

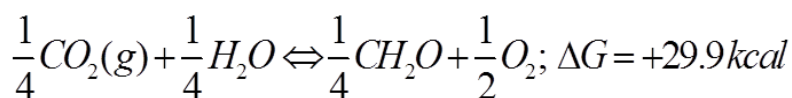
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

## ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ ΑΕΡΙΑ ΚΑΙ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

### 8.1. Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Μία σημαντική κατηγορία αντιδράσεων στο περιβάλλον και ειδικά στο υδάτινο είναι οι αντιδράσεις **οξειδο-αναγωγής (redox reactions)**. Περιλαμβάνουν την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων ουσιών, και λαμβάνουν χώρα με γρήγορο ρυθμό. Η διαδικασία της **οξειδωσης σημαίνει την πρόσληψη οξυγόνου από την χημική ουσία που συμμετέχει στην αντίδραση και την απόδοση ηλεκτρονίων**. Αντίθετα, η διαδικασία της **αναγωγής σημαίνει την αποβολή οξυγόνου από την χημική ένωση και την πρόσληψη ηλεκτρονίων**.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ή αλλιώς REDOX παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις **βιογεωχημικές διεργασίες** στο θαλάσσιο περιβάλλον. Και αυτό γιατί οι θαλάσσιοι οργανισμοί ελέγχουν τη ροή των αντιδράσεων, καθώς αποτελούν τη κύρια πηγή ενέργειας και θρεπτικών συστατικών για αυτούς. Η κύρια πηγή ενέργειας για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων REDOX είναι η **ηλιακή ακτινοβολία**, η οποία προσλαμβάνεται από τους **φωτοσυνθετικούς οργανισμούς**. Κατόπιν μετατρέπεται σε χημικές ενώσεις που συνθέτουν τη βιομάζα των οργανισμών αυτών, ενώ παράγεται μοριακό οξυγόνο ως παραπροϊόν:



Καθώς η αντίδραση κινείται από τα αριστερά προς τα δεξιά, ο ανόργανος άνθρακας του διοξειδίου του άνθρακα υδρολύεται και παράγεται οργανική ύλη και ελεύθερο οξυγόνο. Η αντίδραση της φωτοσύνθεσης έχει θετικό πρόσημο που σημαίνει ότι κατά την διαδικασία αυτή απαιτείται η εισροή 29 Kcal ώστε να πραγματοποιηθεί. Η θερμική αυτή ενέργεια αποδίδεται από το φως. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση μετατρέπεται σε χημική ενέργεια και αποθηκεύεται στις οργανικές ενώσεις.

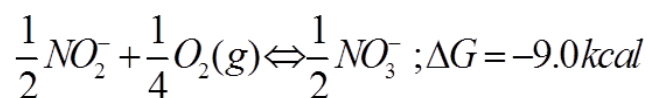
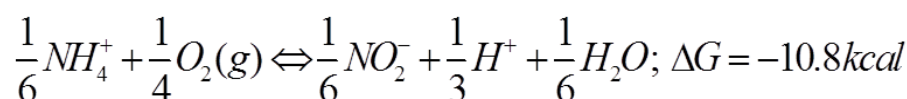
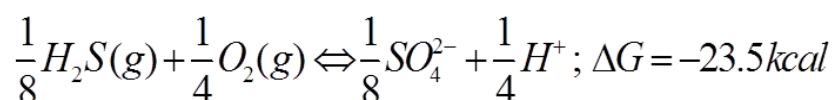
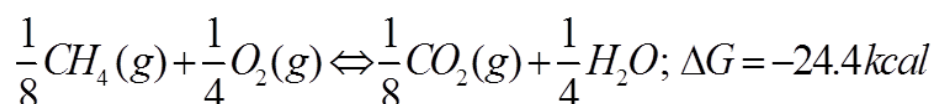
Αντίθετα, η κίνηση της αντίδρασης από τα δεξιά προς τα αριστερά οδηγεί στην **αερόβια οξείδωση (καύση) του οργανικού υλικού** και στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και

νερού. Η αντίδραση αυτή εκλύει στο περιβάλλον την αντίστοιχη ποσότητα θερμότητας των 29 Kcal. Είναι αυτή η ποσότητα ενέργειας που χρησιμοποιούν οι ζωικοί οργανισμοί και τα μικρόβια καταναλώνοντας το πλαγκτονικό οργανικό υλικό για το μεταβολισμό τους μέσω της αντίδρασης της **αναπνοής (respiration)**.

Συνεπώς, η χημική ενέργεια που απαιτήθηκε κατά την φωτοσύνθεση, αποθηκεύτηκε στο οργανικό υλικό και κατόπιν μεταφέρεται μέσω της τροφικής αλυσίδας στα ανώτερα τροφικά επίπεδα, καθώς το φυτοπλαγκτόν καταναλώνεται από ζωικούς οργανισμούς (ζωοπλαγκτόν) ή αποσυντίθεται από τα μικρόβια.

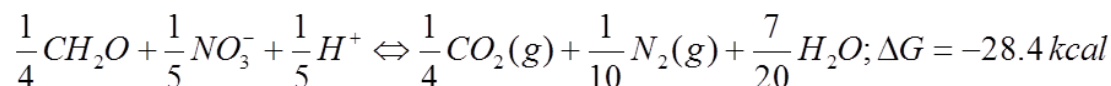
Μόλις καταναλωθεί όλο το οργανικό υλικό που περιέχει το θαλασσινό νερό, ο επόμενος παράγοντας **απόδοσης ηλεκτρονίου (electron donor)** είναι το αέριο υδρογόνο ( $H_2$ ). Κατόπιν, λαμβάνει χώρα η οξειδωση του  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $Fe(III)$ ,  $NH_4$ ,  $Mn(II)$ , κλπ. Η οξειδωση της αμμωνίας οδηγεί στο **σχηματισμό νιτρικών (nitrification)**.

Άλλες αντιδράσεις οξειδωσης είναι:



Αν κατά την οξειδωση του οργανικού υλικού, το οξυγόνο εξαντληθεί πρώτο, τότε ο επόμενος παράγοντας οξειδωσης θα πάρει τη θέση του, δηλ. τα νιτρικά άλατα τα οποία ανάγονται για τη παραγωγή αέριου μοριακού αζώτου ( $N_2$ ).

