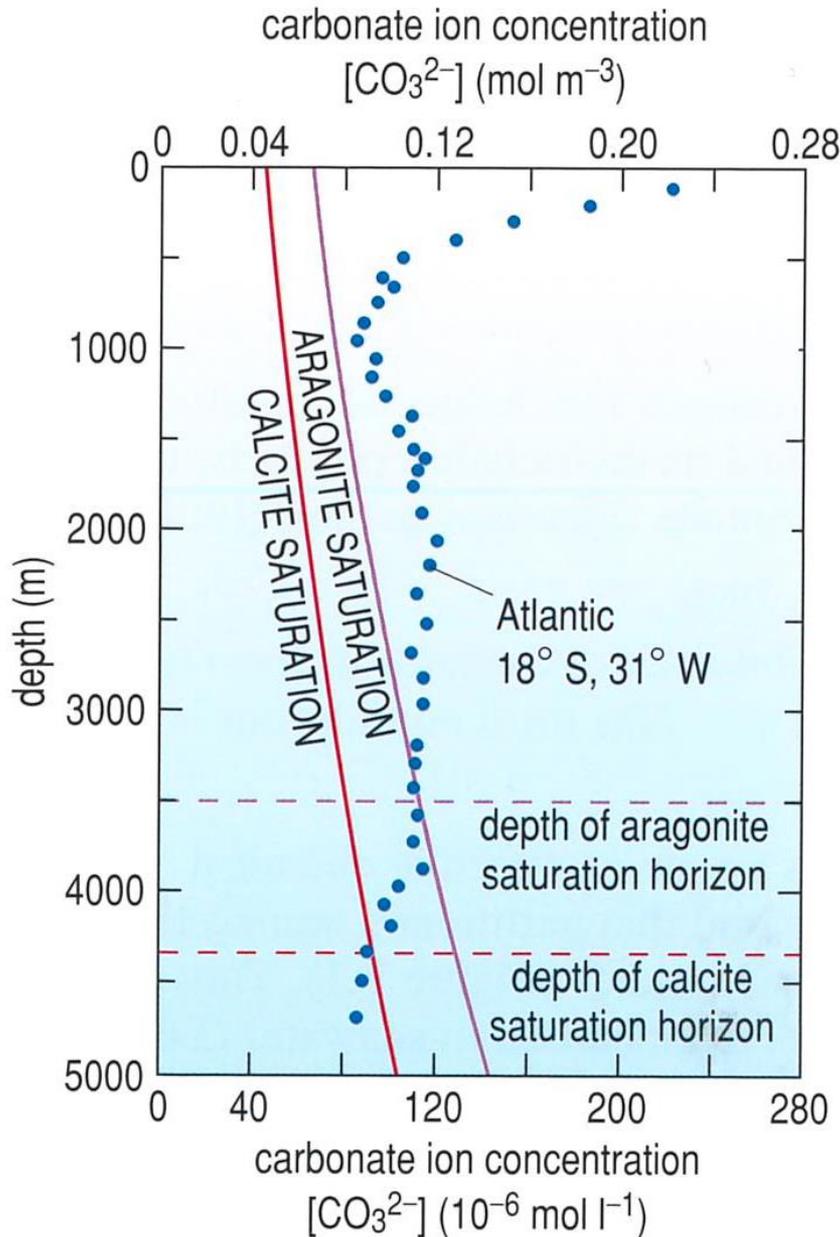


Figure 1.12 Distribution of dominant sediment types on the floor of the present-day oceans. Note that clays are mostly also 'terrigenous'.

Profondità media al di sotto della quale il CaCO_3 risulta assente nei sedimenti dell'Atlantico e del Pacifico



