

# 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

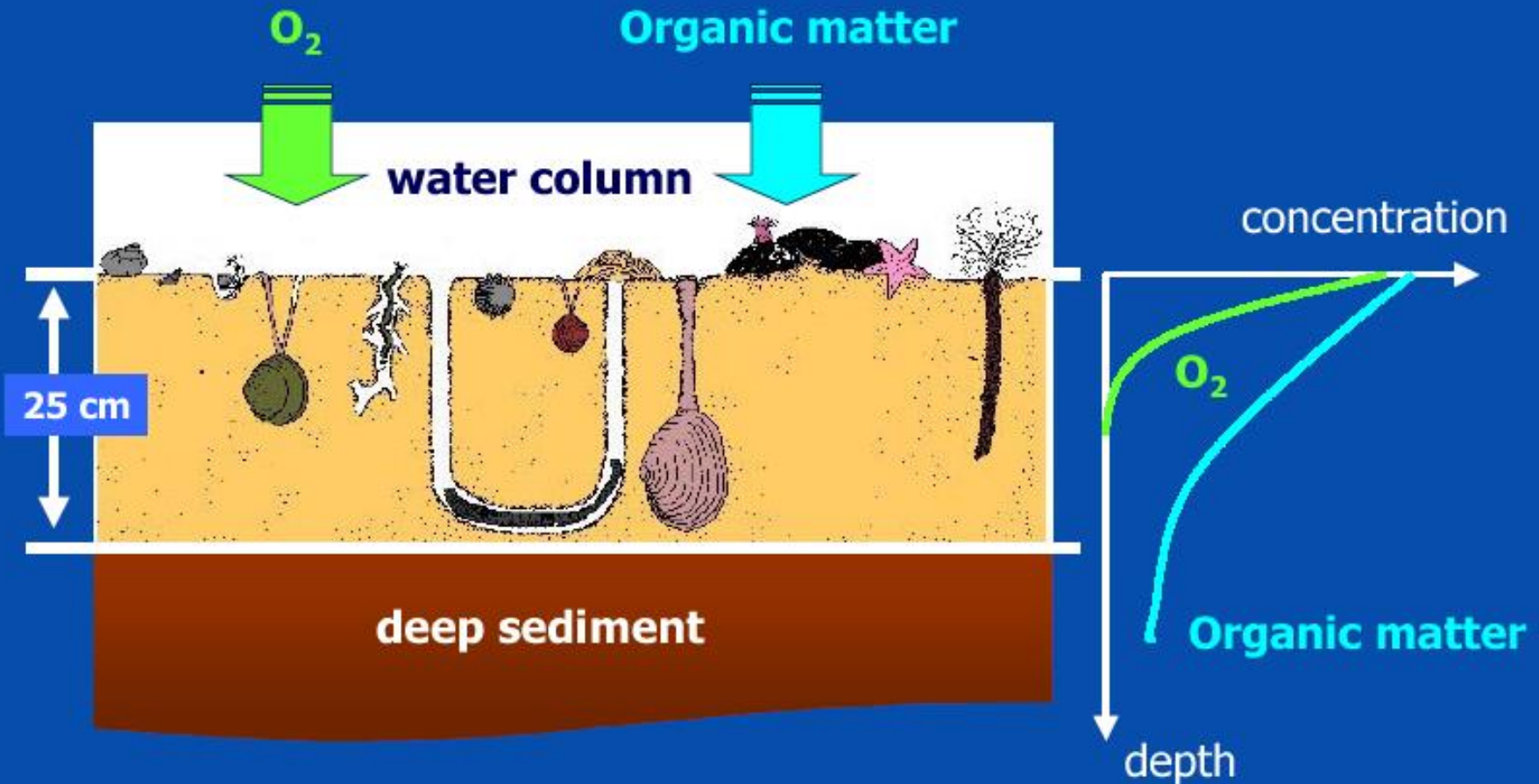
**Questi processi avvengono in condizioni di P ( $\leq 1$  Kbar) e in un intervallo di T non superiore a 300°C**

## 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

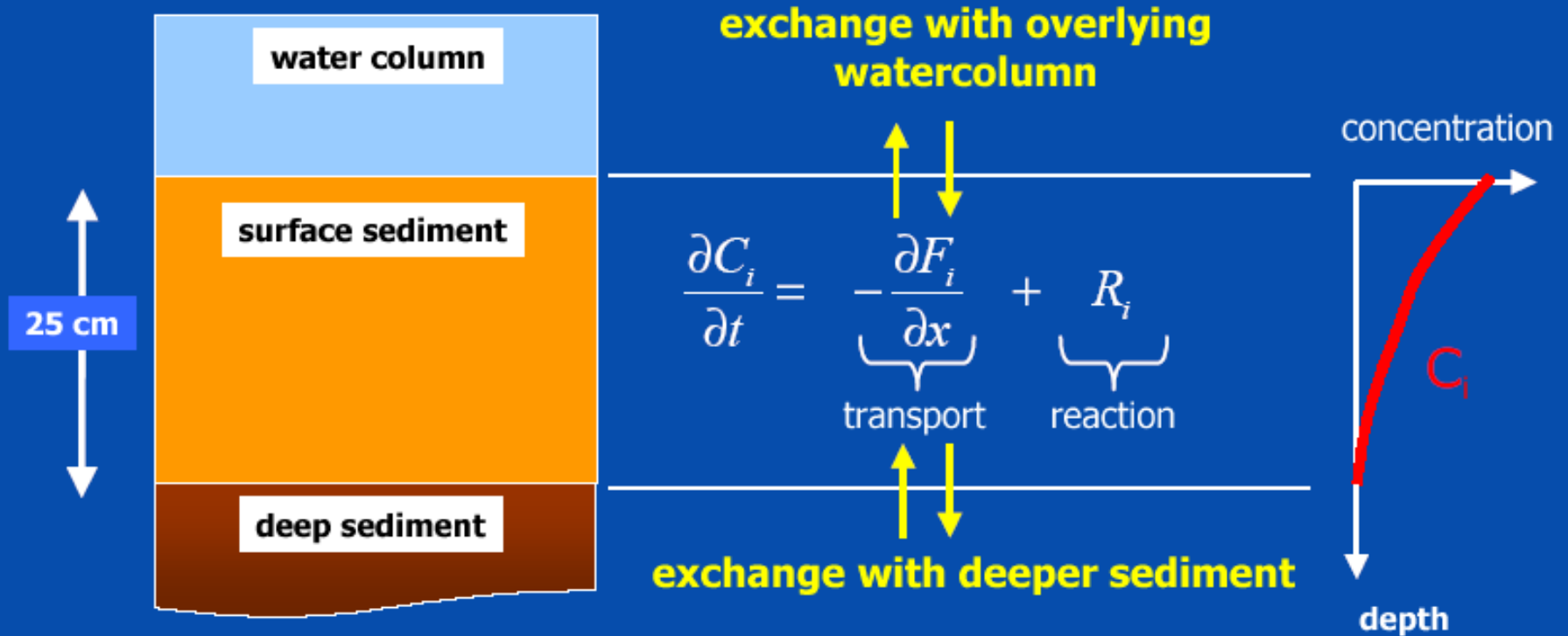




# L'effetto delle reazioni di degradazione della sostanza organica

E' la **promozione di un flusso di soluti** attraverso l'interfaccia acqua-sedimento.

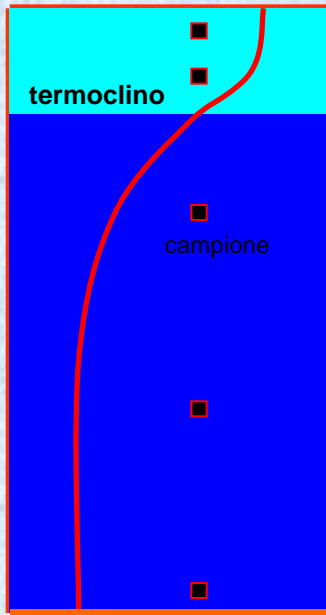
L'acqua interstiziale agisce come mezzo attraverso il quale si compie la migrazione di tale flusso inducendo lo scambio delle specie disciolte tra il sedimento e l'acqua soprastante.



# 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

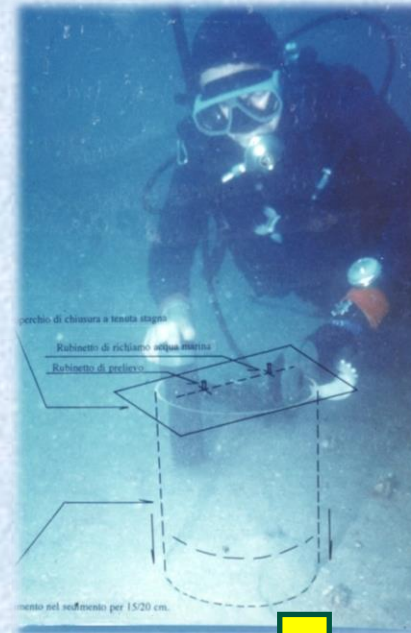
Temperatura



## 2. Calcolo dei flussi diffusivi



## 3. Camera bentica In laboratorio

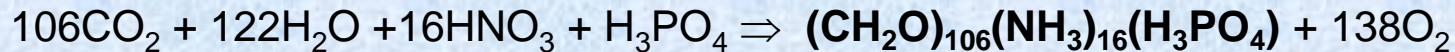


## 4. Camera bentica *in situ*



# Come è prodotta la sostanza organica in ambiente marino?

- Sintetizzazione da parte degli organismi autotrofi o produttori primari dei composti inorganici (C, H, O<sub>2</sub>, 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 in forma particolata (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:O<sub>2</sub> = 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 H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, 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'O<sub>2</sub> è presente in quantità sufficienti nelle acque soprastanti il sedimento o nelle acque interstiziali producendo CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> (nitrificazione) e PO<sub>4</sub>.
2. **Metabolismo anaerobico:** esaurito l'O<sub>2</sub>, i microrganismi si spostano su un altro "accettore" di elettroni tra gli ossidanti secondari (NO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SO<sub>4</sub>).

