

Geochimica del carbonio disciolto in ecosistemi pelagici e bentonici

Guido Crispi

Istituto Nazionale di Oceanografia e di Geofisica Sperimentale – OGS

OGS N. 2020/70 Sez OCE 19 EXO

Trieste, pp. 56, 15 dicembre 2020

1. Introduzione

La modellazione integrata dei processi rilevanti aiuta nel trattamento degli impatti sui sistemi sedimentari acquatici e marini, inclusi sia i potenziali cambiamenti dovuti alle emissioni di CO₂ e CH₄ di varia origine che i rischi ecosistemici derivanti dalle fughe di gas.

Obiettivo principale di questo lavoro è valutare i flussi di CO₂ e CH₄, che dipendono da salinità, temperatura del mare e alcalinità totale, concentrazione di carbonio inorganico disciolto e di nutrienti, stato del mare, velocità del vento, viscosità cinematica, solubilità e coefficiente di diffusione della CO₂, pressione parziale di CO₂ in atmosfera e coefficiente di Bunsen del metano (Wanninkhof, 1992). La descrizione marina combina le interazioni tra i componenti di diversi sottomodelli: pelagico, strato limite, sedimentario bentonico e sistemi biologici.

I modelli preliminari dell'ecosistema mediterraneo sono stati utilizzati per simulare i tassi di crescita e le dinamiche batteriche (Vichi et al., 2003) e per assimilare in schemi operazionali la biomassa (Crispi et al., 2006). Il ciclo del carbonio e la parametrizzazione dei processi correlati sono stati ottenuti definendo il comportamento e la variabilità dell'alcalinità totale in tutta la colonna d'acqua (Peng et al., 1987). Quest'approccio richiede la definizione dei contributi all'alcalinità della dissociazione dell'acqua nell'acqua di mare e dei nutrienti: carbonio inorganico disciolto, fosfati, silicati e azoto come nitrato, nitrito e ammoniaca (Galloway et al., 2004).

Il ciclo marino dello zolfo si modifica e, a sua volta, risente dell'alcalinità totale del mare. Ad esempio, la riduzione di una mole di solfato aumenta l'alcalinità totale di due moli equivalenti. La stima del solfato, data l'abbondanza geochimica dell'acido fluoridrico, ione in soluzione del fluoruro di idrogeno, può essere presa in considerazione conoscendo il pH e l'attività dello ione idrogeno. Pertanto una modellazione approfondita consente la valutazione sia della riduzione del solfato che della concentrazione di solfato, per dare adeguate condizioni al contorno allo strato sedimentario superiore (Gaidos, et al. 2007).

I processi sedimentari sono seguiti nella loro evoluzione da schemi di primo stadio della diagenesi delineati da Boudreau (1996) e applicati da Luff & Moll (2004); sono state progettate anche applicazioni alla modellazione ecologica (Ruardij & Van Raaphorst, 1995; Ebenhöh et al., 1995; Blackford, 2002).

Nel presente lavoro, la valutazione dei tassi di emissione di CO_2 e CH_4 dal fondo marino è assistita dal contenuto di massa nel bentos, tenendo conto del ciclo dei nutrienti inorganici negli strati ossigenato e riducente del sedimento, con lo strato anossico separato da quello riducente. Il modello numerico GEO è impostato utilizzando le condizioni al contorno di Dirichlet all'interfaccia sedimento-mare e quelle di Neumann alla base del sistema sedimentario, dove possono verificarsi perdite di CO_2 e CH_4 .

Il motivo di utilizzare questi ambienti di studio risiede nell'obiettivo di questo lavoro che consiste nel predisporre uno strumento matematico accurato ed efficiente dal punto di vista calcolativo su media scala da alcune settimane a pochi anni. La possibilità poi di utilizzare tale metodo anche su tempi lunghi, da alcuni anni ad alcuni decenni, risiede nella mancanza o nella trascurabilità di scostamenti dalle medie delle grandezze dell'ecosistema, punto che è considerato nel secondo paragrafo. Inoltre, alcune possibili opzioni sono trattate nel Panel 1.

GEO gestisce la metanogenesi e la metanotrofia e le variazioni nelle concentrazioni di CO_2 e CH_4 dello strato anossico inferiore, aumentando la produzione di metano nel sedimento; quest'ultimo è presente nello strato intermedio riducente e produce carbonati e acido solfidrico (Boetius et al., 2000). H_2S in eccesso può essere neutralizzato da reazioni di riduzione dello zolfo, mediato microbiologicamente o precipitato come pirite quando il ferro è disponibile. L'ossidazione del metano avviene nello strato ossigenato superiore. Nella sezione successiva è descritto il metodo completo di descrizione dei sedimenti: prima in due casi utilizzati nelle applicazioni di sensibilità e di precisione; poi

nella soluzione generale data rispettivamente nel testo e nell'Appendice; infine nel solutore di diffusione utilizzato per descrivere l'evoluzione a breve e medio termine.

2 Materiali e Metodi

2.1 Trattamento del singolo strato

Cominciamo con esempi di singolo strato di spessore L e costante di diffusione D .

L'equazione di diffusione della concentrazione $C(z,t)$ nello strato è

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Nel primo esempio non ci sono sorgenti all'ordine zero o assorbimenti al primo ordine, mentre il flusso a $z=L$ è F . La soluzione è

$$C(z,t) = \frac{Fz}{D} + \frac{\pi FL}{4D} e^{-D\pi^2 t/4L^2} \sin \frac{\pi z}{2L}$$

con concentrazione media nello strato variabile dal valore iniziale $\langle C(z,0) \rangle = FL/D$ al valore asintotico $\langle C_a(z) \rangle = FL/2D$ per $t \rightarrow \infty$. Le condizioni di Dirichlet agli estremi sono

fissate nel primo estremo e nel secondo estremo a $C(z=0,t) = 0$ e a $\frac{\partial C(z=L,t)}{\partial z} = \frac{F}{D}$,

rispettivamente.

La derivata nel tempo risulta

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = -\frac{F\pi^3}{16L} e^{-D\pi^2 t/4L^2} \sin \frac{\pi z}{2L}$$

e, quindi, l'incremento della concentrazione risulta

$$\begin{aligned} \Delta C(z, t) &= C(z, t + \Delta t) - C(z, t) = \\ &= \Delta t \frac{Fz}{D} \frac{D\pi^2}{4L^2} - \Delta t \frac{D\pi^2}{4L^2} \left(\frac{Fz}{D} + \frac{F\pi L}{4D} e^{-D\pi^2 t/4L^2} \sin \frac{\pi z}{2L} \right) = \\ &= \Delta t \frac{D\pi^2}{4L^2} [C_a(z) - C(z, t)] \end{aligned}$$

Passando all'incremento della concentrazione media sullo strato, ΔC , otteniamo l'espressione compatta

$$\Delta C = \Delta t \frac{D\pi^2}{4L^2} [\langle C_a(z) \rangle - \langle C(z, t) \rangle]$$

Il flusso totale $F_{IN}(t)$ verso l'ambiente, cioè all'interfaccia del sedimento con il mare a $z=0$, risulta

$$F_{IN}(t) = \frac{F}{D} + \frac{F\pi^2}{8D} e^{-D\pi^2 t/4L^2}$$

Nel secondo esempio consideriamo l'evoluzione della concentrazione

$$C(z, t) = C(z = L/2) e^{-D\pi^2 t/L^2} \sin \frac{\pi z}{L}$$

con condizioni al contorno $C(0, t) = 0$ e $C(L, t) = 0$, mentre il flusso a $z=L$ è nullo.

In questo caso

$$\Delta C(z, t) = -\Delta t C(z = L/2, t = 0) \frac{D\pi^2}{L^2} e^{-D\pi^2 t/L^2} \sin \frac{\pi z}{L} = \Delta t \frac{D\pi^2}{L^2} [C_a(z) - C(z, t)]$$

e l'espressione finale è altrettanto compatta della soluzione per il primo esempio, qui con condizione al fondo del sedimento di Neumann e condizione di Dirichlet all'interfaccia mare-sedimento; si notano rate di avvicinamento all'asintoto quadrupli rispetto al primo esempio.

Passando alla media per ottenere la variazione di concentrazione, otteniamo

$$\Delta C = \Delta t \frac{D\pi^2}{L^2} [\langle C_a(z) \rangle - \langle C(z, t) \rangle]$$

In questo caso il flusso verso l'ambiente acquatico è

$$F_{in}(t) = C(z = L/2, t = 0) \frac{\pi}{L} e^{-D\pi^2 t/L^2}$$

con un flusso uguale e contrario verso il sedimento profondo.

2.2 Flussi verso l'ambiente

La soluzione generale nel caso di un flusso entrante dal fondo dell'ecosistema si trova, analogamente a quella del primo esempio in 2.1, espandendo in serie armonica di $\sin(\beta_n L)$, con norma $2/L$ e autovalori dati da $\cos(\beta_n L) = 0$, cioè $\beta_n L = \pi/2 + (n-1)\pi$ ovvero $\beta_n L = (2n-1)\pi/2$

$$C(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) \sin \frac{(2n-1)\pi z}{2L}$$

I coefficienti di Fourier sono

$$C_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L dz C(z, t) \sin \frac{(2n-1)\pi z}{2L}$$

Il risultato dell'integrazione della derivata seconda è per gli indici $n=1, 2, 3, \dots$

$$\frac{2}{L} \int_0^L dz \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \sin \frac{(2n-1)\pi z}{2L} = (-1)^{n+1} \frac{2P_b(t)}{\phi DL} + \frac{(2n-1)\pi A(t)}{L^2} - \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4L^2} C_n(t)$$

con le condizioni agli estremi $\partial C / \partial z|_{z=L} = P_b(t) / \phi D$ e $C(z=0,t) = A(t)$, la condizione iniziale $C(z,t=0) = \psi(z)$ e coefficienti della condizione iniziale dati da

$$\psi_n = \frac{2}{L} \int_0^L dz \psi(z) \sin \frac{(2n-1)\pi z}{2L}$$

L'equazione da risolvere, considerando una sorgente interna omogenea $S(t)/L$, somma di tutte le sorgenti e gli assorbimenti della sostanza nello strato, è

$$C_n'(t) = (-1)^{n+1} \frac{2P_b(t)}{\phi L} + \frac{(2n-1)\pi DA(t)}{L^2} - \frac{(2n-1)^2 \pi^2 D}{4L^2} C_n(t) + \frac{4P(t)}{(2n-1)\pi L}$$

Integrando e raggruppando i termini si ottiene la soluzione

$$C_n(t) = \psi_n e^{-(2n-1)^2 \pi^2 D t / 4L^2} + \int_0^t d\tau e^{-(2n-1)^2 \pi^2 D t / 4L^2} \left\{ (-1)^{n+1} \frac{2P_b(\tau)}{\phi L} + \frac{(2n-1)\pi DA(\tau)}{L^2} + \frac{4P(\tau)}{(2n-1)\pi L} \right\}$$

Inoltre il problema di Dirichlet (Amerio, 1976) per il secondo esempio in 2.1, con condizioni al contorno variabili nel tempo $C(0,t)=A(t)$ e $C(L,t)=B(t)$, è analizzato per condizioni ambientali generali e porosità Φ in Appendice.