Η διαδικασία αυτή καλείται **απονιτροποίηση (denitrification)** και λαμβάνει χώρα υπό τη παρουσία συγκεκριμένων θαλάσσιων μικροβίων.

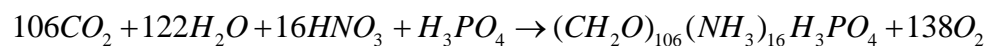


Άλλες αντιδράσεις αναγωγής είναι η αναγωγή των θειικών ιόντων που παράγει υδρόθειο, η αναγωγή του οργανικού υλικού που παράγει μεθάνιο και μεθανόλη (υδρογονάνθρακα χαμηλού μοριακού βάρους).

Λόγω της σημαντικής παρουσίας του, **το οργανικό υλικό είναι ο κύριος παράγοντας αναγωγής στο θαλάσσιο περιβάλλον.**

## 8.2. Θρεπτικά Άλατα

Η αναλυτική αντίδραση της φωτοσύνθεσης δίνεται παρακάτω:



Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι πέρα από διοξείδιο του άνθρακα και νερό απαιτείται και η παρουσία θρεπτικών αλάτων, δηλ. ανόργανου αζώτου και φωσφόρου. Τα στοιχεία αυτά είναι παρόντα σε μικρές συγκεντρώσεις στο νερό και ενισχύουν τη παραγωγή οργανικού υλικού μέσω της φωτοσύνθεσης.

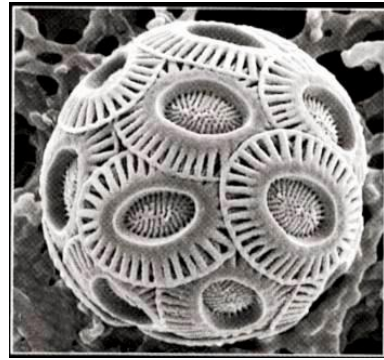
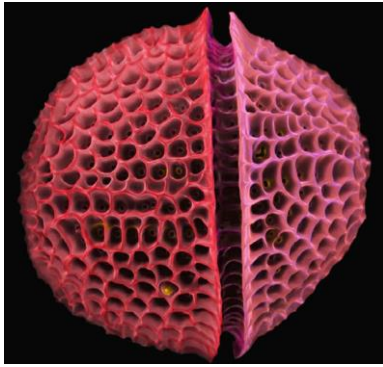
Τα θρεπτικά άλατα αποτελούν συστατικά του θαλάσσιου νερού με χαμηλή περιεκτικότητα σε αυτό, θεωρούνται όμως ιδιαίτερα σημαντικά στη πρωτογενή παραγωγή οργανικού υλικού στους ωκεανούς.

Με τον όρο θρεπτικά άλατα εννοούμε διαλυμένα φωσφορικά, νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνιακά και πυριτικά άλατα τα οποία χρησιμοποιούνται από το φυτοπλαγκτόν για την ανάπτυξή του.

Το φυτοπλαγκτόν αποτελείται από αυτοτελή κύτταρα φυτικών οργανισμών που κινούνται παθητικά με τα ρεύματα των ωκεανών και έχουν τη δυνατότητα φωτοσύνθεσης, δηλ. παραγωγής οργανικής ύλης (υδατανθράκων) από ανόργανες ουσίες (διοξείδιο του άνθρακα και νερό).

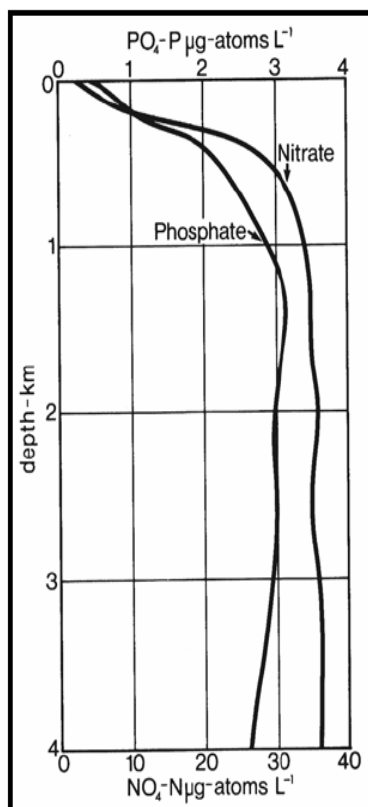
Με τον όρο φυτοπλαγκτόν εννοούμε:

- A) τα διάτομα (diatoms)
- B) τα δινομαστιγωτά (dinoflagellates)
- Γ) τα κοκκολιθοφόρα (coccolithophorids)
- Δ) τα φωτοσυνθετικά βακτήρια



Σχήμα 8.1. (α) Διάτομο άτομο φυτοπλαγκτόν και (β) Κοκκολιθοφόρο άτομο φυτοπλαγκτόν.

