

DISTRIBUTION OF CARBON DIOXIDE SYSTEM PARAMETERS IN THE SOUTHERN TYRRHENIAN SEA

Paola Rivaro, Roberta Messa, Roberto Frache

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova, via Dodecaneso 31, 16146 Genova

Il Mediterraneo è considerato un mare vulnerabile a causa dell'elevata densità di popolazione che caratterizza le sue coste. E' quindi di fondamentale importanza descrivere lo stato attuale del sistema dei carbonati in quest'area per poter prevedere il suo ruolo futuro nel ciclo globale del carbonio e nei cambiamenti climatici. In questo contesto, di particolare interesse è lo studio del Tirreno Meridionale in relazione alle proprietà chimico-fisiche e alla peculiare circolazione delle masse d'acqua.

CAMPIONAMENTO

Nell'ambito delle attività del Progetto VECTOR – linea di ricerca CARPEL 8.2 “Serie temporali nel Tirreno Meridionale” - sono stati raccolti campioni di acqua di mare per la determinazione di Alcalinità Totale (TA) e pH, al fine di caratterizzare il sistema dei carbonati nell'area oggetto di studio. Il campionamento ha interessato 6 stazioni (Fig. 1) allineate lungo un transetto dal Golfo di Napoli alla stazione fissa VECTOR (39°30'N, 13°30'E) ed è avvenuto durante 3 campagne oceanografiche (22-25 Novembre 2006, 1-6 Febbraio e 21-23 Aprile 2007). Per ogni quota campionata sono stati prelevati dalle bottiglie Niskin 500 ml di acqua di mare in contenitori di vetro borosilicato. I campioni sono stati addizionati di soluzione satura di HgCl₂ e conservati al buio a +4°C.

OTTIMIZZAZIONE DEL METODO

La strumentazione impiegata per l'analisi di TA e pH è mostrata in Fig. 2.

Il pH, espresso nella scala di concentrazione idrogenionica totale ($[H^+]_T$ mol kg⁻¹ di acqua di mare), è determinato su aliquote di campione avendo cura di minimizzare il contatto con l'atmosfera. La procedura utilizzata si basa su determinazione potenziometrica, come descritto in DOE (1994) e Millero (1993). Il valore di pH è ricavato dalla misura sequenziale del potenziale di cella di una soluzione tampone standard (tris) a pH noto e del campione di acqua di mare, entrambi portati alla temperatura di 25.0°C (±0.1) in bagno termostato.

L'alcalinità totale (mol kg⁻¹ di acqua di mare) è determinata mediante titolazione potenziometrica in due step e cella aperta termostata a 25.0°C ± 0.1, usando una soluzione di HCl 0.1 M in NaCl 0.6 M come titolante (Dickson et al., 2003). La concentrazione dell' HCl è controllata tramite titolazione potenziometrica con soluzioni standard di Na₂CO₃ a titolo noto. Una quantità nota di acqua di mare è acidificata con 3 ml di titolante e mantenuta in agitazione per almeno 10 minuti, in modo da permettere il completo degassaggio della CO₂ in essa contenuta. La titolazione prosegue con aggiunte di 0.1 ml fino a pH 3. Questa procedura permette di individuare il punto equivalente (P.E.) di ogni titolazione senza considerare il contributo dovuto alla presenza di anidride carbonica.

Il P.E. è ricavato dai valori di e.m.f. corrispondenti ai punti della curva di titolazione tramite un programma di calcolo che utilizza una procedura non lineare di minimizzazione degli scarti quadratici medi. L'accuratezza e la precisione delle misure sono state valutate usando il materiale di riferimento fornito dal Dr. A. G. Dickson, SIO (Tab. 1).

Tab.1		ALCALINITA' TOTALE	pH
BATCH 79	certificato	2262,31 ± 0,72 μmol·kg ⁻¹	non certificato
	trovato	2262,45 ± 1,25 μmol·kg ⁻¹	7,8837 ± 0,0120