2.3 Trattamento di strati multipli

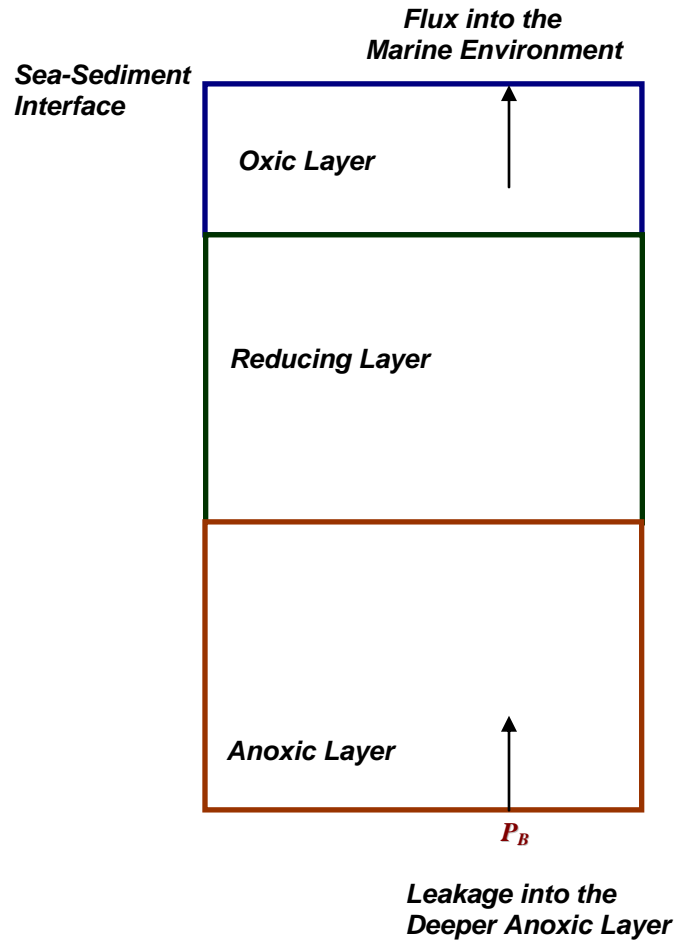


Fig. 1. Schema della disposizione verticale dei tre strati.

Nello strato superficiale la condizione tra acqua di mare e interstiziale è $C(z=0,t)=C_0$ e il valore C_1 all'interfaccia con lo strato intermedio è

$$C(z = L_i, t) = C_1 = C_0 + \left(\frac{S_1}{2} + \sum_{i=2}^n S_i + F \right) \frac{d_1 - d_0}{D_1}$$

dove n è il numero degli strati, con n tre nel nostro caso; F è il flusso applicato al fondo dell'ecosistema.

La corrispondente concentrazione media

$$\bar{C}_1 = C_0 + \left(\frac{S_1}{3} + \frac{\sum_{i=2}^n S_i}{2} + \frac{F}{2} \right) \frac{d_1 - d_0}{D_1}$$

fornisce in modo consistente l'incremento della variabile C_1 dal tempo t al tempo $t+\Delta t$

$$\Delta C_1 = \frac{\pi^2 D_1}{4(d_1 - d_0)^2} (\bar{C}_1 - C_1)$$

Analoghe espressioni possono essere scritte negli strati interni del sedimento.

Mantenendo la stessa notazione, il corrispondente incremento dello strato intermedio è

$$\Delta C_2 = \frac{\pi^2 D_2}{4(d_2 - d_1)^2} (\bar{C}_2 - C_2)$$

e quello dello strato di fondo risulta

$$\Delta C_3 = \frac{\pi^2 D_3}{4(d_3 - d_2)^2} (\bar{C}_3 - C_3)$$

I valori asintotici per i tre strati sono ottenuti dalle soluzioni generali dell'equazione di diffusione nell'appendice.

3 Risultati

3.1 Sedimento a singolo strato

In questa sezione sono valutate l'anidride carbonica e le concentrazioni integrate verticalmente, originate da fuoriuscite in diversi sedimenti. La strategia è di analizzare separatamente tre principali possibilità in scenari reali:

1. Lo scenario non ha flussi di anidride carbonica entranti nello strato e l'ecosistema evolve alla presenza delle sole condizioni ambientali, che sono generalmente soggette a variabilità naturale e antropica;
2. L'acqua carica di CO₂ è rilasciata attraverso il fondo del sedimento e, dopo aver interagito con il complesso del sedimento, è trasportata verso la colonna d'acqua che insiste sulla corrispondente area del fondo marino. In siti specifici studiati del Mare

Tirreno, fonti diffuse possono portare $0,1 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ con velocità verso l'alto di circa $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ nell'acqua del Mare Mediterraneo (Hall-Spencer et al., 2008; Caramanna et al., 2011);

3. Flussi di CO_2 gassosi provengono dalla base del sedimento con rilascio diffusivo nella colonna d'acqua su una vasta area; quest'approccio consente l'assunzione di carichi laterali e parametri strutturali omogenei. In questo lavoro, i valori di perdita selezionati possono raddoppiare le concentrazioni di CO_2 nell'acqua porosa dei sedimenti; questi flussi costanti verso l'alto variano da $0,002$ a $0,012 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nei casi di profondità dello strato di sedimento che vanno, rispettivamente, da $0,5 \text{ m}$ a $0,1 \text{ m}$.

Questi tre scenari sono coerenti, rispettivamente, con uno scenario di evoluzione normale, uno con flusso elevato e fuoriuscite sia advettive che diffusive, e scenari a flussi bassi, ovvero casi di trasudazione diffusiva. Le concentrazioni di equilibri sono calcolate con perdite costanti e continue di anidride carbonica: nessun input, eventuali fuoriuscite e, nello strato reattivo, assorbimenti di CO_2 .

Sono valutate le concentrazioni di anidride di carbonica e le integrazioni verticalmente dei contenuti, originati da fuoriuscite in diversi sedimenti. Le concentrazioni di equilibrio seguono tre casi: nessun input; perdita di anidride carbonica specificata; la stessa perdita specificata nel caso precedente, ma con un assorbimento omogeneo aggiuntivo pari all'ingresso in entrata.

La porosità è scelta in un intervallo, tipico dell'argilla e della sabbia, da $0,4$ a $0,6$ e per i casi trattati qui è $0,5$; la costante di diffusione, D , è $5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

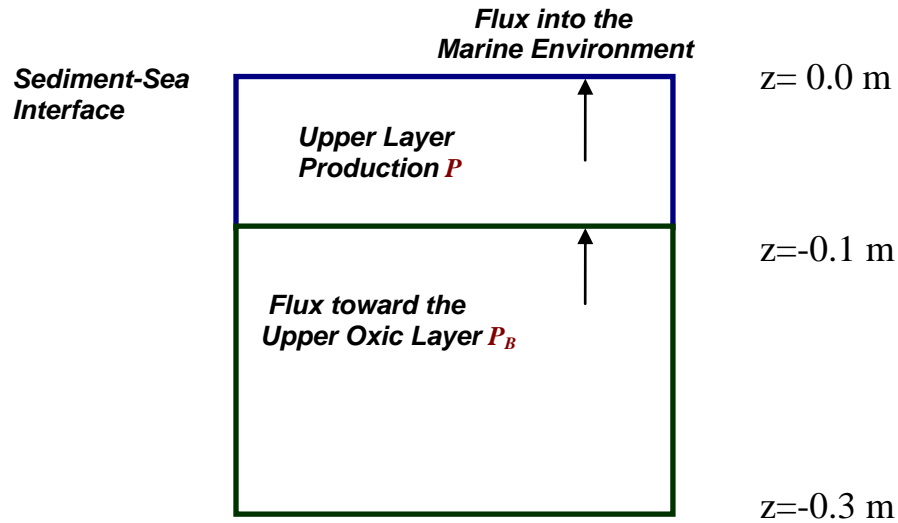


Fig. 2. Parametri del singolo strato.

In Fig. 2 l'interfaccia sedimento-mare è alla profondità $z=0$; la produzione nello strato superiore, di spessore 0,1 m, è S e il flusso nello strato superiore dallo strato intermedio, 0,2 m di spessore, è F . Il flusso verso l'ambiente marino e la concentrazione dello strato superiore sono calcolati dai dati precedenti usando il coefficiente di diffusione e la concentrazione dell'interfaccia sedimento-mare. Nel caso dello strato di 0,1 m con concentrazione dell'interfaccia $C_0=2300 \text{ mmol C m}^{-3}$ e flussi nulli, non vi sono fuoriuscite dal fondo del sedimento, $F=0$, e la produzione netta di carbonio, somma di tutte le sorgenti e gli assorbimenti nello strato, è nulla.

La concentrazione di riferimento al fondo dello strato e quella integrata verticalmente, C_{INT} , risultano:

$$\begin{cases} C_{-0,1} = 2300 \text{ mmol Cm}^{-3} \\ C_{INT} = 0,5 \cdot 2300,0 \text{ mmol Cm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ m} = 115,0 \text{ mmol Cm}^{-2} \end{cases}$$

Nel secondo caso, la fuoriuscita di anidride carbonica dallo strato intermedio è $0,01 \mu\text{mol C m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e la concentrazione stazionaria è:

$$\begin{cases} C_{-0,1} = \frac{0,00001 \text{ mmol Cm}^{-2} \text{ s}^{-1} (z_0 - z_1)}{0,5D} + 2300 \text{ mmol Cm}^{-3} = 6003,7 \text{ mmol Cm}^{-3} \\ C_{INT} = \phi \left(2300 \text{ mmol Cm}^{-3} + \frac{0,00001 \text{ mmol Cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \frac{z_0 - z_1}{2}}{0,5D} \right) (z_0 - z_1) = 207,6 \text{ mmol Cm}^{-2} \end{cases}$$

La concentrazione integrata è quasi raddoppiata, mentre la concentrazione al fondo dello strato è più del doppio di quella imperturbata.

In terzo luogo, il caso precedente con la stessa condizione al contorno e lo stesso flusso, ma con un assorbimento di anidride carbonica omogeneo nello strato pari alla fuoriuscita

$$\begin{cases} C_0 = 2300 \text{ mmol Cm}^{-3} \\ F = 0,01 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ S = -0,01 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{cases}$$

si ottiene in questo caso che

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{-0.1} = \frac{F}{0,5D} (z_0 - z_1) + \frac{S}{D} \frac{z_0 - z_1}{2} + C_0 = 5077,8 \text{ mmol Cm}^{-3} \\ C_{INT} = \phi \left(C_0 + \frac{F}{0,5D} \frac{z_0 - z_1}{2} + \frac{S}{D} \frac{z_0 - z_1}{3} \right) \cdot 0,1 \text{ m} = 176,7 \text{ mmol Cm}^{-2} \end{array} \right.$$

L'assorbimento di anidride carbonica all'interno dello strato di 0,1 m dà, in questo terzo caso flusso nullo rilasciato nell'ambiente marino e un aumento di concentrazione media di circa il 55% rispetto allo scenario di riferimento; l'assorbimento è in grado di ristabilire parzialmente la concentrazione di riferimento a 115 mmol C m⁻².

Il caso del primo esempio di 2.1 è mostrato in Fig. 3 con $D=5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $L=0,1 \text{ m}$; si nota che nell'intervallo di sessanta giorni mostrato in figura la concentrazione media raggiunge un valore intermedio tra l'alta concentrazione iniziale e quella ambientale finale.

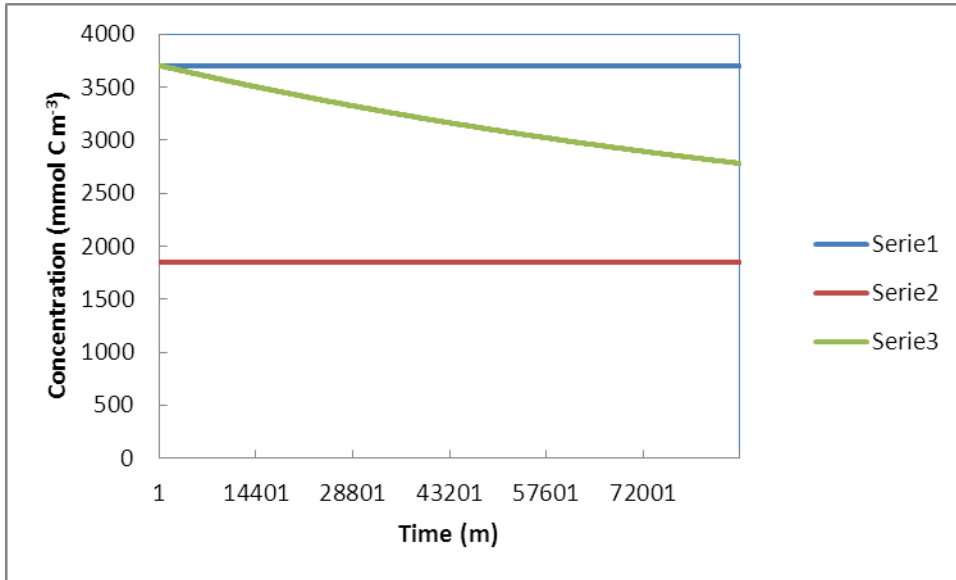


Fig. 3. Concentrazioni medie del primo esempio in 2.1 partendo dalla condizione iniziale FL/D, Serie 1, fino alla condizione finale dell'asintoto FL/2D, Serie 2, passando per l'evoluzione temporale della concentrazione media nello strato seguita lungo sessanta giorni, Serie 3.

