

Processi biogeochimici all'interfaccia acqua-sedimento

- luogo di accumulo delle particelle organiche ed inorganiche di origine atmosferica, terrestre e origine marina;
- durante la sedimentazione lungo la colonna d'acqua le particelle assorbono sostanze disciolte tra cui eventuali contaminanti presenti trasportandoli al fondo;

Una volta sul fondo?

- le particelle subiscono “seppellimento” oppure risospensione (idrodinamismo);
- subiscono un'alterazione nella granulometria, nella porosità e nelle proprietà di resistenza meccanica a causa della bioturbazione del benthos.
- la stessa bioturbazione determina riossigenazione nei sedimenti che possono inibire l'instaurarsi di gradienti chimici.
- la compattazione dovuta alla pressione determina il movimento dell'acqua intrappolata attraverso i pori in senso verticale con il possibile trasporto di specie chimiche in soluzione (avvezione).
- le sostanze in soluzione possono “muoversi” attraverso le acque interstiziali come risultato della diffusione cioè del trasporto dovuto essenzialmente alle differenze di concentrazione

Le reazioni diagenetiche

Diagenesi :

L'insieme dei cambiamenti (fisici e chimici) che un sedimento subisce a partire dalla sua deposizione, fino e successivamente alla litificazione

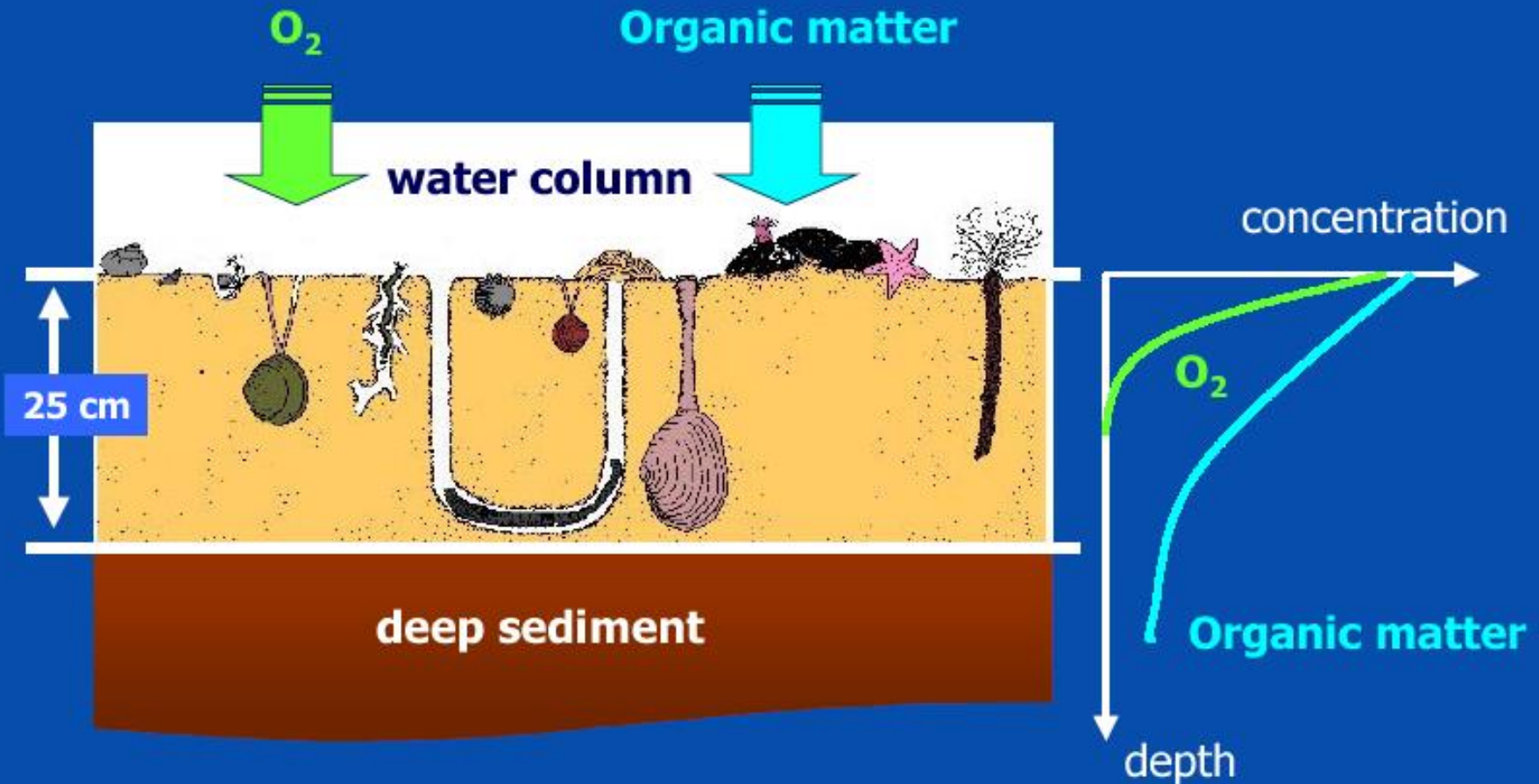
Questi processi avvengono in condizioni di P (≤ 1 Kbar) e in un intervallo di T non superiore a 300°C

Diagenesi precoce (*early diagenesis*) :

Le trasformazioni che coinvolgono il sedimento non ancora consolidato, prima che si trasformi in una roccia sedimentaria (compattazione, variazioni della composizione chimica ed espulsione di acque interstiziali, formazione di nuovi minerali, degradazione o rimineralizzazione della materia organica)

