

ΦΥΣΙΚΗ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ

ΜΑΘΗΜΑ 6

ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ, ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΑΛΑΤΑ ΚΑΙ
ΔΙΑΛΕΛΥΜΕΝΑ ΑΕΡΙΑ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Γ. Συλαίος

Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Στο μάθημα αυτό ασχολούμαστε με το ωκεάνιο νερό **ως μέσο ανάπτυξης και διατήρησης της ζωής** σε αυτό.

Η ζωή ξεκίνησε από την θάλασσα και στην συνέχεια επεκτάθηκε προς την ξηρά.

Όλες οι βιολογικές διεργασίες μεταβάλλουν την χημική σύσταση του ωκεάνιου νερού. Το κύριο στοιχείο που συμμετέχει σε αυτές τις βιογεωχημικές διεργασίες είναι το οξυγόνο.

Οξυγόνο – Αερόβια ή αναερόβια ζωή

Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Μία σημαντική κατηγορία αντιδράσεων υπεύθυνες για την ζωή στη θάλασσα είναι οι **αντιδράσεις οξειδο-αναγωγής** (redox reactions).

Είναι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με πολύ υψηλό ρυθμό και αφορούν την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων ουσιών.

Οξείδωση σημαίνει την πρόσληψη οξυγόνου από την χημική ουσία που συμμετέχει στην αντίδραση και την απόδοση ηλεκτρονίων.

Αναγωγή σημαίνει την αποβολή οξυγόνου από την χημική ένωση και την πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Κάθε στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα μπορεί να βρεθεί με διαφορετικό **αριθμό οξείδωσης** ή **βαθμίδα οξείδωσης** (oxidation state).

Ο αριθμός οξείδωσης περιγράφει την περίσσεια ή το έλλειμα ηλεκτρονίων σε σχέση με την στοιχειακή του κατάσταση. Ο αριθμός οξείδωσης περιγράφεται με Ρωμαϊκούς αριθμούς σε παρένθεση, π.χ., (I), (II), (-IV), κλπ.

<u>Element</u>	<u>Oxidation State</u>	<u>Species</u>
Nitrogen	N (+V)	NO_3^-
	N(+III)	NO_2^-
	N(O)	N_2
	N (-III)	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$
Sulfur	S (+VI)	SO_4^{2-}
	S (+II)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	S (O)	S^0
	S(-II)	$\text{H}_2\text{S}, \text{HS}^-, \text{S}^{2-}$
Iron	Fe (+III)	Fe^{3+}
	Fe (+II)	Fe^{2+}
Manganese	Mn (+VI)	MnO_4^{2-}
	Mn (+IV)	$\text{MnO}_2 (\text{s})$
	Mn (+III)	$\text{MnOOH} (\text{s})$
	Mn (+II)	Mn^{2+}

Δυναμικό Οξειδοαναγωγής

Ο ρυθμός και η κίνηση της αντίδρασης προσδιορίζεται από το **δυναμικό οξειδοαναγωγής** (REDOX potential, Eh).

Το Redox potential μετριέται με ηλεκτρόδια και αν είναι θετικό σημαίνει οξειδωτικό περιβάλλον, αν αρνητικό τότε αναγωγικό περιβάλλον.

Οξειδωμένη μορφή + e⁻ → Ανοιγμένη μορφή

Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού και του αναγωγικού σώματος. Το πιο άφθονο και ισχυρό οξειδωτικό στη φύση είναι το οξυγόνο και το ισχυρότερο αναγωγικό θεωρείται το οργανικό υλικό και το υδρογόνο.

Με τη βοήθεια του Eh είναι δυνατόν να υπολογισθούν με ακρίβεια οι συγκεντρώσεις ιόντων ή ενώσεων στο περιβάλλον αυτό.

Επιφάνεια θάλασσας: Eh=+0,3 (οξειδωτικό περιβάλλον)

Πυθμένας: Eh=-0,6 (αναγωγικό περιβάλλον) - περίσσεια οργανικού υλικού και έλλειψης οξυγόνου. Γενικά, χαμηλό Eh συμβάλλει στη διατήρηση οργανικής ύλης σ' ένα ίζημα.

Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

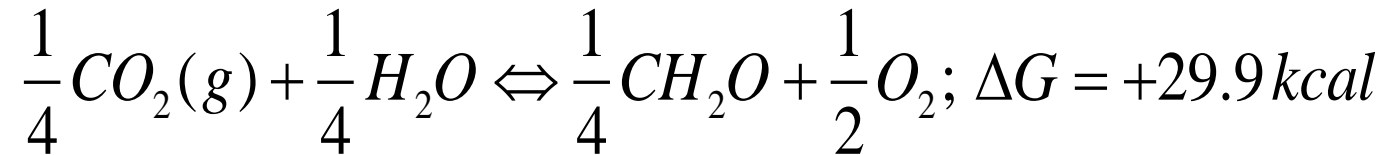
Στο θαλάσσιο περιβάλλον οι αντιδράσεις REDOX παίζουν σημαντικό ρόλο στις βιογεωχημικές διεργασίες.

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.

Φωτοσύνθεση

Η πλέον γνωστή αντίδραση οξειδοαναγωγής στη θάλασσα είναι η φωτοσύνθεση. Το ανόργανο διοξείδιο του άνθρακα που είναι διαλυμένο στο νερό υδρολύεται και μετατρέπεται σε χημικές ενώσεις που συνθέτουν τη βιομάζα των οργανισμών αυτών, ενώ παράγεται μοριακό οξυγόνο ως παραπροϊόν. Αυτή είναι η αντίδραση της **φωτοσύνθεσης**:



(+) σημαίνει απαίτηση σε εισροή ενέργειας

(-) σημαίνει έκλυση ή απελευθέρωση ενέργειας

Η φωτοσύνθεση είναι ενδόθερμη αντίδραση.

Η χημική ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση αποθηκεύεται στις οργανικές ενώσεις και μεταφέρεται μέσω της τροφικής αλυσίδας, καθώς το φυτοπλαγκτόν καταναλώνεται από ζωϊκούς οργανισμούς (ζωοπλαγκτόν) ή αποσυντίθεται από τα μικρόβια.

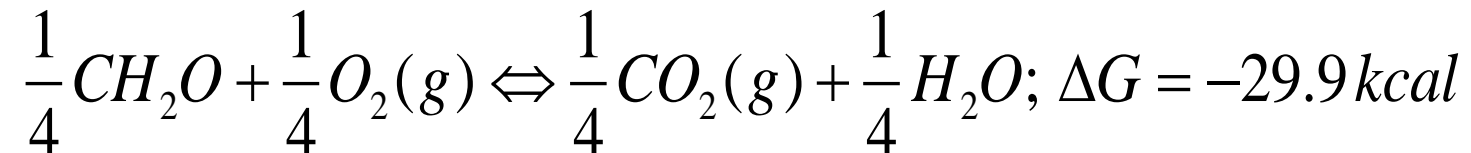
Οι ζωϊκοί οργανισμοί και τα μικρόβια χρησιμοποιούν το πλαγκτονικό οργανικό υλικό για το μεταβολισμό τους μέσω της αντίδρασης της **αναπνοής (respiration)**.

Η αναπνοή είναι εξώθερμη αντίδραση.

Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Καθώς οι θαλάσσιοι οργανισμοί εξαρτώνται από την ενέργεια που εκλύουν οι **αντιδράσεις οξειδο-αναγωγής**, η αντίδραση που παράγει τη μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας, αναμένεται να είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Στο θαλασσινό νερό, η αντίδραση που εκλύει τη μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας είναι η **αερόβια οξείδωση του οργανικού υλικού**.



Η οποία εκλύει 29.95 kcal per mole οργανικού υλικού που οξειδώνεται, και αποτελεί τη κύρια μεταβολική αντίδραση με την οποία οι ζωικοί οργανισμοί τρέφονται.

