

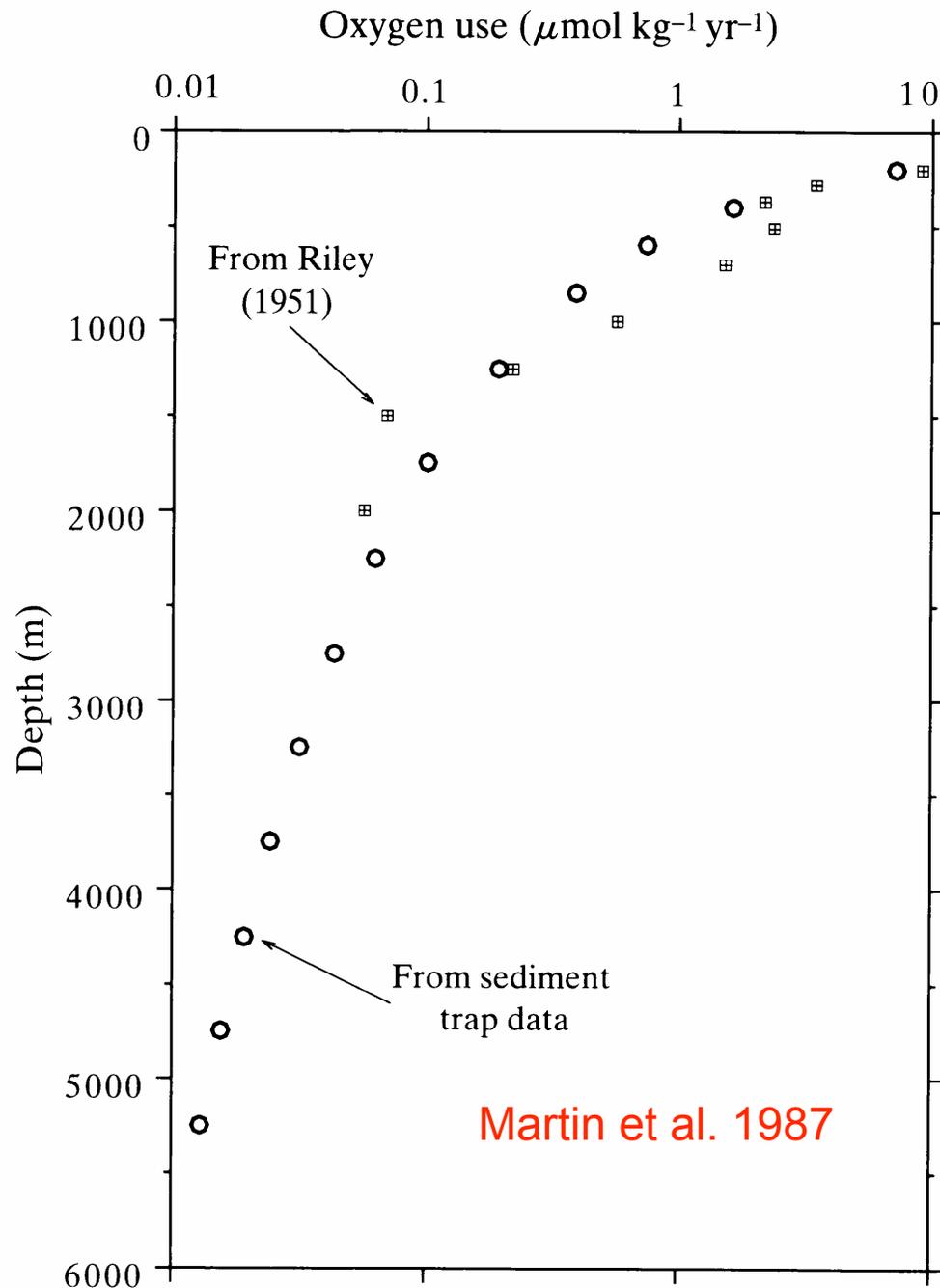
Silvio Pantoja
Departamento de Oceanografía
Universidad de Concepción

REDOX Y SEDIMENTOS

- Ambientes marinos anóxicos
- Diagramas pH-pE
- Reacciones Microbiológicas
- Diagenesis

Ambientes marinos anóxicos

- Antes de 1870 se pensaba que las profundidades del océano estaban desprovistas de oxígeno y seres vivos
- Todas las muestras analizadas durante la expedición *Challenger* (1873-1876) contenían oxígeno
- No hay un litro de agua sin organismos vivos (excepto agua extremadamente caliente en sistemas hidrotermales)



Gordon Riley (1951) estimó las tasas de consumo de O_2 en el Atlántico (54°S - 45°N):

- Dividiendo en 76 segmentos
- Calculando el aporte probable de O_2 a cada nivel de profundidad (usando datos de estructura de densidad, velocidad de corrientes, coeficientes de difusión de eddy verticales y laterales)
- Suponiendo que las concentraciones observadas estaban en estado estacionario
- Estimando el consumo biológico que mantenía esas concentraciones
- PP-superficie = $12\text{-}31 \text{ mol C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$
- 10% como COP bajo 200 m

En el tiempo, el O_2 del océano profundo será usado a menos que sea reemplazado

- El reemplazo ocurre a través del movimiento de aguas ricas en O_2 desde la superficie (zonas polares y latitudes intermedias)
- Ya que las aguas profundas contienen O_2 , el reemplazo es suficientemente rápido

zonas anóxicas

- Si el movimiento horizontal de agua en alguna cuenca o región profunda es impedido, la demanda metabólica por O_2 puede igualar o exceder el aporte, y la concentración llegar a cero.
- Hay un número de zonas en el océano abierto en donde el O_2 es bajo también debido al desbalance aporte/consumo

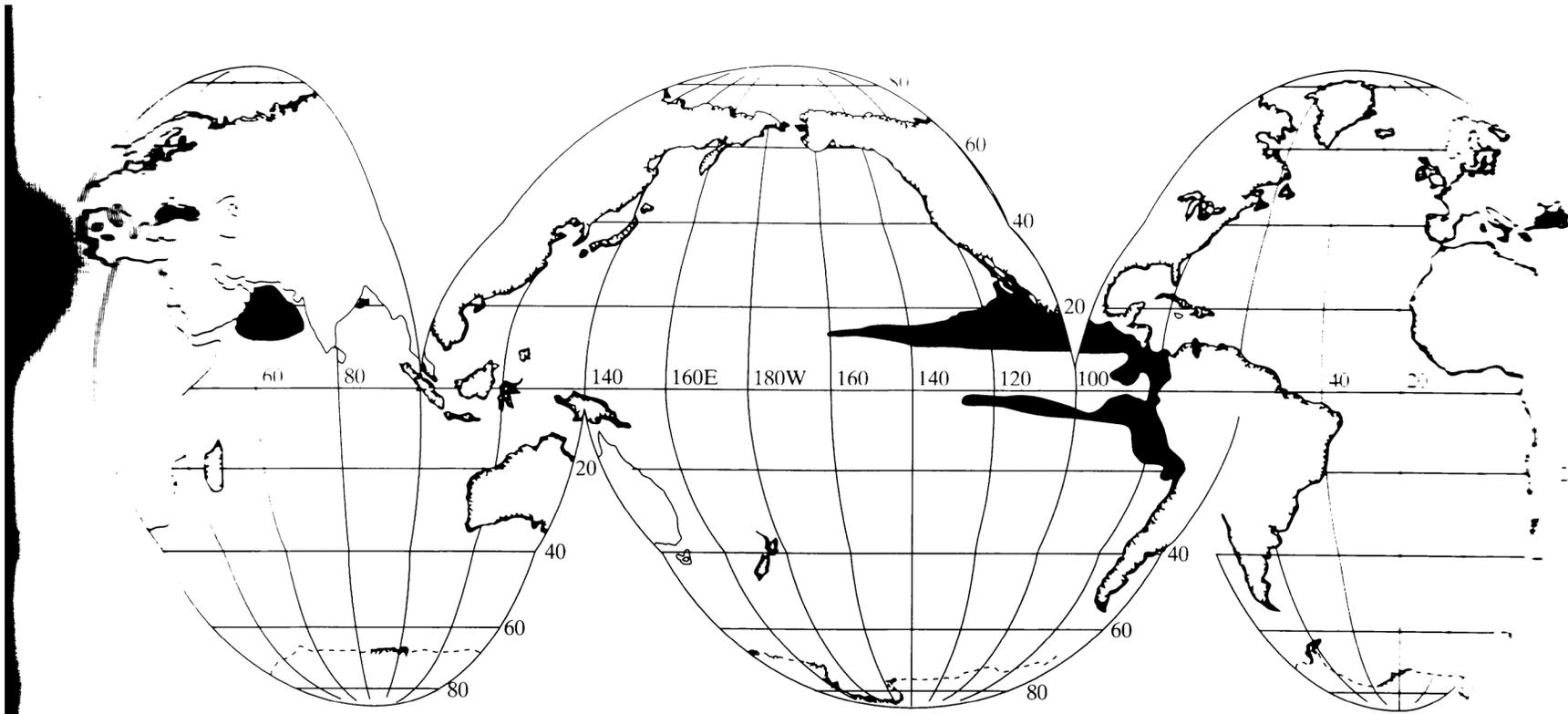


Figure 12.2 Extent of oxygen-deficient ($[O_2] < 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$, or $< 3\%$ of saturation values) water in the larger basins of the world ocean. The entire volume of the Black Sea is anoxic below about 100 m. Many other anoxic basins are in continental borderlands or fjord-like environments and, except for the deep anoxic basin in the Baltic Sea, are too small to show on a map at this scale. The other areas that show on this map are low in oxygen, but only at intermediate depths. (Reprinted with permission from W. G. Deuser in *Chemical Oceanography*, Vol. 3, 2nd ed., pp. 1–37. Academic Press. Copyright 1975 Academic Press.)