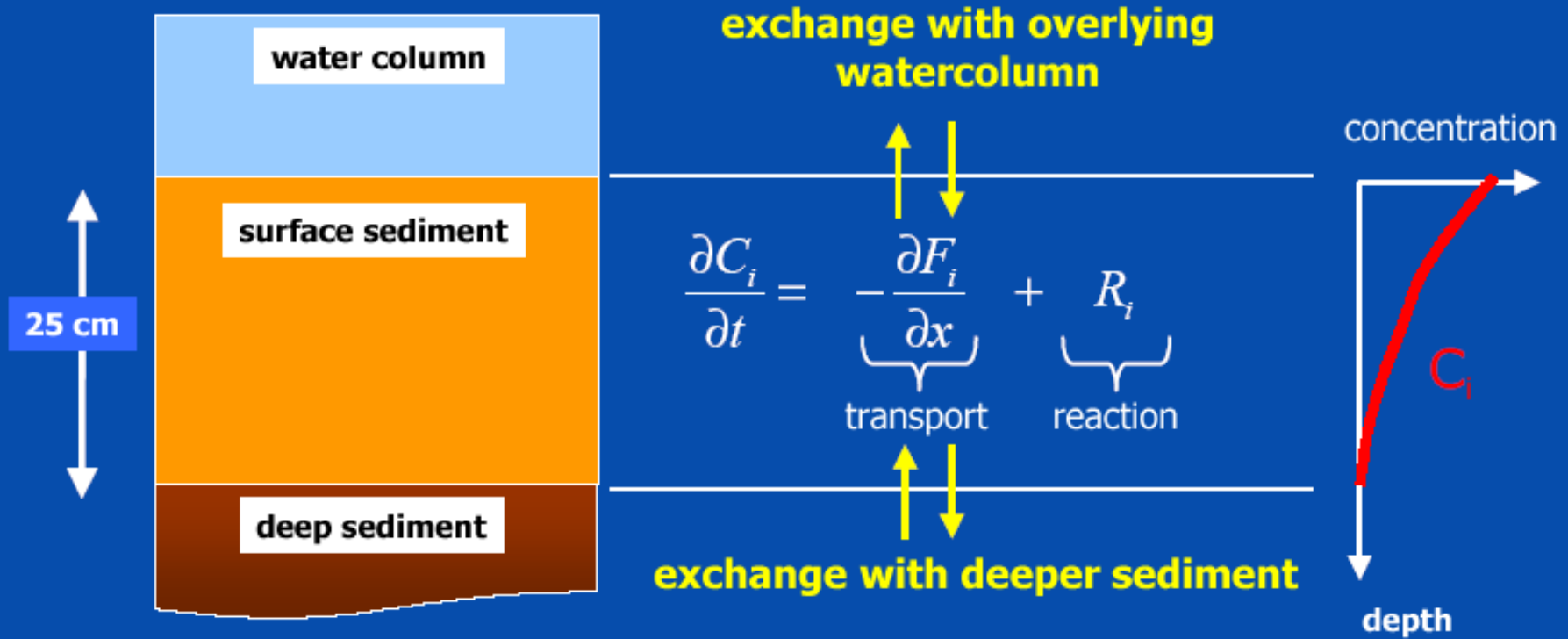
La rimineralizzazione della sostanza organica

- Avviene attraverso reazioni di ossidazione, mediate dalla comunità batterica, che utilizzano gli agenti ossidanti disponibili.
- Se da una parte abbiamo un componente che si ossida (la sostanza organica), che quindi cede elettroni, dall'altra avremo un componente che è ridotto, acquistando elettroni.
- Le reazioni di ossido-riduzione procedono sequenzialmente in relazione all'energia libera di ogni singola reazione redox. Più negativo è il valore, maggiormente favorita è la reazione



L'effetto delle reazioni di degradazione della sostanza organica

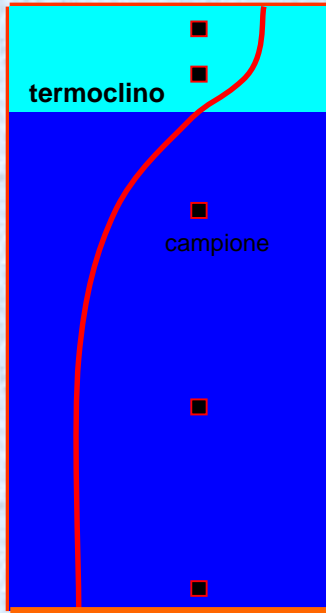
E' la **promozione di un flusso di soluti** attraverso l'interfaccia acqua-sedimento. L'acqua interstiziale agisce come mezzo attraverso il quale si compie la migrazione di tale flusso inducendo lo scambio delle specie disciolte tra il sedimento e l'acqua soprastante.



Lo studio dei flussi all'interfaccia acqua-sedimento: come comprendere il ciclo biogeochimico degli elementi coinvolti nella rimineralizzazione della materia organica

1. Modellizzazione della colonna d'acqua

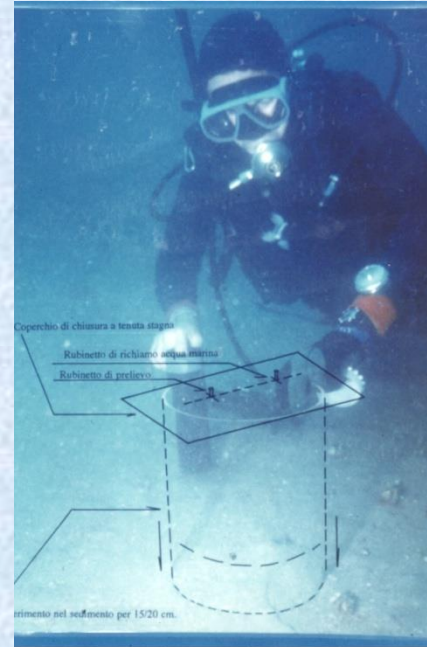
Temperatura



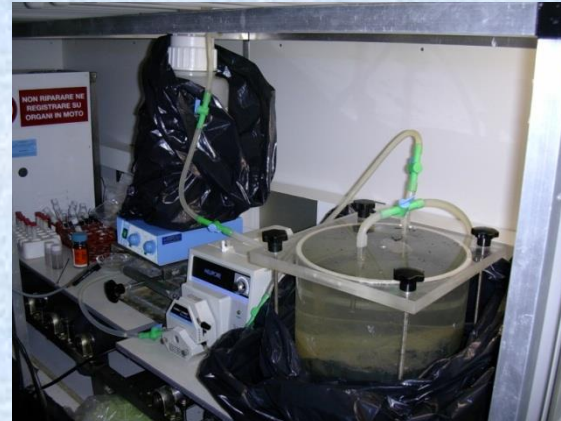
2. Calcolo dei flussi diffusivi



3. Camera bentica In laboratorio

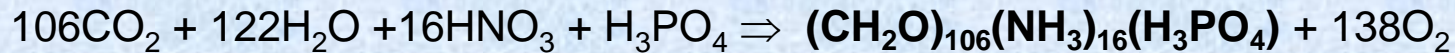


4. Camera bentica *in situ*



Come è prodotta la sostanza organica in ambiente marino?

- Sintetizzazione da parte degli organismi autotrofi o produttori primari dei composti inorganici (C, H, O₂, S e N) ⇒ materia organica
- In aggiunta, la sostanza organica può essere di provenienza alloctona cioè terrestre
- Nell'ambiente marino il FITOPLANCTON è il produttore primario più abbondante. Attraverso la fotosintesi produce la sostanza organica particellata (POM).



dove C:N:P = 106:16:1 (Redfield-Richards Ratio)

- un rapporto costante che rappresenta la sostanza organica che è soggetta a “distruzione” via ossidazione nella zona eufotica in accordo con il rapporto di C:N:P:O₂ = 106:16:1:138, dove 138 moli di ossigeno sono spese per produrre 106 moli di C, 16 moli di N e 1 mole di P.
- Il fitoplancton ha bisogno, oltre che di H₂O e CO₂, di N inorganico disciolto e P che possono essere definiti come reagenti limitanti la fotosintesi. Incrementando questi elementi chimici si stimola la crescita della biomassa vegetale, questa è la ragione per cui vengono definiti nutrienti.