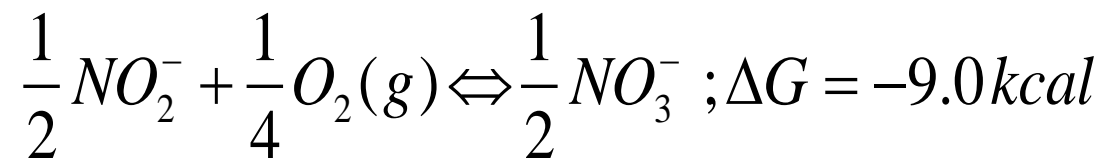
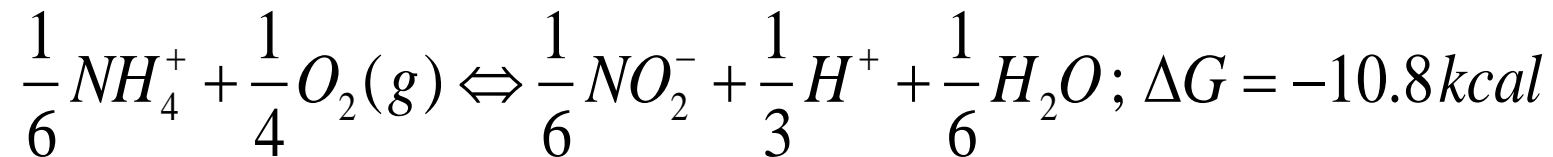
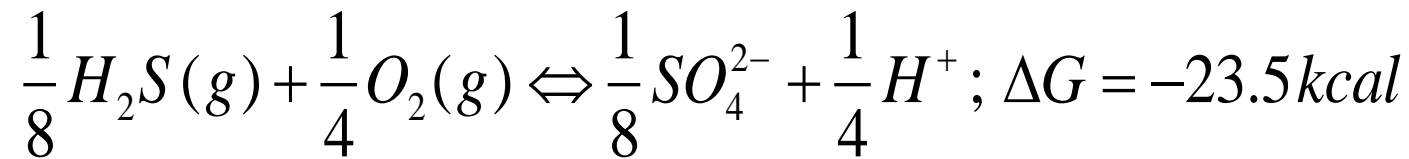
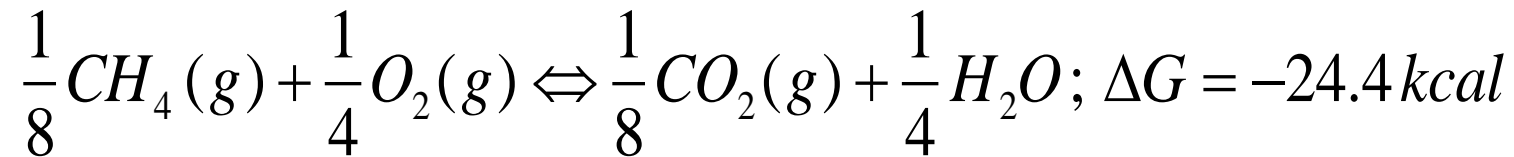
Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Μόλις καταναλωθεί όλο το οργανικό υλικό, 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)**.

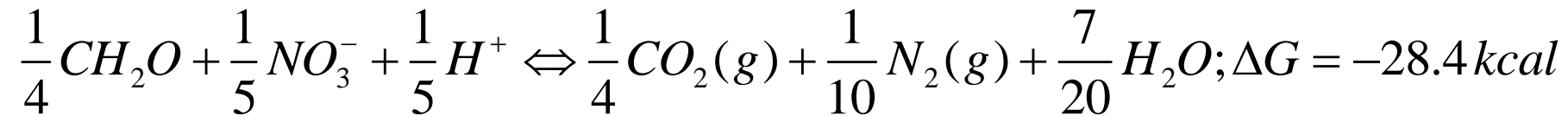
Άλλες αντιδράσεις οξειδωσης:



Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Αν κατά την οξείδωση του οργανικού υλικού, το οξυγόνο εξαντληθεί πρώτο, τότε ο επόμενος παράγοντας οξείδωσης θα πάρει τη θέση του, δηλ. τα νιτρικά άλατα τα οποία ανάγονται για τη παραγωγή αέριου αζώτου (N₂).

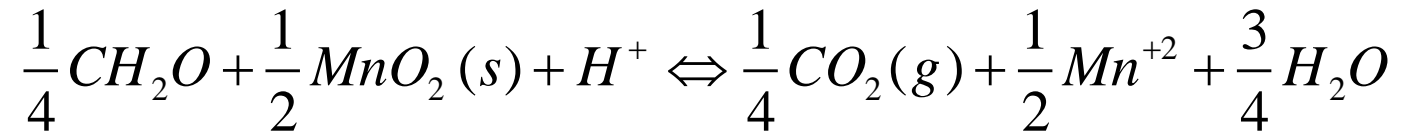
Η διαδικασία αυτή καλείται **απονιτροποίηση (denitrification)** και λαμβάνει χώρα υπό τη παρουσία συγκεκριμένων θαλάσσιων μικροβίων.