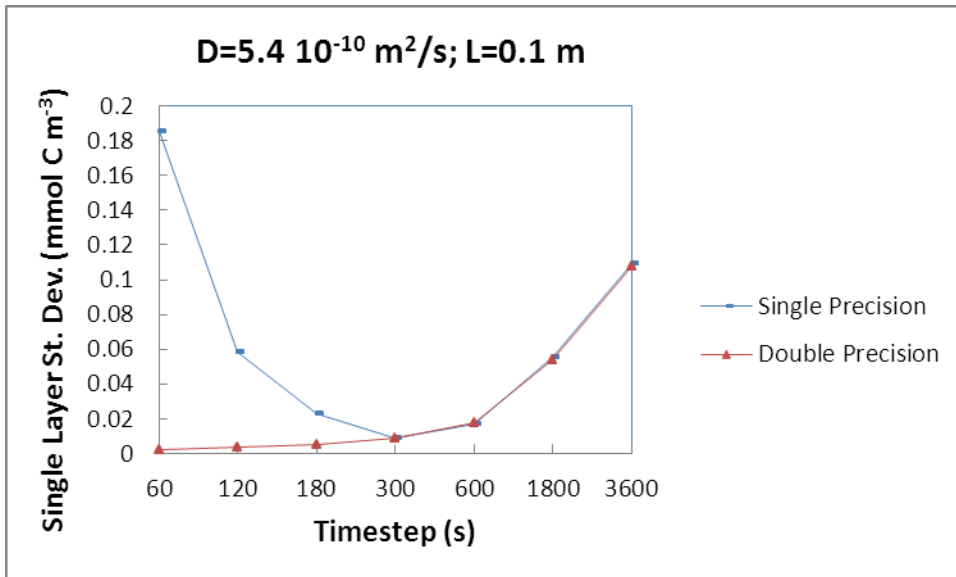


Fig. 4. Deviazioni standard del primo esempio in 2.1 rispetto alla soluzione esatta a precisione singola, rettangoli, e a doppia precisione, triangoli, nel primo anno di simulazione.

Le fuoriuscite in Fig. 5 sono proporzionali agli aumenti di concentrazione in ciascuno strato e, a causa dello stesso aumento di concentrazione in entrambi gli strati, sono inversamente proporzionali al rapporto di profondità dei due strati.

L'evoluzione temporale deve essere seguita dalla soluzione esatta in forma di Fourier, vedi Appendice. L'errore del calcolo dipende dalla precisione con cui è eseguito il calcolo.

Ad esempio, nello strato di 0,1 m con la stessa costante di diffusione, $D=5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, il metodo a uno strato del primo anno fornisce gli errori standard rispetto alla soluzione esatta. Il flusso inferiore nelle Fig. 3 e Fig. 4 è $20 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e di conseguenza è scelta la doppia precisione per queste applicazioni, poiché una precisione più elevata, *extended precision*, non migliora le deviazioni standard. Nel caso della *double precision* si assiste a una diminuzione dell'errore diminuendo il passo di integrazione, fino a meno di $10^{-2} \text{ mmol C m}^{-3}$ quando la concentrazione ambientale dell'acqua di fondo è $2300 \text{ mmol C m}^{-3}$, cinque ordini di grandezza in accuratezza del metodo rispetto alle concentrazioni medie del sistema, fissando a meno di tre minuti il passo temporale della simulazione.

Le fuoriuscite di anidride carbonica, espresse come flussi positivi dal fondo dello strato di sedimento nell'acqua interstiziale dello stesso strato, sono applicate sul fondo di uno strato di 0,1 m: il valore minimo è $1,552 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ fino al valore massimo

considerato di $12,42 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. In Fig. 5 sono considerati i casi di concentrazioni negli strati di 0,1 e 0,5 m.

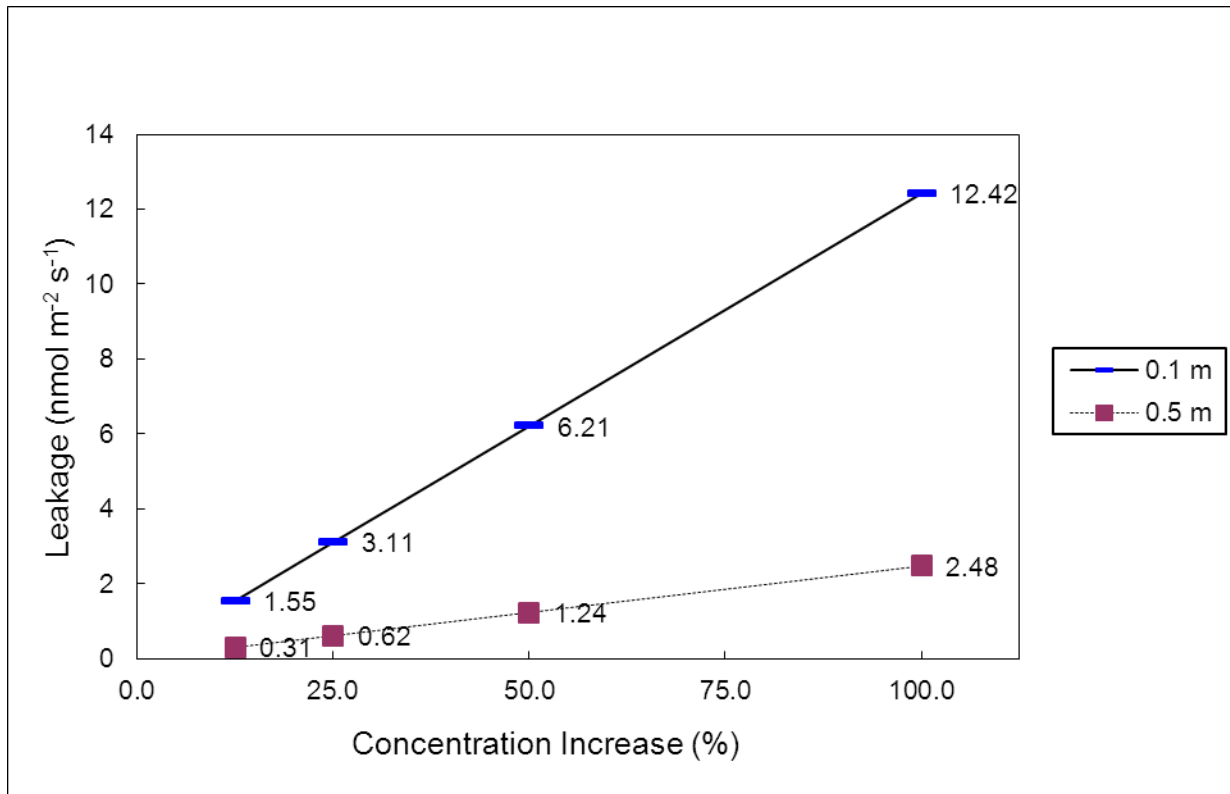


Fig. 5. Aumenti di concentrazione stazionaria nell'acqua interstiziale con $D=5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, porosità 0,5 e concentrazione dell'acqua di mare $2300 \text{ mmol C m}^{-3}$; le fuoriuscite di CO_2 sono applicate nella parte inferiore del sedimento, rispettivamente, a 10 cm e 50 cm e i valori sono riportati in figura.

3.2 Tre strati

Allo scopo di discutere le possibili situazioni a tre strati si presentano sia applicazioni con input costanti che con input di breve durata.

Le applicazioni costanti sono effettuate con due flussi: il primo, $0,2 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, è applicato come fuoriuscita al fondo e il secondo, $-0,1 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, assorbe nello strato superiore U.

A fronte di una fuoriuscita costante e identica in entrambi i casi, i flussi dello strato superiore in Fig. 6 aumentano in valore assoluto ma non raggiungono il valore dell'assorbimento interno. Inoltre, gli output verso l'acqua di mare, sempre negativi durante il primo anno di simulazione, aumentano e il flusso ottenuto con diffusione pari a $0,00015 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ (Fig. 6b) è significativamente maggiore di quello ottenuto con la costante di diffusione $0,00005 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ (Fig. 6a).

Gli output verso l'acqua di mare diventano positivi dopo solo un anno di simulazione nel caso di alta diffusione, ma impiegano oltre quattro anni nel secondo caso con diffusione ridotta a un terzo. I flussi nello strato più profondo e intermedio mostrano un comportamento simile in entrambe le applicazioni. Lo strato più profondo assorbe circa tre volte rispetto a quello intermedio nel caso con la diffusione più alta.

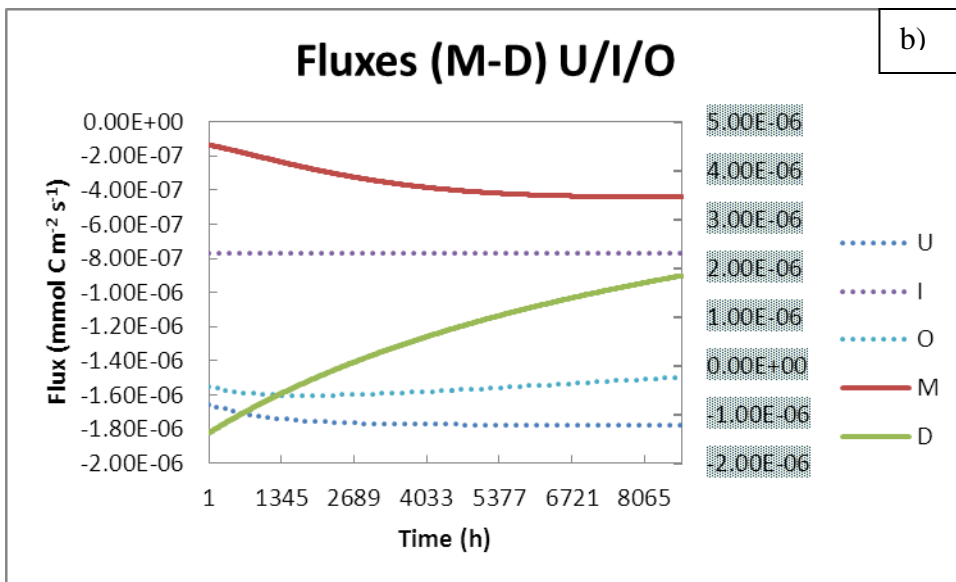
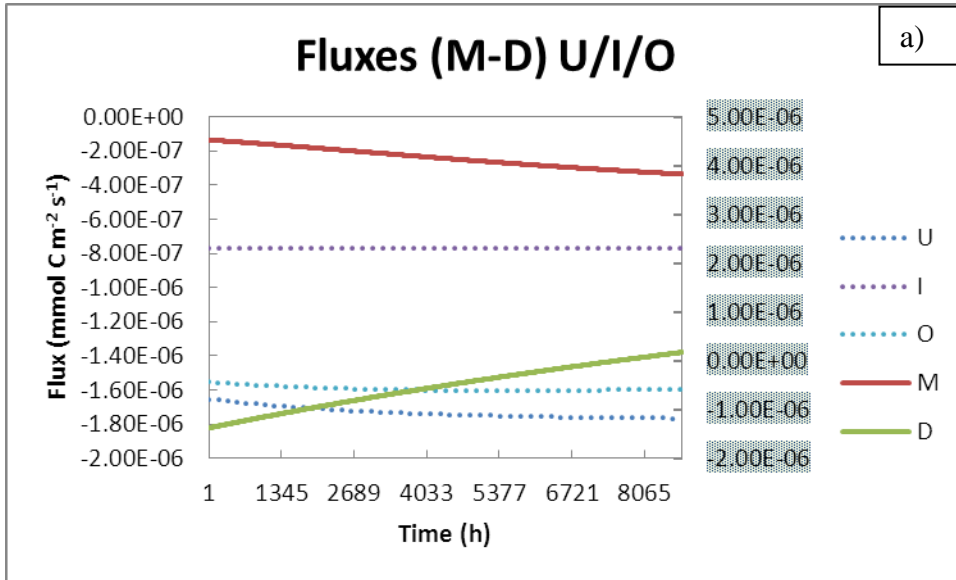


Fig. 6. Flussi durante il primo anno di simulazione con flusso costante dal fondo del sedimento e assorbimento nello strato superficiale: a) $D=0,00005 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ e b) $D=0,00015 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$.