La rimineralizzazione della sostanza organica

Avviene attraverso processi di ossidazione che possono seguire due vie:

1. **Metabolismo aerobico:** può essere rimineralizzata dall'attività metabolica dei batteri eterotrofi oppure dalla respirazione aerobica quando l'O₂ è presente in quantità sufficienti nelle acque soprastanti il sedimento o nelle acque interstiziali producendo CO₂, NO₃ (nitrificazione) e PO₄.
2. **Metabolismo anaerobico:** esaurito l'O₂, i microrganismi si spostano su un altro "accettore" di elettroni tra gli ossidanti secondari (NO₃, MnO₂, Fe₂O₃ e SO₄).

La sequenza diagenetica 1

✓ Nel sedimento, i batteri catalizzano le reazioni di degradazione della sostanza organica.

✓ Esiste una sequenza ordinata di reazioni *redox*, nella quale le più favorite dal punto di vista energetico avvengono prima.

✓ Tale sequenza è detta **SEQUENZA DIAGENETICA.**

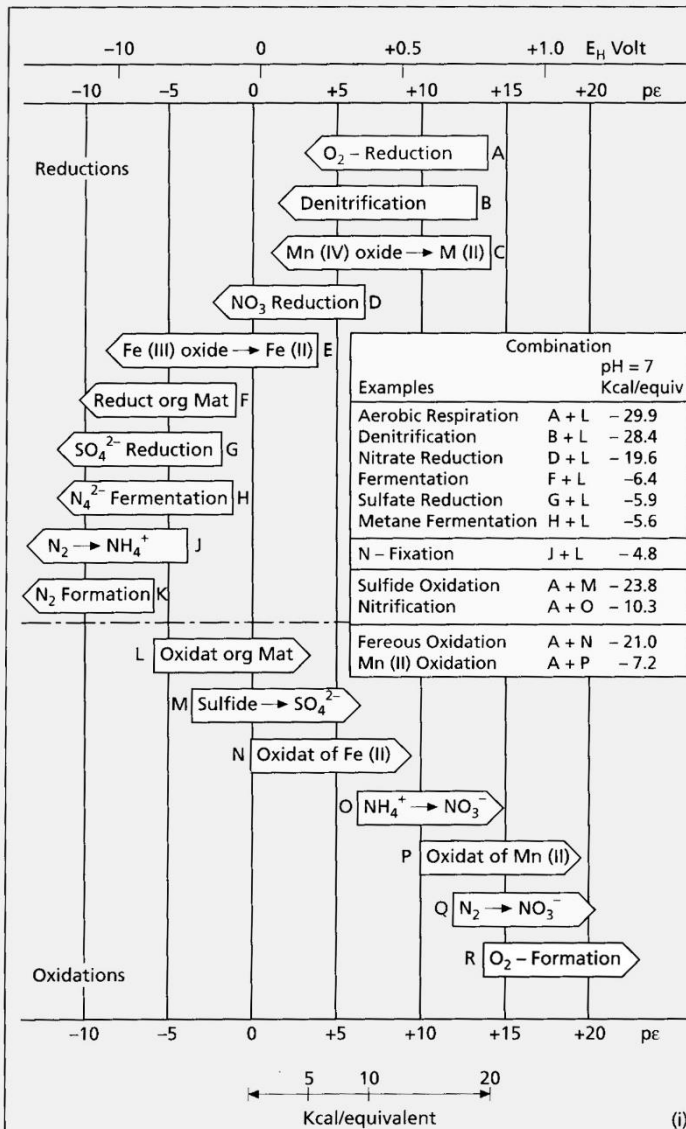


Fig. (i) The microbially mediated diagenetic sequence in sediments (from Stumm & Morgan, 1981).

La sequenza diagenetica 2

Quantitativi di energia libera prodotta da diversi elettroni-accettori (ossidanti) per la sostanza organica.

I valori di ΔG^0 sono riferiti a moli di glucosio.

Agente ossidante	ΔG^0 (kJ/mole)
O ₂	-3190
NO ₃	-3090
MnO ₂	-2750
Fe ₂ O ₃	-1410
SO ₄	-380
Formazione di CH ₄	-350

- ✓ L'O₂, se presente, è l'elettron-accettore preferito.
- ✓ Quando viene consumato, i batteri passano ad una successione di elettroni-accettori alternativi.

in presenza di O₂,

Metabolismo Aerobico:



Questa reazione di ossidazione porta al rilascio di N e P inorganici e si parla quindi di RIMINERALIZZAZIONE della sostanza organica.

in condizioni di ipossia,

Metabolismo Anaerobico:

Nitrati:



Ossidi di manganese:



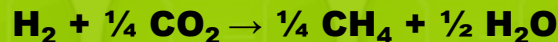
Ossidi di ferro:



Solfati:

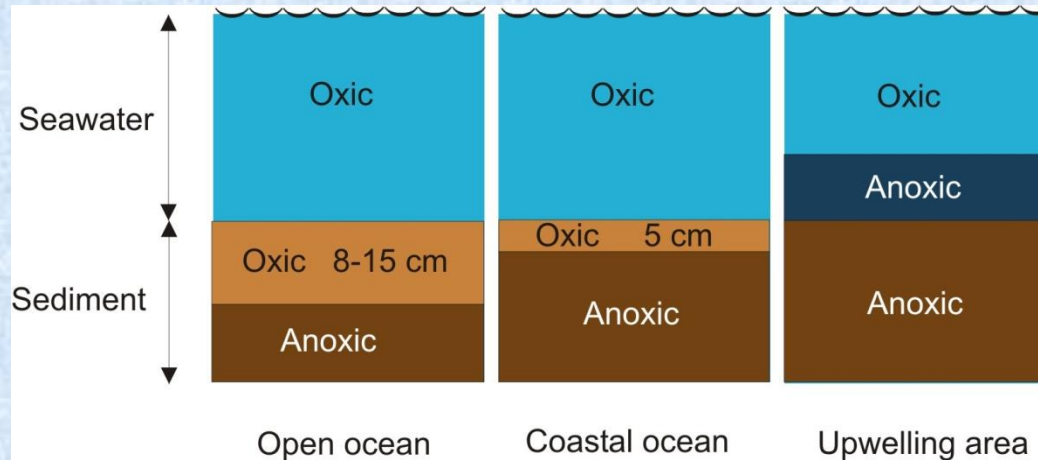


Metanogenesi:



DIAGENESI E CONDIZIONI REDOX NEI SEDIMENTI MARINI

(Berner, 1981)



1. Ambiente ossico: dove le acque interstiziali dei sedimenti contengono una quantità di ossigeno sufficiente al metabolismo aerobico, solo poca sostanza organica si preserva per effetto della **reazione di ossidazione aerobica**.