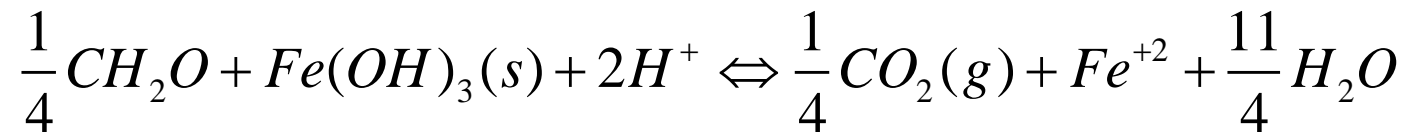
Λόγω της σημαντικής παρουσίας του, **το οργανικό υλικό είναι ο κύριος παράγοντας αναγωγής στο θαλάσσιο περιβάλλον.**

Αντιδράσεις REDOX και Φωτοσύνθεση

Άλλες αντιδράσεις αναγωγής είναι η αναγωγή του μαγγανίου



η αναγωγή του σιδήρου



Επιπτώσεις αντιδράσεων REDOX

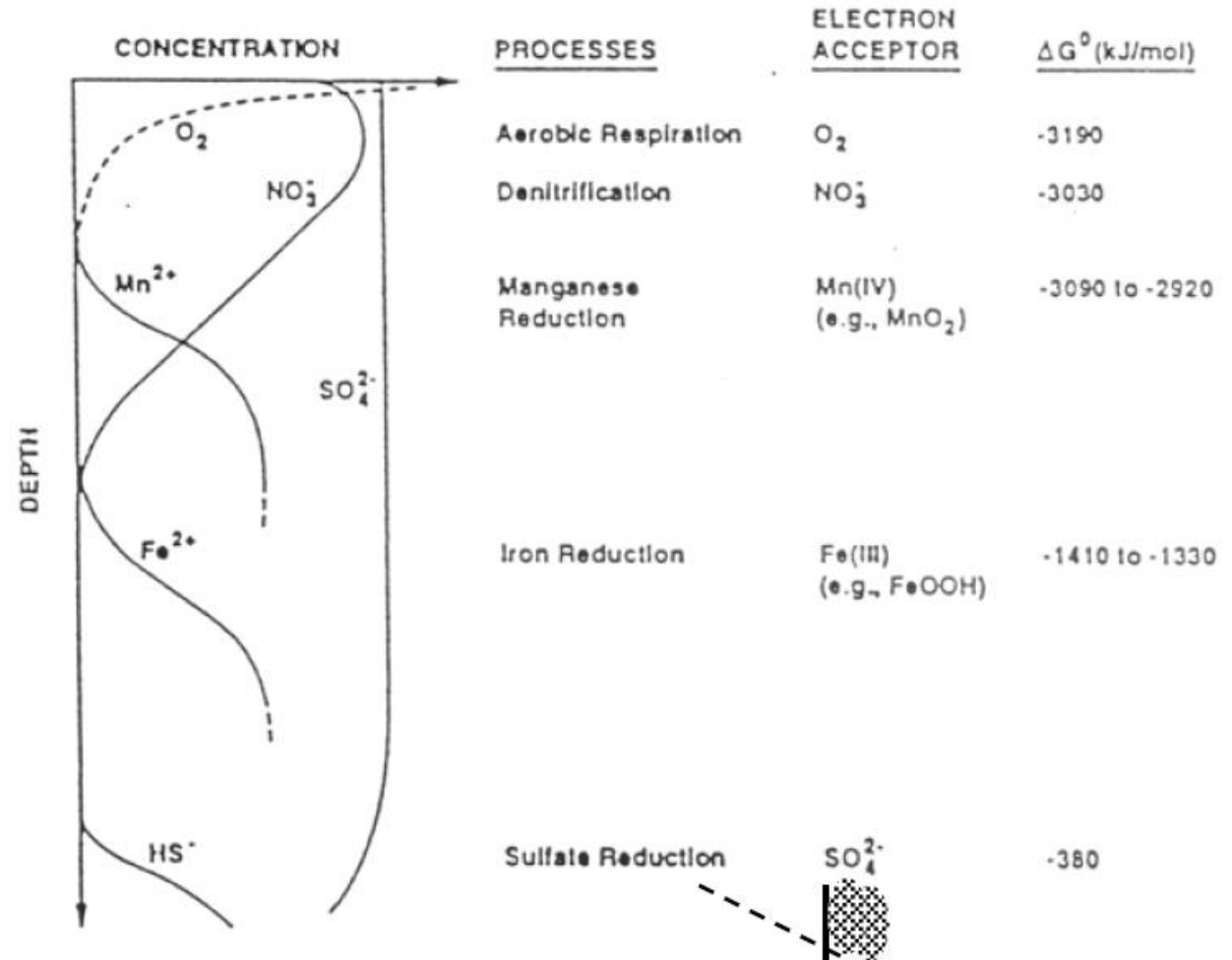
Αερόβια αναπνοή, δηλ. κατανάλωση οξυγόνου