- Mar Negro es anóxico bajo 100 m (área total ca. 420,000 km²)

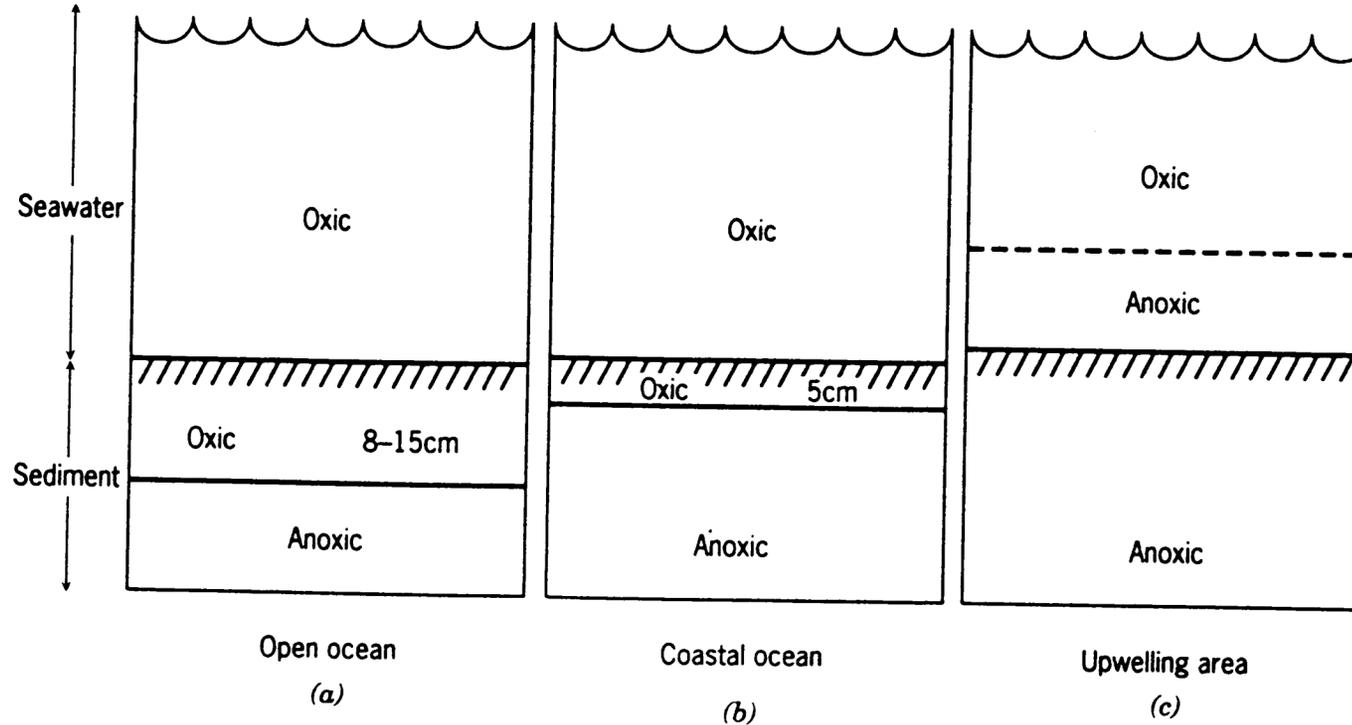


FIGURE 12.3. Redox conditions in the water column and sediments of the (a) open ocean, (b) coastal ocean, and (c) upwelling areas.

- En sedimentos marinos, el agua circula lentamente y el O_2 penetra por difusión molecular

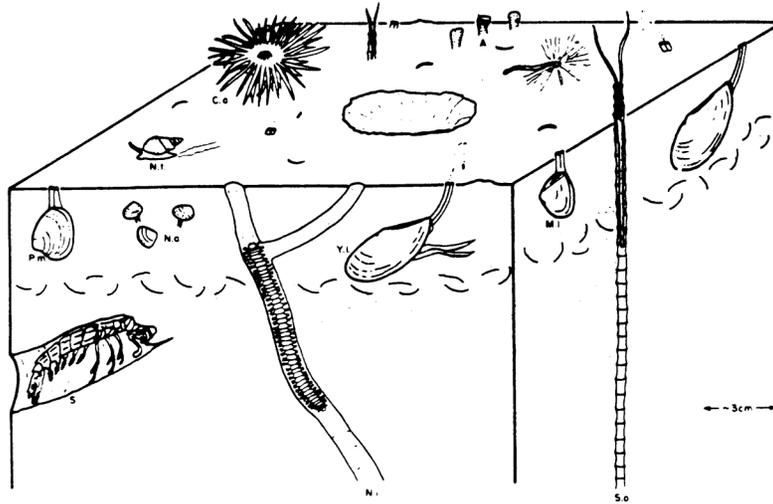


FIG. 6. Schematic drawing of major fauna at NWC: C.a., *Ceriantheopsis americanus*; P.m., *Pitar morrhua*; and S., *Squilla*; all other abbreviations as in Fig. 3.

- frecuentemente ayudado por mezcla biológica de los sedimentos (bioperturbación) y por la acción de animales que descargan agua a través de los tubos (irrigación)

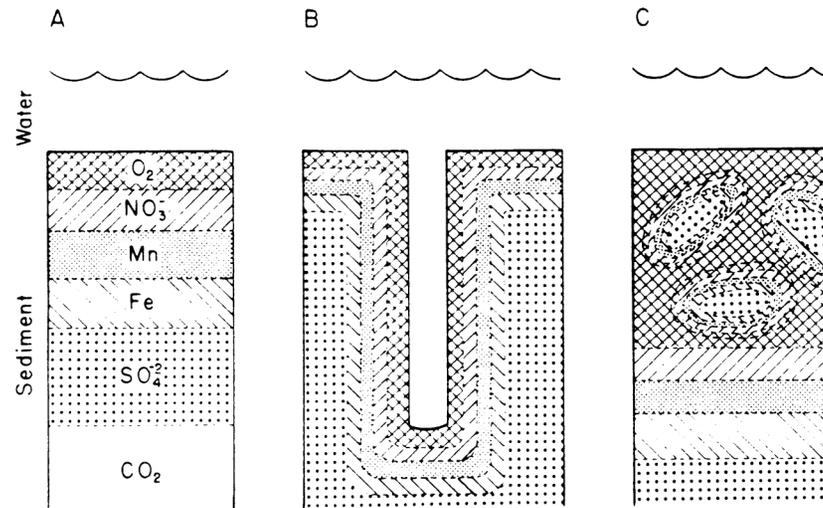


Figure 1. (A) Classically assumed vertical zonation of electron acceptor use in sediments. (B) Reaction zonation around irrigated burrow microenvironment. (C) Reaction geometries associated with fecal pellet microenvironments.

Porosidad - volumen total de agua conectada con respecto al volumen de sedimento

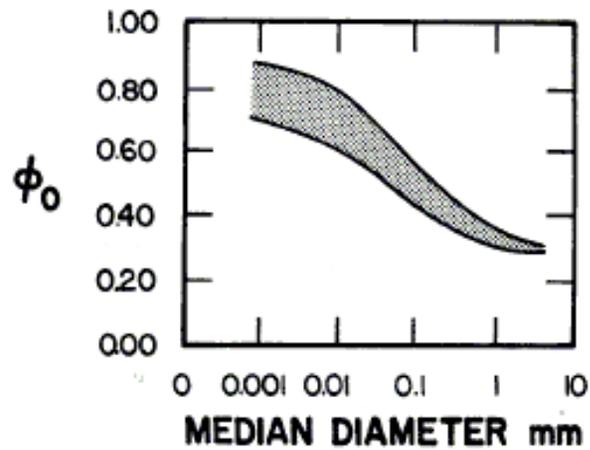
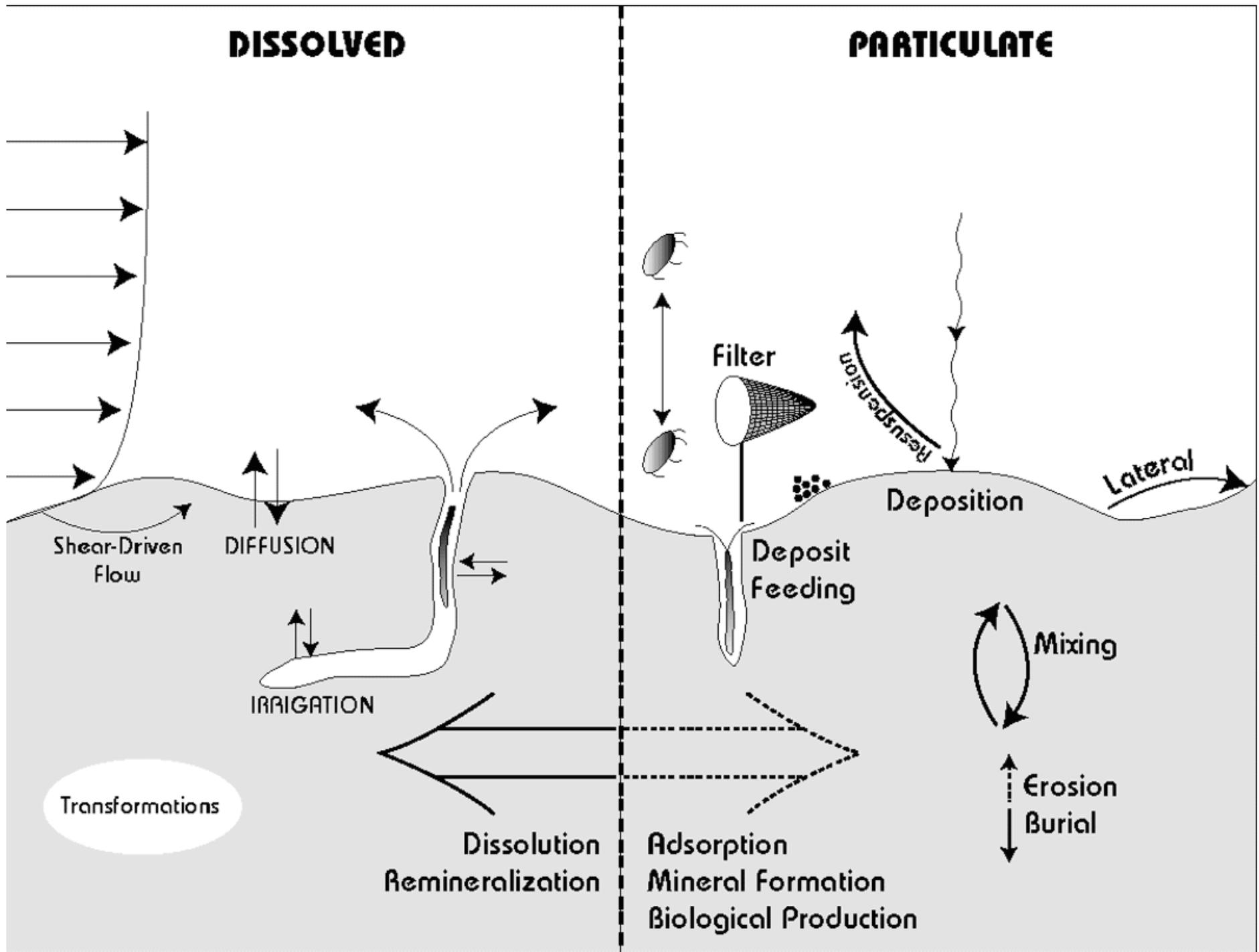


FIGURE 3-6. Initial porosity ϕ_0 as a function of grain size for terrigenous surficial sediments. The increase of porosity with decreasing median size reflects increasing proportions of clay minerals. (After Meade, 1966.)