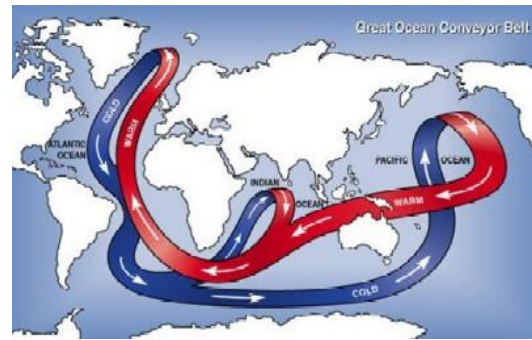
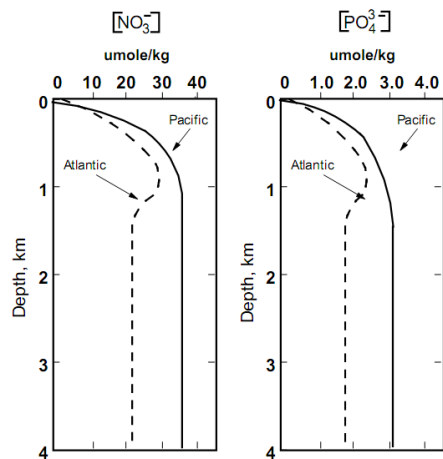
Για τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης, το φυτοπλαγκτόν πρέπει να παραμείνει στην ευφωτική ζώνη, δηλ. στα πρώτα 100-200 μ. της ωκεάνιας υδάτινης στήλης, όπου το ηλιακό φως βρίσκεται σε υψηλές ποσότητες. Στο στρώμα αυτό, η κατανάλωση θρεπτικών αλάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική. Το φυτοπλαγκτόν αναπτύσσεται γρήγορα με διάρκεια ζωής μερικών ημερών. Όταν πεθάνει βυθίζεται, αποσυντίθεται και καταναλώνεται από τα βακτήρια ή το ζωοπλαγκτόν με αποτέλεσμα τη μετατροπή του οργανικού υλικού σε CO<sub>2</sub> που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, και ανόργανα θρεπτικά άλατα. Η διεργασία αυτή καλείται **αποδόμηση** (remíneralisation) και συνήθως συμβαίνει σε μεγάλα βάθη. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση θρεπτικών αλάτων είναι σχετικά χαμηλή και έντονα χρονικά μεταβαλλόμενη στην επιφάνεια, λόγω των διεργασιών πρόσληψης κατά την φωτοσύνθεση και έκλυσης κατά την αναπνοή, και συνεχούς αύξησης της συγκέντρωσης με το βάθος μετά την εύφωτη ζώνη, όπου πλέον δεν υπάρχει φυτοπλαγκτόν και επικρατεί η βύθιση και αποσύνθεση της νεκρής οργανικής ύλης που προκύπτει από τον θάνατο του φυτοπλαγκτόν (Σχήμα 8.2).



Σχήμα 8.2. Τυπική κατακόρυφη κατανομή θρεπτικών αλάτων με το βάθος στον ωκεανό.

Συνεπώς υπάρχει μία συνεχής, καθαρή καθοδική ροή μεταφοράς θρεπτικών αλάτων στην ωκεάνια στήλη, εκτός από τις περιοχές upwelling όπου επικρατεί η ανοδική κίνηση των υδάτινων μαζών και η επαναφορά των θρεπτικών αλάτων από τον πυθμένα προς την επιφάνεια. Η διεργασία του upwelling, τον μηχανισμό της οποίας θα μάθουμε σε επόμενο κεφάλαιο, αποτελεί τον βασικό μηχανισμό επαναφοράς των θρεπτικών αλάτων από την αφωτική προς την εύφωτη ζώνη.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 8.3. ένα βασικό χαρακτηριστικό της κατανομής θρεπτικών αλάτων είναι η υψηλότερη συγκέντρωσή τους στα βαθιά νερά του Ειρηνικού Ωκεανού, σε σχέση με τα αντίστοιχα του Ατλαντικού Ωκεανού. Αυτό οφείλεται στη κατακόρυφη ροή φυτοπλαγκτόν το οποίο αποσυντίθεται και κινείται οριζόντια μέσω της ωκεάνιας μεγάλου βάθους θερμόαλης κυκλοφορίας.

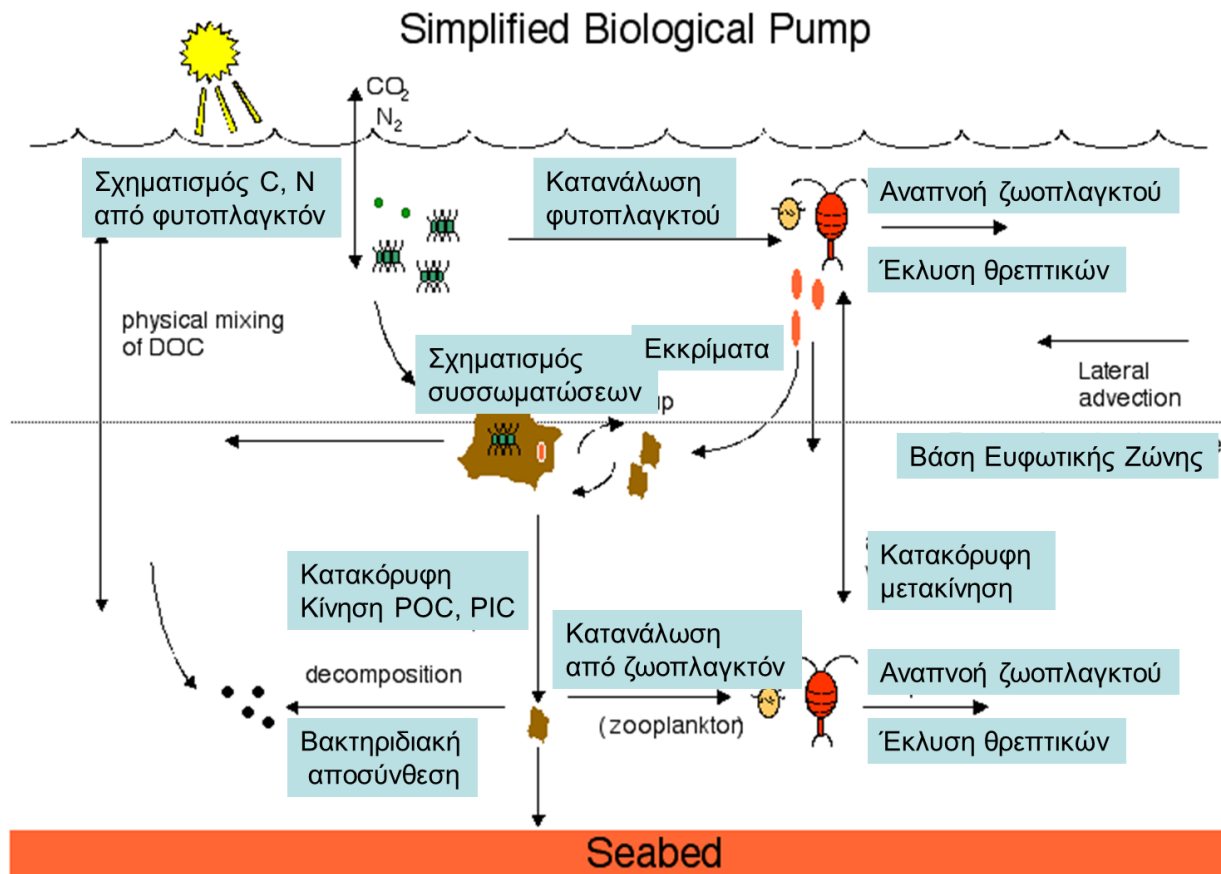


Σχήμα 8.3. (α) Κατακόρυφα προφίλ θρεπτικών αλάτων στον Ατλαντικό και τον Ειρηνικό Ωκεανό, και (β) Θερμόαλη κυκλοφορία ωκεανών με ροή πυθμένα (μπλε ζώνη) από τον Ατλαντικό προς τον Ειρηνικό Ωκεανό.