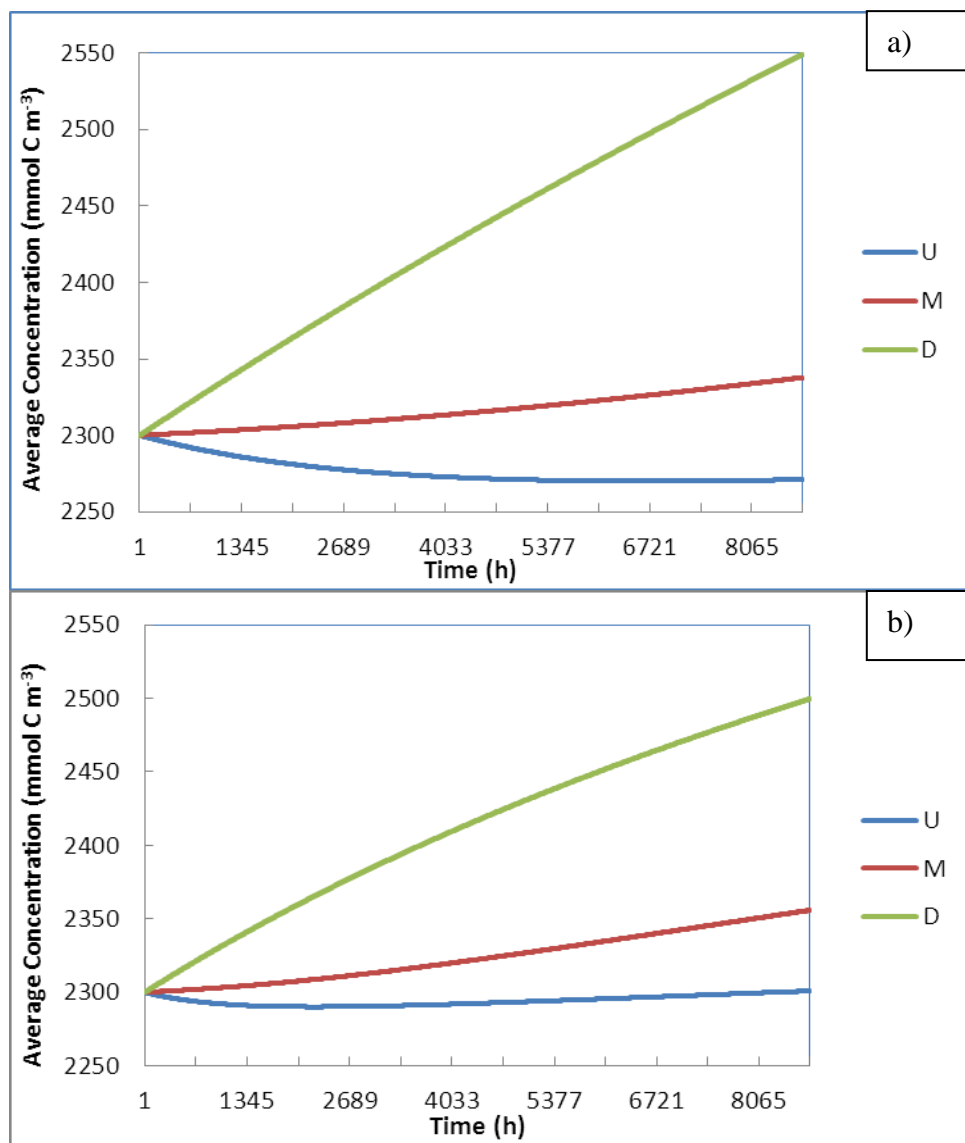


Fig. 7. Concentrazioni nel caso di flusso costante dal fondo del sedimento e assorbimento nello strato superficiale: a) $D=0,00005 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ e b) $D=0,00015 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$.

Le due simulazioni di un anno delle concentrazioni medie con costanti di diffusione $0,00005 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $0,00015 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, rispettivamente, sono mostrate in Fig. 7. Le

concentrazioni in entrambe le condizioni ambientali aumentano i loro valori e raggiungono valori più alti con la bassa costante di diffusione, Fig. 7a, che con il più alto, Fig. 7b.

Il comportamento dello strato **U** indica una diminuzione di concentrazione per il maggiore impatto dell'assorbimento presente rispetto all'influenza della fuoriuscita dallo strato **D**; questo comportamento è discusso nel paragrafo successivo introducendo i valori di riferimento.

Per quanto riguarda lo strato **D**, e in parte lo strato **M**, si ottengono valori molto più alti al termine del primo anno di simulazione; in genere concentrazioni più alte sono presenti nel caso con diffusione minore.

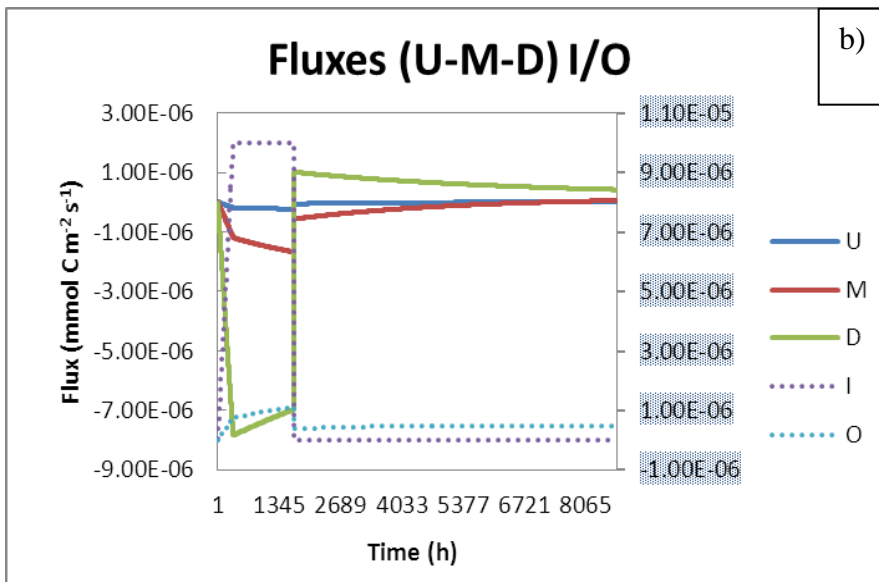
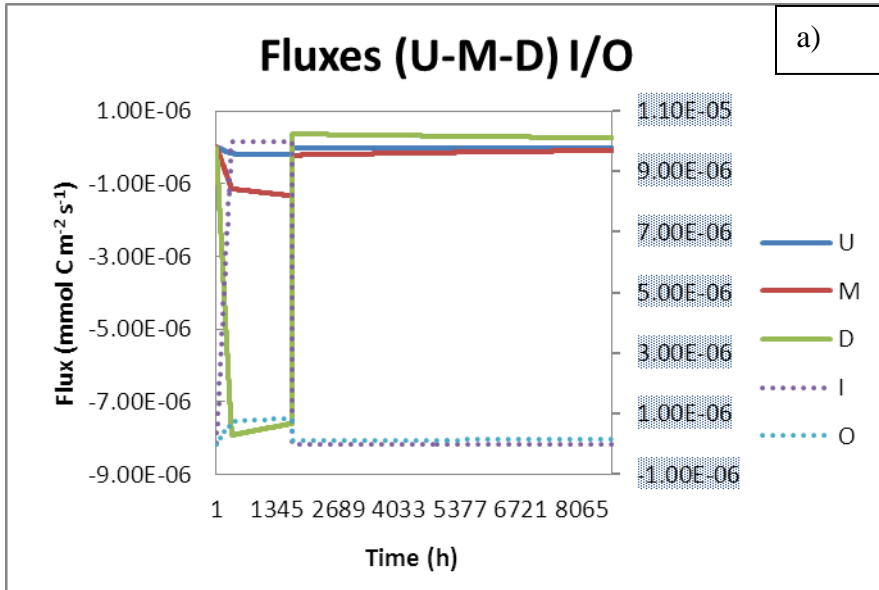


Fig. 8. Flussi di otto settimane durante il primo anno con $D=0,00005 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ e $D=0,00015 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$.

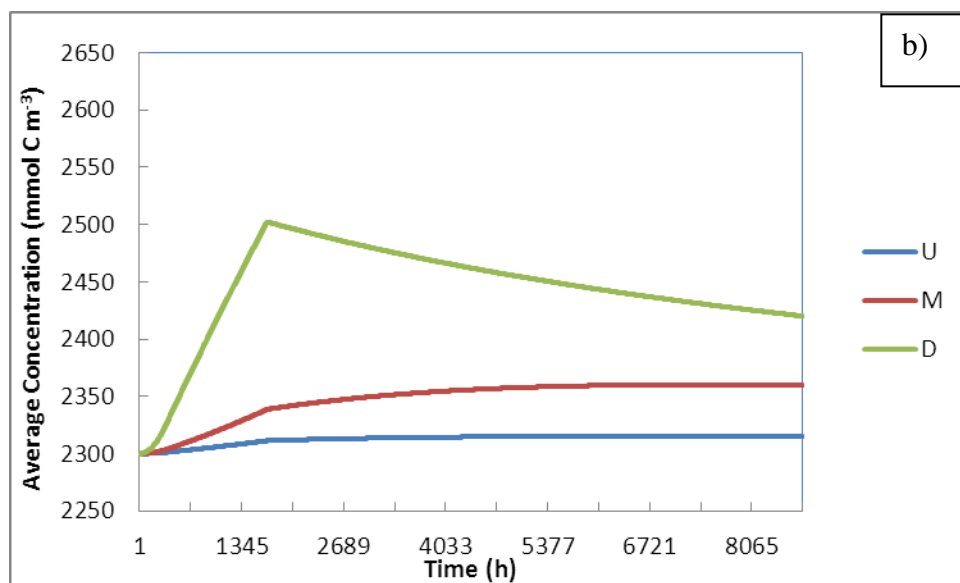
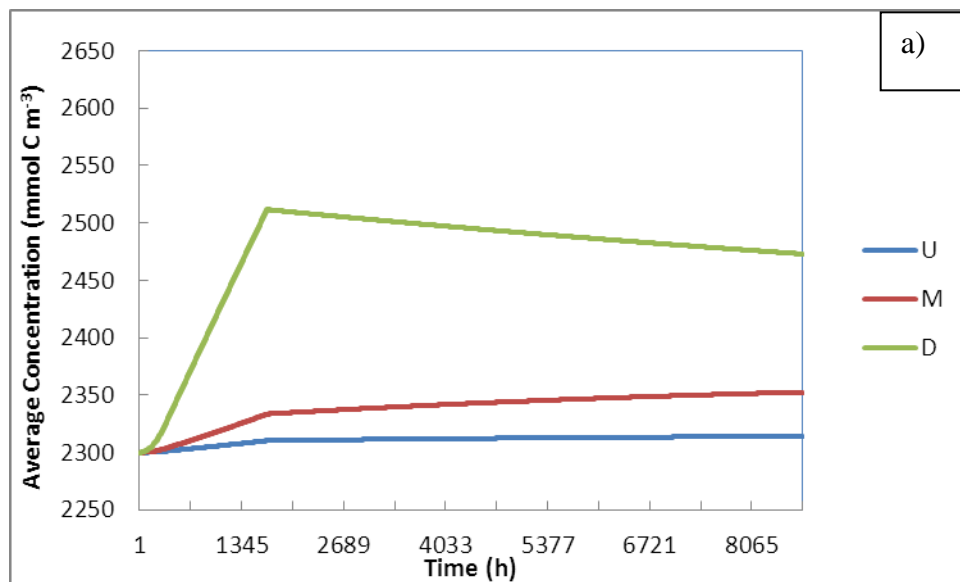


Fig. 9. Concentrazioni durante e dopo le fuoriuscite dal fondo di otto settimane: a) $D=0,00005 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ e b) $D=0,00015 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$.