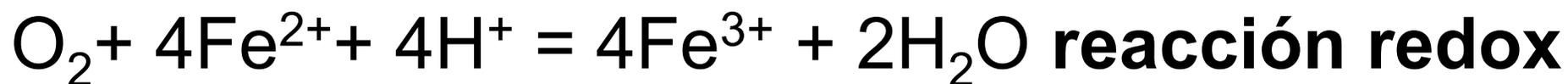


Oxidación sin oxígeno

- Muchas bacterias y algunos protozoos pueden vivir sin oxígeno. Algunos son anaeróbicos obligados
- Un buen número de sustancias además del oxígeno pueden actuar como oxidantes (aceptores de electrones) en transformaciones bioquímicas

- **Reductores y oxidantes** se definen como **donadores de electrones y aceptores de electrones**, respectivamente
- Debido a que no hay electrones libres, cada oxidación es acompañada por una reducción, y viceversa

- $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ reducción
- $4\text{Fe}^{2+} = 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{e}^-$ oxidación



Estado de oxidación

- o número de oxidación, es un carga hipotética que un átomo podría tener si el ión o molécula se disociase

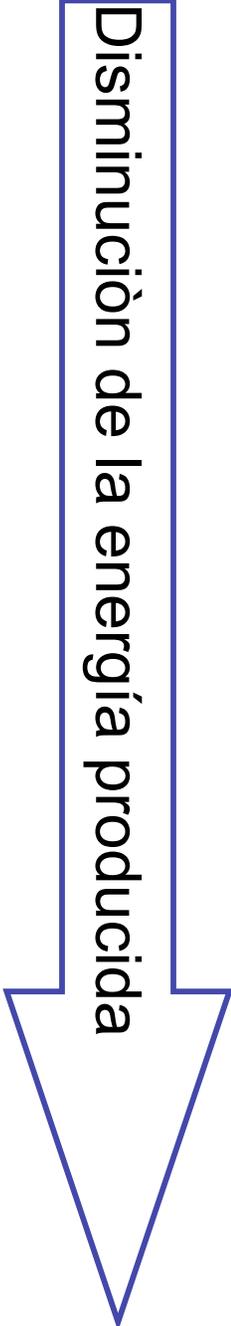
Oxidantes importantes en el medio marino:

- O_2
- Nitrato
- Nitrito
- Manganeso
- Óxidos de hierro
- Sulfato (muy abundante)

Froelich et al. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.

Reaction	ΔG
Reduction of O ₂	
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	-29.9
Reduction of NO ₃ ⁻	
$2NO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow N_2 + 3H_2O$	-28.4
Reduction of Mn ⁴⁺	
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	-23.3
Reduction of Fe ³⁺	
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	-10.1
Reduction of SO ₄ ²⁻	
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$	-5.9
Reduction of CO ₂	
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-5.6

Disminución de la energía producida



Supuestos de la tabla anterior:

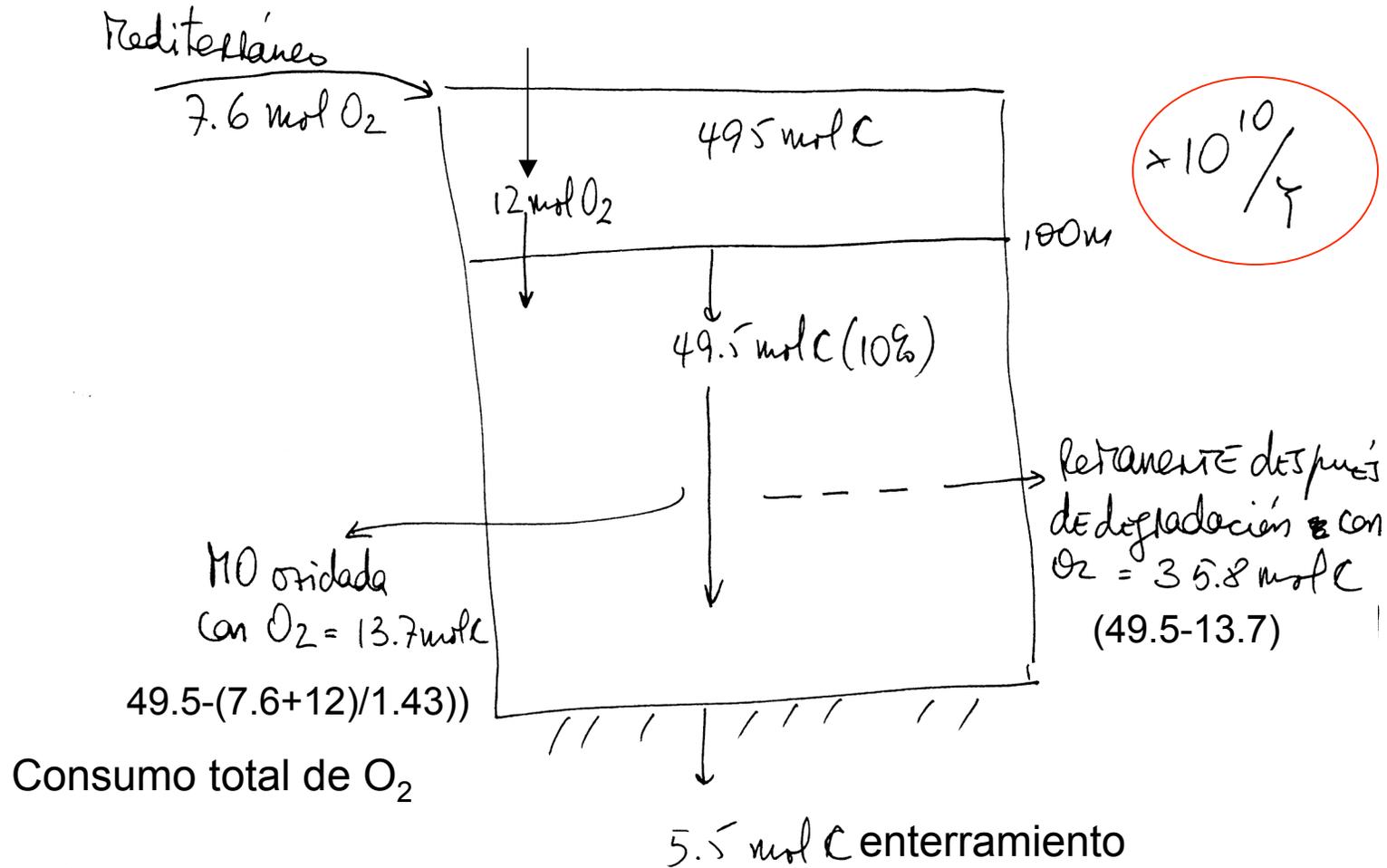
- Composición de la MO-Redfield
- Reacciones completas (mineralización)
- En la ausencia de O_2 , oxidación de amonio no ocurre (Mn, NO_3^- !)

Otras consideraciones

- La energía metabólica disponible debe ser menor que la calculada (depende del sustrato e ineficiencias)
- En ningún caso un organismo puede llevar a cabo la transformación completa (ni en la respiración aeróbica-copépodos no oxidan NH_4^+)
- Reacciones 2-6: consorcios de bacteria (en algunos casos con protozoos)

- El uso de nitrato y MnO_2 produce similar cantidad de energía como con O_2
- La energía producida con óxido de hierro es menor a la de manganeso, pero óxido de hierro es más abundante por lo que es potencialmente más importante
- Sulfato es extremadamente abundante

Oxígeno y materia orgánica en el Mar Negro. Cuerpo de agua más grande en donde el O₂ está agotado



$$\frac{O_2}{C} = 1.43$$

MO oxidada SIN O₂ = 35.8 - 5.5 = 30.3 mol C

Oxígeno y materia orgánica en el Mar Negro. El detalle...

Table 12.3 *Comparison of the plausible inputs of oxygen and of organic matter into the subthermocline water of the Black Sea, the burial of organic matter, and the resulting calculated rate of anoxic respiration of this organic matter*

Flow of Mediterranean water from the Bosphorus	$\sim 312 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$
Oxygen content (assume saturation at $S = \sim 37\%$, $t = \sim 14^\circ\text{C}$)	$\sim 244 \text{ mmol m}^{-3}$
Total input of oxygen from Mediterranean	$\sim 7.6 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$
Input of oxygen from entrained water (assume 50% saturation) ^(a)	$\sim 12 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$
Total area above 100 m contour	$330,000 \text{ km}^2$
Annual net primary productivity in units of carbon	$15 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$
Total annual net primary production	$495 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$
Fraction that escapes below 100 m	10%
Exported production	$49.5 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$
Organic matter oxidized by O_2 (assume ratio $\text{O}_2/\text{C} = 1.43$)	$-13.7 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$
Organic matter remaining after O_2 used (in units of carbon)	$35.8 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$
Organic matter buried in the sediments ^(b)	$-5.5 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$
Organic matter remaining for anoxic respiration	$30.3 \times 10^{10} \text{ mol yr}^{-1}$

^{a)} As the calculation shows, the O_2 input with the Mediterranean water is likely to be sufficient to oxidize only about 10 to 15% of the sinking matter (exported production) so even if the entrained water is 100% saturated, there would not be enough oxygen to oxidize all the remaining organic matter. Much of the entrained water is likely to come from a depth of 50 m or more, so it should carry at most a low concentration of oxygen. Here the calculation is done for entrained water carrying $115 \mu\text{mol O}_2 \text{ kg}^{-1}$, about 50% of saturation.

^{b)} Only a few measurements of the carbon burial rate in the Black Sea exist. The value given here is based on the average of measurements on two cores from 2100 to 2200 m in the deep basin reported by Calvert et al. (1991).