Ωστόσο, αν το φυτοπλαγκτόν βυθιστεί και αποδομηθεί σε μεγαλύτερα βάθη, αυτό σημαίνει ότι τα θρεπτικά άλατα και το διοξείδιο του άνθρακα αποθηκεύονται στα βάθη αυτά. Έτσι το διοξείδιο του άνθρακα δεν μπορεί να επανέλθει στην επιφάνεια της θάλασσας και άρα στην ατμόσφαιρα. Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα στον ωκεανό διαρκεί έως και 1.000 χρόνια και καλείται **biological pump** (Σχήμα 8.4).

Μέσω της διεργασίας αυτή περίπου το 15% του άνθρακα της φωτοσύνθεσης αποθηκεύεται στα βαθύτερα στρώματα του ωκεανού. Από αυτό ένα μικρό τμήμα ιζηματοποιείται και μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο, δηλ. ασβεστόλιθο. Ένα άλλο μικρό τμήμα μετατρέπεται σε πετρέλαιο ή λιθάνθρακα.

Έτσι, η καύση υδρογονανθράκων ελευθερώνει τον αποθηκευμένο άνθρακα με ρυθμό σχεδόν 1 εκατ. φορές υψηλότερο του φυσικού ρυθμού.



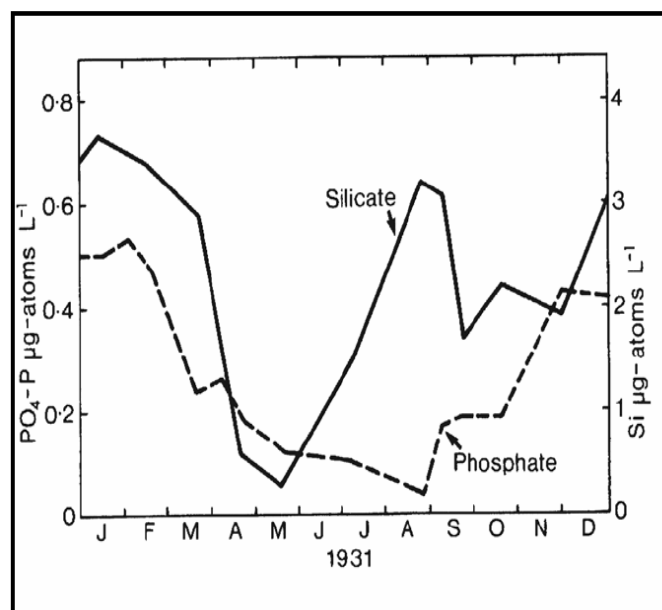
Σχήμα 8.4. Μηχανισμός και λειτουργίες για την βύθιση και τον ενταφιασμό του άνθρακα σε μεγαλύτερα ωκεάνια βάθη.

### 8.3. Χρονική Μεταβολή Θρεπτικών Αλάτων

Κατά την άνοιξη, η αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια της θάλασσας αυξάνει σημαντικά την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν, με αποτέλεσμα η επιφάνεια της θάλασσας να αποκτά έντονα πράσινο χρώμα το οποίο οφείλεται στην άνθηση της άλγης (spring phytoplankton bloom).

Η βιομάζα του φυτοπλαγκτόν που παράγεται καταναλώνει σχεδόν ολοκληρωτικά τα αποθέματα θρεπτικών αλάτων στο ανώτερο στρώμα της υδάτινης στήλης. Αυτό εκτοξεύει τις συγκεντρώσεις του φυτοπλαγκτόν στην επιφάνεια της θάλασσας και ειδικά στα παράκτια νερά κοντά στις εκβολές ποταμών που είναι και οι κύριοι μεταφορείς θρεπτικών αλάτων. Η απότομη αύξηση του φυτοπλαγκτόν καλείται ευτροφισμός και είναι μια διαδικασία με δυσμενή αποτελέσματα για το θαλάσσιο περιβάλλον. Η έκρηξη ακολουθείται από μια περίοδο απότομης πτώσης της συγκέντρωσής του λόγω (α) του φυσικού θανάτου του

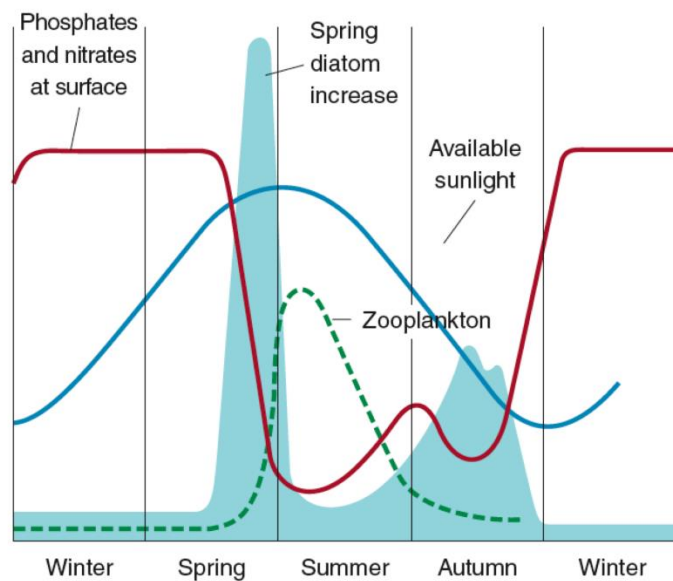
φυτοπλαγκτόν, καθώς η διαθέσιμη τροφή εκλείπει, και (β) λόγω της απότομης ανάπτυξης ζωοπλαγκτόν, το οποίο καταναλώνει το φυτοπλαγκτόν που βρίσκεται σε αφθονία. Καθώς το φυτοπλαγκτόν πεθαίνει, η οργανική ύλη αποσυντίθεται και τα θρεπτικά που είχαν προσληφθεί κατά την φωτοσύνθεση απελευθερώνονται και γίνονται πάλι διαθέσιμα ως διαλυμένα θρεπτικά άλατα στην υδάτινη στήλη (κυρίως στον πυθμένα). Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν παραμένει σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα. Έτσι, καθώς η ανεμογενής δράση αναμιγνύει την υδάτινη στήλη, αναδιανέμει τα θρεπτικά άλατα που επέστρεψαν στο περιβάλλον από την αποσύνθεση των οργανισμών και τα ξαναφέρει στην επιφάνεια.