✓ 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.**

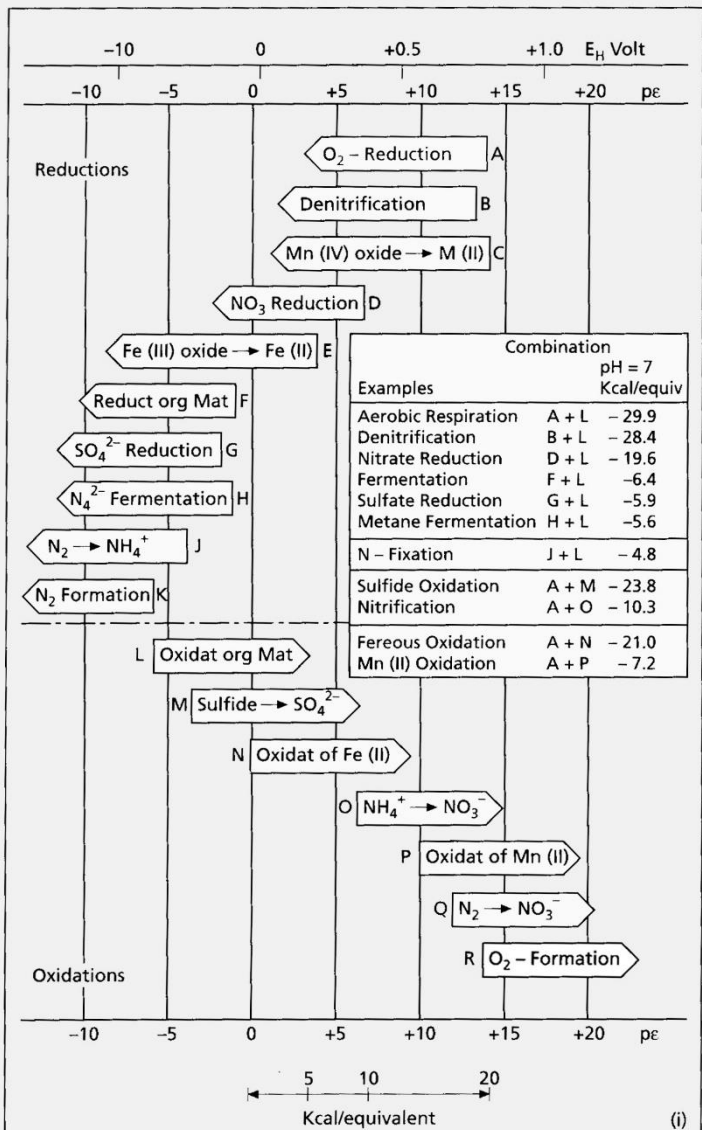


Fig. (i) The microbially mediated diagenetic sequence in sediments (from Stumm & Morgan, 1981).



## La sequenza diagenetica 2

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

**I valori di  $\Delta G^0$  sono riferiti a moli di glucosio.**

<b>Agente ossidante</b>	<b><math>\Delta G^0</math> (kJ/mole)</b>
O <sub>2</sub>	-3190
NO <sub>3</sub>	-3090
MnO <sub>2</sub>	-2750
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1410
SO <sub>4</sub>	-380
Formazione di CH <sub>4</sub>	-350

- ✓ L'O<sub>2</sub>, se presente, è l'elettron-accettore preferito.
- ✓ Quando viene consumato, i batteri passano ad una successione di elettroni-accettori alternativi.

in presenza di O<sub>2</sub>,

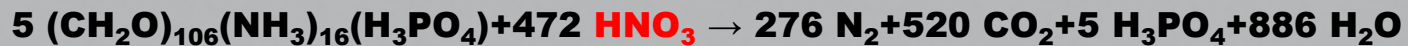
### Metabolismo Aerobico:



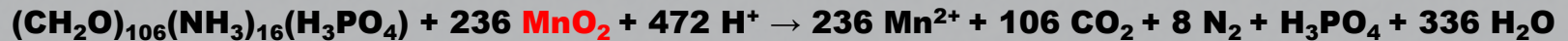
**Questa reazione di ossidazione porta al rilascio di N e P inorganici e si parla quindi di RIMINERALIZZAZIONE della sostanza organica.**

in condizioni di ipossia,  
**Metabolismo Anaerobico:**

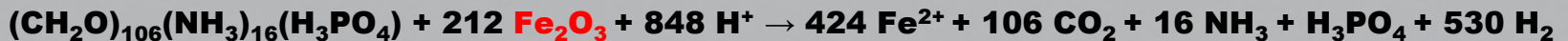
Nitrati:



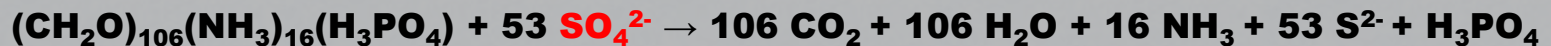
Ossidi di manganese:



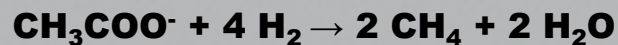
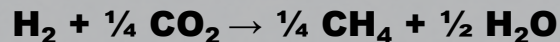
Ossidi di ferro:



Solfati:



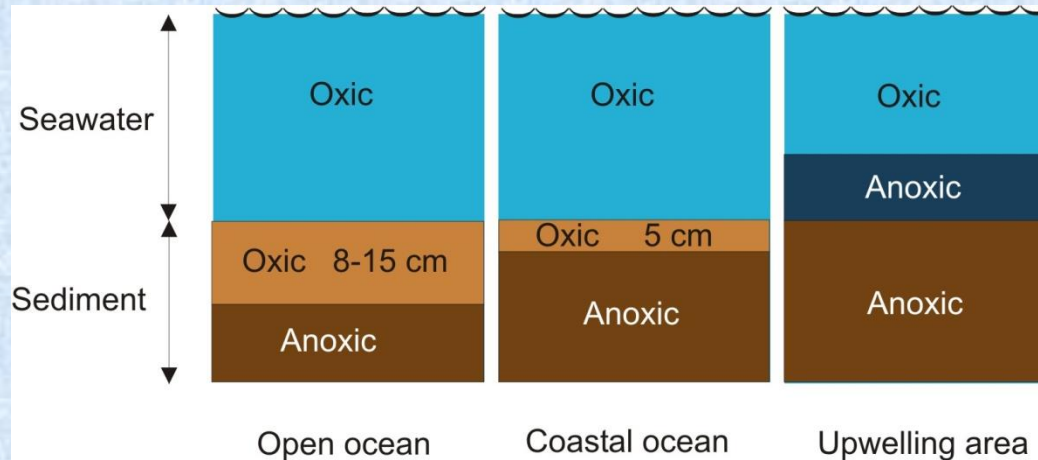
*Metanogenesi:*





# 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:

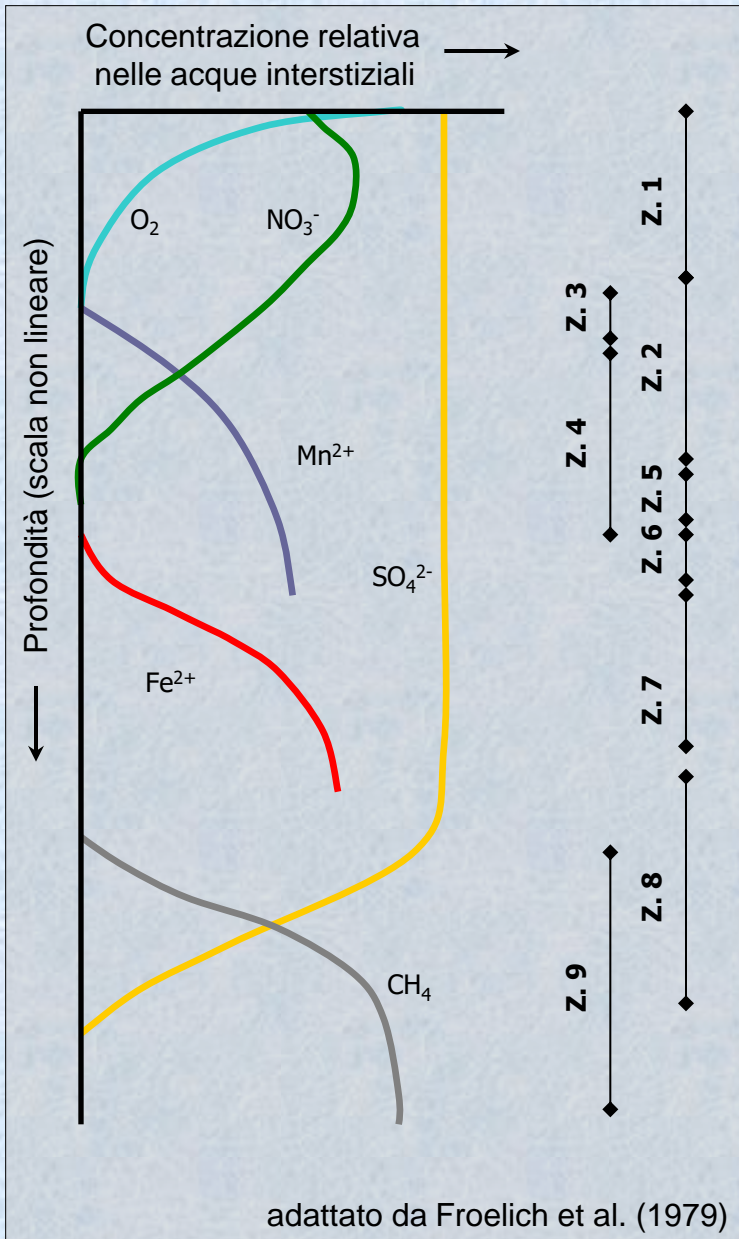
**a) post-ossico (o subossico) no zolfo:** sono ambienti di mare profondo che non presentano quantità di zolfo misurabili. La condizione è che vi sia un apporto di sostanza organica sufficiente che la diagenesi proceda oltre l'ossidazione aerobica, implicando l'azione dei nitrati e degli ossidi di Mn 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 NO<sub>3</sub> da degradazione materia organica (nitrificazione)

Zona 2 – diffusione di NO<sub>3</sub> diminuzione graduale (denitrificazione)

Zona 3 e 4 – materia organica ossidata da MnO<sub>2</sub>, viene liberato Mn<sup>2+</sup> in acque interstiziali, diffonde verso l'alto venendo ossidato a MnO<sub>2</sub> a tetto della zona di riduzione