Sovrasaturazione e sottosaturazione del Carbonato di Calcio



Precipitazione/Dissoluzione



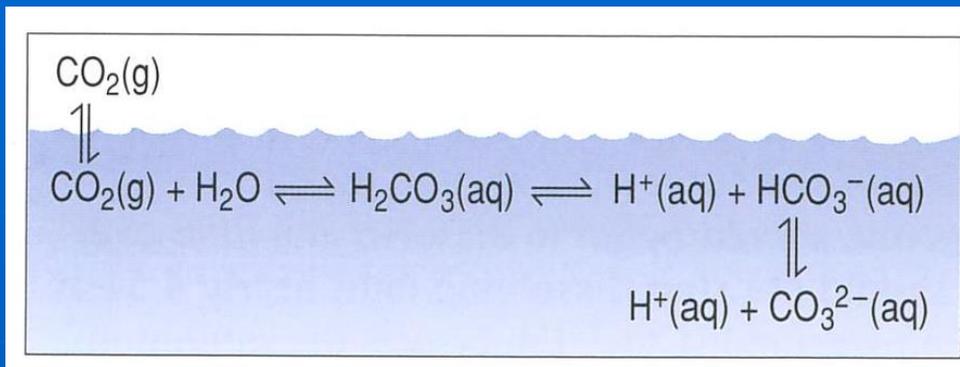
Indice di saturazione Ω

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / K_{ps}$$

$\Omega < 1$ sottosaturazione

$\Omega > 1$ sovrasaturazione

Dissoluzione e formazione del carbonato influenzano limitatamente il Ca ma dipendono dalla concentrazione di CO_3^{2-}