Σχήμα 8.5. Χρονική μεταβολή θρεπτικών αλάτων στην επιφάνεια του ωκεανού.

Ο πλήρης ετήσιος κύκλος θρεπτικών αλάτων, φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν δίνεται στο Σχήμα 8.6.





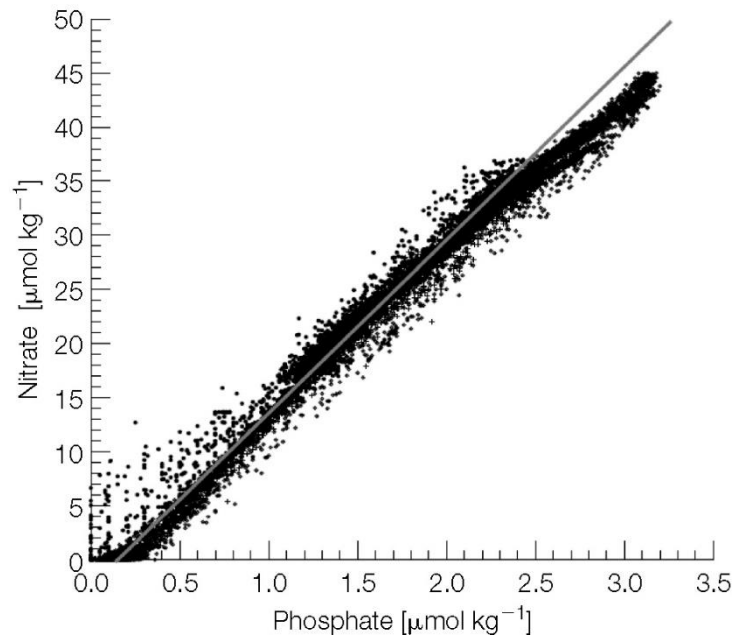
Σχήμα 8.6. Ετήσιος κύκλος θρεπτικών αλάτων (ενώσεων αζώτου και φωσφόρου, κόκκινη γραμμή), φυτοπλαγκτόν (γαλάζια γραμμή), ζωοπλαγκτόν (πράσινη γραμμή) και διαθέσιμη ηλιακή ακτινοβολία (μπλε γραμμή).

#### 8.4. Στοιχειομετρικοί Λόγοι Θρεπτικών Αλάτων

Ο Redfield (1963) προσδιόρισε ότι η αναλογία αζώτου προς φώσφορο τόσο πλαγκτόν όσο και στο νερό είναι 16:1. Προέκυψε η καμπύλη αναλογίας του Redfield που έχει κλίση 16/1 (Σχήμα 8.7).

Αποκλίσεις από την αναλογία (π.χ. 27:1, αυτή σημαίνουν:

1. Είτε υπερβολική φόρτιση σε αζωτούχες ενώσεις ,
2. Είτε υπερβολική κατανάλωση φωσφόρου από το φυτοπλαγκτόν (π.χ., κυανοβακτήρια).



Σχήμα 8.7. Συσχέτιση διαλυμένου αζώτου και φωσφόρου στο θαλασσινό νερό.

Με βάση τους στοιχειομετρικούς λόγους N:P, Si:N, Si:P μπορούμε να καταλάβουμε αν υπάρχει πλεόνασμα ή έλλειμμα ενός στοιχείου και επομένως να καθορίσουμε τον περιοριστικό παράγοντα (limiting factor) για τις διεργασίες ευτροφισμού.

Τα κριτήρια εύρεσης του περιοριστικού παράγοντα είναι:

A) Περιοριστικός παράγοντας άζωτο:

αν  $N:P < 10$  και  $Si:N > 1$ ,

B) Περιοριστικός παράγοντας πυρίτιο:

αν  $Si:N < 1$  και  $Si:P < 10$ , και

Γ) Περιοριστικός παράγοντας φώσφορος:

αν  $N:P > 22$  και  $Si:P > 22$

## 8.5. Αέρια Διαλυμένα στο Θαλασσινό Νερό

Τα κύρια αέρια που διαλυτοποιούνται στον ωκεανό είναι:

A) το οξυγόνο (Dissolved Oxygen, DO)

B) το διοξείδιο του άνθρακα (Dissolved CO<sub>2</sub>, DCO<sub>2</sub>) και

Γ) το μοριακό άζωτο ( $N_2$ )

Τα δύο πρώτα αέρια συμμετέχουν στις βιολογικές και γεωχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην υδάτινη στήλη. Το μοριακό άζωτο είναι σχετικά αδρανές και η συγκέντρωσή του είναι σταθερή από την επιφάνεια ως το πυθμένα.

Ορίζουμε ως Τιμή Κορεσμού (saturation value) την μέγιστη ποσότητα ενός αερίου που μία υδάτινη μάζα μπορεί να διαλυτοποιήσει για τις συνθήκες  $T$ ,  $S$ ,  $p$  που βρίσκεται. Η τιμή κορεσμού αυξάνει με τη μείωση  $T$ ,  $S$  και την αύξηση  $p$ , καθώς τα αέρια εισχωρούν στον ενδιαμέσο χώρο των εξαγώνων μορίων νερού.