Zona 5 – NO<sub>3</sub> = 0

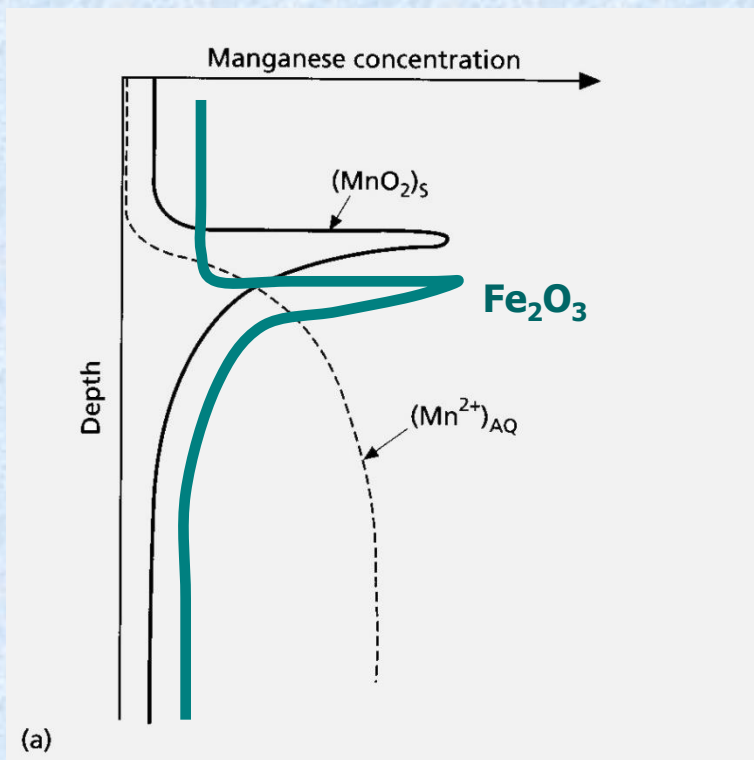
Zona 6 e 7 – materia organica ossidata da ossidi di Fe, Fe<sup>2+</sup> liberato in soluzione, migra per diffusione e viene bloccato a tetto della zona 6

Zona 8 – intervallo interessato da riduzione del solfato

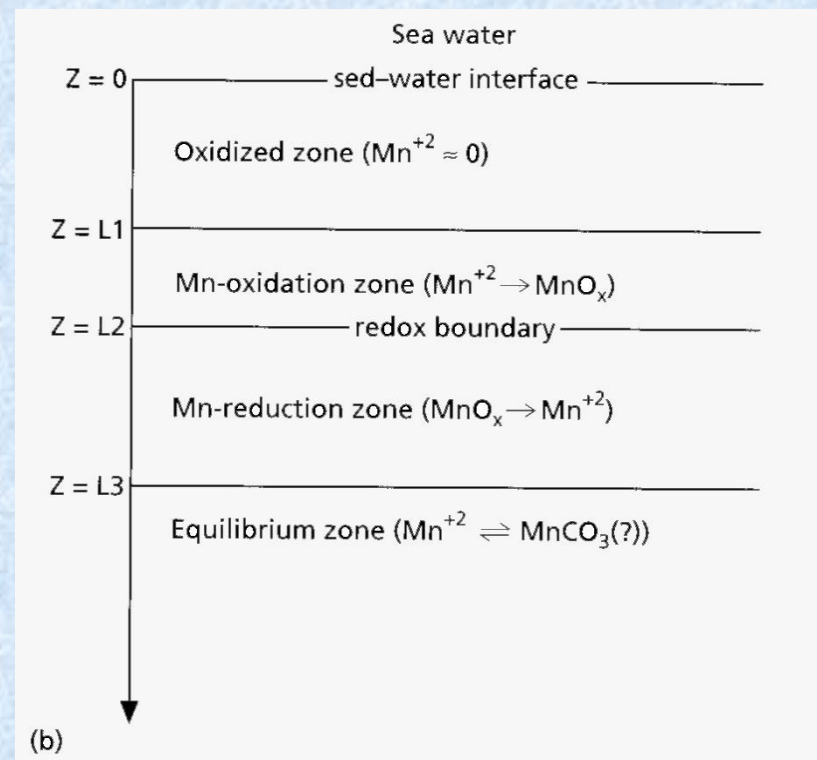
Zona 9 – inizio e attività di fermentazione metanogenica

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).



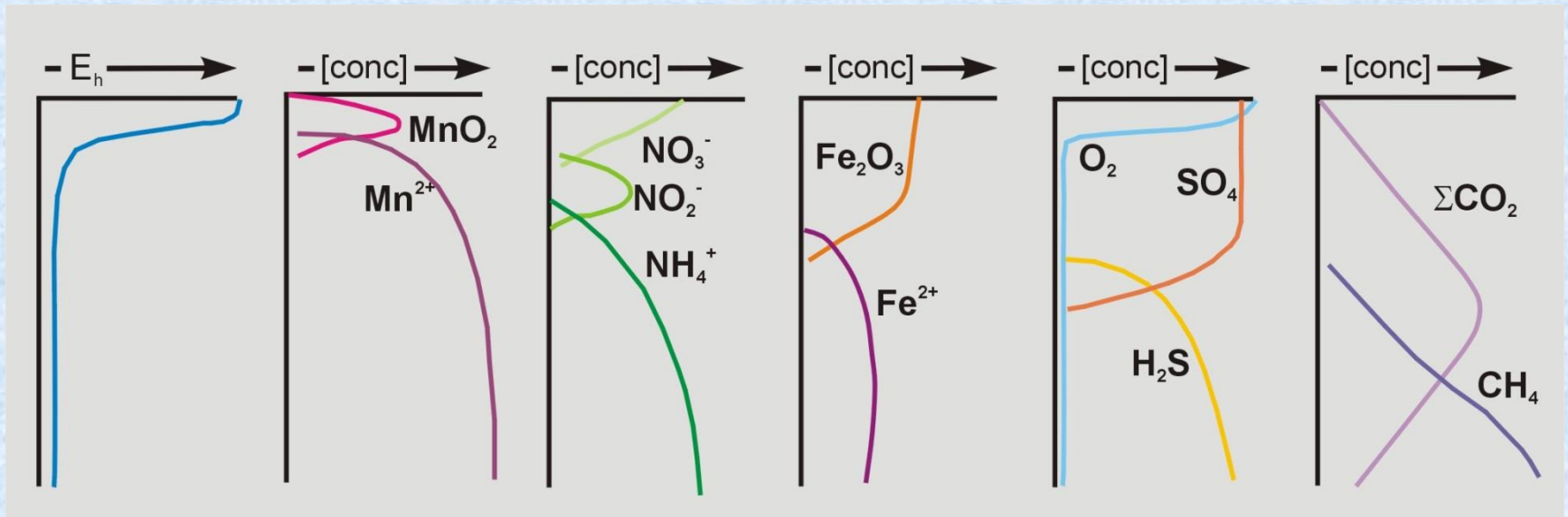
adattato da Froelich et al. (1979)



da Burdige & Gieskes (1983)



## profili ideali delle specie chimiche nei sedimenti marini



Nella **zona subossica** i batteri riducono  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{Mn(IV)O}_2$  a  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  causando il decremento nelle concentrazioni dei reagenti ed un incremento delle concentrazioni dei prodotti

La **solfo-riduzione** non si attiva fino a quando l' $\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{S}$ .

Quando il solfato è esaurito, la sostanza organica si ossida da sé attraverso una reazione di disproporzione dove parte del C è ossidato a  $\text{CO}_2$  e parte è ridotto a  $\text{CH}_4$  (**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