Thamdrup y Canfield 1996. Vías de oxidación en sedimentos frente a Concepcion

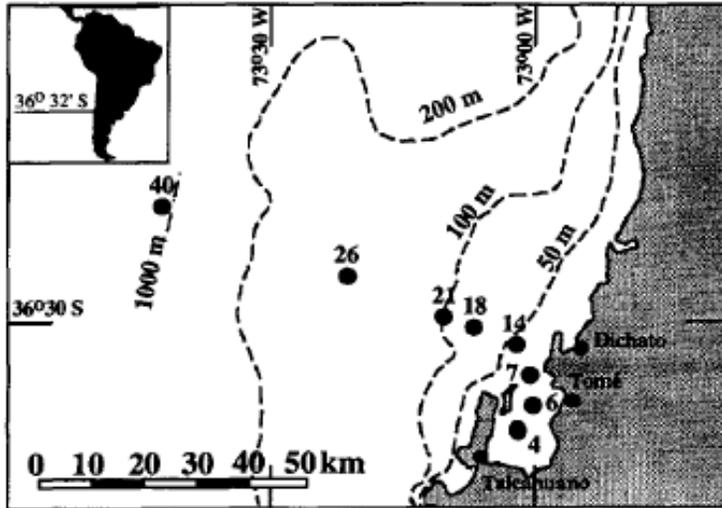


Fig. 1. Sampling sites in the Bay of Concepción and the Chilean continental shelf and slope.

vía	E. 6 (%)	E. 18 (%)	E. 40 (%)
$O_2+NO_3^-+Mn$	Nd	Nd	15
Red. Fe	Nd	Nd	29
Red. SO_4^-	85	117	56

Actividad de electrones y $p\varepsilon$

- $p\varepsilon = -\log \{e^-\}$
- $p\varepsilon$ es la actividad de electrones en el equilibrio y mide la tendencia relativa de una solución de aceptar o transferir electrones
- Alto $p\varepsilon$, indica alta tendencia por la oxidación



- $K = \frac{\{B\}}{\{A\}\{e^-\}^n}$
- $\log K_{\text{red}} = \log B - \log A - n \log e^-$
- $\log K_{\text{red}} = \log B - \log A + n p\varepsilon$
- $\frac{1}{n} \log K_{\text{red}} = \frac{1}{n} \log \frac{\{B\}}{\{A\}} + p\varepsilon$
- $p\varepsilon = \frac{1}{n} \log K_{\text{red}} - \frac{1}{n} \log \frac{\{B\}}{\{A\}}$
- $p\varepsilon = \frac{1}{n} \log K_{\text{red}} + \frac{1}{n} \log \frac{\{\text{especie oxidada}\}}{\{\text{especie reducida}\}}$

- $p\varepsilon^0 = 1/n \log K$, $p\varepsilon^0$ es la actividad relativa de electrones al equilibrio
- $p\varepsilon = p\varepsilon^0 + 1/n \log \{ \text{especie oxidada} \} / \{ \text{especie reducida} \}$

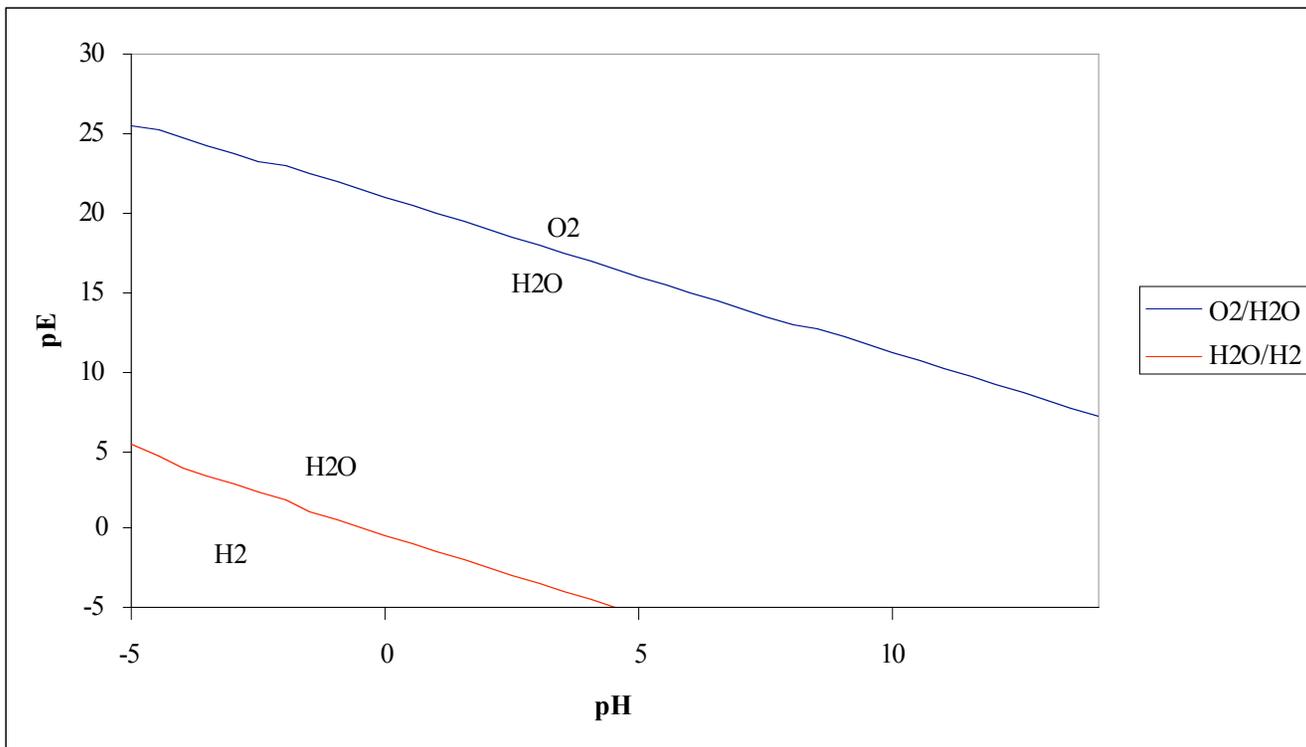
Diagramas de estabilidad $p\varepsilon$ (o E_n)-pH

- Cómo protones y electrones cambian simultáneamente el equilibrio bajo diversas condiciones
- Indican cuáles especies predominan bajo determinado pH y $p\varepsilon$

Construcción de un diagrama pε-pH

- Considerar la estabilidad redox del agua
- $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} \quad \log K = 83.1$
- $p\varepsilon = \frac{1}{4}\log p_{\text{O}_2} + 20.78 - \text{pH}$

- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^- \quad \log K = -28$
- $p\varepsilon = -\frac{1}{2}\log p_{\text{H}_2} + 0 - \text{pH}$



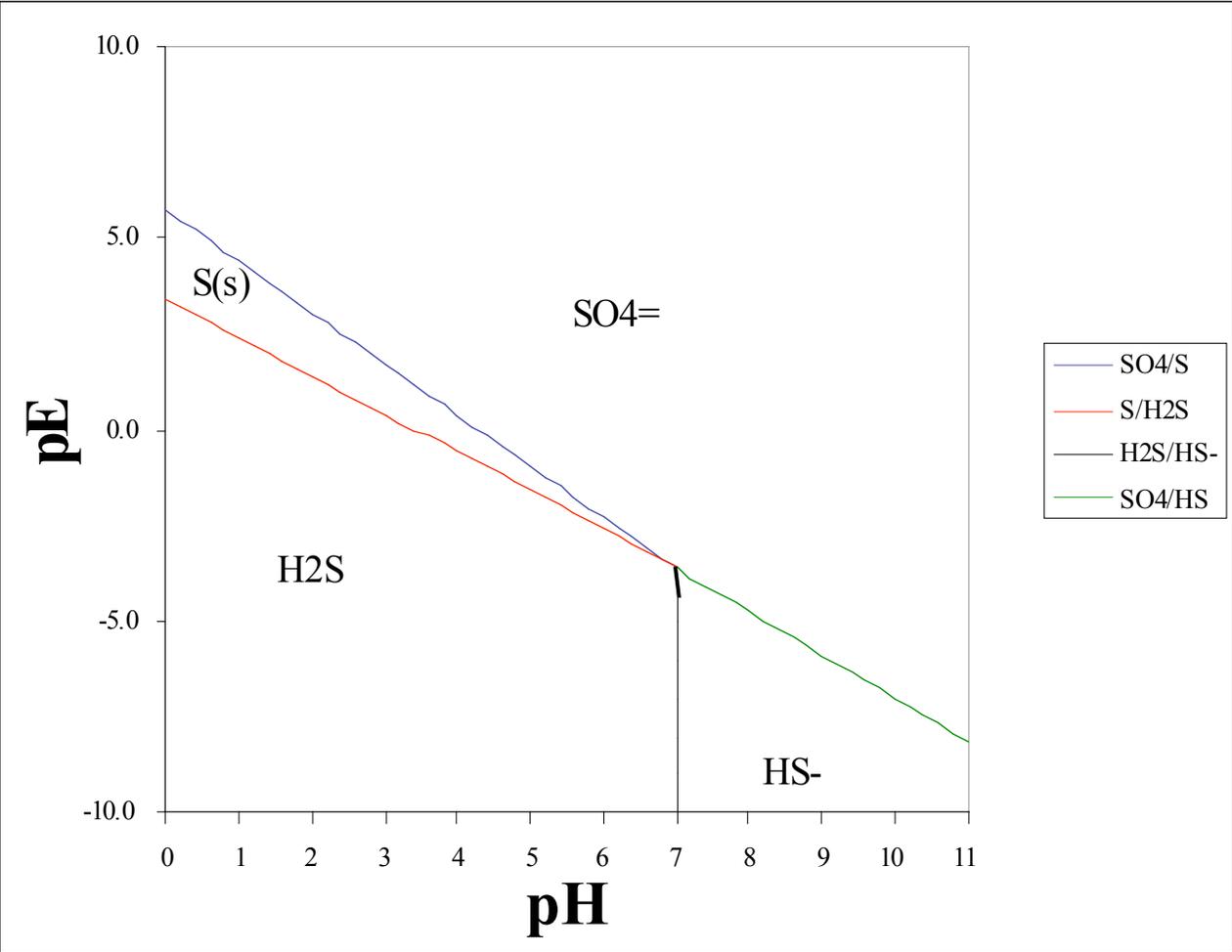
sistema del azufre, si las concentraciones de las especies solubles es 0.01 M

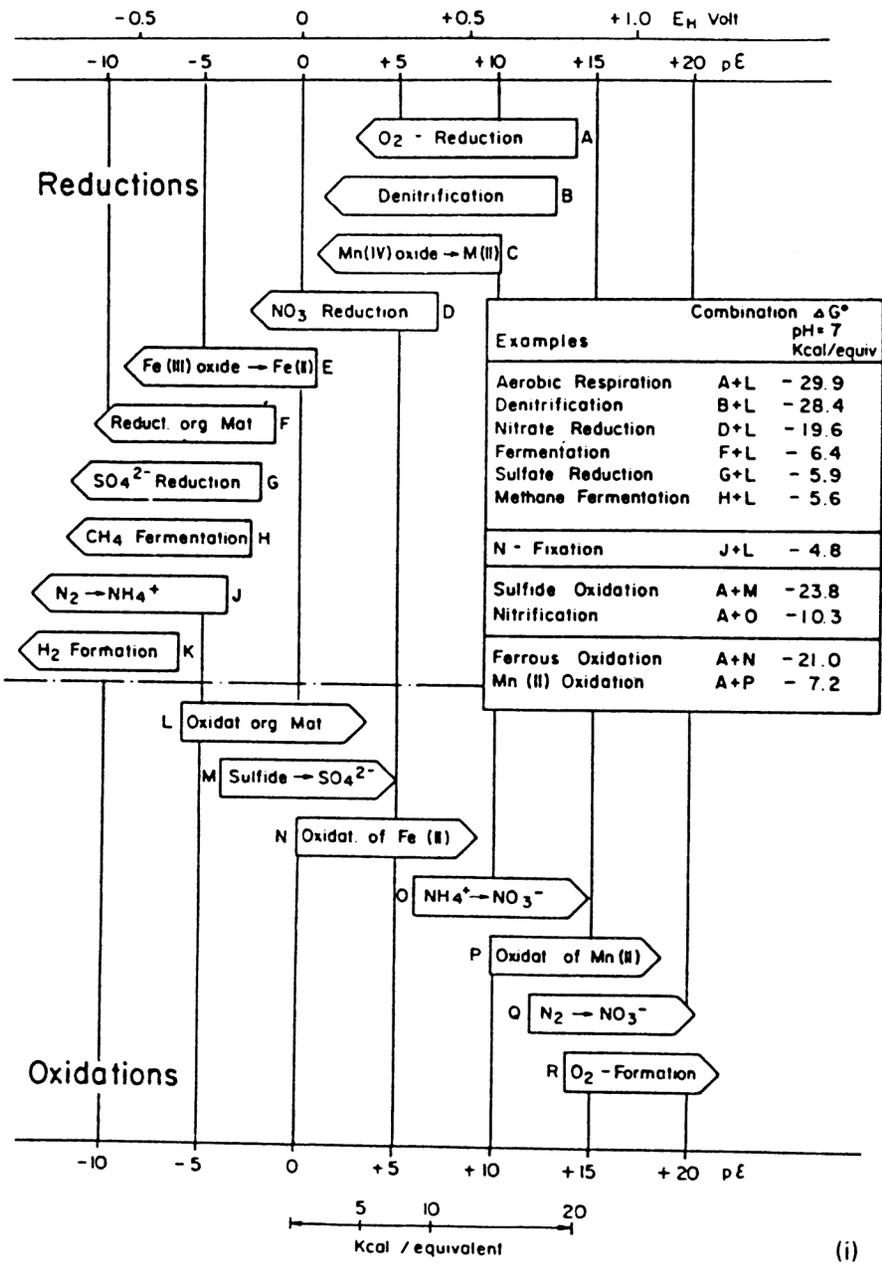
- $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S}_{(\text{s})} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 36.2$
- $p\varepsilon = 36.2/6 + 1/6\log[\text{SO}_4^{2-}] - 8/6\text{pH}$