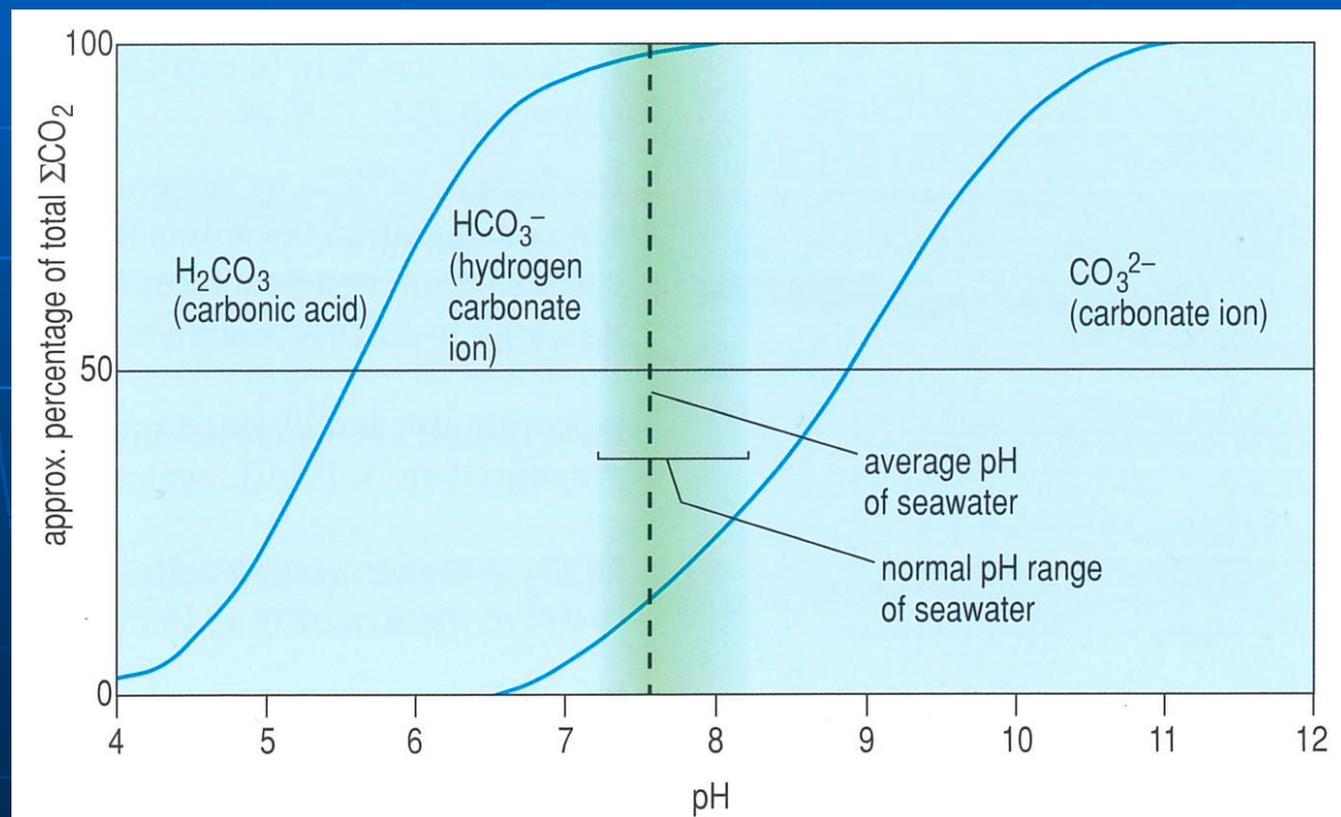


Il sistema carbonatico nelle acque oceaniche

Distribuzione di H_2CO_3^- , HCO_3^- e CO_3^{2-} ($=\Sigma \text{CO}_2$) in acqua di mare in funzione del pH.

Le frecce indicano l'intervallo normale e la media del pH in acqua di mare.

Nell'intervallo di pH compreso fra 7,5 e 8,2 più del 80% del carbonio inorganico è in forma di HCO_3^-





L'accumulo di CO_2 rende le acque profonde sottosature rispetto al CaCO_3 .



calcoliamo la

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]_{\text{sol}}$$

ricordando la legge di Henry $[\text{CO}_2]_{\text{sol}} = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}$

$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]$$



calcoliamo la

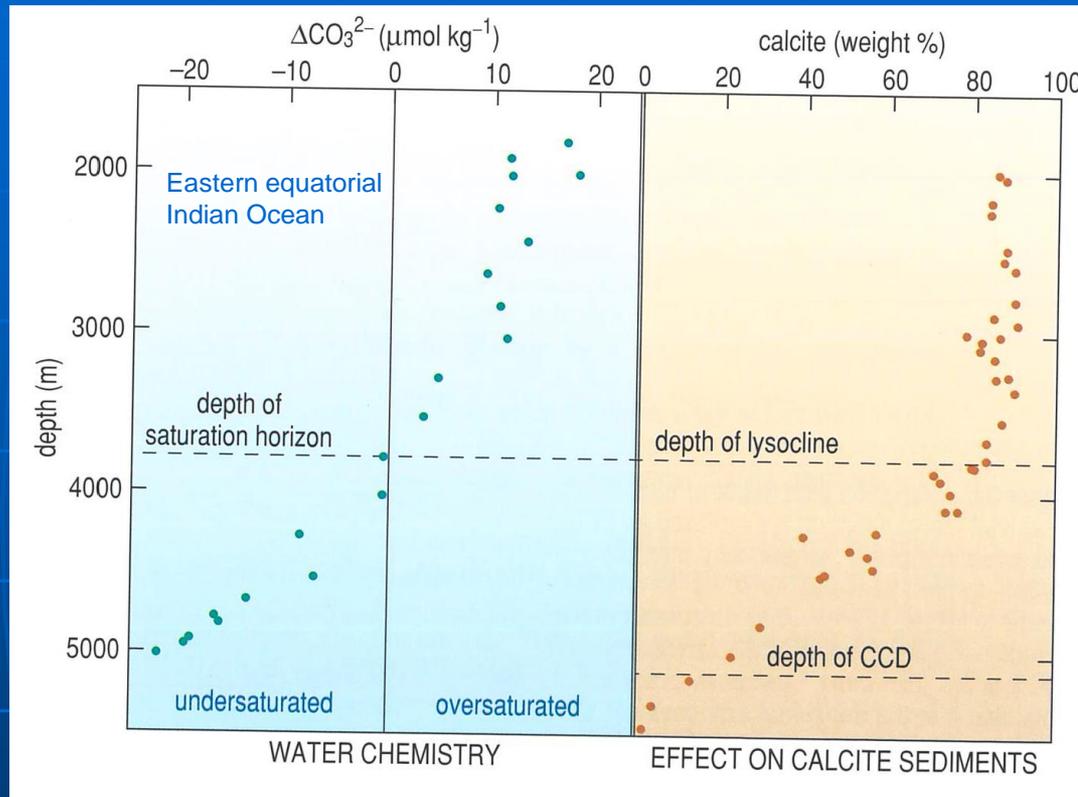
$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / K_1 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]$$