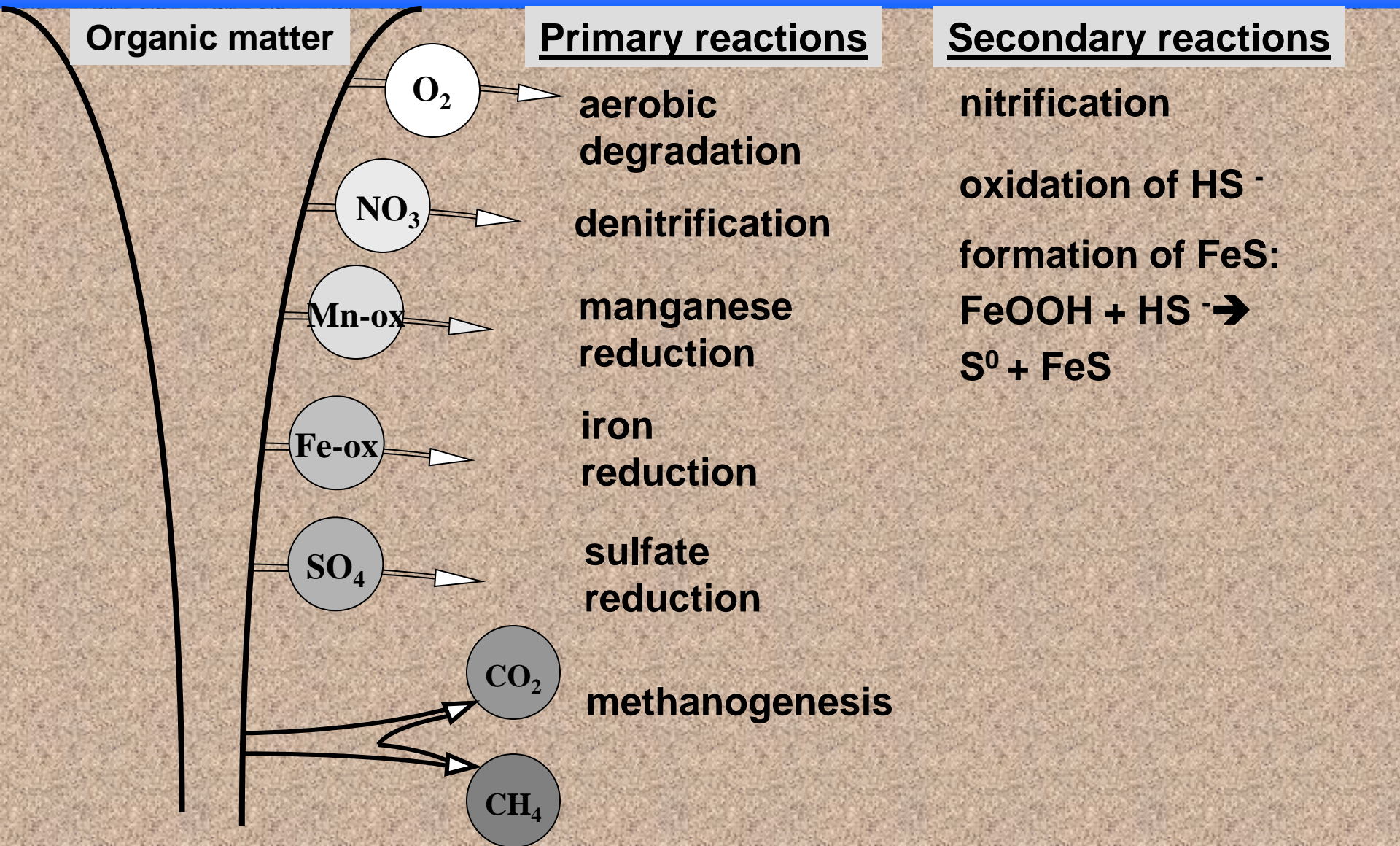
$SO_4$

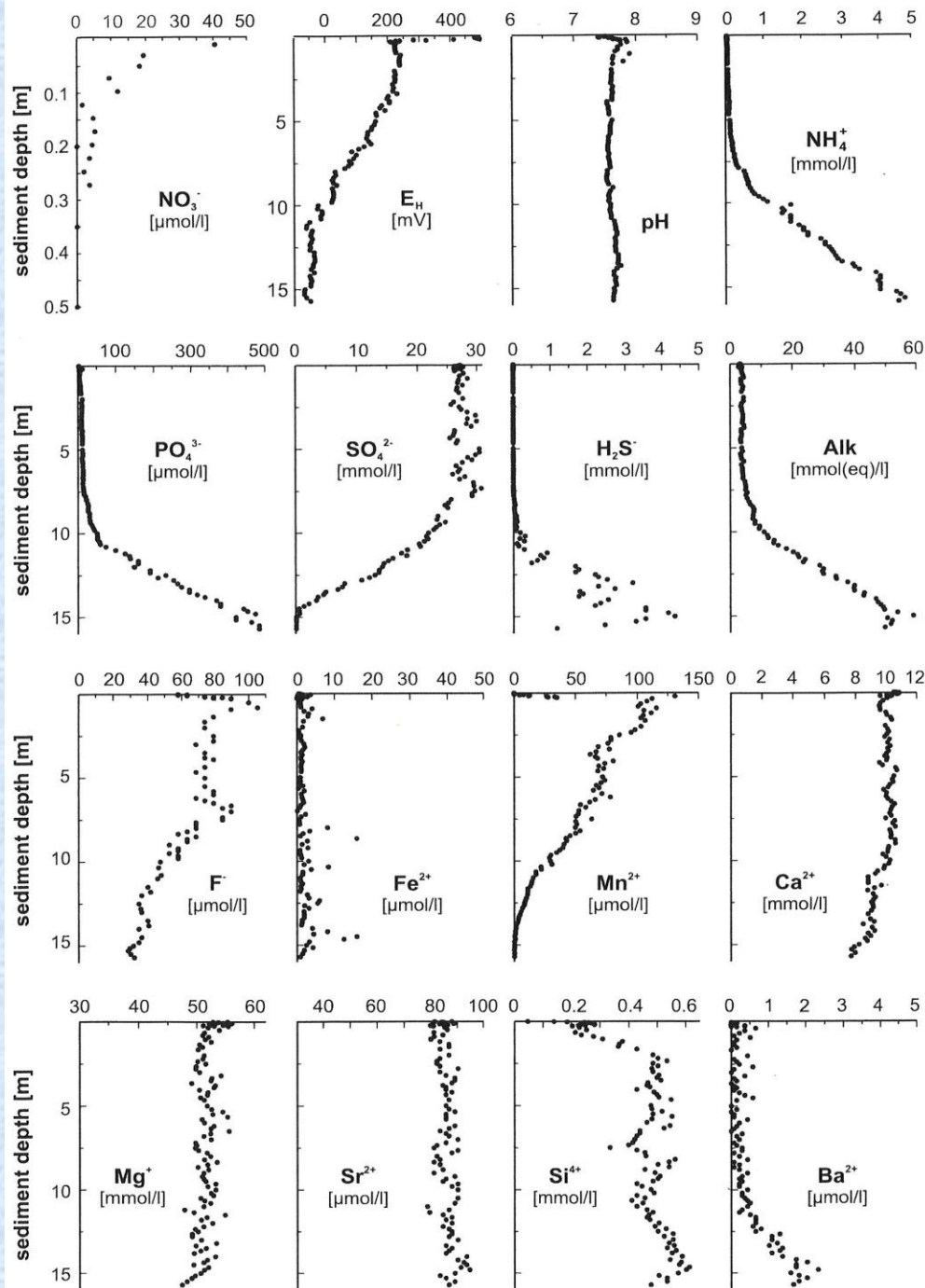
sulfate  
reduction

$CO_2$

methanogenesis

$CH_4$





Concentrazioni nelle acque interstiziali nei sedimenti a 4000 m di profondità, al largo della foce del F. Congo; elevati valori di TOC (1-3.5 %) indicano che le reazioni diagenetiche sono particolarmente attive.

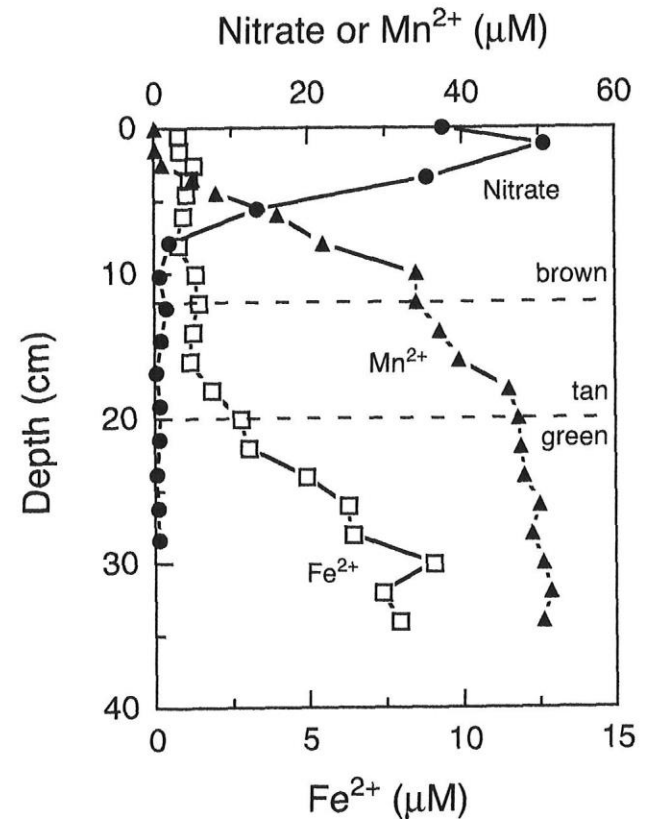
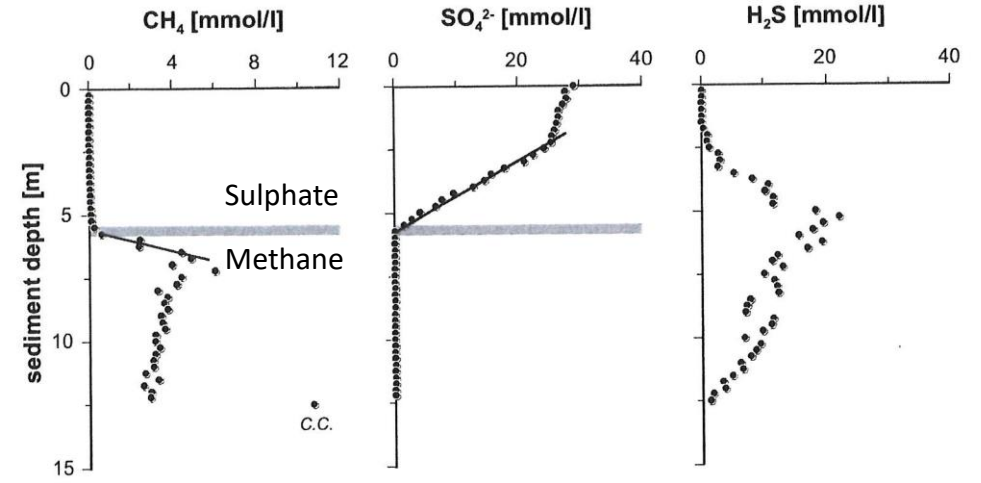


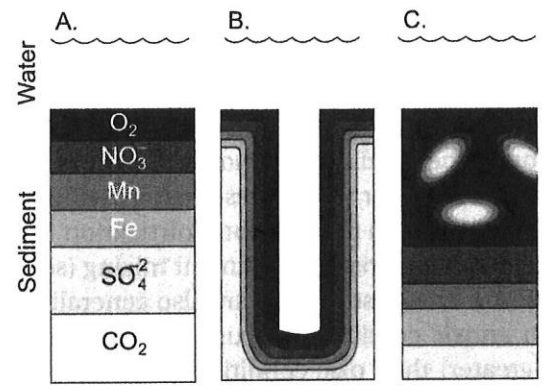
Figure 7.4 Pore-water profiles of nitrate (●),  $Mn^{2+}$  (▲) and  $Fe^{2+}$  (□) at MANOP site M. As discussed in the text, there is some degree of overlap between the zones of denitrification and manganese reduction above ~15 cm. Also note that the zone of iron reduction (as inferred from the accumulation of  $Fe^{2+}$  in the pore waters) does not appear to occur until nitrate is depleted, in association with the tan-green color change in the sediments. Data sources: Lyle, 1983 ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , sediment color); Klinkhammer, 1980 (nitrate). These data (along with other data from MANOP site M) are also shown in fig. 8.4.



depth under sediment surface



**Fig. 8.6** Pore-water concentration profiles from gravity core GeoB 3714-9 from the Benguela upwelling area (2060 m water depth), South Atlantic. The shaded bar marks the sulfate-methane transition zone. The methane sample labeled C.C. was taken from the core catcher immediately after core recovery. From Niewöhner et al. (1998).