Le applicazioni a breve termine riguardano invece una fuoriuscita di anidride carbonica di 70 giorni con crescita lineare nei primi 14 giorni verso il valore finale di $10 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ dal fondo; tale fuoriuscita viene mantenuta per otto settimane, dal quindicesimo fino al settantesimo giorno e poi azzerata; in questo caso non si applica alcun assorbimento.

I valori di flusso, le linee tratteggiate in Fig. 8, indicano sia l'input dal fondo che l'uscita verso l'interfaccia dell'acqua di mare, mantenuti alla concentrazione costante di $2300 \text{ mmol C m}^{-3}$. Dal confronto di queste linee tratteggiate, ne consegue che il flusso di uscita in Figura 8b è superiore a quello con la diffusione inferiore, Figura 8a. Anche dopo il ripristino dell'ingresso di CO_2 , il primo rimane più alto di circa due volte rispetto al secondo.

In Fig. 9a vi è un aumento delle concentrazioni nei tre strati a partire dallo stesso valore iniziale di $2300 \text{ mmol C m}^{-3}$ e con $D=0,00005 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$. Lo strato più profondo aumenta più della superficie e degli strati intermedi. L'aumento della concentrazione è simile al caso di costante di diffusione $D=0,00015 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$, Fig 9b. Le concentrazioni raggiunte con la seconda costante di diffusione sono inferiori rispetto alla Fig. 9a. Questo comportamento è generale e, anche nel corso di questo esercizio di studio per quanto riguarda un comportamento idealizzato, è dovuto al fatto che il valore asintotico dipende inversamente dalla costante di diffusione, quindi maggiore è la diffusione, minore è il valore di concentrazione massima. Le concentrazioni a tre strati continuano il rilascio anche dopo l'azzeramento della fuoriuscita di CO_2 .

3.3 Valori asintotici e flussi

Gli asintoti ottenuti con l'assorbimento di $-0,1 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ danno valori molto diversi rispetto a quelli del transiente mostrati in Fig. 6 e 7.

Si nota una grande differenza tra il valore asintotico di oltre $2433,3 \text{ mmol C m}^{-3}$ dello strato superficiale e il transiente dello strato **U** che si mantiene al disotto del valore di riferimento di $2300 \text{ mmol C m}^{-3}$ per tutto il primo anno di simulazione (Fig.7a).

Infatti per il caso di fuoriuscita e assorbimento nel primo strato con $D=0,00005 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ si ottiene

$$\begin{cases} C_0 = 2300 \text{ mmol C m}^{-3} \\ C_1 = -\frac{-0,1}{2 \cdot 0,00005} 0,1 + \frac{-0,1 + 0,2}{0,00005} + 2300 \text{ mmol C m}^{-3} = 2600 \text{ mmol C m}^{-3} \\ C_3 = \frac{0,2}{0,00005} 0,2 + 2600 \text{ mmol C m}^{-3} = 3400 \text{ mmol C m}^{-3} \end{cases}$$

Quindi con

$$\begin{cases} C_0 = 2300 \text{ mmol C m}^{-3} \\ F = 0,2 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1} \\ S = -0,1 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1} \end{cases}$$

Si ottengono le concentrazioni asintotiche medie

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{C}_1 = \frac{2 \frac{-0,1 + 0,2}{0,00005} + \frac{0,2}{0,00005}}{2} \frac{0,1}{3} + 2300 \text{mmolCm}^{-3} = 2433,3 \text{mmolCm}^{-3} \\ \bar{C}_2 = \frac{2 \frac{0,2}{0,00005} + \frac{0,2}{0,00005}}{2} \frac{0,2}{3} + 2600 \text{mmolCm}^{-3} = 3000 \text{mmolCm}^{-3} \\ \bar{C}_3 = \frac{2 \frac{0,2}{0,00005} + \frac{0,2}{0,00005}}{2} \frac{0,2}{3} + 3400 \text{mmolCm}^{-3} = 3800 \text{mmolCm}^{-3} \end{array} \right.$$

I valori asintotici sono riportati sia in Tab. 1, colonna 3, in caso di assorbimento che in colonna 2 in assenza di assorbimento.

Tab. 1. Concentrazioni asintotiche medie in mmol C m^{-3} sia in acqua di mare che negli strati **U**, **M**, **D** per $D=0,00005 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; in parentesi vi sono le concentrazioni asintotiche medie per $D=0,00015 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Layer	0.2 mmol C $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ leakage without uptake (not shown)	0.2 mmol C $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ leakage with uptake -0.1 mmol C $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$
Seawater Concentration	2300	2300
U Layer	2500 (2367)	2433 (2344)
M Layer	3100 (2567)	3000 (2533)
D Layer	3900 (2833)	3800 (2800)

Il valore dello strato superficiale **U** diminuisce al di sotto del valore iniziale e ancora di più rispetto al valore asintotico.

Tale comportamento è dovuto all'assorbimento che è presente soltanto nello strato **U**, che è metà della fuoriuscita di anidride carbonica, dato che il flusso verso gli altri strati è ancora scarso e per lo più incrementa la concentrazione dello strato di fondo **D**.

Una parte del fabbisogno di anidride carbonica, dovuta all'assorbimento dello strato U, arriva dal mare e una parte dalla diminuzione di concentrazione dello strato superficiale stesso.

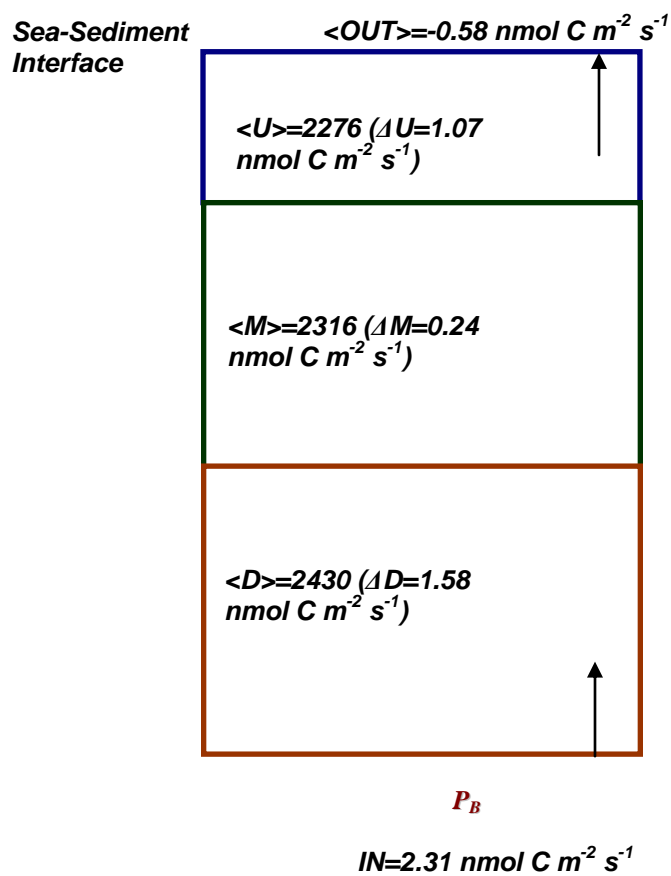


Fig 10. Flussi durante il primo anno di simulazione dello schema con input costante nei tre strati, $D=0,00005 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

3.4 Sedimento con cicli di CO₂ e CH₄ accoppiati

L'attività principale della sintesi qui sviluppata è lo studio dei cicli nutritivi, principalmente del ciclo del carbonio, in strati di sedimenti anossici e riducenti. Allo stesso tempo, viene preso in considerazione lo studio dell'impatto della CO₂ su metanogenesi e metanotrofia come processi mediati microbialmente, considerando il ruolo dello zolfo, e vengono prese in considerazione anche la caratterizzazione della variabilità delle concentrazioni nutritive nello strato limite inferiore.

L'implementazione dei processi bentonici in una visione chiara e unificata è considerata metodologicamente importante; d'altra parte la variabilità delle concentrazioni nello strato limite inferiore include forzanti specifici come le correnti e la stratificazione.

La produzione di anidride carbonica può avvenire principalmente attraverso le seguenti reazioni in acqua di mare e interstiziale: metanogenesi, riduzione dissimilatoria del solfato, riduzione dissimilatoria del ferro, riduzione dissimilatoria della manganese, denitrificazione, riduzione dissimilatoria di nitrato e ammonio (Brandes et al, 2007), respirazione aerobica, ossidazione aerobica del metano, dissoluzione di calcite, aragonite, Mg-calcite e altri carbonati.

D'altra parte, i termini di assorbimento del carbonio inorganico sono: produzione primaria, ossidazione anaerobica del metano, produzione batterica, calcificazione

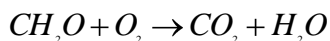
biologica, ossidazione anaerobica dell'ammoniaca, nitrificazione, precipitazione di calcite, aragonite, Mg-calcite e altri carbonati.

Il ruolo specifico di ciascuna reazione deve essere valutato per comprendere il ciclo del carbonio nell'ecosistema. Dopo la descrizione di questi processi, sono riportati ciascuno con la sua reazione chimica, le evoluzioni dei sedimenti abiotici e batterici; i primi fungono da modello per i casi biogeochimici.

Il ciclo del carbonio contenente anidride carbonica e metano è studiato nella geometria della Fig. 1.

Sono stati presi in considerazione i seguenti processi: respirazione aerobica, ossidazione aerobica del metano AEOM, metanogenesi, riduzione del solfato e ossidazione anaerobica del metano AOM. Denitrificazione, riduzione del manganese e riduzione del ferro non sono prese in considerazione in questa applicazione.

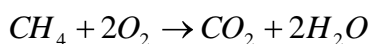
Pertanto, le reazioni di mineralizzazione in cui C/P e N/P sono, rispettivamente, il rapporto molare carbonio-fosforo e il rapporto molare azoto-fosforo sono nello strato ossigenato superiore del sedimento la respirazione aerobica



alla costante di semisaturazione

$$R_o = r \frac{O_2}{k_o + O_2} D_c$$

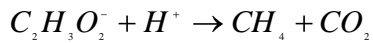
e AEOM



trattata come reazione al primo ordine

$$R_{CH_4O_2} = O_2 k_{max} CH_4$$

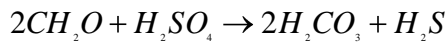
La metanogenesi è regolata dalla concentrazione di acqua interstiziale e, linearmente, dalla materia organica particellata come segue



$$\text{con rate } R_m = r \frac{k'_s}{k'_s + SO_4} \frac{k'_N}{k'_N + NO_3} \frac{k'_O}{k'_O + O_2} D_c$$

ed è attiva nello strato del sedimento anossico.

Infine, la seguente espressione indica la riduzione del solfato con rate dipendente dalla composizione chimica nel sedimento



e il rate per questa reazione è

$$R_s = -r \frac{SO_4}{SO_4 + k_s} \frac{k'_N}{k'_N + NO_3} \frac{k'_O}{k'_O + O_2} D_c$$

come la precedente reazione, AOM



con rate

$$R_{CH_4O_4} = SO_4 k_{max} CH_4$$

è presente nello strato di mezzo del sedimento.

Tab 2. Parametri geochimici

Parameter	Definition	Value	Units
R	DOC Remineralization Rate	$5.9 \cdot 10^{-8}$	s^{-1}
k_O	Half-saturation Concentration for Aerobic Respiration	10.	$mmol O_2 m^{-3}$
k_N	Half-saturation Concentration for Denitrification	30.	$mmol N m^{-3}$
k_M	Half-saturation Concentration for Manganese Reduction	5000.	$mmol Mn m^{-3}$
k_F	Half-saturation Concentration for Iron Reduction	$1.25 \cdot 10^4$	$mmol Fe m^{-3}$
k_S	Half-saturation Concentration for Sulfate Reduction	1620.	$mmol S m^{-3}$
k_O	Inhibition Concentration for Denitrification	10.	$mmol O_2 m^{-3}$
k_N	Inhibition Concentration for Manganese Reduction	30.	$mmol N m^{-3}$
k_M	Inhibition Concentration for Iron Reduction	5000.	$mmol Mn m^{-3}$
k_F	Inhibition Concentration for Sulfate Reduction	$1.25 \cdot 10^4$	$mmol Fe m^{-3}$
k_S'	Inhibition Concentration for Methanogenesis	1620.	$mmol S m^{-3}$
k_{met}	Methanotrophy Rate	$9.5 \cdot 10^{-7}$	$mmol S^{-1} m^3 s^{-1}$
k_{mox}	Methane Oxidation Rate	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$mmol O_2^{-1} m^3 s^{-1}$
k_{sox}	Hydrogen Sulphide Oxidation Rate	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$mmol O_2^{-1} m^3 s^{-1}$
A_N	Ammonium Adsorption	3.5	
A_P	Phosphate Adsorption	31.5	
ϕ	Porosity	0.55	
D_1	U Diffusion Coefficient	$5.4 \cdot 10^{-10}$	$m^2 s^{-1}$
D_2	M Diffusion Coefficient	$5.4 \cdot 10^{-10}$	$m^2 s^{-1}$
D_3	D Diffusion Coefficient	$5.4 \cdot 10^{-10}$	$m^2 s^{-1}$

Tab. 3. Condizioni iniziali dell'acqua di mare, **W**, e degli strati **U**, **M**, **D** in mmol m^{-3} .