2. Ambiente anossico: le acque interstiziali non contengono ossigeno disciolto in quantità misurabili → la diagenesi deve procedere attraverso il **metabolismo anaerobico**. Questi ambienti possono essere suddivisi ulteriormente in:

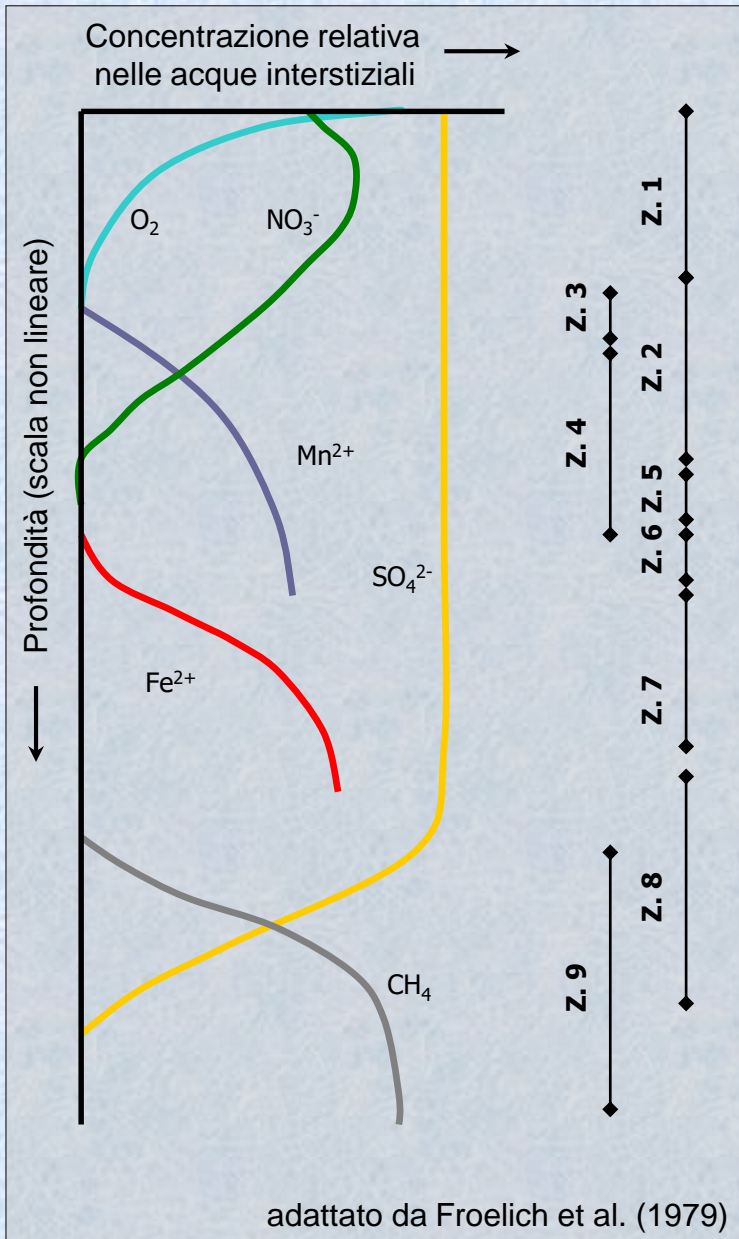
a) post-ossico (o subossico) no zolfo: sono ambienti di mare profondo che non presentano quantità di zolfo misurabili. La condizione è che vi sia un apporto di sostanza organica sufficiente che la diagenesi proceda oltre l'ossidazione aerobica, implicando l'azione dei nitrati e degli ossidi di Mn e Fe senza raggiungere lo stadio in cui come ossidanti sono "necessari" i solfati.

b) ambienti con zolfo: la sequenza diagenetica ha raggiunto lo stadio in cui la riduzione batterica dei solfati disciolti ha luogo con produzione di H_2S e HS^- . Se c'è ancora sostanza organica a sufficienza, considerata l'abbondanza dei solfati nelle acque marine ed in quelle interstiziali, s'innesca la loro riduzione.

c) ambienti senza zolfo con metano: in sedimenti dove le quantità di sostanza organica è relativamente abbondante, le reazioni diagenetiche possono passare attraverso tutte le fasi, sequenzialmente, fino alla formazione di metano disciolto.

Le acque interstiziali : traccianti di reazioni diagenetiche

Il modello verticale



Zona 1 – ambiente ossidante, aumenta NO₃ da degradazione materia organica (nitrificazione)

Zona 2 – diffusione di NO₃ diminuzione graduale (denitrificazione)

Zona 3 e 4 – materia organica ossidata da MnO₂, viene liberato Mn²⁺ in acque interstiziali, diffonde verso l'alto venendo ossidato a MnO₂ a tetto della zona di riduzione

Zona 5 – NO₃ = 0

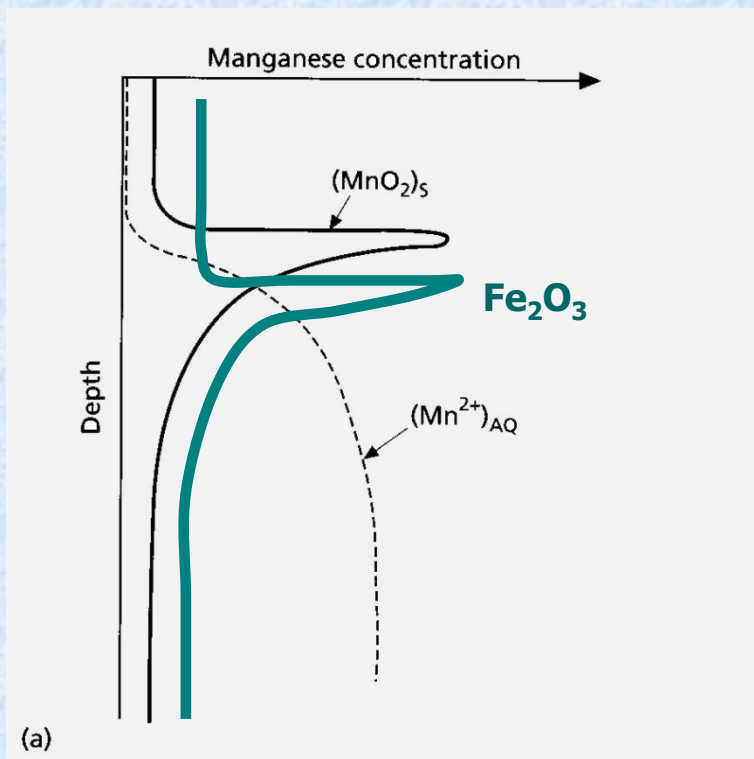
Zona 6 e 7 – materia organica ossidata da ossidi di Fe, Fe²⁺ liberato in soluzione, migra per diffusione e viene bloccato a tetto della zona 6