**Figure 7.6** A. The classical biogeochemical zonation that occurs in many marine sediments (e.g., see fig. 7.1). Note the vertical redox zonation of electron acceptors used in these sediments. B. A representation of the zonation of redox reactions in the microenvironment surrounding an irrigated macrofaunal burrow. C. A representation of the zonation of redox reactions in the microenvironment surrounding a fecal pellet in a marine sediment (modified after Aller, 1982b).

## Il comportamento delle specie chimiche nel sistema sedimento-acque interstiziali-acque di fondo (surnatante).



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

La diffusione di un soluto in una soluzione acquosa è essere descritta 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 ( $\text{mg l}^{-1}$  o moli)

$D_i$  = 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 diffusivi (o teorici) all'interfaccia acqua-sedimento – 1/3

per i sedimenti:

$$J_{sed} = -\varphi D_{sed} (\delta C / \delta z)$$

Il coefficiente di diffusione nelle acque interstiziali del sedimento ( $D_{sed}$ ) deve tener conto del cammino non lineare a cui fa riferimento il parametro tortuosità ( $\theta$ ), ottenibile indirettamente dalla resistività elettrica (R):

$$F = R_s / R_{pw} \quad F, \text{ fattore di formazione}$$

$R_s$  resistività elettrica del sedimento + acqua interstiziale

$R_{pw}$  resistività elettrica dell'acqua interstiziale

La tortuosità si ottiene dalla relazione:

$$\theta^2 = \varphi F$$

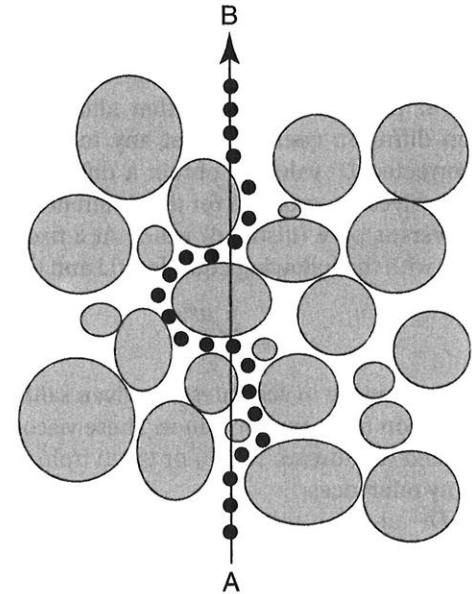


Figure 6.2 The concept of tortuosity in marine sediments. Because of the presence of sediment particles a solute diffusing from point A to point B must traverse a *tortuous* path (the dotted line) rather than the more direct path indicated by the solid line (from Boudreau, 1997a, and used with permission of the author).



## Flussi diffusivi (o teorici) all'interfaccia acqua-sedimento – 2/3

Il coefficiente di diffusione nelle acque interstiziali del sedimento ( $D_{sed}$ ) è quindi determinabile:

$$D_{sed} = D_i / \theta^2 = D_i / \varphi F$$

Storicamente, è stata utilizzata la relazione generale:

$$F = \varphi^{-n}$$

Per *Ullman & Aller (1982)*,  $F \approx \varphi^{-3}$  in sedimenti fini con elevata porosità ( $\varphi \geq 0.7$ ), allora

$$D_{sed} = \varphi^2 D_i \quad \text{e} \quad J_{sed} = -\varphi D_{sed} (\delta C / \delta z) \quad \text{ovvero} \quad J_{sed} = -\varphi^3 D_i (\delta C / \delta z)$$

*Boudreau (1997)* ha riesaminato i dati sperimentali concludendo che la miglior relazione empirica che lega la tortuosità alla porosità è:

$$\theta^2 = 1 - \ln(\varphi^2)$$

In tabella sono riportati di valori di tortuosità in funzione della porosità

**Table 3.2** Tortuosity expressed in terms of a sediment's porosity. The calculation was performed by using the Equation 3.7 as published by Boudreau (1997).

$\phi$	$\theta^2$	$\phi$	$\theta^2$	$\phi$	$\theta^2$
0,20	4,22	0,44	2,64	0,68	1,77
0,22	4,03	0,46	2,55	0,70	1,71
0,24	3,85	0,48	2,47	0,72	1,66
0,26	3,69	0,50	2,39	0,74	1,60
0,28	3,55	0,52	2,31	0,76	1,55
0,30	3,41	0,54	2,23	0,78	1,50
0,32	3,28	0,56	2,16	0,80	1,45
0,34	3,16	0,58	2,09	0,82	1,40
0,36	3,04	0,60	2,02	0,84	1,35
0,38	2,94	0,62	1,96	0,86	1,30
0,40	2,83	0,64	1,89	0,88	1,26
0,42	2,74	0,66	1,83	0,90	1,21

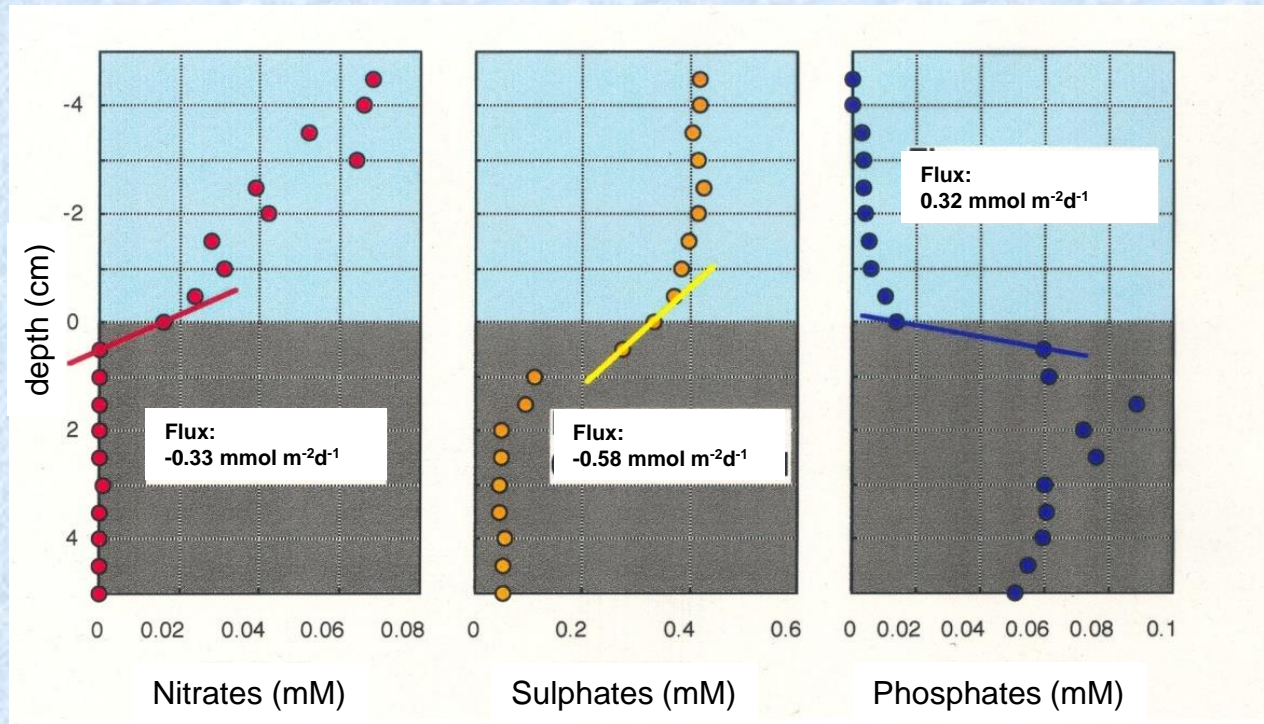
# Coefficienti di Diffusione molecolare ( $D_i$ ) per alcuni gas e specie chimiche in soluzione in relazione alle variazioni di temperatura dell'acqua di mare

**Table 14.1** Molecular diffusion coefficients of representative gases, ions, and molecules dissolved in seawater (units of  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Species	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C
O <sub>2</sub>	1.00	1.23	1.46	1.69	1.91
CO <sub>2</sub>	0.84	1.03	1.22	1.41	1.60
H <sub>2</sub> S	0.92	1.13	1.34	1.55	1.75
H <sup>+</sup>	5.17	5.89	6.60	7.30	8.01
Na <sup>+</sup>	0.58	0.72	0.85	0.99	1.12
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.93	1.10	1.29	1.47	1.66
Ca <sup>2+</sup>	0.34	0.43	0.51	0.59	0.67
OH <sup>-</sup>	2.46	2.97	3.48	3.98	4.47
Cl <sup>-</sup>	0.91	1.12	1.32	1.52	1.72
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.90	1.08	1.26	1.44	1.62
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.46	0.57	0.68	0.79	0.89
Acetate	0.46	0.57	0.68	0.80	0.91
Lactate	0.42	0.53	0.64	0.75	0.86

<sup>a</sup> After Boudreau (1997) and Schultz (2000)