	DIC	Methane	DOC	Oxygen
W	2300	0.025	400	0.05
U	2300	0.0	400	0.05
M	2300	0.0	600	0
D	2300	0.0	800	0

Le concentrazioni iniziali di carbonio inorganico disciolto e di metano sono rispettivamente $2300 \text{ mmol C m}^{-3}$ e $0.025 \text{ mmol C m}^{-3}$: questi sono i valori neutrali per l'anidride carbonica e il metano senza alcun flusso. Il passo temporale della simulazione è di 3600 s.

Nella presente applicazione la fuoriuscita di CO_2 è $3,0 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ dalla base del sedimento alla profondità di 0,5 m. Questa fuoriuscita è superiore a quella utilizzata nel caso precedente ed è pari a $1,135 \text{ kg m}^{-2}$ per anno.

La condizione iniziale del solfato è fissata a $250 \text{ mmol S m}^{-3}$, il nitrato è nullo, l'ossigeno è 5 mmol O m^{-3} nello strato ossigenato, nullo negli strati intermedio e profondo. Il carbonio organico particellato viene preso fisso, rispettivamente, a 400, 600 e 800 mmol C m^{-3} nei tre strati da quello superficiale in giù (Herndl et al., 1989).

$$\begin{cases} C_0 = 2300 \text{ mmol C m}^{-3} \\ C_1 = -\frac{3 \cdot 10^{-6}}{\phi 5.4 \cdot 10^{-10}} 0,1 + 2300 \text{ mmol C m}^{-3} = 3310,1 \text{ mmol C m}^{-3} \\ C_3 = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{\phi 5.4 \cdot 10^{-10}} 0,2 + 3310,1 \text{ mmol C m}^{-3} = 5330,3 \text{ mmol C m}^{-3} \end{cases}$$

I valori di riferimento partendo dall'alto sono: 2805,1 mmol C m⁻³ per lo strato U; 4320,2 mmol C m⁻³ per quello M; 6340,4 mmol C m⁻³ per quello D. Questi valori di riferimento sono i valori finali ottenuti applicando la fuoriuscita costante di CO₂, ma con una somma S nulla, per cui è zero la somma dinamica di tutte le sorgenti e gli assorbimenti di anidride carbonica.

$$\begin{cases} C_0 = 2300 \text{ mmol C m}^{-3} \\ F = 0.003 \mu\text{mol C m}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ S = \text{Sum(of) Sources (and) Sinks} = 0.0 \mu\text{mol C m}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{cases}$$

Infatti si ottiene che

$$\begin{cases} \bar{C}_1 = \frac{2 \frac{3 \cdot 10^{-6}}{5,4 \cdot 10^{-10}} + \frac{3 \cdot 10^{-6}}{5,4 \cdot 10^{-10}}}{2\phi} \frac{0,1}{3} + 2300 \text{ mmol C m}^{-3} = 2805,1 \text{ mmol C m}^{-3} \\ \bar{C}_2 = \frac{2 \frac{3 \cdot 10^{-6}}{5,4 \cdot 10^{-10}} + \frac{3 \cdot 10^{-6}}{5,4 \cdot 10^{-10}}}{2\phi} \frac{0,2}{3} + 3310,1 \text{ mmol C m}^{-3} = 4320,2 \text{ mmol C m}^{-3} \\ \bar{C}_3 = \frac{2 \frac{3 \cdot 10^{-6}}{5,4 \cdot 10^{-10}} + \frac{3 \cdot 10^{-6}}{5,4 \cdot 10^{-10}}}{2\phi} \frac{0,2}{3} + 5330,3 \text{ mmol C m}^{-3} = 6340,4 \text{ mmol C m}^{-3} \end{cases}$$

I tempi di evoluzione chimica dell'anidride carbonica nei tre strati sono riportati nella Fig. 10. Il rilascio annuale di carbonio di 1,135 g C m⁻² dal fondo del sedimento a 0,5 m di profondità determina un aumento delle concentrazioni dei tre strati di sedimento verso i valori di riferimento, quindi i valori finali dello stato stazionario sono raggiunti dopo

aver applicato continuamente la stessa fuoriuscita di CO_2 . Questi valori di riferimento di anidride carbonica, raggiunti dopo circa dieci anni di simulazione, sono per gli strati **U**, **M** e **D**, rispettivamente, $2805 \text{ mmol C m}^{-3}$, $4320 \text{ mmol C m}^{-3}$ e $6340 \text{ mmol C m}^{-3}$. Questi valori finali sono valori di stato stazionario calcolati in modo simile all'Appendice con flussi di anidride carbonica diminuiti e senza altre sorgenti o assorbimenti interni, quindi con il termine sorgente S nullo.

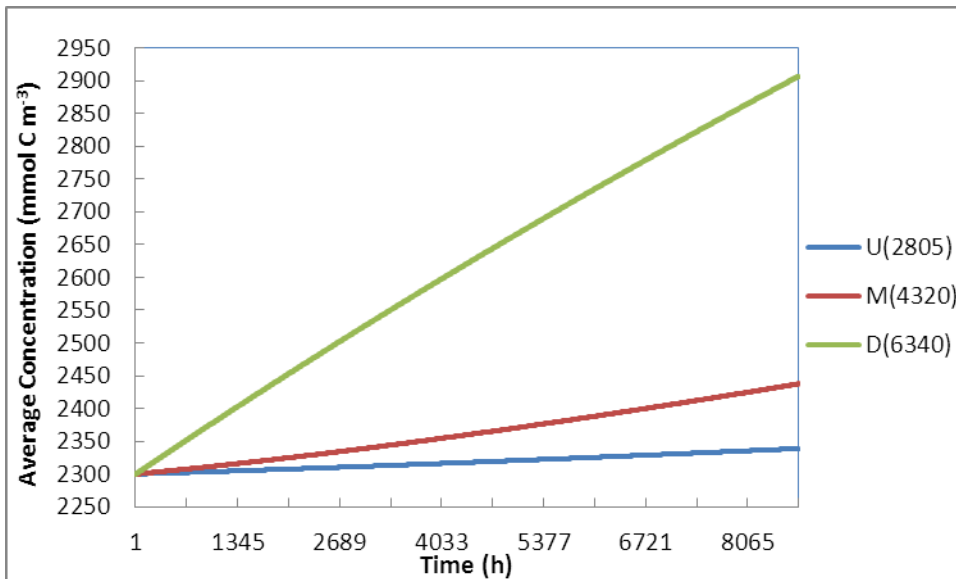


Fig. 11. Evoluzioni chimiche nel primo anno delle concentrazioni interstiziali di CO_2 in **U**, **M**, **D**; $D=5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Phi=0,55$, le fuoriuscite di CH_4 e di CO_2 sono rispettivamente $0,0$ e $3,0 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$; i valori di riferimento sono in legenda.

Nel caso esclusivamente chimico, la concentrazione di anidride carbonica dello strato **D** tende ad aumentare (Fig. 11, legenda) oltre il valore neutrale imperturbato. Ciò è dovuto

all'importanza del flusso dalla base del sedimento che porta ad un maggior aumento di concentrazione in profondità. Gli altri due strati raggiungono concentrazioni notevolmente più basse nello strato superficiale **U** e intermedie nello strato **M**. Comunque procedendo con la simulazione per parecchi anni, anche lo strato **U** raggiunge dopo diversi anni una concentrazione di oltre $500 \text{ mmol C m}^{-3}$ maggiore del valore neutrale imperturbato di CO_2 determinato dal solo contatto con la massa d'acqua del fondo marino.

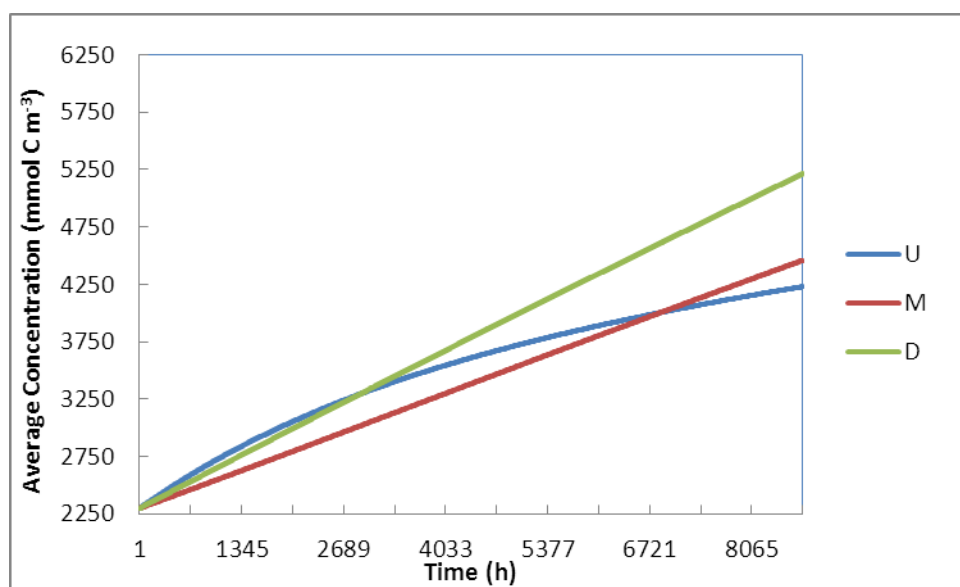


Fig. 12. Evoluzioni biotiche delle concentrazioni di CO_2 nell'acqua interstiziale dei tre strati di sedimento durante il primo anno di evoluzione; $D=5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\Phi=0,55$, le fuoriuscite dal fondo sono $0,0$ e $3,0 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ per CH_4 e CO_2 rispettivamente.

Considerando sia le fuoriuscite che i flussi biogeochimici, le concentrazioni di CO_2 mostrano valori realistici ottenuti nel modello di ecosistema marino (Fig. 12).

Nelle prime dodici settimane lo strato **U** raggiunge valori superiori alle concentrazioni nello strato di fondo; questo è dovuto al forte impatto della respirazione aerobica, il cui contributo risulta inizialmente maggiore di quello dovuto alla fuoriuscita di CO_2 applicata al fondo del sedimento. Nella fase successiva, durante il primo anno di simulazione, le concentrazioni sia dello strato intermedio che di quello di fondo superano il valore di concentrazione dello strato **U**; entrambe le concentrazioni in **M** e **D** raggiungono in cinque anni valori circa doppi rispetto ai rispettivi valori di riferimento già trattati nel caso chimico e sono, rispettivamente, 11062 e $14357 \text{ mmol C m}^{-3}$.