Zona 8 – intervallo interessato da riduzione del solfato

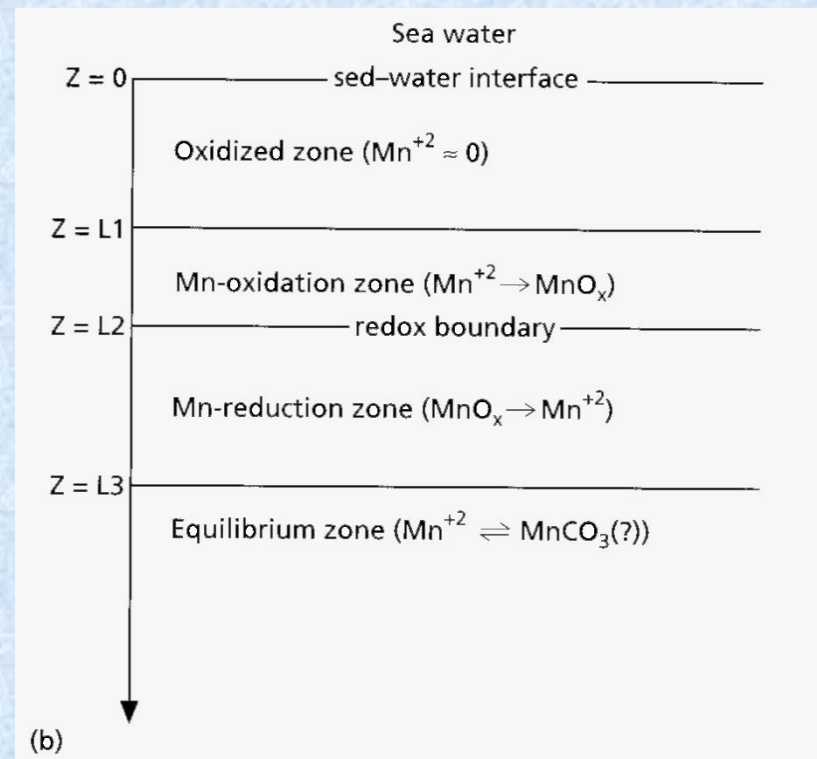
Zona 9 – inizio e attività di fermentazione metanogenica

I processi diagenetici che implicano l'ossidazione della sostanza organica influenzano anche la mobilità di molti metalli in tracce nelle acque interstiziali che sono stati associati alla sostanza organica ed agli agenti ossidanti secondari (es. ossidi di Mn e Fe).

Il Mn^{2+} liberato dalle reazioni diagenetiche ($MnO_x \rightarrow Mn^{2+}$), si muove verso l'alto per diffusione. Quando incontra condizioni ossidanti forma MnO_x solido che blocca l'elemento e con esso anche altri metalli in tracce (es. Ni, Co, Cu, Zn).

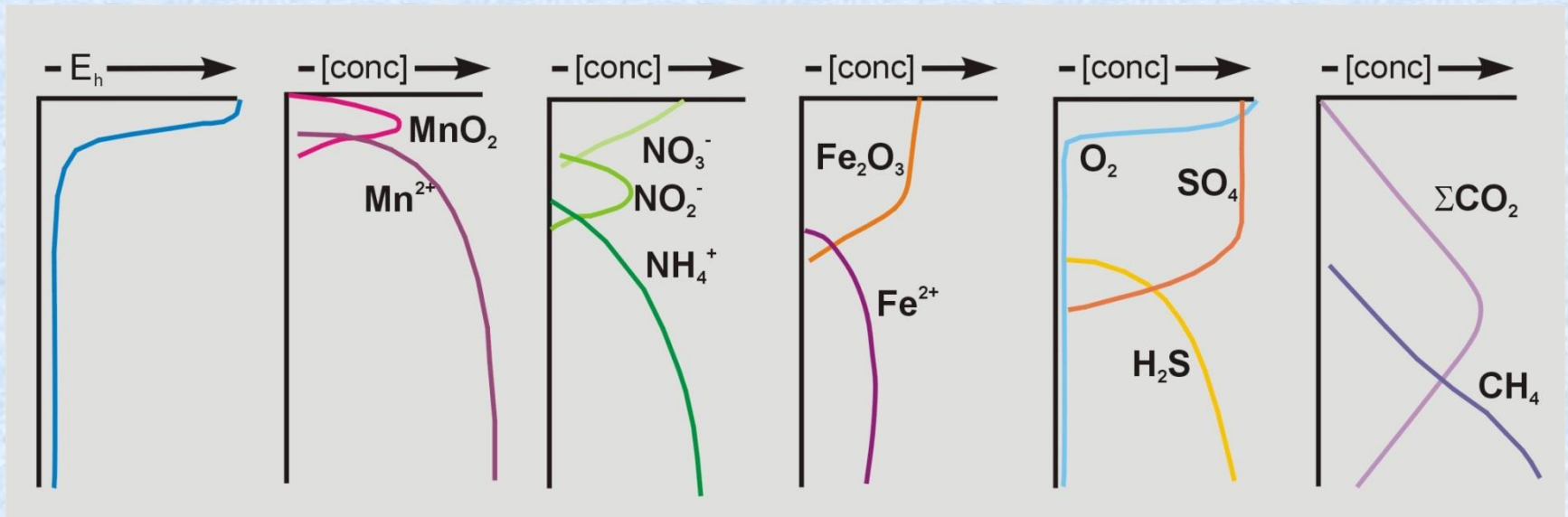


adattato da Froelich et al. (1979)



da Burdige & Gieskes (1983)

profili ideali delle specie chimiche nei sedimenti marini



Nella **zona subossica** i batteri riducono NO_3^- a N_2 , Mn(IV)O_2 a Mn^{2+} e Fe^{3+} a Fe^{2+} causando il decremento nelle concentrazioni dei reagenti ed un incremento delle concentrazioni dei prodotti

La **solfo-riduzione** non si attiva fino a quando l'ossigeno non risulta consumato e gli altri accettori di elettroni non siano stati ridotti a concentrazioni relativamente basse. La profondità alla quale si verifica ciò, è marcata dal top nel gradiente del H_2S .

Quando il solfato è esaurito, la sostanza organica si ossida da sé attraverso una reazione di disproporzione dove parte del C è ossidato a CO_2 e parte è ridotto a CH_4 (fermentazione del metano o metanogenesi).

Redox Reactions

Organic matter

Primary reactions

Secondary reactions

O_2

aerobic
degradation

nitrification

NO_3

denitrification

oxidation of HS^-

Mn-ox

manganese
reduction

formation of FeS:

$FeOOH + HS^- \rightarrow$
 $S^0 + FeS$

Fe-ox

iron
reduction

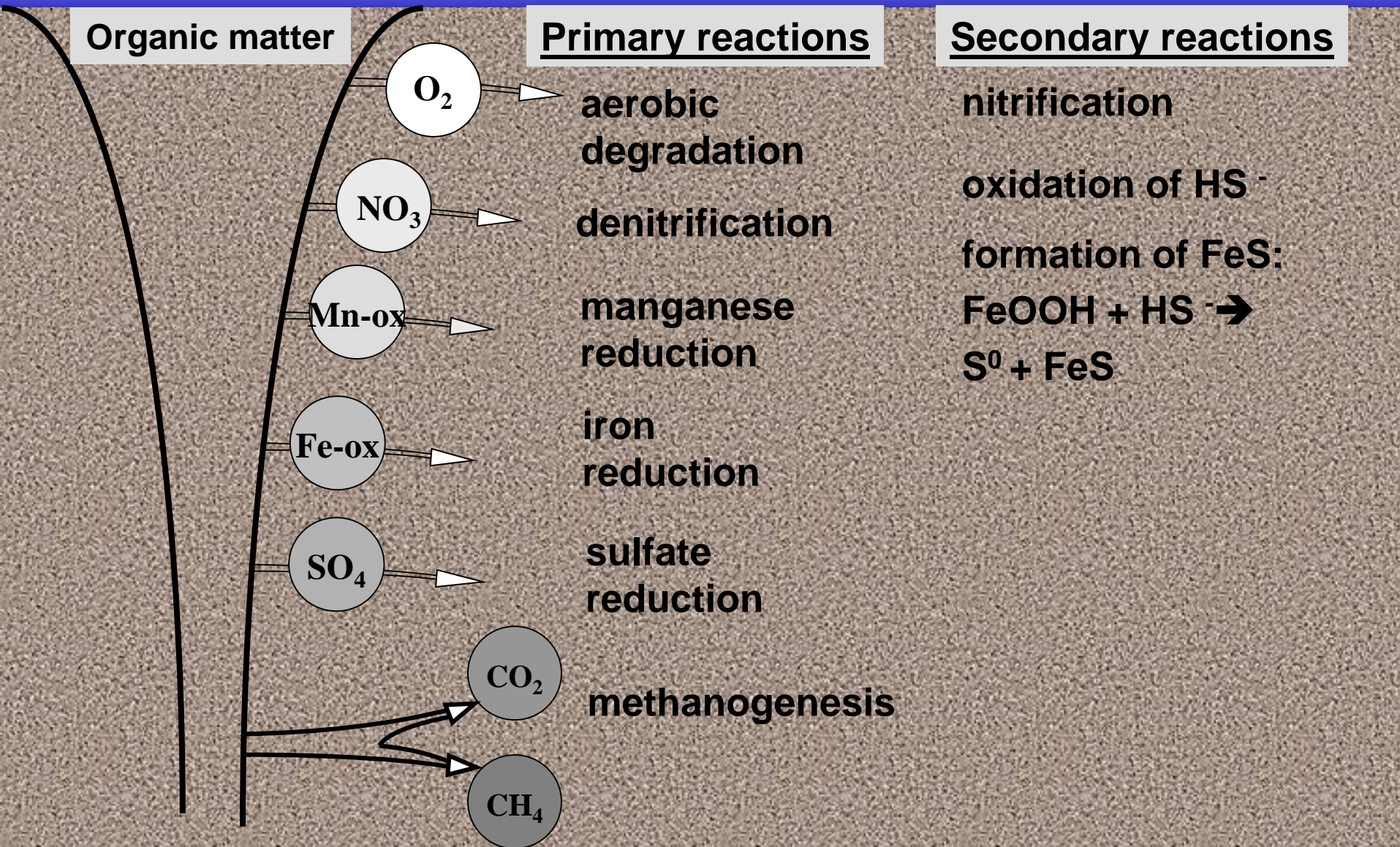
SO_4

sulfate
reduction

CO_2

methanogenesis

CH_4



il comportamento delle specie chimiche nel sistema sedimento-acque interstiziali-acque di fondo.



Il trasporto dei soluti nelle acque interstiziali avviene per avvezione (movimento fisico) e diffusione (gradiente di concentrazione)

La diffusione in una soluzione acquosa può essere descritta matematicamente dalle leggi di Fick :

Prima legge: $J_i = -D_i \delta C_i / \delta z$ (*steady state system*)

Seconda legge: $\delta C_i / \delta t = D_i \delta^2 C_i / \delta z^2$

J_i = flusso diffusivo della componente i ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

C_i = concentrazione (g l^{-1})

D_i = coefficiente di diffusione molecolare della componente i ($\approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$),

z = direzione del gradiente massimo di concentrazione

Il valore negativo indica che il flusso è in direzione opposta al gradiente di concentrazione.

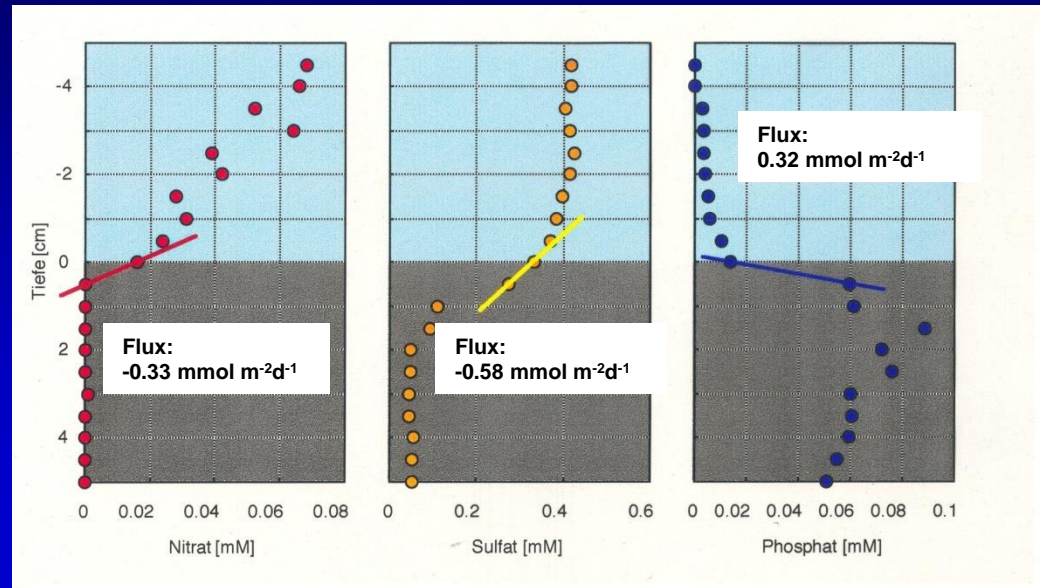
Flussi teorici o diffusivi all'interfaccia acqua-sedimento

Tortuosità $\theta^2 = \varphi F$

$F = R/R_0$ fattore di formazione

R resistività elettrica del sedimento
 R_0 resistività dell'acqua interstiziale

$D_s = D_i / \theta^2 = D_i / \varphi F$



per sedimenti con $\varphi \geq 0.7$ e quindi $F \approx \varphi^3$ (Ullman & Aller, 1982)

allora $D_s = \varphi^2 D_i$ e $J = -\varphi D_s (\delta C / \delta z)$

Volendo misurare i **flussi teorici o diffusivi all'interfaccia acqua-sedimento** applicando la prima legge di Fick (*steady state system*) si terrà conto del coefficiente di diffusione della specie chimica nel sedimento ($D_s \rightarrow$ cammino "tortuoso"), della porosità del sedimento nel primo centimetro e della variazione di concentrazione tra acqua supernatante e acque interstiziali sempre nel primo strato