L'aumento di ioni H^+ riduce la presenza di ioni CO_3^{2-} e quindi la precipitazione dei carbonati!

da cui
$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2$$

Grado di saturazione della calcite $\Delta[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{seawater}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{saturation}}$

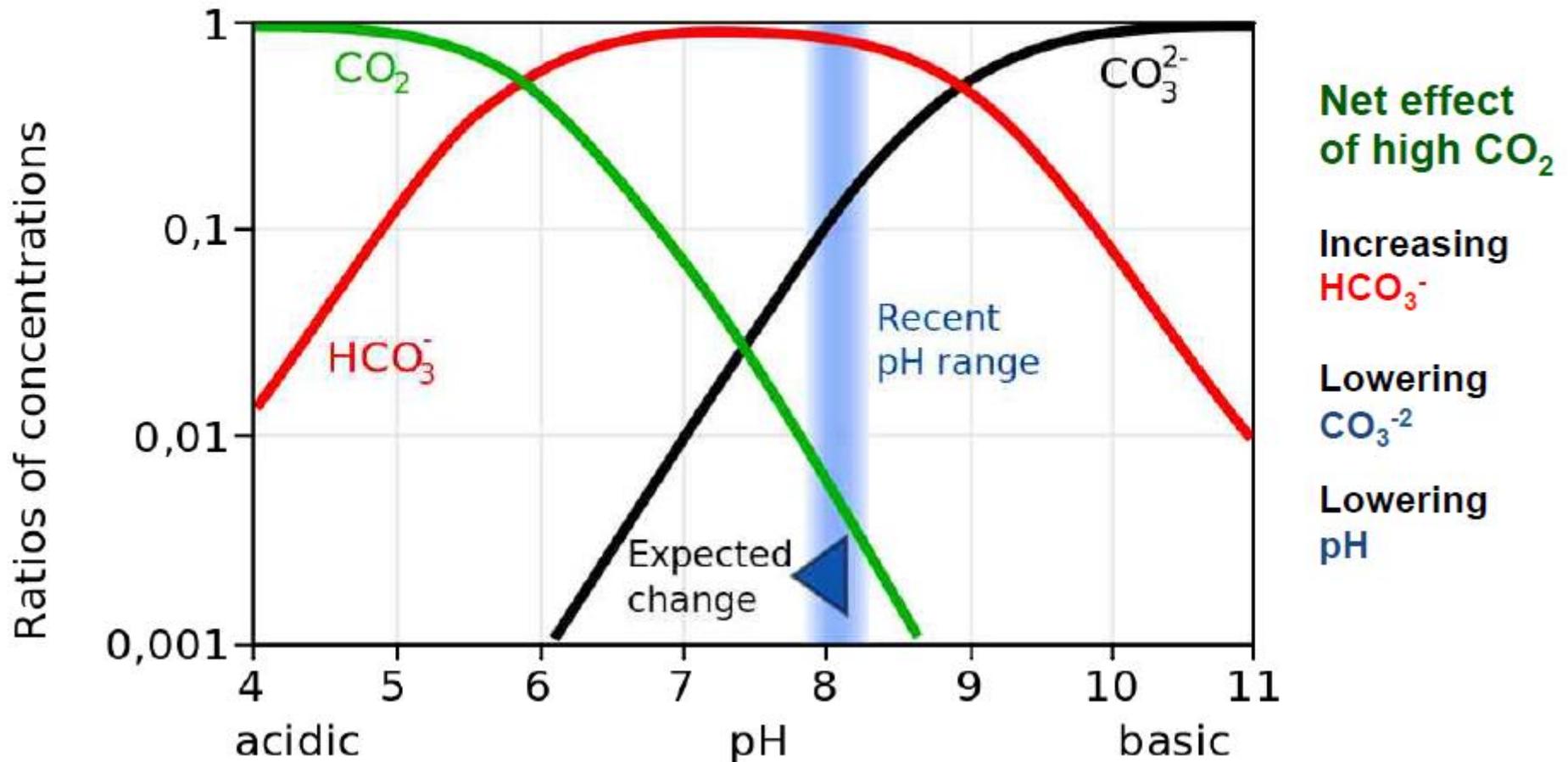
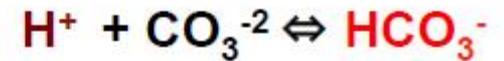
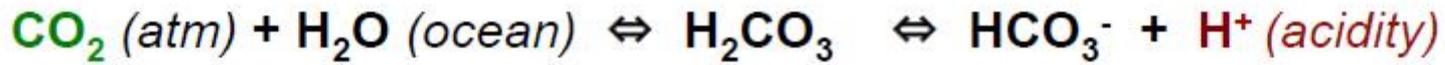


La dissoluzione del materiale calcareo ha luogo principalmente sul fondale oceanico.