RISULTATI PRELIMINARI

In Fig. 3 è riportata la correlazione tra i valori di TA e salinità e TA e ossigeno disciolto di tutti i campioni delle tre campagne. L'alcalinità totale è correlata positivamente con la salinità secondo la relazione $TA = 99.197 S - 1236.5$. Questa relazione, così come il coefficiente di correlazione, sono simili a quelli riscontrati in precedenti lavori sul Mediterraneo Occidentale. TA è correlata linearmente ma negativamente con l'ossigeno disciolto secondo la relazione $TA = -54.985 O_2 + 2812$. In Fig. 4 sono riportate le distribuzioni verticali di temperatura, salinità, % di saturazione di ossigeno, TA e pH relative alla campagna febbraio 2007. Si nota, a profondità intermedia (300-700 m), uno strato con elevata TA in corrispondenza di maggiori valori di S e, a profondità maggiori di 2000 m, una massa d'acqua più fredda e ossigenata, a minor salinità, TA e pH. La distribuzione e gli intervalli di concentrazione dei parametri chimici negli strati intermedi e profondi sono simili a quelli osservati nelle altre due campagne. Lo strato superficiale mostra invece una maggiore variabilità stagionale, principalmente dovuta a processi di produzione primaria e di mescolamento verticale con acque più profonde (Tab.2).



Fig. 2

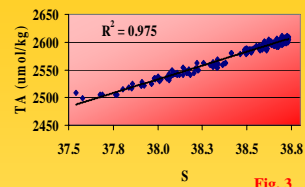


Fig. 3

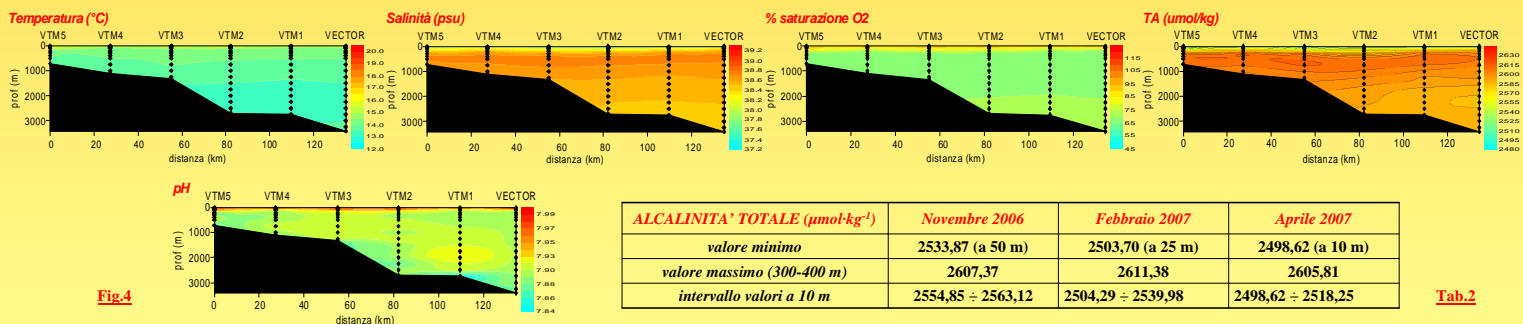
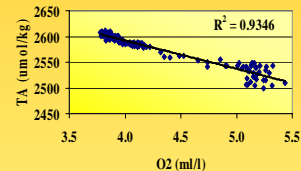


Fig.4

ALCALINITA' TOTALE (μmol·kg ⁻¹)	Novembre 2006	Febbraio 2007	Aprile 2007
valore minimo	2533,87 (a 50 m)	2503,70 (a 25 m)	2498,62 (a 10 m)
valore massimo (300-400 m)	2607,37	2611,38	2605,81
intervallo valori a 10 m	2554,85 ÷ 2563,12	2504,29 ÷ 2539,98	2498,62 ÷ 2518,25

Tab.2

L'ulteriore elaborazione dei dati mediante un opportuno programma di calcolo permetterà di stimare il valore degli altri parametri del sistema dei carbonati (pCO₂ e TIC) e quindi di poter definire con sufficiente precisione e copertura spazio/temporale sources e sinks di CO₂ all'interfaccia aria/mare e costa/mare.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Dickson A.G., Afghan J.D., Anderson G.C. (2003). *Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity*. Marine Chemistry 80 185-197.
- Dickson A.G., Goyet C. (1994). *DOE Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. <http://andrew.ucsd.edu/CO2qc/handbook.html>.
- Millero F.J., Zhang J.Z., Fiol S., Sotolongo S., Roy R.N., Lee K., Mane S. (1993). *The use of buffers to measure the pH of seawater*. Marine Chemistry 44 143-152.