



Variabilità in Mediterraneo di grandezze geochimiche legate al carbonio inorganico disciolto

Massimo Pacciaroni e Guido Crispì
Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale

Informazioni di base

La geochimica della CO₂ in acqua di mare viene rappresentata in questo schema da specie chimiche dissociate e all'equilibrio in accordo con le proprie costanti di dissociazione. Lo schema richiede la concentrazione totale di carbonati, fosfati, borati, silicati, e ioni idrogeno e idrossido. L'alcalinità totale, somma degli ioni dovuti agli acidi carbonico, fosforico, borico e silicico a alla dissociazione dell'acqua, permette la determinazione del pH (sia in SWS che NBS) e della pressione parziale della CO₂ in acqua di mare, pCO₂.

Calcolo di pH e pCO₂

Il calcolo del pH inizia imponendo un valore di a_H uguale a 10⁻⁸, in modo da determinare tutti i termini dell'alcalinità. In questo schema l'alcalinità totale, TALK, è originata dagli ioni dei carbonati (Ac), del borato, del silicato, del fosfato e della dissociazione dell'acqua.

Risolviendo Ac, sottraendo tutti gli altri termini da TALK, e considerando che il carbonio inorganico disciolto totale, TCO₂, è dato, un nuovo valore di a_H viene calcolato (vedi equazione nello schema a fianco). Questo valore è utilizzato per rimpiazzare il valore di prova iniziale per a_H permettendo il calcolo dei nuovi termini dell'alcalinità. Il ciclo viene ripetuto per 10 volte e alla fine a_H si converte in pH (SWS), dove: $H^+ = H^+_{free} + (HF)_{total} + (HSO_4)_{total}$. Il pCO₂ è dato dalla relazione riportata nello schema, essa è funzione di a_H e Ac, mentre TCO₂ e α_s sono conosciuti.

Calcolo di pCO₂ e TALK

La tecnica inversa consiste nel partire da misure in mare di pH e di nutrienti. Da questi dati è possibile valutare la pressione parziale di CO₂ e l'alcalinità totale. In primo luogo si valuta la pCO₂ utilizzando le relazioni di dissociazione:

$$pCO_2 = (1 + K'_{c1} / a_H + K'_{c1} K'_{c2} / a_H^2) TCO_2 / \alpha_s$$

Questo valore di pCO₂ è poi utilizzato per stimare l'alcalinità dei carbonati come segue:

$$Ac = 2TCO_2 - \alpha_s pCO_2 (2 + K'_{c1} / a_H)$$

Sommando le altre componenti ad Ac si ottiene l'alcalinità totale.

Fig. I La pCO₂ come misurata a DYFAMED (stazione in rosso nella Fig. V) dal 1998 al 2000 è stimata per mezzo delle costanti di dissociazione del carbonio proposte da Mehrbach et al. (1973) e Mojica Prieto and Millero (2002).

Fig. II Variazione stagionale della pCO₂ a DYFAMED, ottenuta dalla media dei risultati in Fig. I. I valori ottenuti con il primo set di costanti sono generalmente più bassi.