Απονιτροποίηση, δηλ. μείωση νιτρικών και παραγωγή μοριακού αζώτου από την αναγωγή νιτρικών

Αναγωγή μαγγανίου, δηλ. παραγωγή ιόντων μαγγανίου από την αναγωγή διοξειδίου του μαγγανίου

Αναγωγή σιδήρου, δηλ. παραγωγή ιόντων σιδήρου από αναγωγή οξειδίων σιδήρου

Αναγωγή θεικών, δηλ. παραγωγή ιόντων HS⁻ από αναγωγή θεικών αλάτων και παραγωγή υδρόθειου

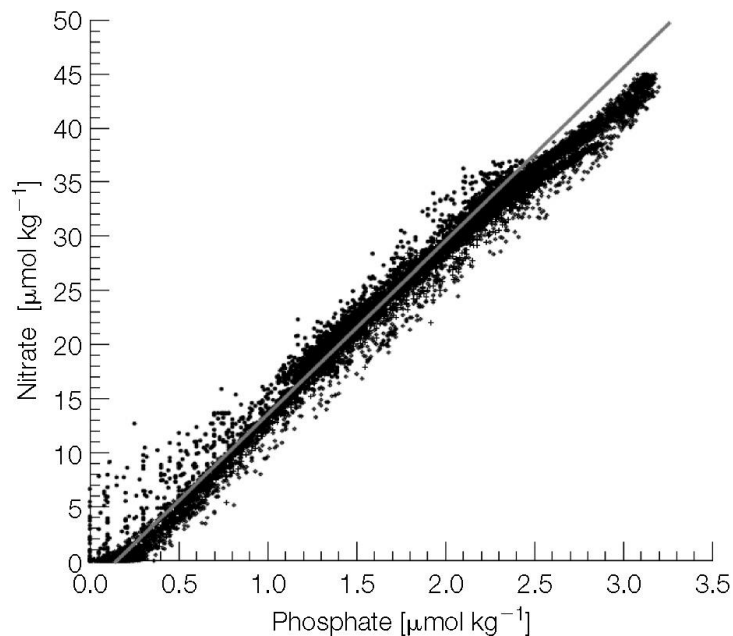


Η ΠΛΗΡΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗ ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗΣ



Η εξίσωση 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.



Ο Redfield (1963) προσδιόρισε ότι η αναλογία αζώτου προς φώσφορο τόσο πλαγκτόν όσο και στο νερό είναι 16:1.

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

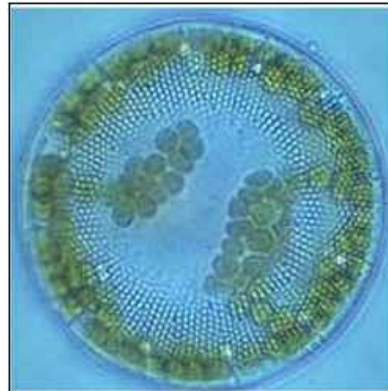
1. Είτε υπερβολική φόρτιση σε αζωτούχες ενώσεις ,
2. Είτε υπερβολική κατανάλωση φωσφόρου από πλαγκτόν (π.χ., κυανοβακτήρια).

Θρεπτικά Άλατα (Nutrients)

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).



Φυτοπλαγκτόν (Phytoplankton)

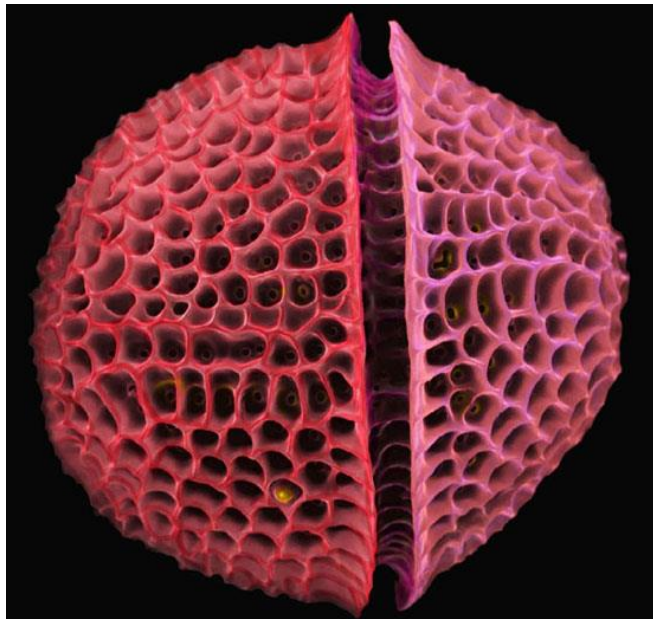
Με τον όρο φυτοπλαγκτόν εννοούμε:

A) τα διάτομα (diatoms)

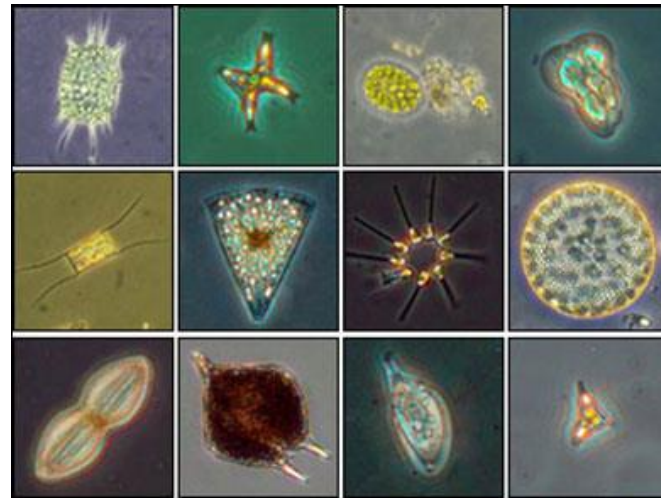
B) τα δινομαστιγωτά (dinoflagellates)

Γ) τα κοκκολιθοφόρα (coccolithophorids)

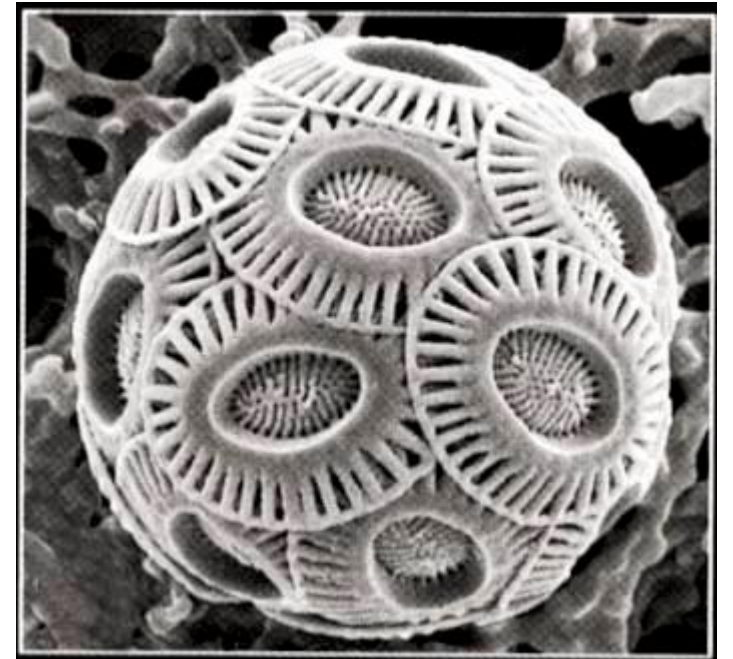
Δ) τα φωτοσυνθετικά βακτήρια



Διάτομο φυτοπλαγκτόν

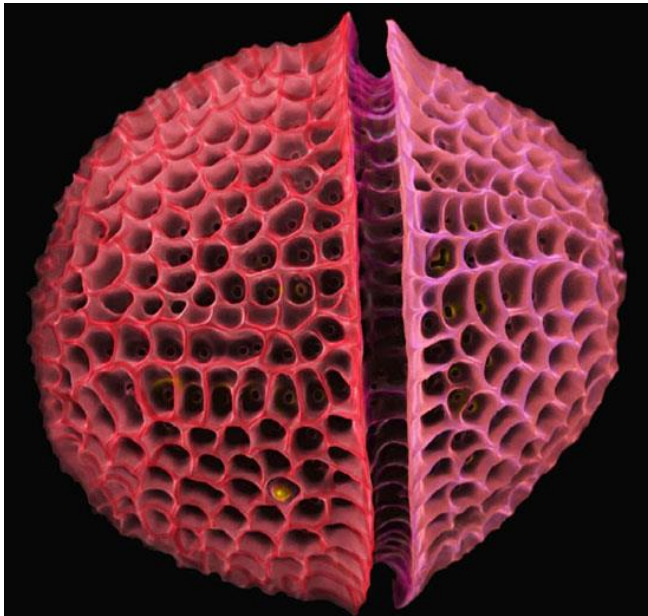


Δινομαστιγωτό φυτοπλαγκτόν



Κοκκολιθοφόρο φυτοπλαγκτόν

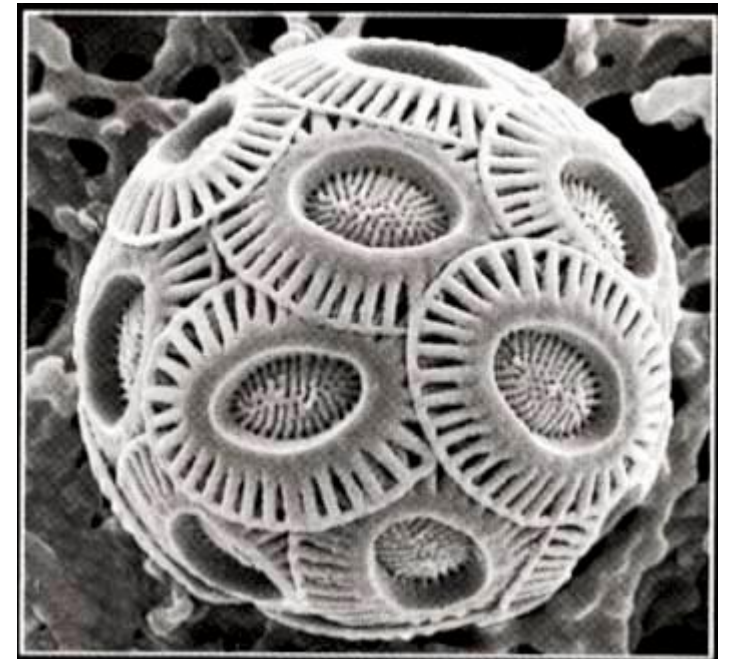
Φυτοπλαγκτόν (Phytoplankton)



Διάτομο φυτοπλαγκτόν

Ζελατινώδες σώμα από πλάκες ανθρακικού ασβεστίου
Μονοκύτταροι σφαιρικοί οργανισμοί