Άρα:

- Το γλυκό νερό έχει υψηλότερες τιμές κορεσμού αερίων από το θαλασσινό, γιατί η αύξηση της αλατότητας καταστρέφει τα εξάγωνα, οπότε μειώνεται ο διαθέσιμος χώρος για τα αέρια,
- Το κρύο νερό έχει υψηλότερες τιμές κορεσμού αερίων από το θερμό, γιατί η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τον αριθμό των εξαγώνων,
- Το νερό μεγάλου βάθους έχει υψηλότερες τιμές κορεσμού αερίων από το επιφανειακό γιατί η αύξηση της πίεσης ευνοεί την είσοδο αερίων σε κάθε τμήμα της υδάτινης μάζας.

Από τους παραπάνω παράγοντες η θερμοκρασία είναι ο πιο σημαντικός.

Με βάση την Τιμή Κορεσμού διακρίνουμε τρία διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης διαλυμένων αερίων:

A) Υπο-κορεσμός, δηλαδή η συγκέντρωση των διαλελυμένων αερίων είναι χαμηλότερη της τιμής κορεσμού,

B) Κορεσμός, δηλαδή η συγκέντρωση των διαλελυμένων αερίων είναι ακριβώς στα επίπεδα κορεσμού, και

Γ) Υπερ-κορεσμός, δηλαδή η συγκέντρωση των διαλελυμένων αερίων είναι υψηλότερη από αυτήν του κορεσμού, οπότε η επιπλέον ποσότητα θα διαφύγει στο περιβάλλον αν η υδάτινη μάζα ανακινηθεί. Η κατάσταση αυτή θεωρείται ασταθής.

Στην επιφάνεια της θάλασσας, υπάρχει ελεύθερη ανταλλαγή αερίων, και το νερό είναι συνήθως κορεσμένο. Ο κύριος παράγοντας που συμβάλει σε αυτό είναι ο άνεμος, καθώς η

ένταση του ανέμου ευνοεί την μεταφορά διαλελυμένων αερίων από την ατμόσφαιρα στην θάλασσα. Παράλληλα, ο άνεμος δημιουργεί κύματα στην επιφάνεια της θάλασσας, των οποίων η θραύση ευνοεί την ανταλλαγή αερίων και προκαλεί συνθήκες υπερκορεσμού στην αφρισμένη ζώνη της επιφάνειας της θάλασσας.

Στα μεγαλύτερα βάθη, το νερό έχει υψηλότερη τιμή κορεσμού λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας και της υψηλότερης πίεσης, οπότε το νερό είναι συνήθως υπο-κορεσμένο.

## **8.6. Διαλελυμένο Οξυγόνο στο Θαλασσινό Νερό**

Οι κύριες πηγές διαλελυμένου οξυγόνου για το θαλασσινό νερό είναι (α) η μεταφορά του από την ατμόσφαιρα και (β) η παραγωγή του μέσω φωτοσύνθεσης. Και οι δύο πηγές είναι επιφανειακές έως το βάθος των 200 μ. Παράλληλα, υπάρχουν διεργασίες κατανάλωσης του διαλελυμένου οξυγόνου (α) μέσω της αναπνοής των φυτοπλαγκτονικών κυττάρων, η οποία συμβαίνει στην επιφάνεια της θάλασσας, και της αναπνοής των λοιπών ετερότροφων οργανισμών (π.χ., ψαριών) που ζουν σε ολόκληρη την υδάτινη στήλη, και (β) μέσω της αποσύνθεσής τους, η οποία συμβαίνει σε μεγαλύτερα βάθη. Αυτό σημαίνει ότι η κατανάλωση είναι σχεδόν ομοιόμορφη από την επιφάνεια ως το πυθμένα. Ωστόσο, ο ρυθμός αναπνοής και αποσύνθεσης μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Μέσα στον ωκεανό αναγνωρίζουμε τρεις ζώνες σε σχέση με την κατακόρυφη κατανομή του DO:

A. Επιφανειακή Ζώνη. Από την επιφάνεια της θάλασσας έως το βάθος εύφωτης ζώνης. Ξεκινούμε με πολύ υψηλές τιμές στην επιφάνεια της θάλασσας, λόγω υπερκορεσμού, και κατόπιν επικρατεί μία ελαφρά πτώση της συγκέντρωσης του DO με το βάθος, λόγω της μείωσης εισροής από ατμόσφαιρα και του περιορισμού φωτοσύνθεσης.

B. Ενδιάμεση Ζώνη. Αμέσως μετά την εύφωτη ζώνη επικρατεί μία απότομη πτώση της συγκέντρωσης του DO, διότι το νερό παραμένει σχετικά θερμό, οπότε ο ρυθμός κατανάλωσης μέσω της αναπνοής των οργανισμών είναι υψηλότερος αυτού της παραγωγής.

Γ. Πυθμιαία Ζώνη. Επικρατεί η σταδιακή άνοδος της συγκέντρωσης του DO, λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας, άρα και της μείωσης της κατανάλωσης. Παράλληλα, η αύξηση της πίεσης αυξάνει τη τιμή κορεσμού του DO.

ΠΡΟΣΟΧΗ: Όταν η παρουσία DO πέσει κάτω από ένα επίπεδο των 3 ppm τότε θεωρούμε ότι επικρατούν ανοξικές συνθήκες, οι οποίες προφανώς σχετίζονται με υψηλή παρουσία οργανικού υλικού λόγω ρύπανσης ή ευτροφισμού.