- $\text{S}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ $\log K = 4.8$
- $p\varepsilon = 4.8 - \text{pH} - 1/2\log[\text{H}_2\text{S}]$

- $\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 34$
- $p\varepsilon = 34/8 - 9/8\text{pH} + 1/8\log([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HS}^-])$

- $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\log K = -7.0$
- $\log ([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]) - \text{pH} = -7$





$$p\epsilon = [F/2.3 RT] E_h$$

$$E_h = 0.059 p\epsilon$$

Tendencia de realizar las reacciones que proveen más energía antes que las reacciones que proporcionan menos energía. Así, la secuencia comienza con la respiración aeróbica (A+L) seguida de desnitrificación (B+L), etc.

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

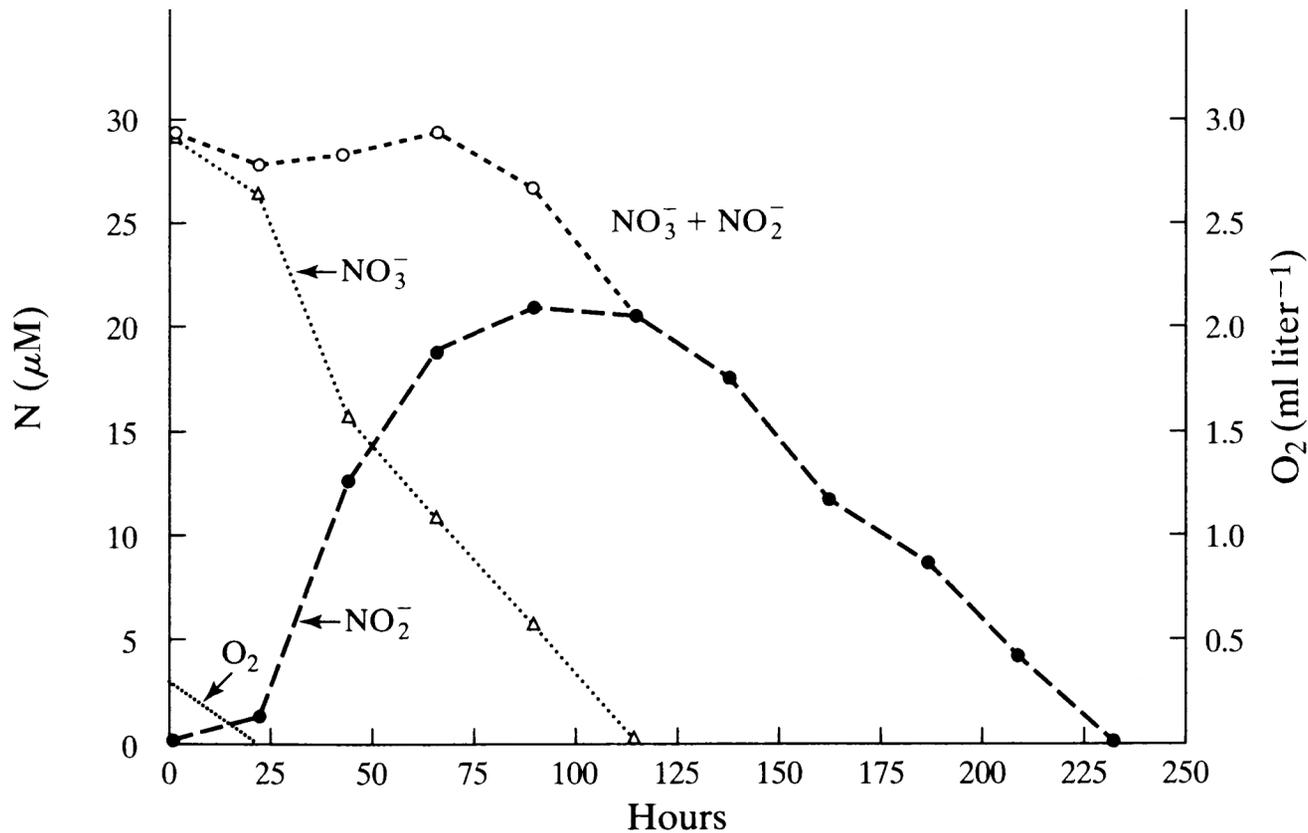
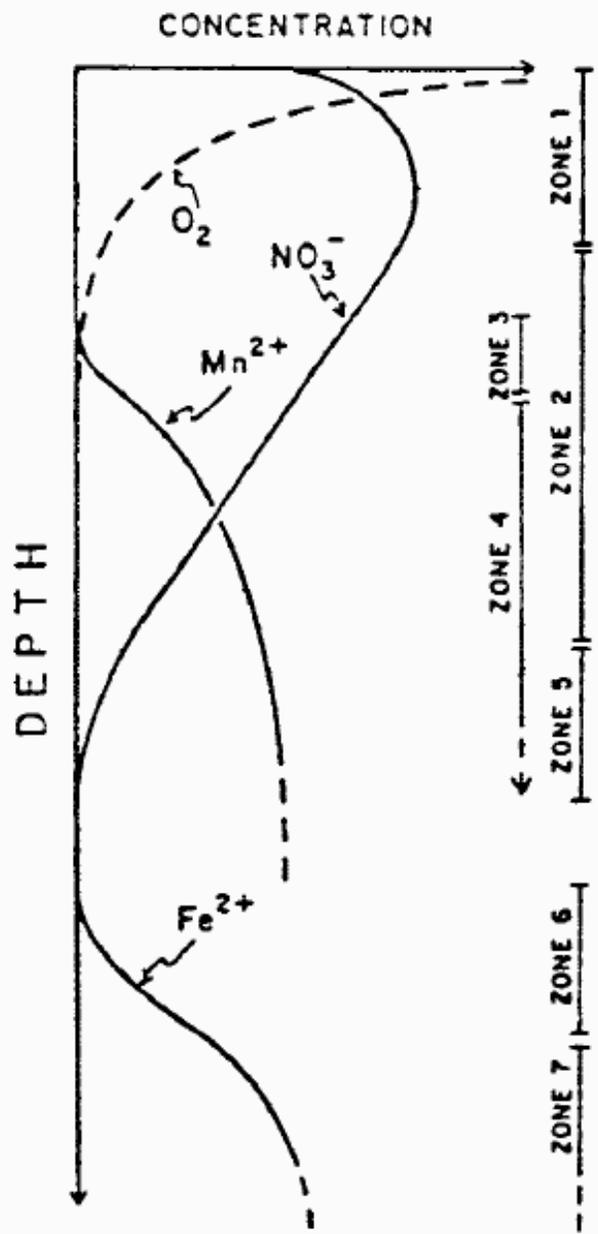
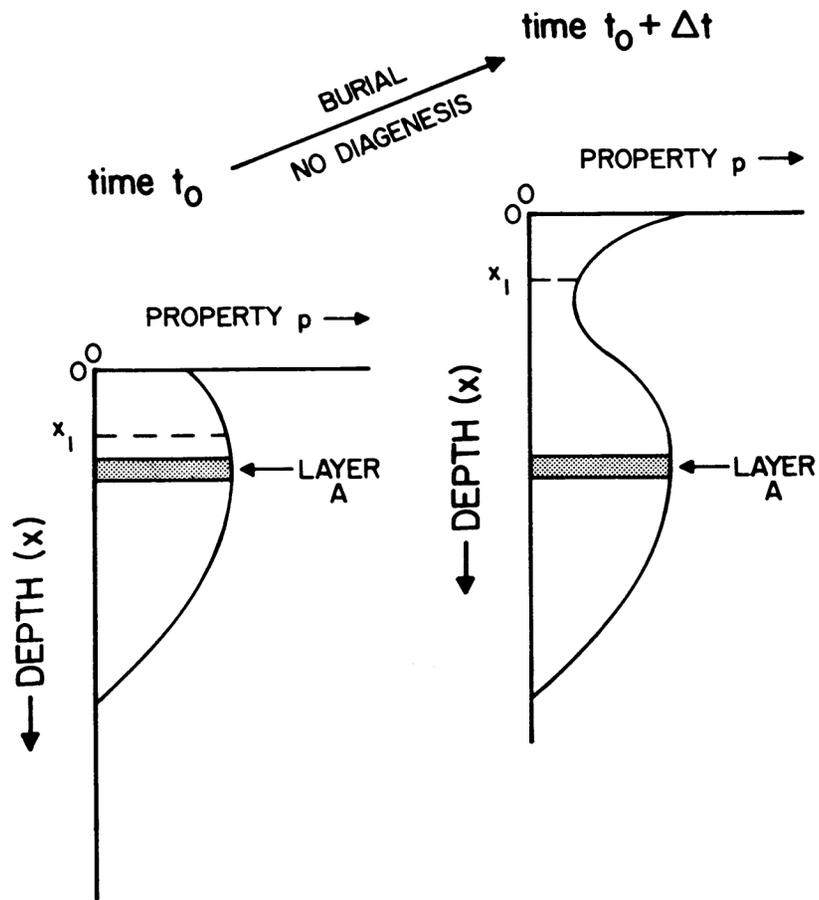


Figure 8.6 Goering and Cline (1970) obtained water from a depth of 300 m in the oxygen minimum layer of the northeastern tropical Pacific and incubated it in a PVC container at 25°C, warmer than the temperature in situ. The sequence of loss of oxygen, production of nitrite (NO_2^-) from nitrate (NO_3^-), and final loss of nitrite (presumably by reduction to N_2), was followed for 10 days. It seems unlikely that these processes could be completed in 10 days under in situ conditions; the elevated temperature and the provision of a surface for bacteria to grow must have considerably increased the rates of these reactions. Nevertheless, these observations suggest the sequence of events in the ocean under conditions where oxygen becomes limiting to bacteria. (Reprinted with permission from J. J. Goering and J. D. Cline, "A note on denitrification in seawater," *Limnology & Oceanography* 15:307. Copyright 1970 by American Society of Limnology and Oceanography.)