Επικρατούν σε τροπικές-υποτροπικές περιοχές

Πυριτικός σκελετός
Συμπαγής δομή από αλυσίδες.
Αναπαράγονται με διαίρεση του κυττάρου τους
Κυριαρχούν στις ψυχρές και εύκρατες θάλασσες.



Κοκκολιθοφόρο φυτοπλαγκτόν

Φυτοπλαγκτόν (Phytoplankton)



Δινομαστιγωτό φυτοπλαγκτόν

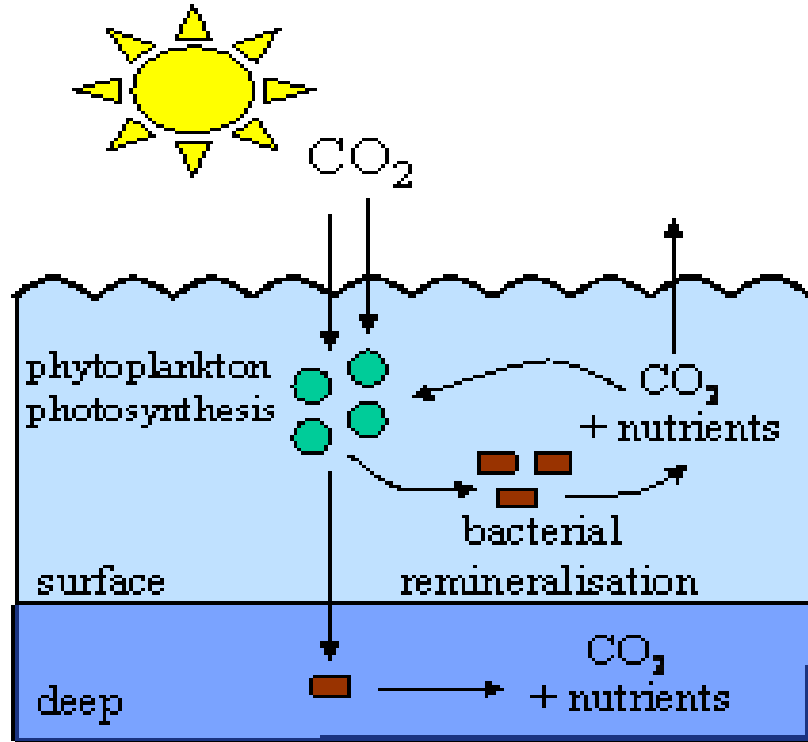
Τα πιο άφθονα και πιο μικρά φυτοπλαγκτονικά είδη
Απλοί μονοκύτταροι οργανισμοί με σκελετό από χιτίνη
και περίβλημα από πολυσακχαρίτες.
Σε μεγάλους αριθμούς δημιουργούν τα πράσινα
φυτοπλαγκτονικά «blooms» (blue-green algae).