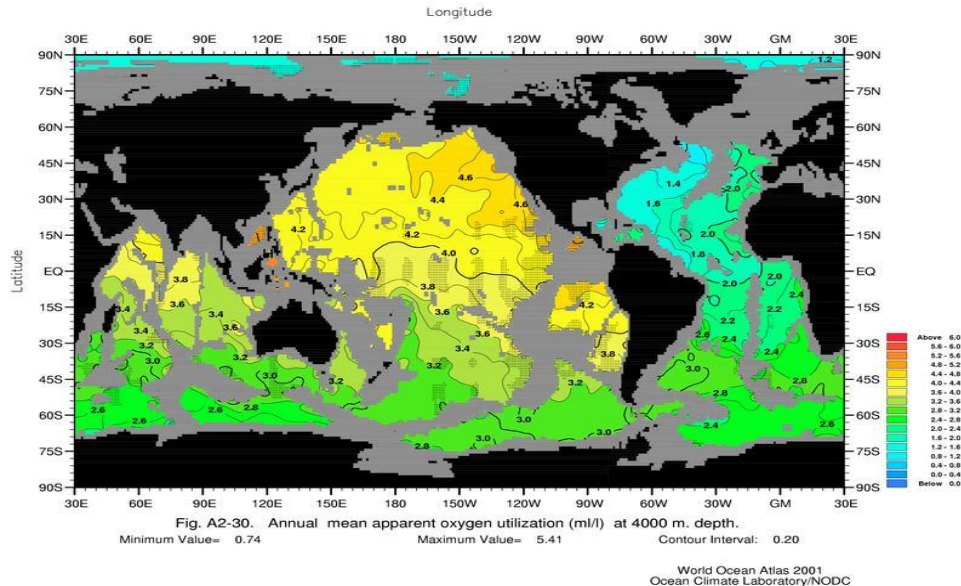
Η μέση συγκέντρωση DO στον Ισημερινό είναι περίπου 4,5 ppm. Όσοι κινούμαστε προς πιο ψυχρές περιοχές, όπως οι Πόλοι, η χαμηλή θερμοκρασία αυξάνει την συγκέντρωση κορεσμού του νερού και έτσι η μέση συγκέντρωση DO αυξάνει σε 8-9 ppm.

Μία σημαντική παράμετρος για την κατανόηση της κίνησης και της ηλικίας των υδάτινων μαζών είναι η **Στιγμαία Κατανάλωση Οξυγόνου** (Apparent Oxygen Utilization), η οποία ορίζεται ως:

$$AOU = (DO)_s - DO$$

δηλαδή η διαφορά μεταξύ της τιμής κορεσμού, που συνήθως υπάρχει στην επιφάνεια, και την μετρούμενη τιμή DO.

Το AOU αυξάνεται όσο αυξάνεται η «ηλικία του νερού». Άρα το AOU μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει τη κίνηση των υδάτινων μαζών σε μεγάλα βάθη.



Σχήμα 8.8. Κατανομή AOU στους ωκεανούς σε βάθος 4000 μ. Οι χαμηλές τιμές AOU (~ 1,4 ppm) σημαίνουν υδάτινες μάζες που έχουν μικρή ηλικία, έχουν προκύψει μετά την βύθισή τους από την επιφάνεια της θάλασσας και είναι σχετικά εμπλουτισμένες σε DO (B. Ατλαντικός). Αντίθετα, οι υψηλές τιμές (~4,0 ppm) στον Ειρηνικό Ωκεανό δείχνουν υδάτινες μάζες με μεγαλύτερη ηλικία και χαμηλή συγκέντρωση DO.

Μία άλλη σημαντική παράμετρος είναι το **Κρίσιμο Βάθος** (Critical Depth), δηλαδή το επίπεδο όπου ο ρυθμός παραγωγής DO ισούται με τον ρυθμό κατανάλωσής του. Ουσιαστικά πρόκειται για το επίπεδο όπου ο ρυθμός παραγωγής DO από την φωτοσύνθεση ισούται με τον ρυθμό κατανάλωσής του από την αναπνοή. Μόλις ορίσουμε το κρίσιμο βάθος, μπορούμε να ορίσουμε και την **Κρίσιμη Ένταση Ηλιακού Φωτός** (Solar Radiation at Critical Depth), δηλ. την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στο Κρίσιμο Βάθος.

Σε προηγούμενο κεφάλαιο είχαμε ορίσει το **Βάθος Πλήρους Ανάμειξης** ως το πραγματικό βάθος πάνω από το οποίο η υδάτινη στήλη είναι πλήρως αναμεμιγμένη λόγω της επίδρασης του ανέμου.

Προκύπτει ότι:

Αν το Βάθος ανάμειξης < Κρίσιμου Βάθους, τότε έχουμε αυξημένη πιθανότητα για την εμφάνιση ευτροφισμού.

Αν το Βάθος ανάμειξης > Κρίσιμου Βάθους, τότε δεν έχουμε σημαντική πιθανότητα για την εμφάνιση ευτροφισμού.

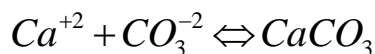
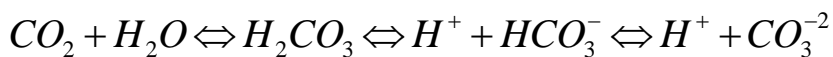
## 8.7. Διαλελυμένο Διοξείδιο του Άνθρακα στο Θαλασσινό Νερό

Οι κύριες πηγές διοξειδίου του άνθρακα στο θαλασσινό νερό είναι:

- Η μεταφορά και διαλυτοποίησή του από την ατμόσφαιρα
- Η παραγωγή του από την αποσύνθεση οργανικών καταλοίπων
- Η παραγωγή του από την αναπνοή οργανισμών
- Η παραγωγή του από την διαλυτοποίηση ανθρακικών κοιτασμάτων (ασβεστόλιθος)

Έχουμε εξηγήσει ότι ο ωκεανός είναι η μεγαλύτερη αποθήκη CO<sub>2</sub>. Οι συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> είναι μεγαλύτερες στο νερό παρά στην ατμόσφαιρα, καθώς στο νερό το διοξείδιο του άνθρακα απαντάται σε περισσότερες μορφές από ότι στην ατμόσφαιρα. Οι κύριες μορφές που απαντάται είναι η μοριακή μορφή (CO<sub>2</sub>) και οι ιοντικές μορφές (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>) και η ασταθής μορφή του ως ανθρακικό οξύ (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το CO<sub>2</sub> στην θάλασσα είναι:



Προκύπτει ότι το DCO<sub>2</sub> αμέσως μόλις διαλυτοποιηθεί στη θάλασσα θα μετατραπεί σε ανθρακικό οξύ, το οποίο είναι ασταθές και θα διασπαστεί σε όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και ανθρακικά ιόντα (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>). Θα παραχθούν ιόντα υδρογόνου που θα μεταβάλλουν το pH του θαλασσινού νερού. Τα ιόντα αυτά μπορούν να απομακρυνθούν αν υπάρχουν διαθέσιμα υδροξύλια. Αν υπάρχουν διαθέσιμα ιόντα ασβεστίου, τότε τα ανθρακικά ιόντα δημιουργούν ανθρακικό ασβέστιο.