Flussi reali o bentici all'interfaccia acqua-sedimento

I flussi bentici delle specie chimiche disciolte possono essere calcolati sulla base delle differenze tra concentrazione iniziale e finale, $\Delta C = C_{fin} - C_{iniz}$, sul tempo totale dell'esperimento $\Delta t = (t_{fin} - t_{iniz})$:

$$F = (C_{fin} - C_{iniz}) (V/A) / (t_{fin} - t_{iniz}) \quad (\text{mg m}^{-2} \text{giorno}^{-1})$$

V volume interno della camera bentica

A area di fondale occupato

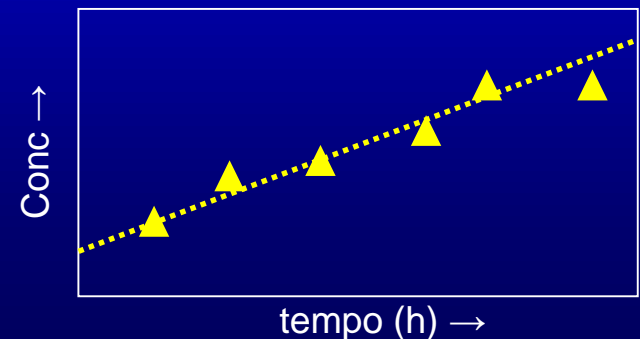


Camera bentica *in situ*

Oppure, questo tipo di calcolo può essere stimato dal flusso tramite regressione lineare dei punti sul grafico quando questi sono in numero statisticamente significativo per le correlazioni:

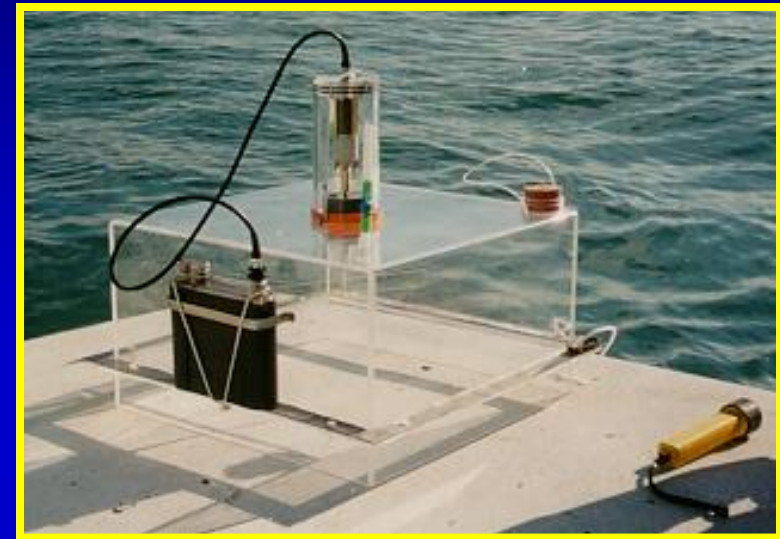
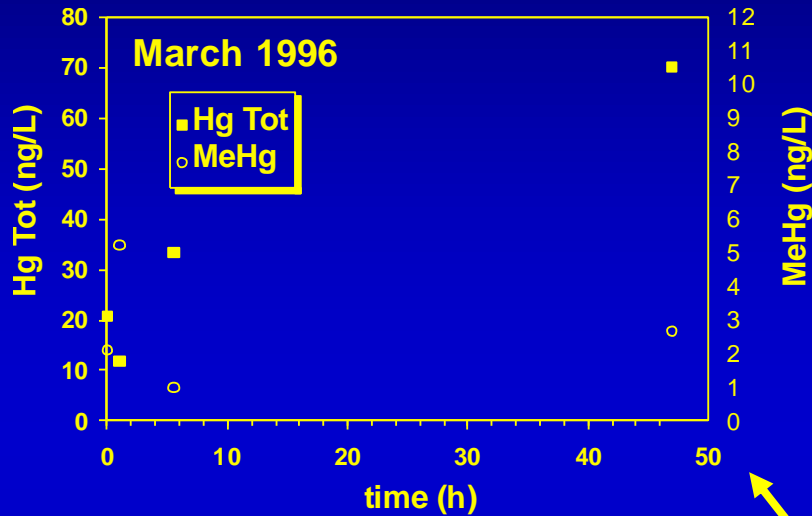
$$Hg = a(t_x) + b$$

$$F (Hg) = a (V/A)$$

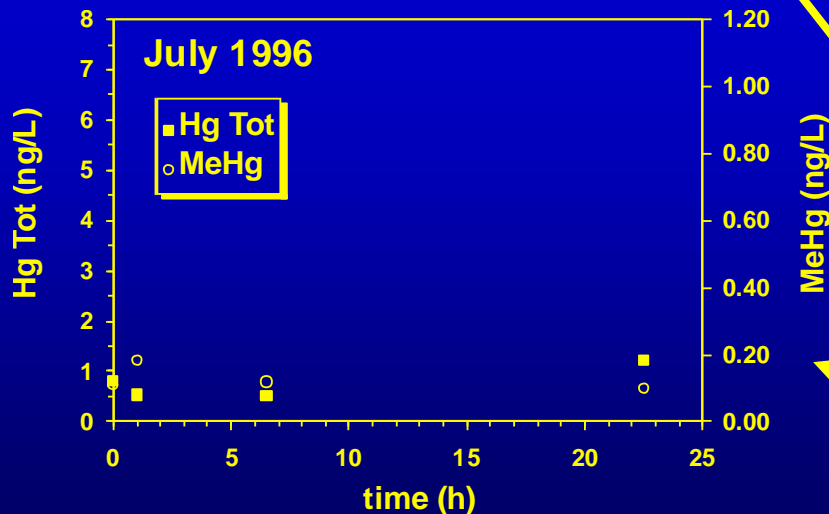


Flussi reali o bentici all'interfaccia acqua-sedimento

- Flussi di Hg e Metil-Hg nel settore centrale del Golfo di Trieste (stazione AA1, prof. 22m) -