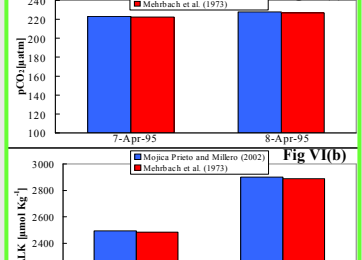
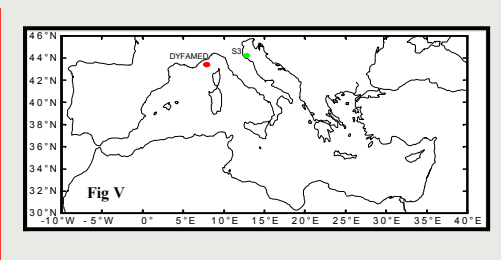
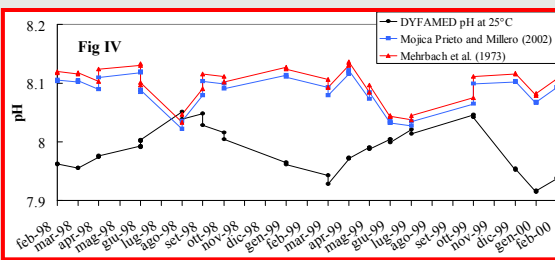
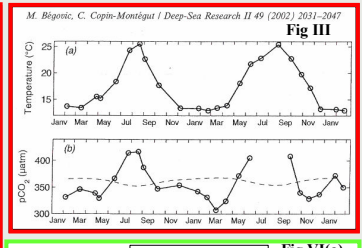
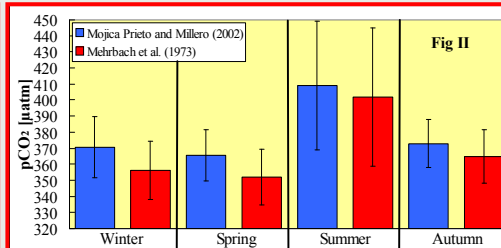
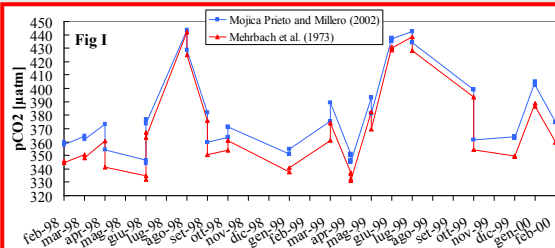
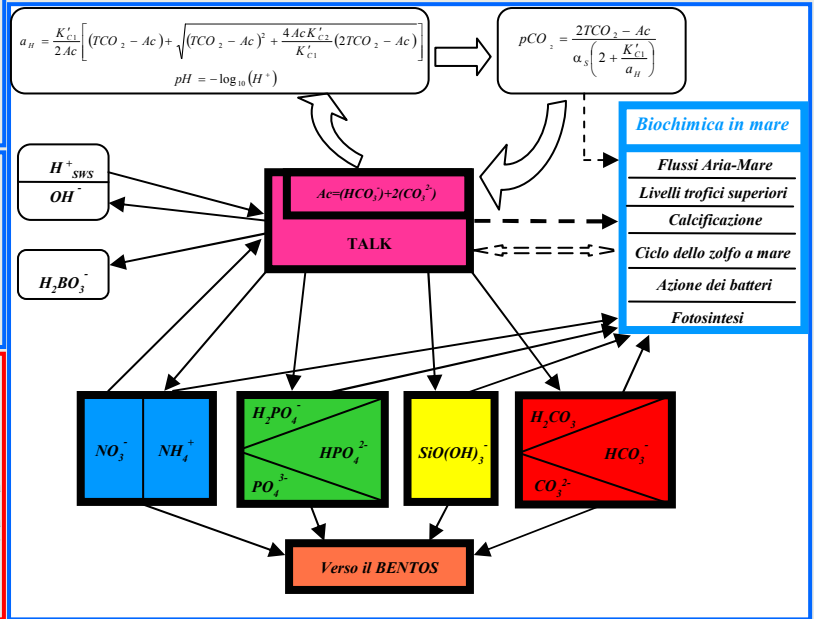
Fig. III Le misure di temperatura dal 1998 al 2000 e relative stime di pCO₂ nella stazione DYFAMED ottenute da Bégovic and Copin-Montégut (2002; ivi Fig. 4): la pCO₂ nella cella di compensazione è stata determinata a partire dalla misura di pressione atmosferica, dalla misura di frazione molare della CO₂ in aria secca e dalla stima della pressione del vapore acqueo all'umidità del 100% (Bégovic and Copin-Montégut, 2002; ivi Eq. 1); questi valori di pCO₂ sono stati estrapolati alla temperatura superficiale per mezzo dell'equazione empirica proposta da Takahashi et al. (1993). C'è buon accordo tra le stime dello schema geochimico (Fig. I) e le estrapolazioni alla stazione DYFAMED (Fig. III) sia in valore assoluto sia in variabilità stagionale.