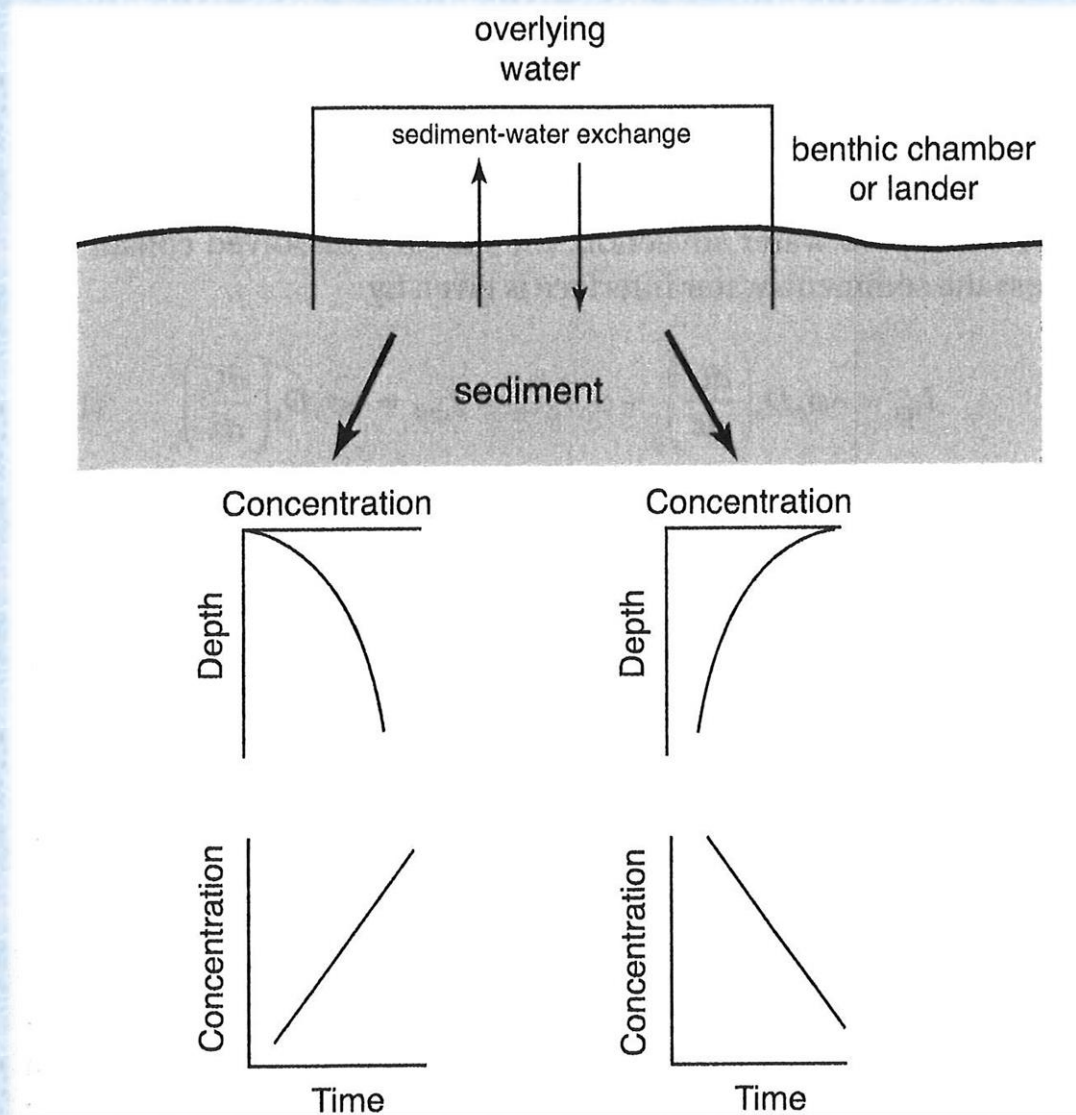
## Flussi diffusivi (o teorici) all'interfaccia acqua-sedimento – 3/3



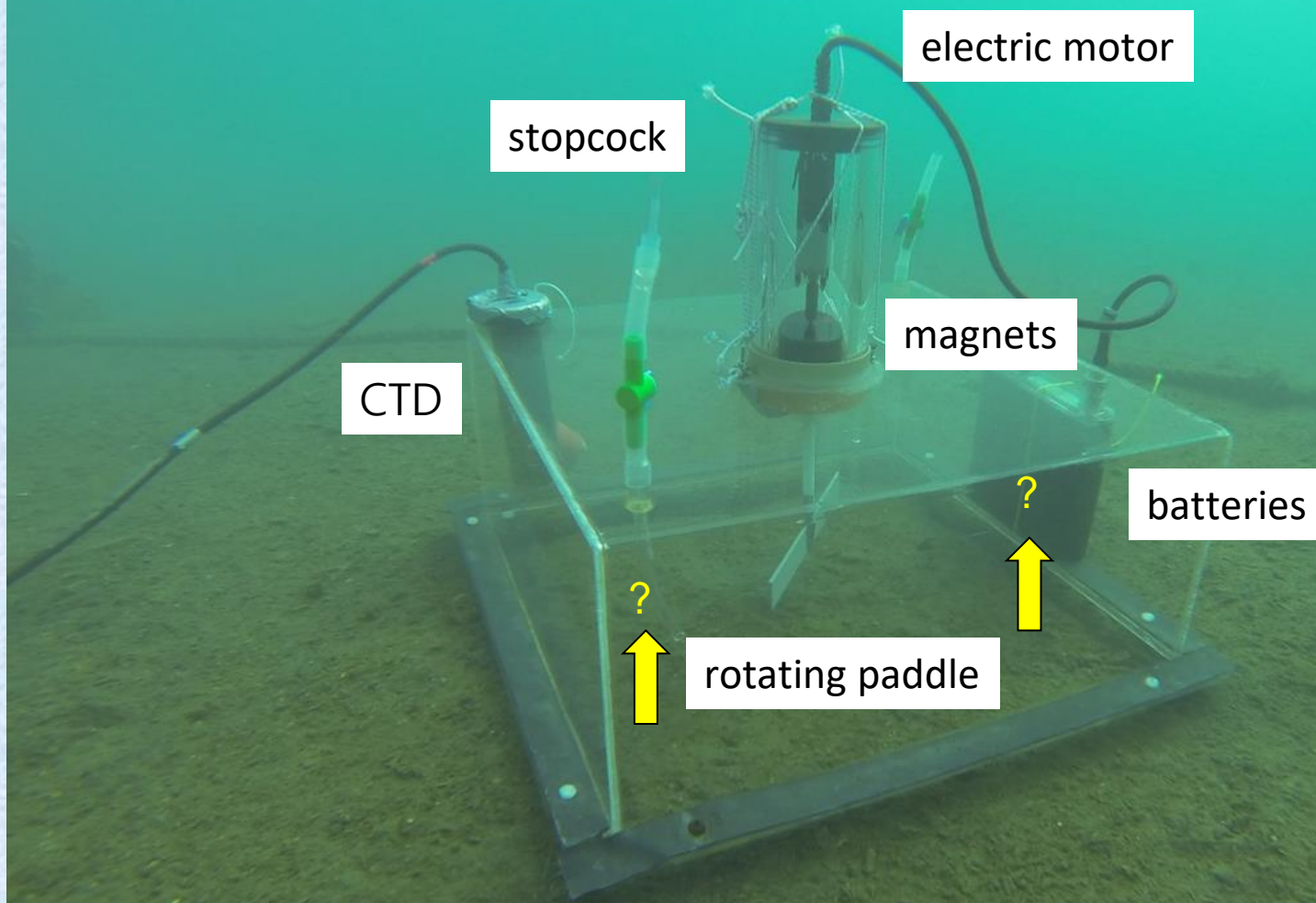
Per calcolare i flussi teorici o diffusivi all'interfaccia acqua-sedimento applicando la prima legge di Fick (*steady state system*) si terrà conto del coefficiente di diffusione della specie chimica nel sedimento ( $D_{sed} \rightarrow$  cammino "tortuoso"), della porosità del sedimento nel primo centimetro e della differenza di concentrazione della specie chimica tra acqua surnatante e acque interstiziali, sempre nel primo strato.



# Flussi benthici (o reali) all'interfaccia acqua-sedimento

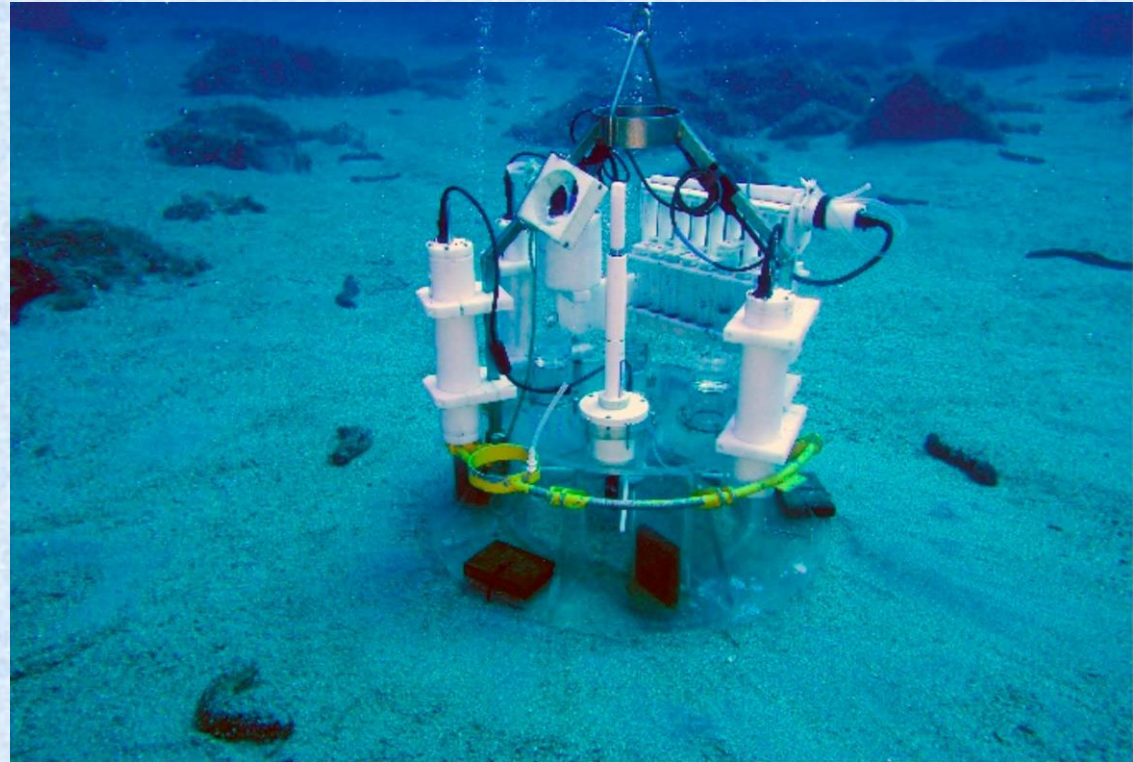
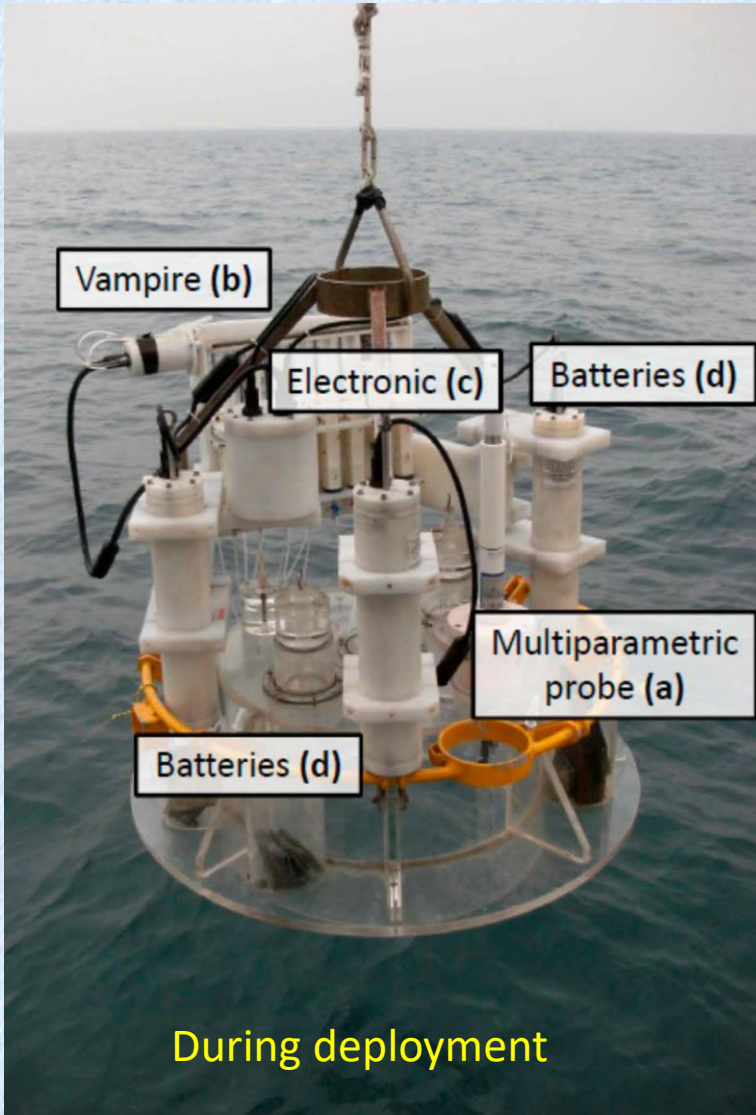