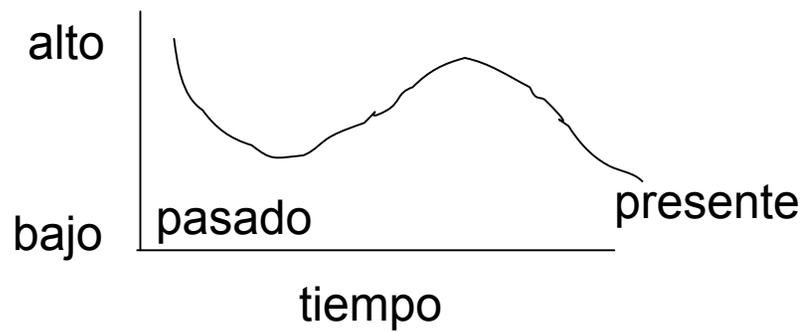
Zonación en sedimentos



Cambia el aporte

FIGURE 2-1. Diagrammatic illustration of situation of no diagenesis. Upon burial, the value of property p changes for a fixed depth, x_1 (or $x = 0$), but does not change for a given layer A .

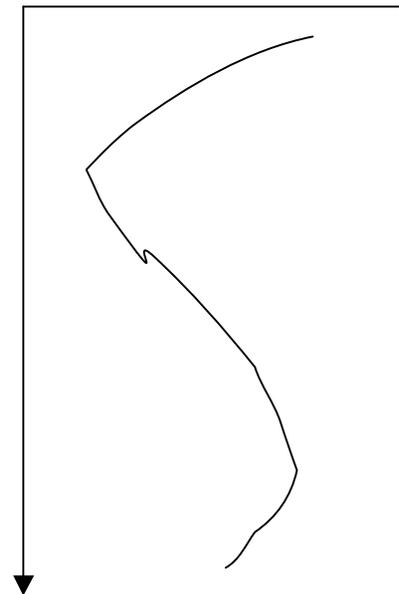
entrada



Registro
sedimentario

sedimentación sin diagénesis

variaciones implican cambio en
el aporte



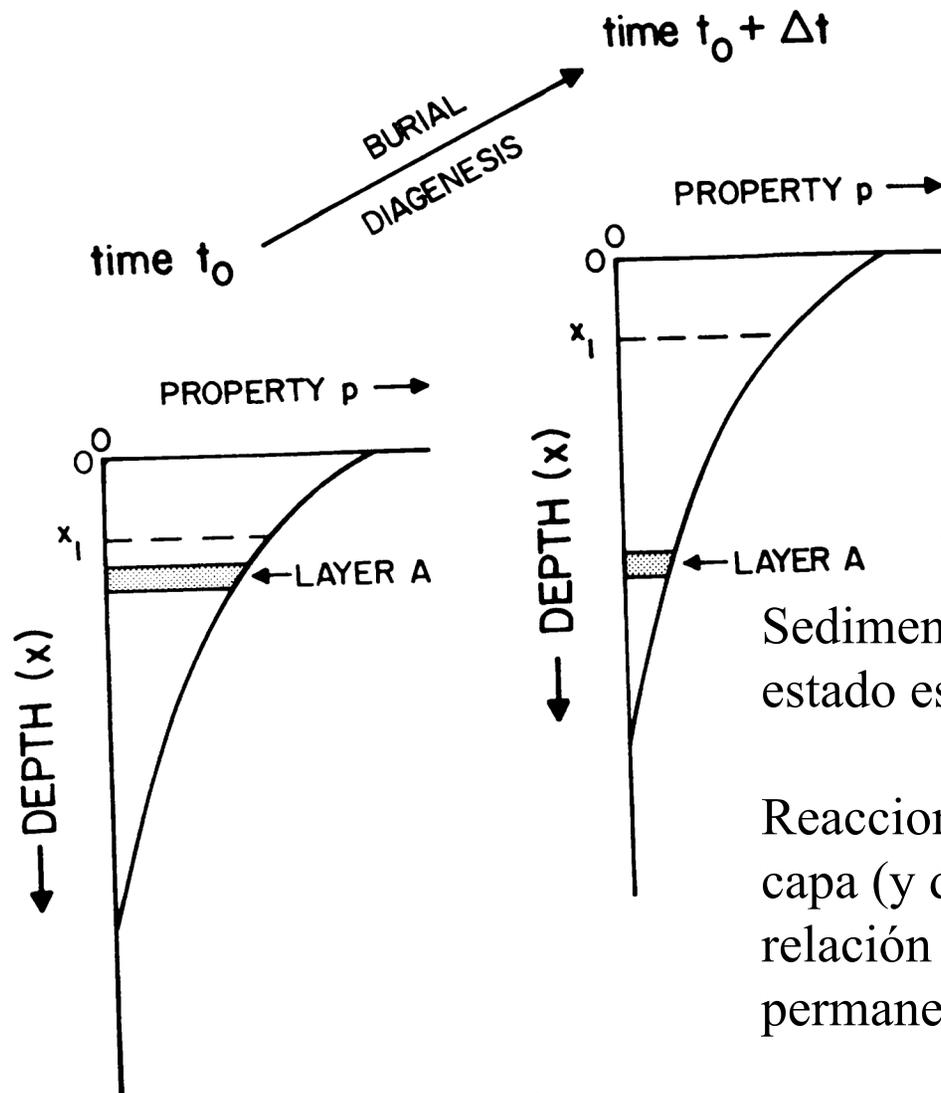
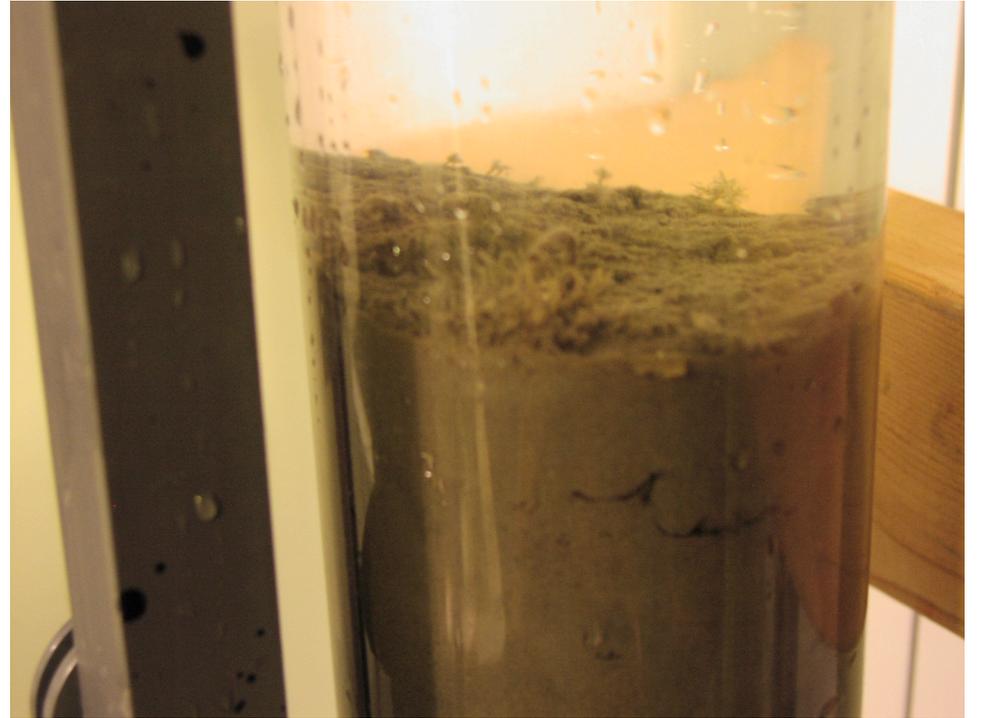
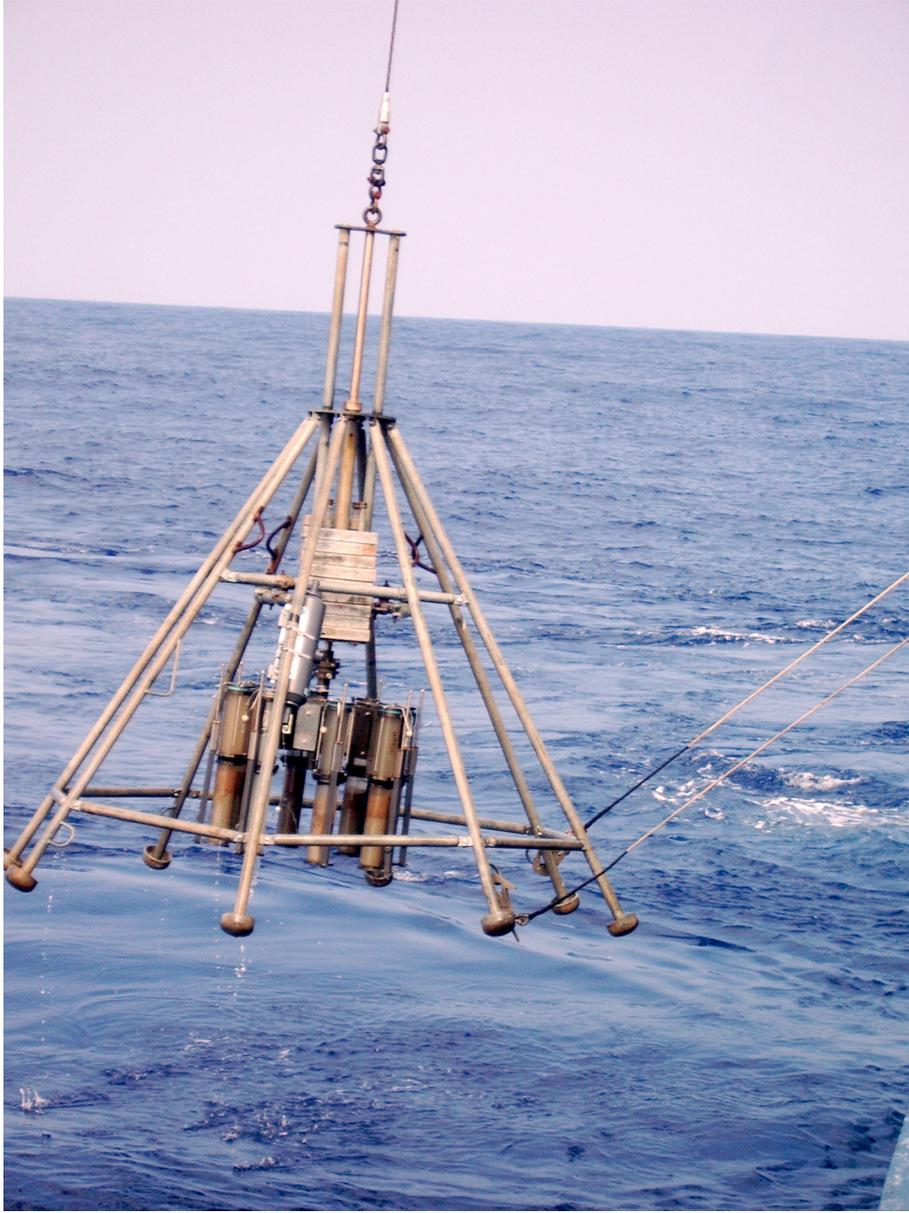
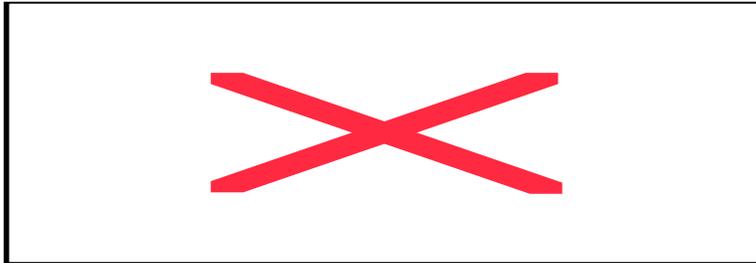