PARAMETRI DI INPUT

Temperatura [°C]
Salinità [psu]
Alcalinità totale -TALK [μmol Kg⁻¹]
Carbonio inorganico totale -TCO₂ [μmol Kg⁻¹]
Silicati totali [Si(OH)₄] + [H₃SiO₃]
Borati totali [H₂BO₃] + [H₂BO₃]
Fosfati totali [H₂PO₄]⁻ + [HPO₄]²⁻ + [PO₄]³⁻

PARAMETRI DI OUTPUT

Attività dello ione idrogeno - a_H [μmol Kg⁻¹]
Pressione parziale della CO₂ - pCO₂ [μatm]
Alcalinità carbonati
Alcalinità silicati
Alcalinità borati
Alcalinità fosfati
Alcalinità dell'acqua



Considerazioni

In Fig. IV i dati superficiali di pH a 25°C (SWS) sono mostrati per la stazione DYFAMED. Le stime, a partire da Mojica Prieto and Millero (2002), sono più vicine ai dati rispetto alla parametrizzazione di Mehrbach et al. (1973). Le differenze, maggiori in inverno e più basse in estate, appaiono dovute al raffreddamento invernale dell'acqua superficiale: quando i dati di pH vengono convertiti da 25°C alla temperatura in situ, tramite il rapporto fisso ma approssimato citato da Millero et al. (2002), viene ottenuta una variabilità stagionale molto vicina a quella delle due stime di Fig. IV.

La stima preliminare degli scambi potenziali del CO₂ utilizza i risultati di questo schema geochimico. La pCO₂ stimata come nei casi riportati, è utilizzata per quantificare gli scambi di CO₂ insieme alla pressione parziale del CO₂ in atmosfera, pCO₂^{AIR}. Le espressioni degli scambi aria-mare richiedono inoltre la temperatura, la solubilità del CO₂ in acqua di mare, il numero di Schmidt e la velocità del vento. Le relazioni fenomenologiche tra la velocità del vento e la velocità di trasferimento della CO₂ sono normalizzate ad un valore corrispondente al numero di Schmidt nominale Sc=660, che è il rapporto tra viscosità cinematica in mare e coefficiente di diffusione del CO₂ a 20°C. Tali relazioni contengono quindi un termine dipendente dalla velocità del vento moltiplicato per un termine dipendente dalle caratteristiche del gas CO₂; questi termini ulteriormente moltiplicati per la differenza di pCO₂^{AIR} e pCO₂ determinano il flusso aria-mare di carbonio. Cambiando le caratteristiche chimiche del gas è possibile stimare altri flussi gassosi, O₂, N₂, CH₄, sotto condizioni ambientali date.

In Fig. VI si analizzano 2 campioni acquisiti in Mare Adriatico (stazione verde in Fig. V) nei giorni 7 e 8 aprile 1995. La pCO₂ e la TALK sono stimate partendo dai dati di temperatura, di salinità, di pH, di TCO₂ e di nutrienti; in Fig. VI(a) le pCO₂ risultano circa le stesse pur mostrando un piccolo incremento tra le 2 misure; invece le TALK mostrano un sensibile aumento al secondo giorno di campionamento, Fig. VI(b), in linea con i dati di pH e TCO₂.

Bibliografia
Bégovic M. and C. Copin-Montégut; Deep-Sea Res. part II, 49, 2031-2047, 2002.
Dysson D., Edulian, 19 (SA), 444-452, 1985.
Mehrbach C. C. H. Culbertson, J. F. Hawley and R. M. Pytkowicz; Limnol. Oceanogr., 18, 897-907, 1973.
Millero F. J., D. Pierrot, K. Lee, R. Wanninkhof, S. Frady, C. L. Sabine, R. M. Key and T. Takahashi; Deep-Sea Res. I, 49, 1705-1723, 2002.
Mojica Prieto F. and F. J. Millero; Geoch. Cosmoch. Acta, 66, 2529-2540, 2002.
Peng T.-H., T. Takahashi, W. S. Broecker and J. Orlowski; Tellus, 39B, 439-458, 1987.
Pruett P., J. F. Minster, V. Echevin and I. Dabau; Global Biogeochem. Cycles, 10 (1), 139-150, 1996.
Takahashi W. S., J. Orlowski, J. G. Goddard, D. W. Chanton and S. C. Sutherland; Global Biogeochem. Cycles, 7, 843-878, 1993.
Thomas H., Y. Bozoc, K. Elkayal, H. J. W. de Baar, A. V. Borges and L. S. Schiefelichte; Biogeochemistry, 2 (4), 323-334, 2005.