# The manual benthic chamber





# The Automatic Benthic Chamber (CBA): developed for the continental shelf (up to 200 m)



In operation at the sea bed with multiparametric probes



# Calcolo dei flussi bentici\*: le opzioni

$$1) F = \frac{(C_{fin} - C_0)(V/A)}{(t_{fin} - t_0)}$$

*Santschi et al. (1990); Point et al. (2007)*

V volume interno della camera bentica  
A area di fondale occupato

$$2) F = \frac{(C_{n+1} - C_n)(V/A)}{(t_{n+1} - t_n)}$$

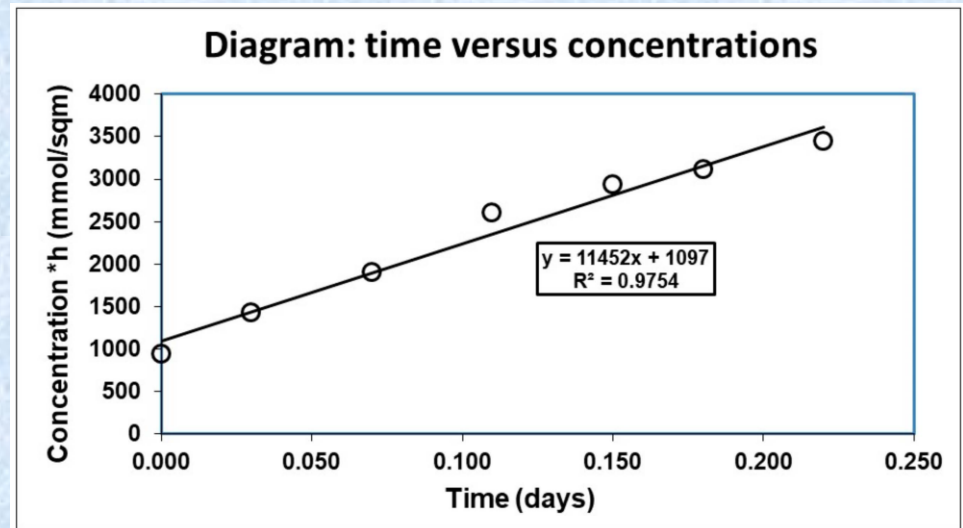
*Zago et al. (2000)*

Il Flusso totale è la sommatoria dei flussi calcolati considerando 2 punti di campionamento consecutivi

$$3) C = a(t) + b$$

↓

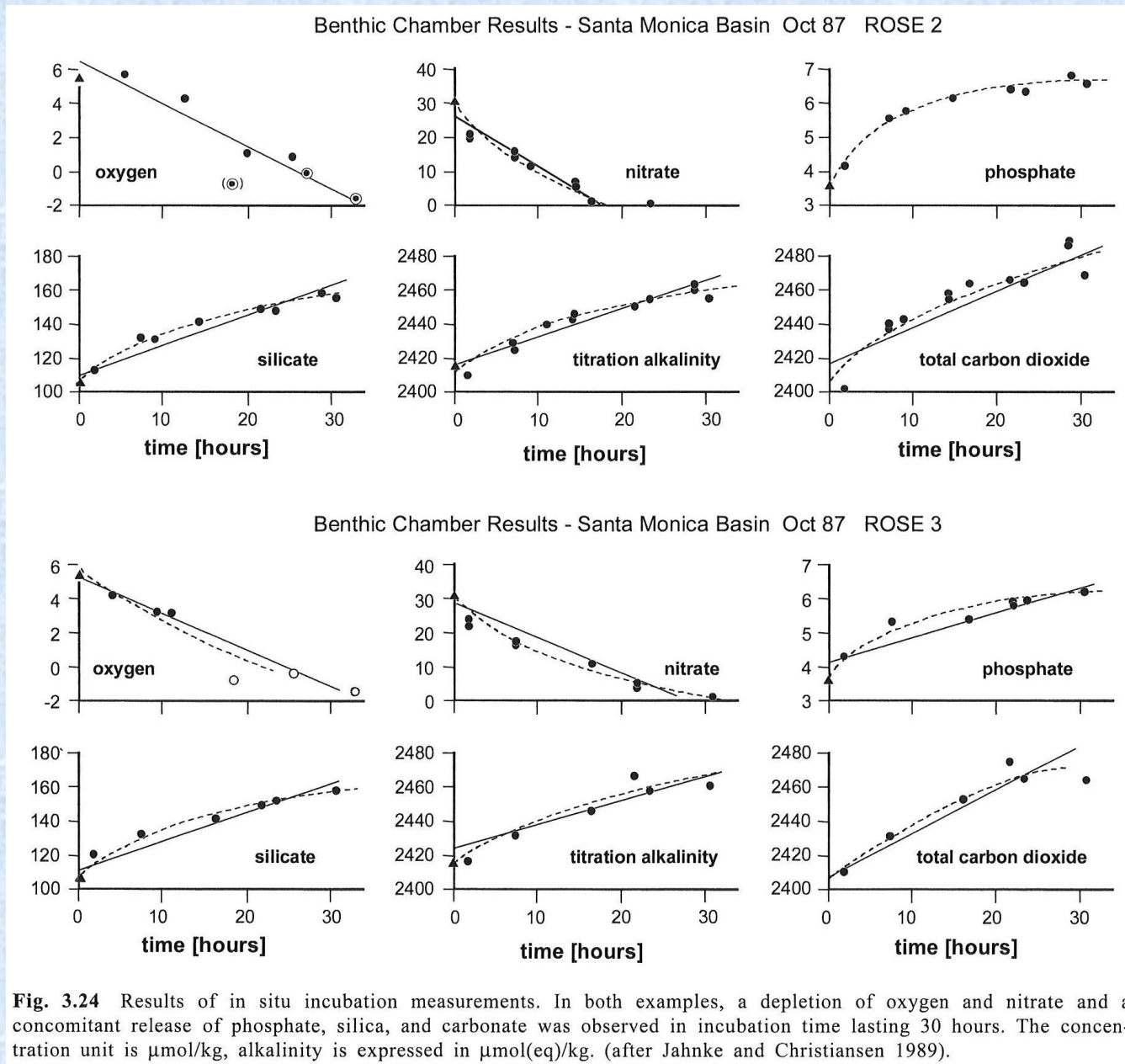
$$F = a (V/A)$$



*Warnken et al. (2001); Cummins et al. (2004)*

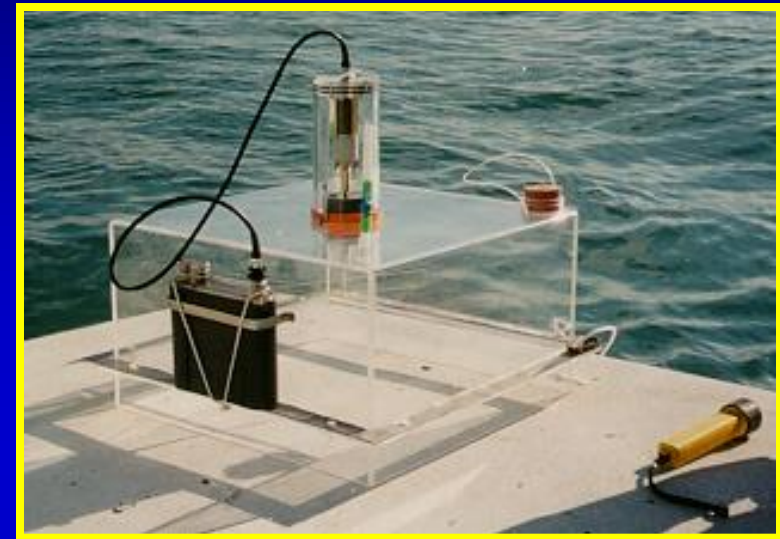
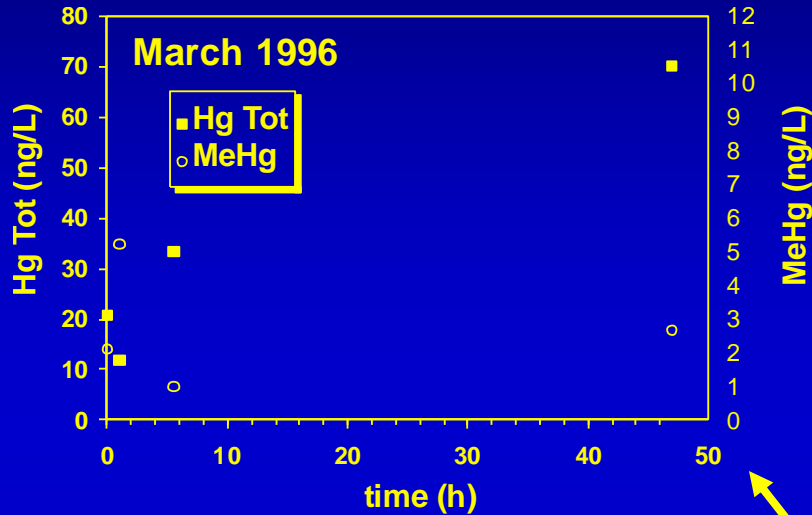
\* (es.  $\text{mg m}^{-2} \text{giorno}^{-1}$ ;  $\text{mmoli m}^{-2} \text{ora}^{-1}$ )