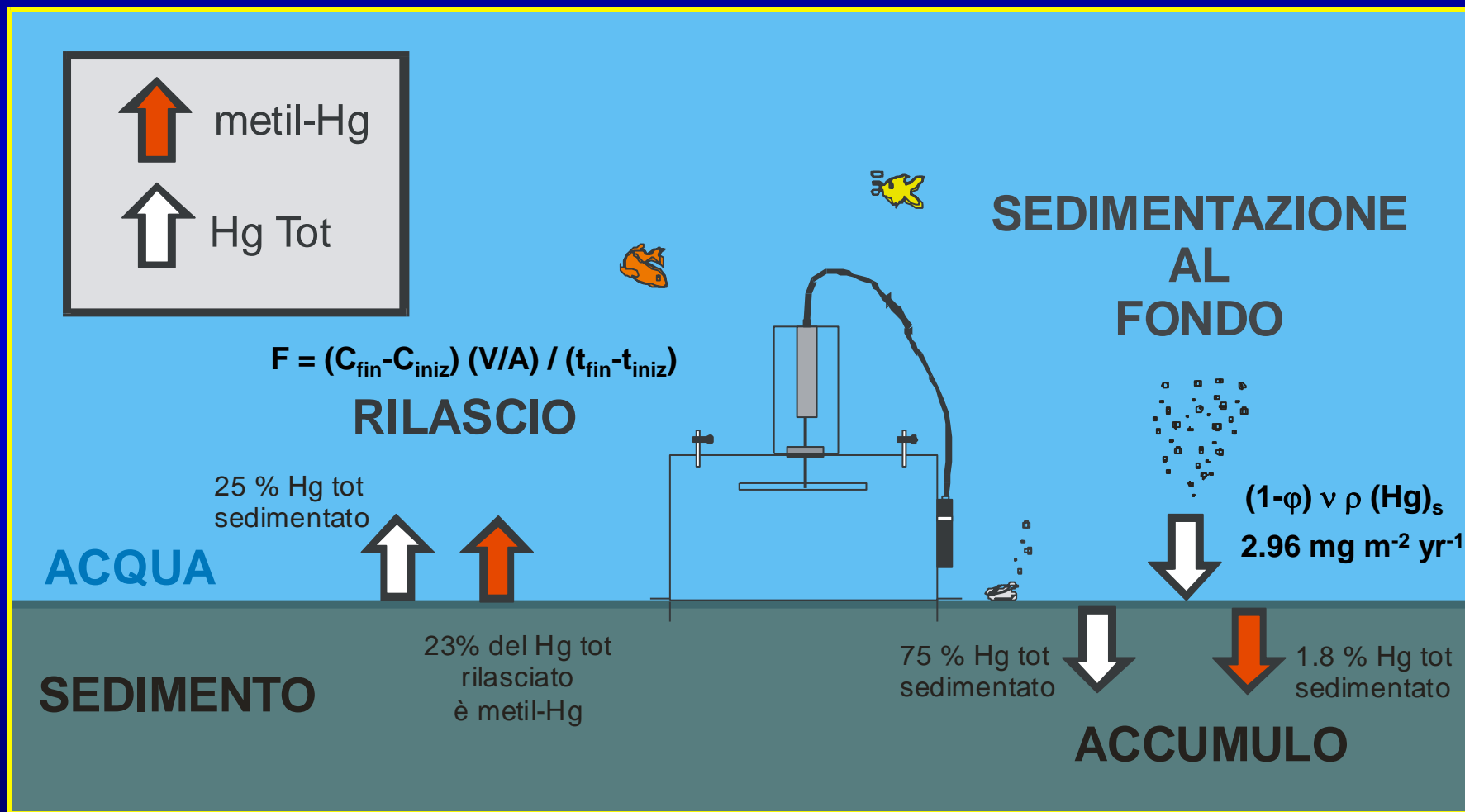
Camera benthica *in situ*



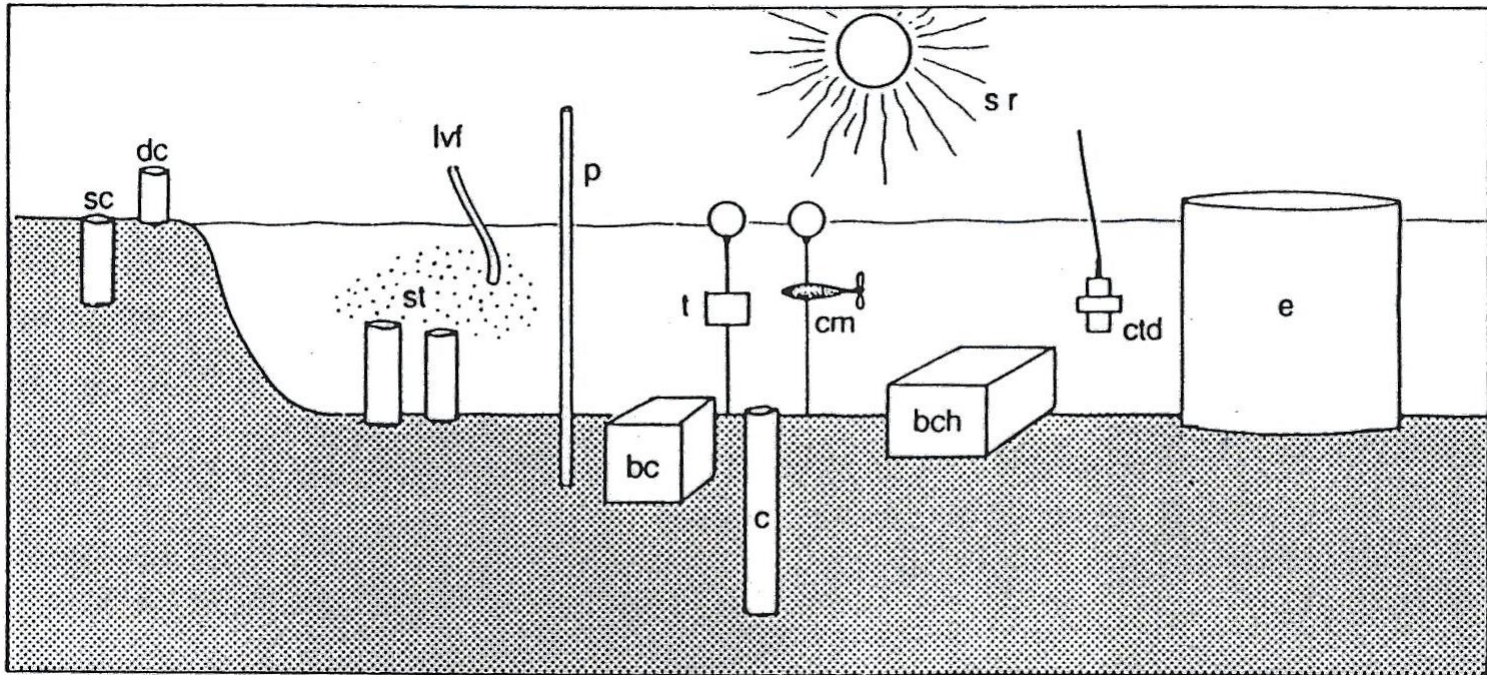
• I flussi bentici più elevati di Hg Tot e Metil-Hg all'inizio dell'autunno (Nov '95) e della primavera (Feb, Mar '96) → condizioni subossiche

• Il periodo estivo (Lug '96) è caratterizzato da flussi di Hg Tot e Metil-Hg molto bassi → solfato-riduzione

MODELLO E STIMA DEL'ACCUMULO DI Hg NEI SEDIMENTI E DEL SUO SUCCESSIVO RILASCIO NELLA COLONNA D'ACQUA - settore centrale del Golfo di Trieste (stazione AA1, prof. 22m) -



Ipotetica stazione sperimentale in ambiente lagunare



bc box-corer
bch camera bentica
c carota
cm correntometro
ctd sonda multiparametrica
dc deposizione umida e secca

e esperimenti di risospensione
lvf filtrazione (TSM)
sc carota suolo/ barena
p segnale sito sperimentale
st trappola di sedimentazione
t trasmissometro