Όταν το CO<sub>2</sub> βρίσκεται κοντά στη τιμή κορεσμού, τότε η αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, δηλ. ίσος αριθμός CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ενώνονται σε ανθρακικό οξύ το οποίο είναι ασταθές και επαναδιασπάται σε CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Το ίδιο ισχύει και για τις άλλες εξισώσεις.

Σε **συνθήκες υπο-κορεσμού του CO<sub>2</sub>**, τότε η αντίδραση κινείται προς τα αριστερά και έτσι μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού οξέος διασπάται σε CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, όμως

- Καθώς το ανθρακικό οξύ καταναλώνεται, μεγαλύτερη ποσότητα H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ενώνονται για να δημιουργήσουν ανθρακικό οξύ,
- Καθώς το HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> καταναλώνεται, μεγαλύτερη ποσότητα H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> ενώνονται για να δημιουργήσουν HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- Καθώς το CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> καταναλώνεται, **το ανθρακικό ασβέστιο διαλυτοποιείται** παράγοντας CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> + Ca
- Άρα, η αντίδραση μετατοπίζεται όλο και αριστερότερα και ως αποτέλεσμα σχηματίζεται περισσότερο αέριο CO<sub>2</sub>.

Σε **συνθήκες υπερ-κορεσμού του CO<sub>2</sub>**, τότε παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού οξέος, όμως

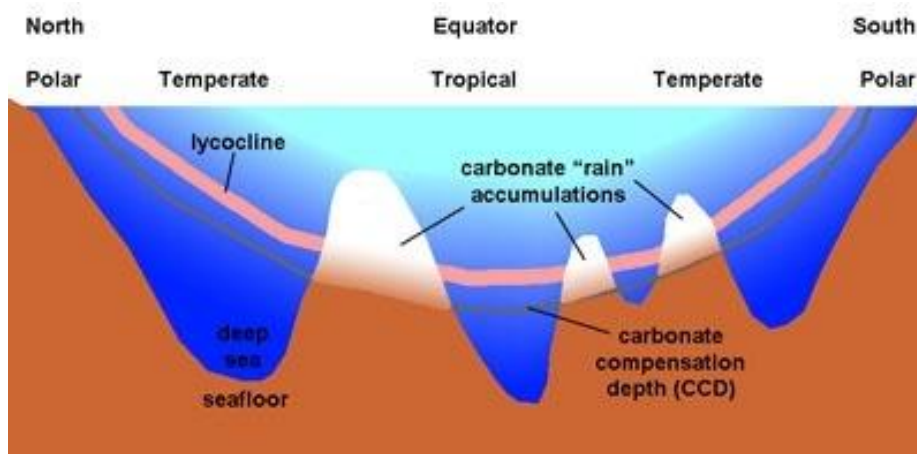
- Καθώς το ανθρακικό οξύ αυξάνεται, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,
- Καθώς το HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> αυξάνεται, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>,
- Καθώς το CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> αυξάνεται, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου.

- Άρα, η αντίδραση μετατοπίζεται ολοένα και δεξιότερα και ως αποτέλεσμα σχηματίζεται περισσότερο βιογενής ασβεστόλιθος.

**ΑΡΑ, οι ωκεανοί είναι τεράστιοι ταμιευτήρες CO<sub>2</sub> το οποίο συσσωρεύουν στο εσωτερικό των ανθρακικών ιζημάτων τους.**

Το επιφανειακό νερό είναι συνήθως υπερ-κορεσμένο διότι έχει χαμηλή τιμή κορεσμού (θερμό νερό) και βρίσκεται κοντά στην ατμόσφαιρα. Σε μεγαλύτερα βάθη, η τιμή κορεσμού αυξάνει λόγω μείωσης της θερμοκρασίας και του μικρότερου ρυθμού παραγωγής του από αναπνοή και αποσύνθεση. Όταν γίνει υπο-κορεσμένο προκαλεί τη διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου. Το βάθος αυτό βρίσκεται στα 4.000 μ και καλείται **λυσοκλινές**.

Κάτω από το λυσοκλινές η παρουσία CaCO<sub>3</sub> μειώνεται. Σε κάποιο σημείο όλο το αιωρούμενο CaCO<sub>3</sub> που κινείται προς τον πυθμένα διαλυτοποιείται. Το βάθος όπου ο ρυθμός προσφοράς αιωρούμενου CaCO<sub>3</sub> και ο ρυθμός διαλυτοποίησης είναι ίσοι ονομάζεται **Ασβεστικό Ανισταθμιστικό Βάθος** (Carbonate Compensation Depth, CCD). Κάτω από το βάθος αυτό όλο το διαθέσιμο CaCO<sub>3</sub> είναι διαλελυμένο στο νερό και δεν μπορεί να σχηματιστεί ανθρακικό ίζημα.



Σχήμα 8.9. Τυπική διατομή ωκεανού, όπου στα ανώτερα τμήματα το νερό είναι υπερ-κορεσμένο η αντίδραση κινείται δεξιά και παράγεται βιογενής ασβεστόλιθος στον πυθμένα.

Στο επίπεδο του λυσοκλινούς, το DCO<sub>2</sub> γίνεται υπο-κορεσμένο, η αντίδραση κινείται αριστερά και ο ασβεστόλιθος διαλυτοποιείται αλλά υπάρχουν ασβεστικά πετρώματα στον πυθμένα. Κάτω από το επίπεδο του CCD δεν υπάρχει καθόλου ασβεστόλιθος.



Η αύξηση του pH στο νερό του ωκεανού προκαλεί αύξηση στο βάθος του λυσοκλινούς και του CCD, αυξάνοντας την ιζηματογέννεση στα βάθη πάνω από τα επίπεδα αυτά.

Μία μείωση στη τιμή του pH του νερού του ωκεανού (αύξηση ενεργού οξύτητας) επιτυγχάνει ακριβώς το αντίθετο, δηλ. την μείωση του βάθους του λυσοκλινούς και του CCD μειώνοντας τα βάθη όπου το ανθρακικό ασβέστιο αποτίθεται.