# Flussi bentici all'interfaccia acqua-sedimento

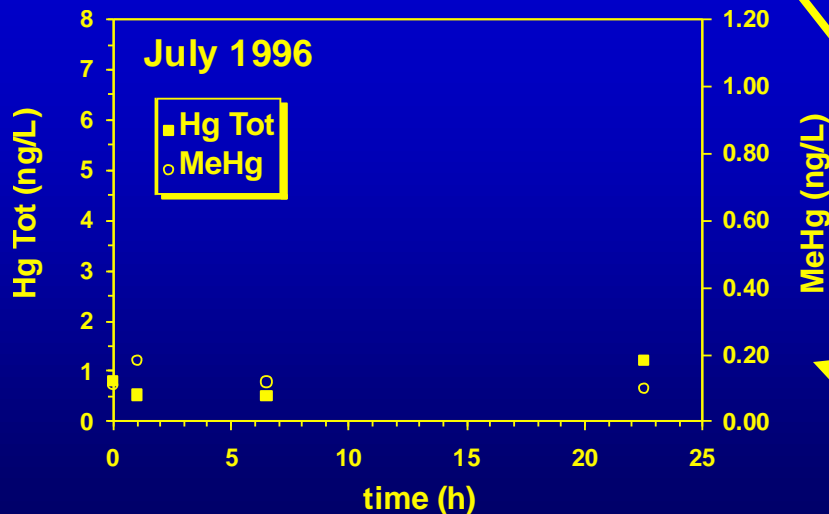


# Flussi bentici all'interfaccia acqua-sedimento

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



Camera bentica *in situ*

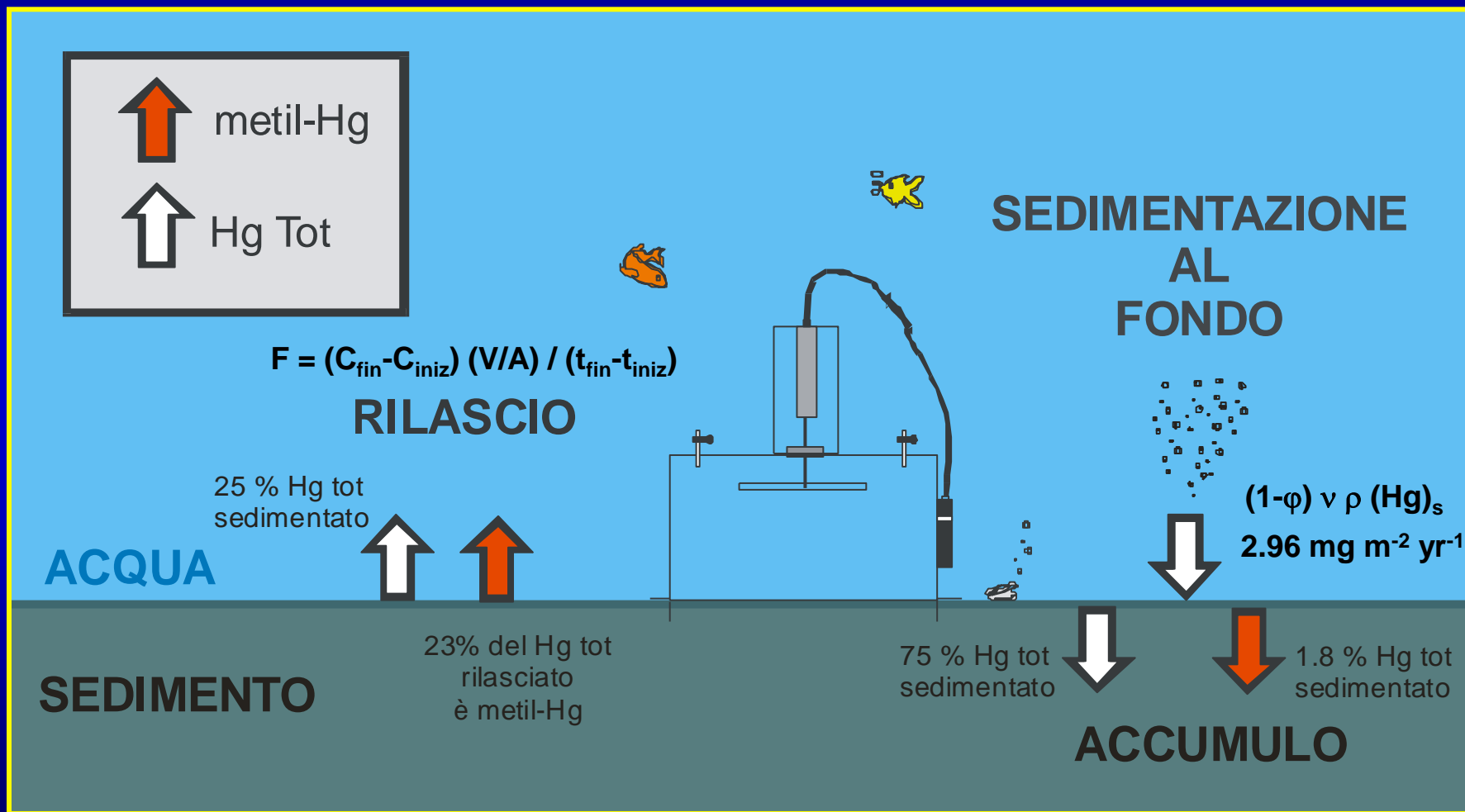


• I flussi bentici più elevati di Hg Tot e Metil-Hg all'inizio dell'autunno (Nov '95) e della primavera (Feb, Mar '96) → condizioni subossiche

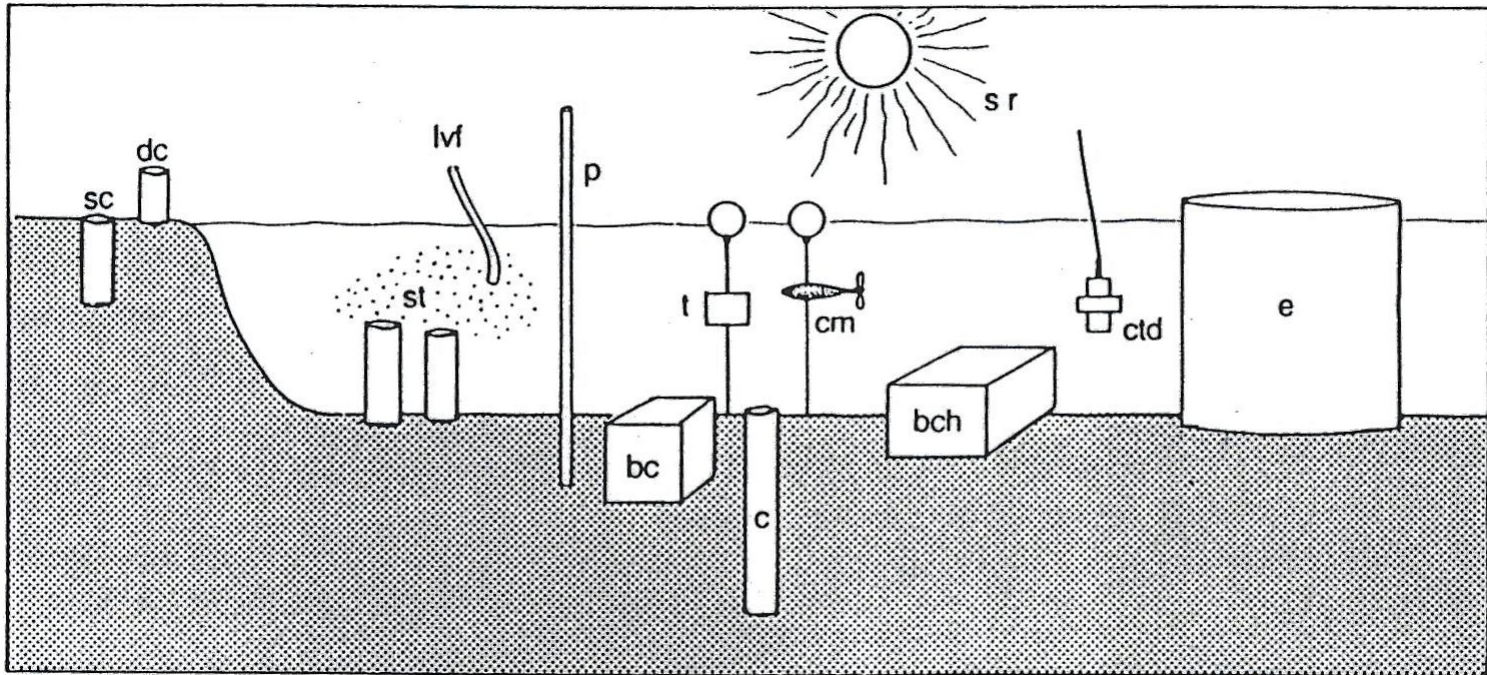
• Il periodo estivo (Lug '96) è caratterizzato da flussi di Hg Tot e Metil-Hg molto bassi → solfato-riduzione



# 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