FIGURE 2-2. Diagrammatic illustration of situation of steady state diagenesis. Upon burial, the value of property p does not change for a fixed depth, x_1 (or $x = 0$), but does change for a given layer A . (Modified after Berner, 1971.)

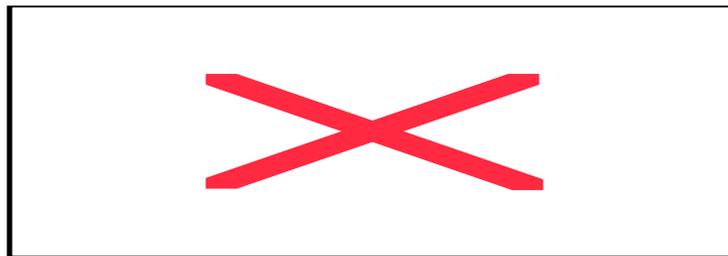


La ecuación diagenética general



C_i = concentración de componente sólido o líquido i

F_i = Flujo del componente i . R_i = tasa de cada reacción química, bioquímica, radiogénica que afecta i .



Flujos pueden ser difusivos (movimiento al azar de partículas iones, etc. y siguen la Ley de difusión de Fick) y advectivos (unidireccionales debido alguna fuerza)

Caso de estudio : Sun et al. 1991 degradación de clorofila y flujos de C

390

Journal of Marine Research

[49, 2

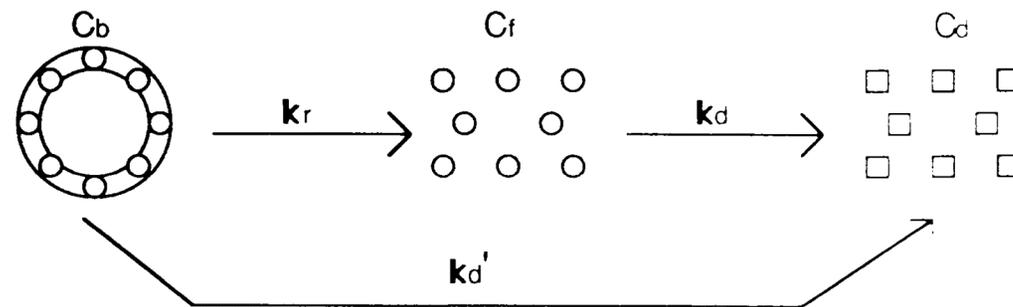
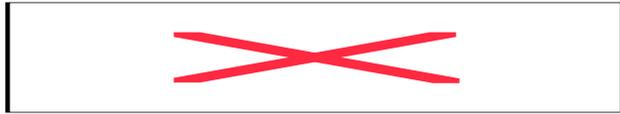


Figure 8. Conceptual representation of Chl-*a* degradation in fresh anoxic sediments. C_b , C_f , and C_d represent bound (possibly but not necessarily in cell components), free, and degraded (derived from both bound pool and free pool) forms of Chl-*a*; k_r , k_d and k_d' are rate constants of the respective transformations.

$$k_d \lll k_r$$

Diagenetic model for estimating degradation rates of protein and total amino acids in Concepción Bay

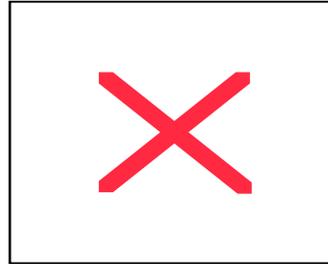


- Descomposición de proteínas es primer orden
- Porosidad y tasa de sedimentación son constantes
- Compactación es despreciable

- C = concentración de proteínas en sedimentos (mg gdw^{-1}), igual a $C_1 + C_2$
- C_1 y C_2 son las concentraciones de los reservorios lábiles y refractarios, respectivamente
- k_1 y k_2 son las tasas constantes de degradación de C_1 y C_2
- D_B es el coeficiente de mezcla de partículas. D_B se supuso constante ($42.5 \text{ cm}^2 \text{ y}^{-1}$) en el intervalo 0-7.3 cm (Salamanca 1989).
- w es la tasa de sedimentación

Otras simplificaciones

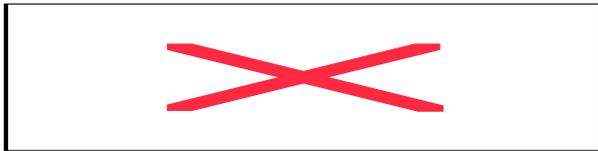
a) Estado estable



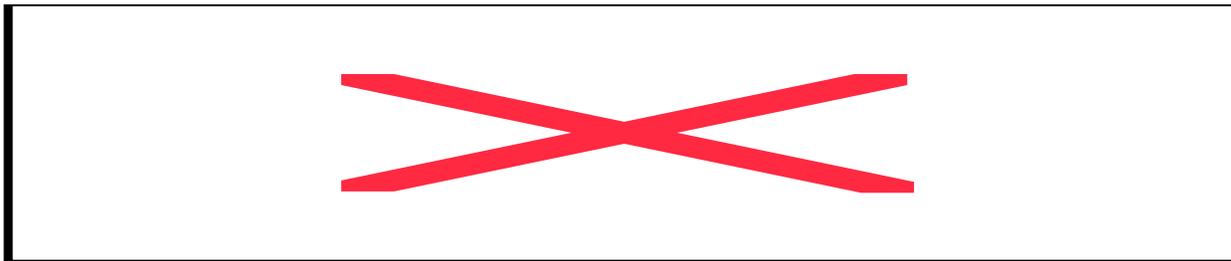
b) La tasa de decrecimiento de proteínas bajo 4-5 cm no fue significativo de cero por lo que $k_2 \sim 0$

c) La importancia relativa del transporte difusivo vs. advectivo se evaluó calculado un número de Peclet ~ 50 . Esto significa que el efecto advectivo es mínimo con respecto al difusivo

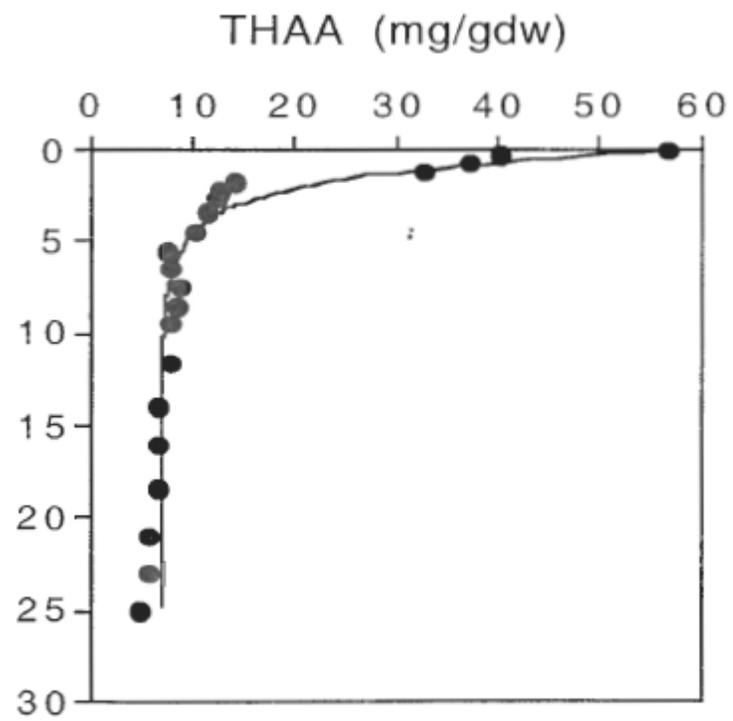
d) El modelo supone que las proteínas están asociadas a la fase sólida; la contribución de proteínas disueltas es pequeña o despreciable.



CB $x = 0$, $C = C_0$ and $x = \infty$, $C_1 = 0$

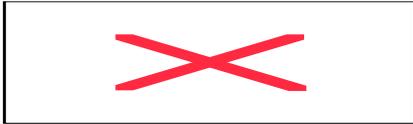


Depth



$k_1 \sim 20$ por año

La tasa de depositación de proteínas corresponde a su entrada a través de la interfaz agua-sedimento:



R es tasa de acumulación de partículas ($w \times 1$ -porosidad) \times densidad.
($w = 0.13 \text{ cm y}^{-1}$, Salamanca 1989)

Tas de acumulación se calcula como RC2 (D_B mínimo bajo 5 cm)

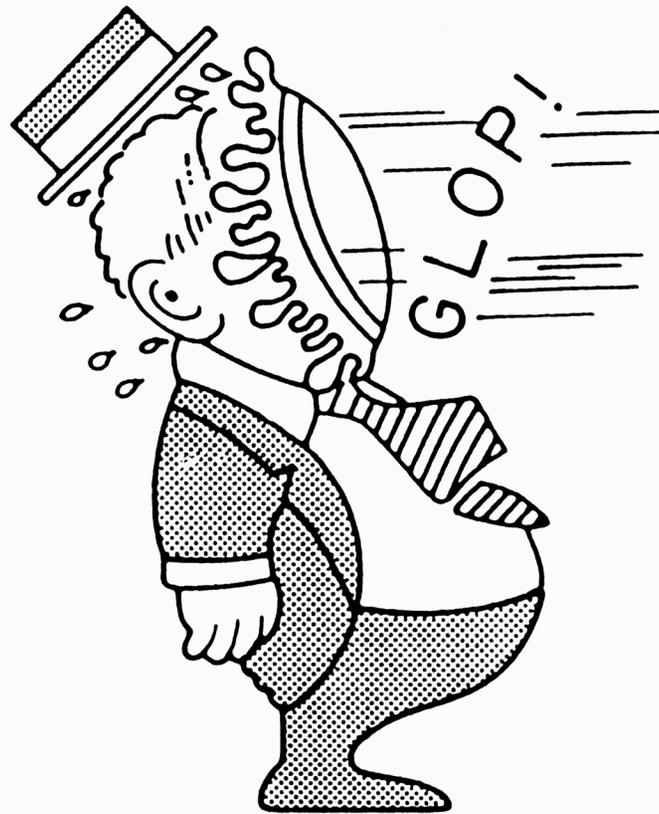
Mineralización como depositación menos acumulación

$$J_{\text{dep}} = 800 \text{ g/m}^2 \text{ año}$$

$$J_{\text{acc}} = 3 \text{ g/m}^2 \text{ año}$$



ABsorption



ADsorption

La sorción cambia dramáticamente el destino e impacto de los compuestos químicos en el ambiente acuático. Moléculas idénticas se comportan muy diferente si están rodeadas de moléculas de agua y iones o asociadas a un sólido, o encerradas en una matriz sólida.