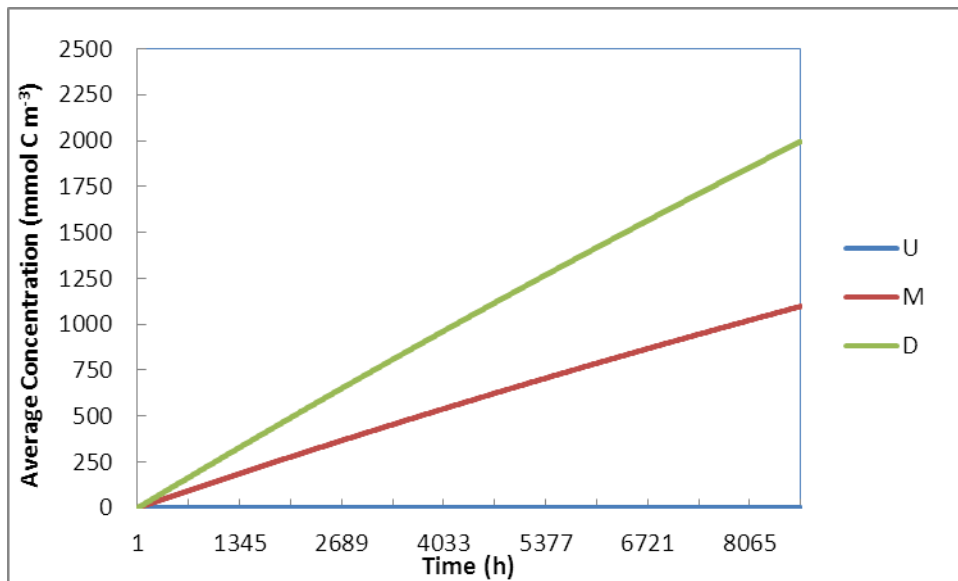


Fig. 13. Evoluzioni biotiche delle concentrazioni di CH_4 nell'acqua interstiziale dei tre strati di sedimento durante il primo anno di evoluzione; $D=5,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\Phi=0,55$, e le fuoriuscite dal fondo sono $0,0$ e $3,0 \text{ nmol C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ per CH_4 e CO_2 rispettivamente.

Un'ispezione visuale del comportamento del metano in Fig. 13 durante il primo anno di simulazione mostra che le concentrazioni raggiungono valori elevati e paragonabili a quelle dell'anidride carbonica, eccetto che nello strato superficiale **U**. Lo strato superficiale infatti si mantiene a un valore di $1,45 \text{ mmol C m}^{-3}$ di CH_4 nell'acqua interstiziale, leggermente superiore al valore neutrale del metano pari a $0,025 \text{ mmol C m}^{-3}$. Invece lo strato intermedio **M** e quello anossico **D** concentrano al loro interno quote importanti della metanogenesi, raggiungendo, rispettivamente, dopo un anno di evoluzione oltre 1000 e 2000 mmol C m^{-3} .

Appendice

Equazione di diffusione con sorgenti di ordine zero

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} + f(z, t) \quad (\text{A.1})$$

con valore iniziale $C(z, 0) = \varphi(z)$ per $0 \leq z \leq L$, condizione iniziale, e valori $C(0, t) = A(t)$ e $C(L, t) = B(t)$ per $t \geq 0$, condizioni agli estremi.

L'espansione di Fourier in $\sin(\beta_n z)$ con norma $2/L$ $\sin(\beta_n L) = 0$ si annulla negli zeri $\beta_n L = n\pi$ e, quindi, $\beta_n = n\pi/L$.

Dalla serie di Fourier si ottiene la soluzione

$$C(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) \sin \frac{n\pi}{L} z \quad (\text{A.2})$$

con i coefficienti di Fourier fissati in

$$C_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L d\zeta C(\zeta, t) \sin \frac{n\pi}{L} \zeta \quad (\text{A.3})$$

Per calcolare il coefficiente $C_n(t)$, moltiplichiamo entrambi i membri dell'equazione alle derivate parziali per $(2/L)\sin(n\pi z/L)$ e integriamo rispetto a z nell'intervallo $0 \leq z \leq L$ (Amerio, 1976).

Per la derivata parziale al secondo ordine si ottiene dopo aver integrato due volte la dipendenza dalle condizioni agli estremi:

$$\frac{2}{L} \int_0^L d\zeta \frac{\partial^2 C(\zeta, t)}{\partial \zeta^2} \sin \frac{n\pi}{L} \zeta = \frac{2n\pi}{L^2} [A(t) - (-1)^n B(t)] - \frac{n^2 \pi^2}{L^2} C_n(t)$$

Per gli altri termini si ha, applicando la regola di derivazione sotto il segno di integrale,

$$\frac{2}{DL} \int_0^L d\zeta \left[\frac{\partial C(\zeta, t)}{\partial t} - f(\zeta, t) \right] \sin \frac{n\pi}{L} \zeta = \frac{1}{D} \frac{dC_n}{dt} + f_n(t)$$

dopo aver posto

$$f_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L d\zeta f(\zeta, t) \sin \frac{n\pi}{L} \zeta$$

Quindi $C_n(t)$ soddisfa l'equazione differenziale ordinaria lineare del primo ordine

$$\frac{dC_n(t)}{dt} = -\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} C_n(t) + \frac{2n\pi D}{L^2} [A(t) - (-1)^n B(t)] - Df_n(t)$$

da cui segue integrando rispetto al tempo

$$C_n(t) = e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} t} \left\{ H_n + D \int_0^t d\tau \left[\frac{2n\pi}{L^2} A(\tau) - (-1)^n \frac{2n\pi}{L^2} B(\tau) - f_n(\tau) \right] e^{\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \tau} \right\}$$

Per $t=0$ si ottiene che

$$C_n(t=0) = H_n$$

D'altra parte si ha per la condizione iniziale che

$$C_n(t=0) = \frac{2}{L} \int_0^L d\zeta \varphi(\zeta) \sin \frac{n\pi}{L} \zeta$$

ottenendo l'espressione

$$C_n(t) = \frac{2}{L} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} t} \int_0^L d\zeta \varphi(\zeta) \sin \frac{n\pi}{L} \zeta + D \int_0^t d\tau \left\{ \frac{2n\pi}{L^2} [A(\tau) - (-1)^n B(\tau)] - f_n(\tau) \right\} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} (\tau-t)}$$

che dà la soluzione della equazione A.1 sotto le condizioni date.

Per ogni tempo t si ottiene di conseguenza la soluzione in forma esplicita

$$\begin{aligned}
C(z, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t) \sin \frac{n\pi}{L} z = \\
&= \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} t} \sin \frac{n\pi}{L} z \left\{ \int_0^L d\zeta \varphi(\zeta) \sin \frac{n\pi}{L} \zeta + D \int_0^L d\tau \left[\frac{n\pi}{L} A(\tau) - (-1)^n \frac{n\pi}{L} B(\tau) - \int_0^L d\zeta f(\zeta, \tau) \sin \frac{n\pi}{L} \zeta \right] e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} \tau} \right\}
\end{aligned}$$

e che quindi rappresenta l'evoluzione del secondo esempio in 2.1.

Per tempi grandi, la concentrazione stazionaria soluzione di questa espressione è raggiunta asintoticamente e poi mantenuta.

Per ottenerla, consideriamo il comportamento della somma

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 D / L^2} \sin \frac{n\pi z}{L}$$

minorata ponendo i coefficienti seni uguali all'unità

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 D / L^2} \sin \frac{n\pi z}{L} \leq \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 D / L^2}$$

Questa disuguaglianza è valida per tutti i valori della sinusoide.

$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 D / L^2} &= \\
&= e^{-\pi^2 D / L^2} + e^{-4\pi^2 D / L^2} \sum_{n=2}^{\infty} e^{-\pi^2 D / L^2 (n-2)(n+2)} = \\
&= e^{-\pi^2 D / L^2} + e^{-4\pi^2 D / L^2} \left(1 + \sum_{n=3}^{\infty} e^{-\pi^2 D / L^2 (n-2)(n+2)} \right)
\end{aligned}$$

Tenendo conto che per $\alpha > \beta$ si ha

$$e^{-\alpha} < e^{-\beta}$$

e che per $n > 3$ risulta

$$n^2 - 4 \geq (n-1)^2$$

si ottiene la disuguaglianza finale

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 D / L^2} \sin \frac{n \pi z}{L} \leq$$

$$\leq e^{-\pi^2 D / L^2} + e^{-4 \pi^2 D / L^2} \left(1 + \sum_{n=3}^{\infty} e^{-n^2 \pi^2 D / L^2} \right)$$

La serie al secondo membro della disuguaglianza è convergente per il criterio di D'Alembert dato che

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{e^{-t(n+1)^2 \pi^2 D / L^2}}{e^{-tn^2 \pi^2 D / L^2}} = e^{-t(2n+1) \pi^2 D / L^2} \rightarrow 0$$

per n tendente a infinito. Quindi la serie di partenza è convergente verso il primo termine al primo ordine di una funzione esponenziale negativa del tempo, quindi un infinitesimo del passo temporale, più un infinitesimale del quarto ordine della stessa funzione del tempo.

Il valore attualizzato della variabile $C(z, t)$ dopo il periodo $t + \Delta t$ è

$$C(z, t + \Delta t) = \frac{2}{L} e^{-\pi^2 D / L^2} (1 - \Delta t \pi^2 D / L^2) \sin \frac{\pi}{L} z \left\{ \varphi_1 + \int_0^t d\tau (1 + \Delta t \pi^2 D / L^2) e^{\tau^2 \pi^2 D / L^2} \left[\frac{\pi D}{L} A(\tau) + \frac{\pi D}{L} B(\tau) - f_1 \right] \right\}$$

con entrambi i fattori approssimati al primo ordine dell'incremento temporale.

Il termine del prodotto in croce con $(\Delta t)^0$ dà $C(z, t)$

$$\frac{2}{L} e^{-\pi^2 D / L^2} \sin \frac{\pi}{L} z \left\{ \varphi_1 + \int_0^t d\tau e^{\tau^2 \pi^2 D / L^2} \left[\frac{\pi D}{L} A(\tau) + \frac{\pi D}{L} B(\tau) - f_1 \right] \right\} = C(z, t)$$

Poi i prodotti in croce con $(\Delta t)^2$ sono tutti di ordine superiore e quindi trascurabili al primo ordine di approssimazione.

Quindi l'incremento temporale al primo ordine $(\Delta t)^1$ moltiplicato per il termine in parentesi graffa dà

$$-\frac{2}{L} e^{-i\pi^2 b/l^2} \Delta t \pi^2 D/L^2 \sin \frac{\pi}{L} z \left\{ \varphi_1 + \int_0^t d\tau e^{i\pi^2 b/l^2} \left[\frac{\pi D}{L} A(\tau) + \frac{\pi D}{L} B(\tau) - f_1 \right] \right\} = -\Delta t \pi^2 DC(z,t)/L^2$$

e moltiplica il valore di partenza per il coefficiente $-\pi^2 D/L^2$.

Infine, il secondo $(\Delta t)^1$ al primo ordine moltiplica i termini integrati nel tempo sotto parentesi graffa

$$\frac{2}{L} e^{-i\pi^2 b/l^2} \sin \frac{\pi}{L} z \left\{ \int_0^t d\tau \Delta t \pi^2 D/L^2 e^{i\pi^2 b/l^2} \left[\frac{\pi D}{L} A(\tau) + \frac{\pi D}{L} B(\tau) - f_1 \right] \right\} = \Delta t \pi^2 DC/L^2$$

e dà luogo alla condizione asintotica, \underline{C} , moltiplicata per il coefficiente $\Delta t \pi^2 D/L^2$ e non modulata in nessun modo dalla condizione iniziale, che quindi non contribuisce neanche a questo termine.

Come risultato dell'approssimazione al primo ordine in $(\Delta t)^1$ otteniamo l'espressione utilizzata nel testo, ovvero in questa notazione

$$C(z, t + \Delta t) = C(z, t) + \Delta t (\pi^2 D/L^2) \underline{C} - \Delta t (\pi^2 D/L^2) C(z, t)$$

con la sola differenza della sostituzione di π nell'espressione di sopra con $\pi/2$ dato dal fatto che le funzioni ortogonali sono date in questa appendice da un semiperiodo e nel

testo da un quarto di periodo, per il motivo delle due consistenti condizioni al contorno:

Dirichlet qui, miste nei casi risolti nel testo .

Supponiamo che:

- $C(z,0)=C_0$ e il sistema parte da una concentrazione iniziale costante al tempo $t=0$,
- $f(z,t)=-S/LD$.