Il **lisocline** è la profondità a cui i gusci calcarei cominciano a dissolversi.

La profondità alla quale la percentuale di carbonato rimanente nei sedimenti raggiunge il 20 % è la **profondità di compensazione dei carbonati (CCD)**, meno profonda per l'aragonite rispetto alla calcite.

Il futuro... l'acidificazione degli oceani



Riduzione dei Solfati

La rimozione dello ione solfato è un processo di ambiente riducente.

Molto importante è la riduzione dei solfati ad opera di batteri (es. *Desulfovibrio desulfuricans*) che riducono lo ione solfato delle acque interstiziali a ione solfuro:



Lo ione solfuro S^{2-} reagisce con minerali contenenti ferro (es. minerali argillosi) per formare solfuri di ferro.

La fase più stabile di questi solfuri è la **pirite (FeS_2)** che si forma secondo la reazione:



Gradiente di concentrazione dei solfati negativo (influsso acqua-sedimento)



Pirite framboidale

Precipitazione della Silice

La solubilità della silice aumenta con l'aumentare della temperatura e quindi ha un comportamento diverso rispetto alla calcite.



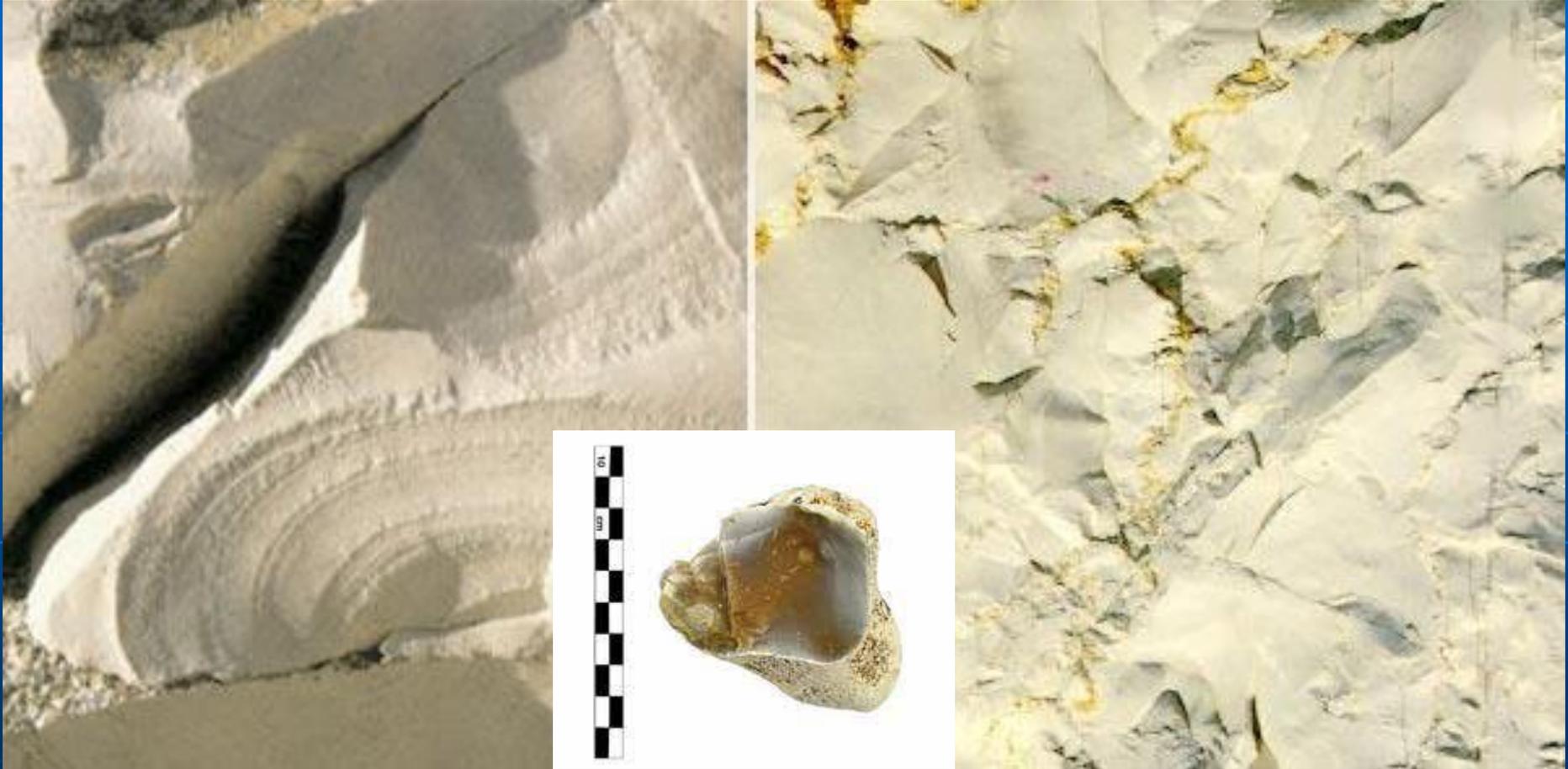
Organismi planctonici (es. Diatomee e Radiolari) costruiscono il loro scheletro, utilizzando la silice disciolta nell'acqua, **sottoforma di Opale** (minerale amorfo idrato):