SORPTION: SOLID-AQUEOUS SOLUTION EXCHANGE

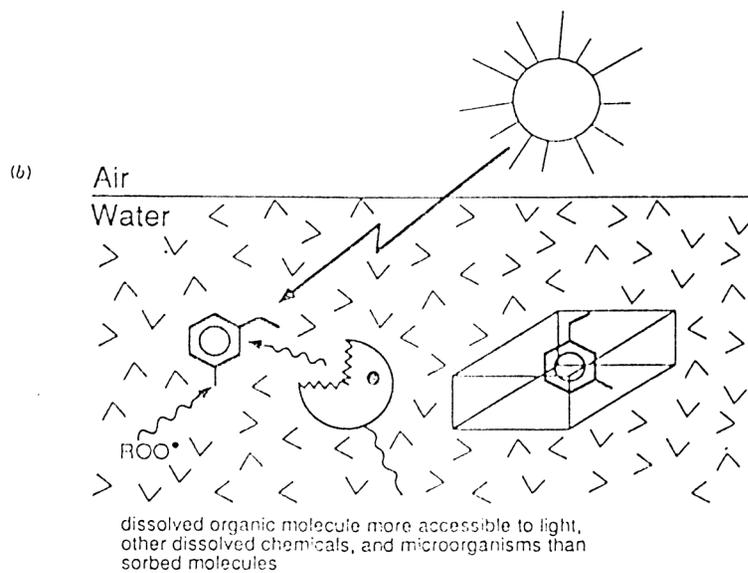
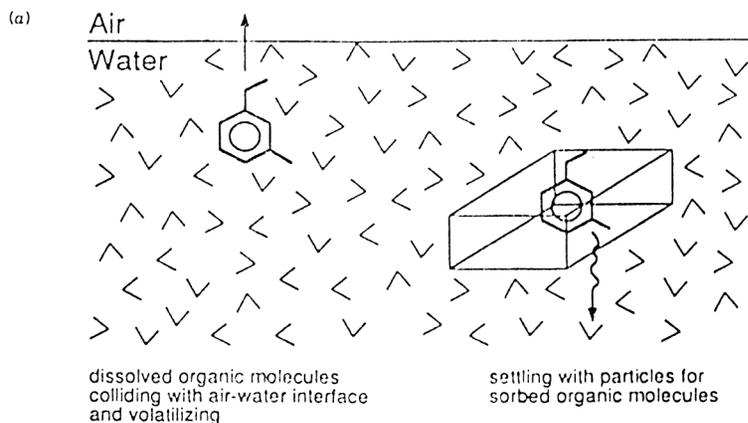


Figure 11.1 Some processes in which sorbed species behave differently than dissolved molecules of the same substance. (a) For example, dissolved species may undergo air-water exchange while sorbed species may sediment. (b) Also, dissolved species may react at different rates as compared to their sorbed counterparts.

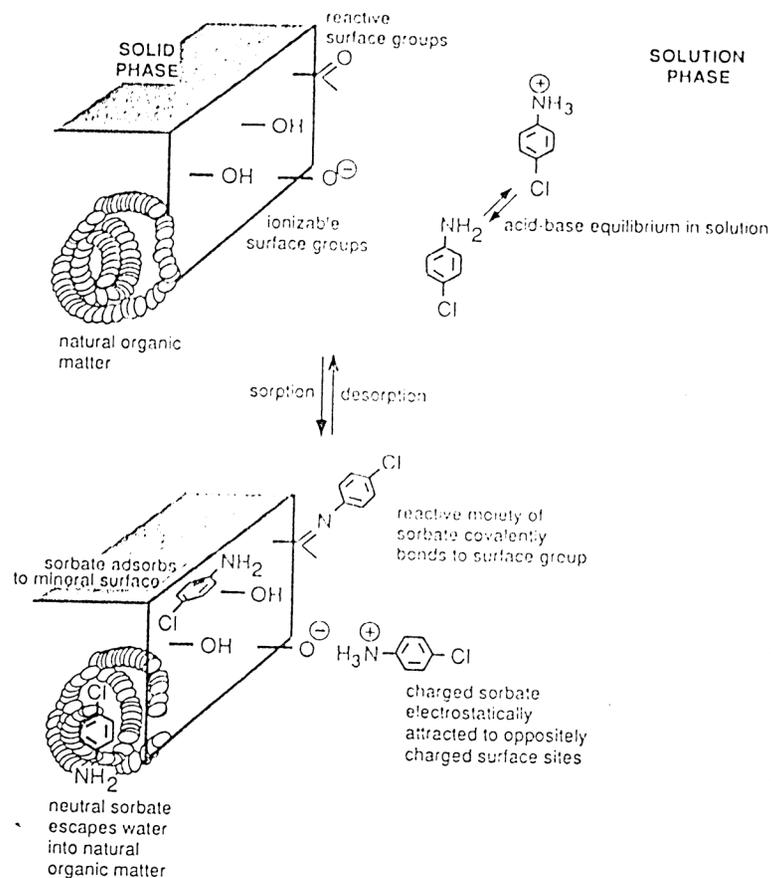
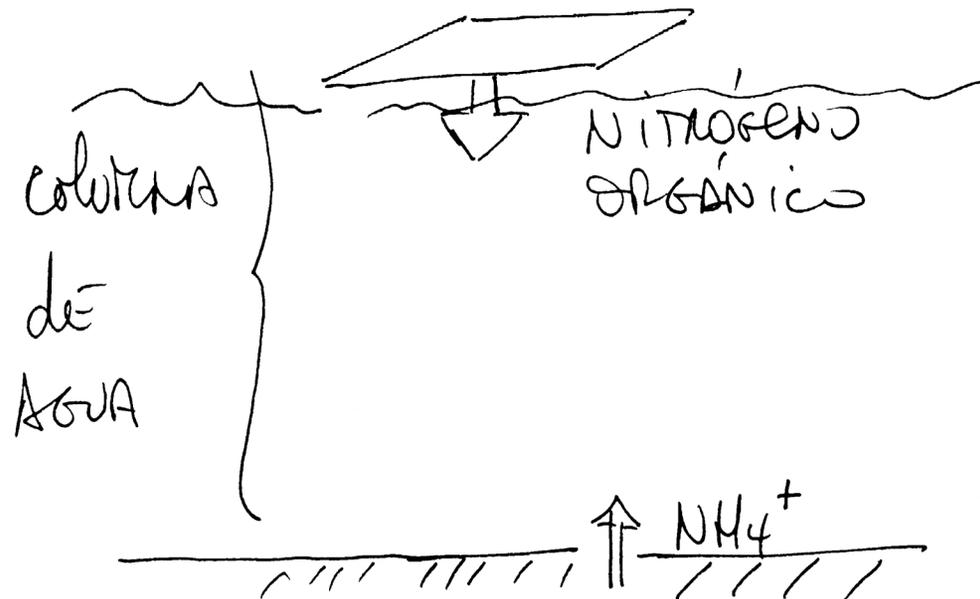
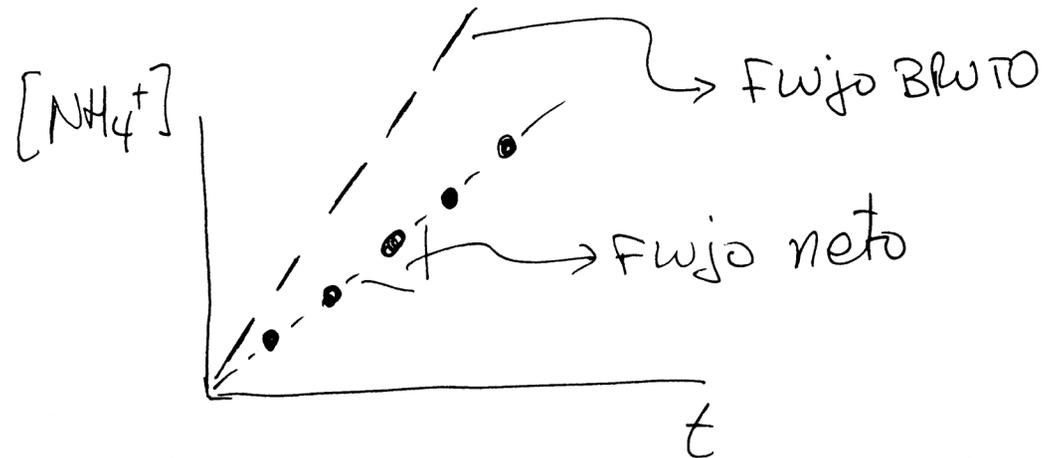
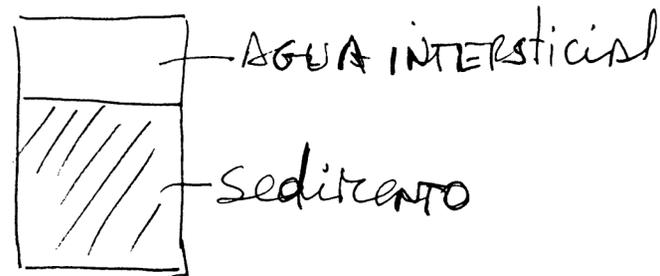


Figure 11.2 Some sorbent-sorbate interactions possibly controlling the association of a chemical with particles.

Flujos de materiales desde sedimentos a la columna de agua. Por ejemplo en balsas de cultivo de salmones



Podemos medir el flujo de amonio desde el sedimento al agua intersticial incubando sedimentos y removiendo agua para medir la concentración de amonio cada cierto tiempo



sorción (K_d)