La soluzione stazionaria dell'equazione alle derivate parziali indipendente dal tempo, con la sorgente S considerata costante nel tempo e spazialmente omogenea e le condizioni al contorno A e B indipendenti dal tempo, è

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{S}{L} = 0$$

Per cui nella nostra notazione

$$f(z,t) = f = -\frac{S}{LD}$$

La soluzione generale stazionaria è

$$C(z) = -\frac{S}{2DL} z^2 + az + b$$

Dalle condizioni iniziali a e b sono

$$a = \frac{B-A}{L} + \frac{S}{2D}$$

$$b = A$$

Sostituendo e raggruppando la soluzione stazionaria risulta

$$C(z) = -\frac{S}{2DL} z^2 + \left(\frac{B-A}{L} + \frac{S}{2D}\right)z + A$$

L'integrazione per tempi grandi si ottiene con il termine f_n che è

$$\begin{aligned} f_n &= \frac{2}{L} \int_0^L \left(-\frac{S}{LD}\right) \sin \frac{n\pi}{L} z dz = \\ &= -\frac{2S}{L^2 D} \int_0^L \sin \frac{n\pi}{L} z dz = \\ &= \frac{2S}{n\pi LD} \left(-\cos \frac{n\pi}{L} z\right) \Big|_0^L = \frac{2S}{n\pi LD} [(-1)^n - 1] \end{aligned}$$

La soluzione, considerando $t \gg L^2/D\pi^2$, è la sommatoria di seni

$$C(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{L^2}} \frac{2C_0}{n\pi} [1 - (-1)^n] + \sum_{n=1}^{\infty} (1 - e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{L^2}}) \left(\frac{2}{n\pi} A - \frac{2}{n\pi} (-1)^n B - \frac{2LS}{n^3\pi^3 D} ((-1)^n - 1) \right) \sin \frac{n\pi}{L} z$$

dove C_0 è la condizione iniziale omogenea, e A, B, e S sono rispettivamente la condizione al contorno all'estremo superiore dello strato, quella del fondo dello strato e la somma integrata verticalmente di tutte le sorgenti e gli assorbimenti nello strato. La prima serie legata al valore iniziale non porta contributo passando a tempi grandi. Tutte le altre tre serie danno contributi positivi alla concentrazione asintotica.

a) Primo termine

$$\begin{aligned} &\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2A}{n\pi} \sin \frac{n\pi}{L} z = \\ &= \frac{2A}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{L} z = \\ &= \frac{2A}{\pi} \frac{\pi - \frac{\pi z}{L}}{2} = A - \frac{Az}{L} \end{aligned}$$

b) Secondo termine

$$\begin{aligned}
& - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2B}{n\pi} (-1)^n \sin \frac{n\pi}{L} z = \\
& = \frac{B}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(-1)^{1+n}}{n} \sin \frac{n\pi}{L} z = \\
& = \frac{B}{\pi} \frac{\pi z}{L} = \frac{Bz}{L}
\end{aligned}$$

c) Terzo termine

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{L^2}{n^2 \pi^2} f_n \right) \sin \frac{n\pi}{L} z = \\
& = \frac{2LS}{\pi^3 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} [1 - (-1)^n] \sin \frac{n\pi}{L} z = \\
& = \frac{4LS}{\pi^3 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^3} \sin \frac{(2n-1)\pi}{L} z = \\
& = \frac{4LS}{\pi^3 D} \frac{\pi}{8} \frac{\pi z}{L} \left(\pi - \frac{\pi z}{L} \right) = \frac{Sz}{2D} \left(1 - \frac{z}{L} \right)
\end{aligned}$$

Raccogliendo tutti i termini nelle potenze della variabile spaziale z , si ottiene la soluzione asintotica

$$\begin{aligned}
C(z,t) = C(z) &= A - \frac{Az}{L} + \frac{Bz}{L} + \frac{Sz}{2D} \left(1 - \frac{z}{L} \right) = \\
&= -\frac{S}{2DL} z^2 + \left(\frac{B-A}{L} + \frac{S}{2D} \right) z + A
\end{aligned}$$

che, come atteso, è uguale alla soluzione stazionaria ottenuta senza il termine temporale nell'equazione differenziale.

Utilizzando la stessa notazione, ma nelle condizioni del caso 2.2 e del primo esempio 2.1, si ottiene la soluzione asintotica

$$C(z) = -\frac{S}{2DL} z^2 + \frac{S}{D} z + \frac{F}{\phi D} z + A$$

con concentrazione all'interfaccia aria-mare A e flusso in entrata al fondo dello strato F .
Come nel caso di Dirichlet risolto prima, S è la somma di tutte le sorgenti e gli assorbimenti nello strato tenendo conto della profondità dello strato L e della porosità ϕ sempre con diffusione nello strato D .

Panel 1. Position of the GEO scheme in the geochemical matrix; vertical displacements of the different model zones are shown in the three different environments: atmosphere, sea water column and benthos, top-down air-sea-sediment; relevant processes and research activities are cited next to each zone. GEO topics concern the time and space variability of gas concentrations in the benthic habitat and the description of the evolution of the sediment: in the aerobic zone, with the biological uptake of carbon, nitrogen, phosphorus, silica, and the oxidation of methane; in the sulphate and nitrate anaerobic reducing zone, with the methanotrophic processes; in the anaerobic carbonate reducing zone, with methanogenetic processes. The Systems Model subtasks consist in four top-down segments: Air-Sea Carbon Fluxes, Photic Zone Ecology, Bottom Boundary Layer Description, Sediment Geochemistry.

TOPICS \ PHASES	ZONES	PROCESSES	ACTIVITIES	
AIR	TROPOSPHERE	<i>AIR-SEA CARBON FLUXES</i>	Fluxes developed exploiting and extending results from the EU Projects in MTP1 & MTP2.	
EA	PHOTIC ZONE	<i>NATURAL COUPLING OF CO₂ AND NUTRIENT CYCLES</i>		
S	BOTTOM BOUNDARY LAYER	<i>TIME AND SPACE VARIABILITIES OF GAS CONCENTRATION IN BENTHOS HABITAT</i>	BBL DBL	INTEGRATED HERE THROUGH GEO
NT	AEROBIC ZONE	<i>BIOLOGICAL UPTAKE OF C, N, P, Si</i>	OXIC	
DIME	SULFATE REDUCING ZONE	<i>METHANOTROPHY: SO₄²⁻ + CH₄ --> H₂O + HS⁻ + HCO₃⁻</i>	REDOX	
SE	ANAEROBIC ZONE	<i>METHANOGENESIS: CO₂ + 4H₂ --> CH₄ + 2 H₂O</i>	ANOXIC	

Ringraziamenti

Il materiale qui esposto è stato utilizzato come GEO nel programma dell'Unione Europea 502816-Network of Excellence on Geological Storage of CO₂ nell'ambito degli Studi Tematici 4: Ecosystem Responses to CO₂ Leakage – Model Approach.

L'utilizzazione estensiva di GEO continua tuttora ed è stata completata dalla dimostrazione dei corollari geomatematici forniti in appendice e sviluppati durante il 2020 in contesti analitici di approssimazioni al primo ordine. Le figure dalla Fig. 3 alla Fig. 13 e l'Appendice sono contenuti esclusivi di questa memoria e sono spin-off degli Studi Tematici dell'Unione Europea.

Acknowledgements

The materials of this essay has been used as GEO within European Union 502816-Network of Excellence on Geological Storage of CO₂ in specific studies during Joint Research Application Projects 4: Ecosystem Responses to CO₂ Leakage – Model Approach.

The use of GEO is continuing and has been defined by the geomathematics given here in the Appendix and developed during 2020 in the first-order analytical context. The contents before not completely developed, here from Fig . 3 to Fig. 13, are attributable only to this essay, including the Appendix, as spin-off of the European Union Projects.

Sommario

La dinamica di un ecosistema acquatico richiede una conoscenza approfondita dei parametri chimici e fisici sia nella colonna d'acqua che nei sedimenti. Le equazioni costitutive del primo sottosistema si risolvono nei processi di diffusione del dominio tridimensionale. I processi dell'altro sottosistema sono descritti da equazioni differenziali unidimensionali e non lineari, la cui soluzione dipende fortemente da parametri di diffusione più lenti.

Un metodo evolutivo, GEO, che riduce al minimo la deviazione quadrata tra evoluzione esatta e previsione coerente con il metodo di trasformazione, è qui sviluppato e verificato al fine di stimare l'evoluzione di uno strato e la descrizione del sedimento a tre strati in base ai parametri di diffusione nell'acqua interstiziale. Il metodo è generico ed è esteso al comportamento trofico dell'anidride carbonica e del metano.

Summary

The dynamics of aquatic ecosystem requires a thorough knowledge of the chemical and physical parameters in both the water column and the sediment. The constitutive equations of the former subsystem solve diffusion processes in three-dimensional domains. The latter processes are described by one-dimensional and non-linear differential equations whose solution strongly depends on slower diffusion parameters.

An evolutionary method, GEO, which minimises the squared deviation between the exact evolution and the consistent prediction with the transformation method, is developed and verified to estimate the single-layer evolution and the three-layer sediment description based on the diffusion parameters in the porewater. The method is generic and here extended to the trophic behaviour of carbon dioxide and methane.

Bibliografia

Amerio, L., 1976. *Analisi matematica con elementi di analisi funzionale*, Vol. II. Tamburini Masson Editori, Centro Grafico Linate, Milano, 443–504.

Blackford, J. C., 2002. The Influence of Microphytobenthos on the Northern Adriatic Ecosystem: A Modelling Study. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 55, 109–123.

Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C. J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B. B., Witte, U., Pfannkuche, O., 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407, 623–626.

Boudreau, P. B., 1996. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Comp. Geosci.*, 22, 479–496.

Brandes, J. A., Devol, A. H., Deutsch, C., 2007. New Developments in the Marine Nitrogen Cycle. *Chemical Reviews*, 107(2), 577–589.

Crispi, G., Pacciaroni, M., Viezzoli, D., 2006. Simulating biomass assimilation in a Mediterranean ecosystem model using SOFA: setup and identical twin experiments. *Ocean Sci.*, 2, 123–136.

Gaidos, E., Dubuc, T., Dunford, M., McAndrew, P., Padilla-Gamiño, J., Studer, B., Weersing, K., Stanley, S., 2007. The Precambrian emergence of animal life: a geobiological perspective. *Geobiology*, 5(4), 351–373.

Galloway, J. N., Dentener, F. J., Capone, D. G., Boyer, E. W., Howarth, R. W., Seitzinger, S. P., Asner, G. P., Cleveland, C. C., Green, P. A., Holland, E. A., Karl, D. M., Michaels, A. F., Porter, J. H., Townsend, A. R., Vörösmarty, C. J., 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70(2), 153–226.

Ebenhöh, W., Kohlmeier, C., Radford, P. J., 1995. The benthic biological submodel in the European Regional Seas Ecosystem Model. *Neth. J. Sea Res.*, 33, 423–452.

Herndl, G. J., Peduzzi, P., Fanuko, N., 1989. Benthic community metabolism and microbial dynamics in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 53, 169–178.

Luff, R., Moll, A., 2004. Seasonal dynamics of the North Sea sediments using a three-dimensional coupled sediment–water model system. *Cont. Shelf Res.*, 24, 1099–1127.

Peng, T.-H., Takahashi, T., Broecker, W. S., Olafsson, J., 1987. Seasonal variability of carbon dioxide, nutrients and oxygen in the northern North Atlantic surface water: observations and a model. *Tellus*, 39B, 439–458.

Ruardij, P., Van Raaphorst, W., 1995. Benthic nutrient regeneration in the ERSEM ecosystem model of the North Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 33(3/4), 453–483.

Vichi, M., Oddo, P., Zavatarelli, M., Coluccelli, A., Coppini, G., Celio, M., Fonda Umani, S., Pinardi, N., 2003. Calibration and validation of a one-dimensional complex marine biogeochemical flux model in different areas of the northern Adriatic shelf. *Ann. Geophys.*, 21, 413–436.

Van Cappellen, P., 2004. Biomineralization and Global Biogeochemical Cycles. *Geological Review*, 357–381.

Wanninkhof, R., 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *J. Geoph. Res.*, 97(C5), 7373–7382.

Indice

Introduzione	1
Materiali e metodi	
Trattamento del singolo strato	4
Flussi verso l'ambiente	7
Trattamento di strati multipli	9
Risultati	
Sedimento a singolo strato	11
Tre strati	19
Valori asintotici e flussi	26
Sedimento con cicli di CO ₂ e CH ₄ accoppiati	29
Appendice	39
Panel 1	48
Ringraziamenti	49
Acknowledgements	50
Sommario	51
Summary	52
Bibliografia	53
Indice	56