Gli scheletri silicei, per seppellimento, originano sedimenti che in **fase diagenetica** possono ricristallizzare per formare la **Selce** o **"Chert"** (roccia formata da silice microcristallina).



Un altro processo molto efficace è il coinvolgimento della silice nella reazione con le argille.



«Biancone» (calcare micritico Cretacico)

Formazione delle Evaporiti

Sono rocce che si formano quando i sali disciolti precipitano perché hanno raggiunto la saturazione a causa dell'evaporazione dell'acqua marina.

I minerali tipici delle evaporiti sono:

Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	con K_{ps} a 25°C	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Anidrite	CaSO_4		$4,2 \cdot 10^{-5}$
Halite	NaCl		38

L'anidrite non si forma per precipitazione diretta ma dal gesso preesistente per seppellimento e aumento di pressione.

Nelle evaporiti sono presenti vari minerali ma solamente questi minerali sono importanti nella rimozione di Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^-

Attualmente, i bacini evaporitici rimuovono una parte irrisoria di costituenti apportati agli oceani dai fiumi, mentre in passato il meccanismo è stato fondamentale nella loro rimozione.

Se si instaurano le condizioni favorevoli alla formazione delle evaporiti, può facilmente accadere che la velocità di deposizione sia maggiore degli apporti fluviali.

Rimozione degli ioni H^+

Il pH dell'acqua di mare è particolarmente costante (tra 8,0 e 8,2 in superficie) ed è una caratteristica peculiare molto importante anche se spesso ci sono condizioni perturbative.

La ragione di questo fatto è da attribuirsi a specie ioniche in soluzione che determinano un «effetto tampone».

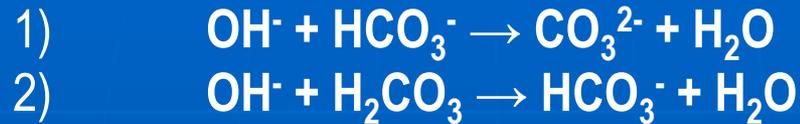
Se aggiungiamo un acido (ioni H^+) si ha:



se è presente CaCO_3 solido l'eccesso di H^+ può essere controllato secondo la reazione:



Se aggiungiamo una base (es. ioni OH⁻)



la seconda reazione non è frequente in mare anche se il rifornimento di H_2CO_3 avviene costantemente dall'atmosfera.

Altro meccanismo tampone è costituito dai minerali delle argille che possono scambiare ioni idrogeno.