Διαθέτουν μαστίγιο με το οποίο μετακινούνται στο νερό
Το σώμα τους καλύπτεται από σύνθετα κελύφη
Απαντώνται σε όλες τις θάλασσες
Έχουν μεγάλη ποικιλία ειδών
Σε μεγάλες συγκεντρώσεις δίνουν **ερυθρές παλίρροιες**
(red tides)



Κυανοβακτήρια

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.



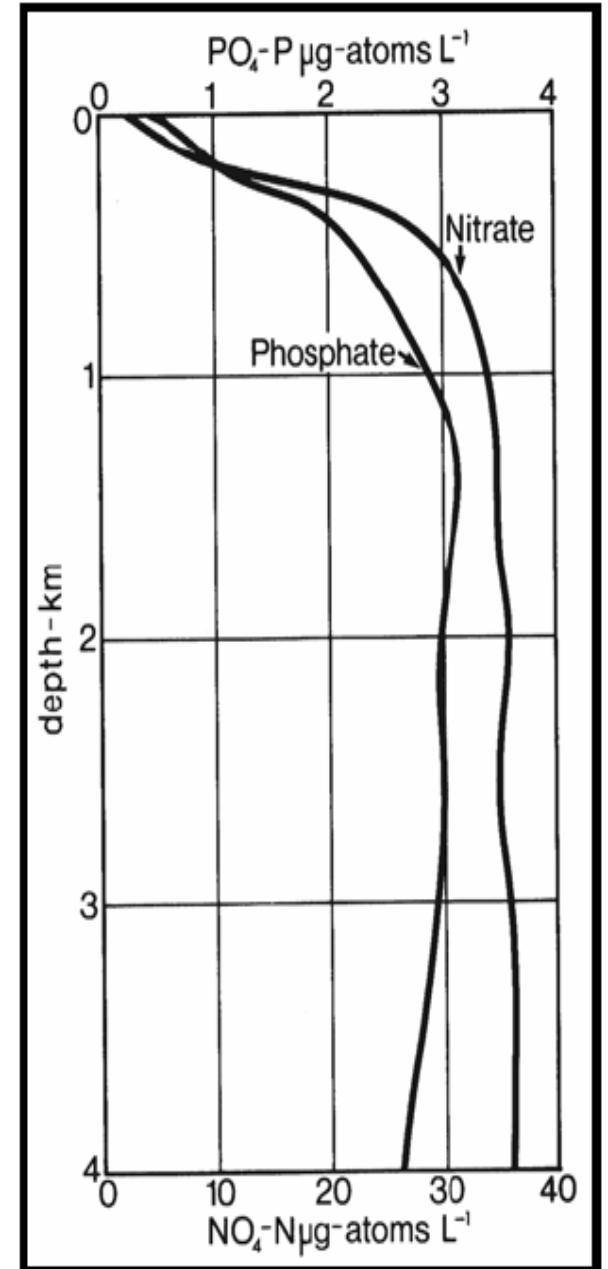
Το φυτοπλαγκτόν αναπτύσσεται γρήγορα με διάρκεια ζωής μερικών ημερών. Όταν πεθάνει βυθίζεται, αποσυντίθεται και καταναλώνεται από τα βακτήρια ή το ζωοπλαγκτόν με αποτέλεσμα τη μετατροπή του οργανικού υλικού σε CO₂ που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, και ανόργανα θρεπτικά άλατα. Η διεργασία αυτή καλείται **αποδόμηση (remineralisation)** και συνήθως συμβαίνει σε μεγάλα βάθη.

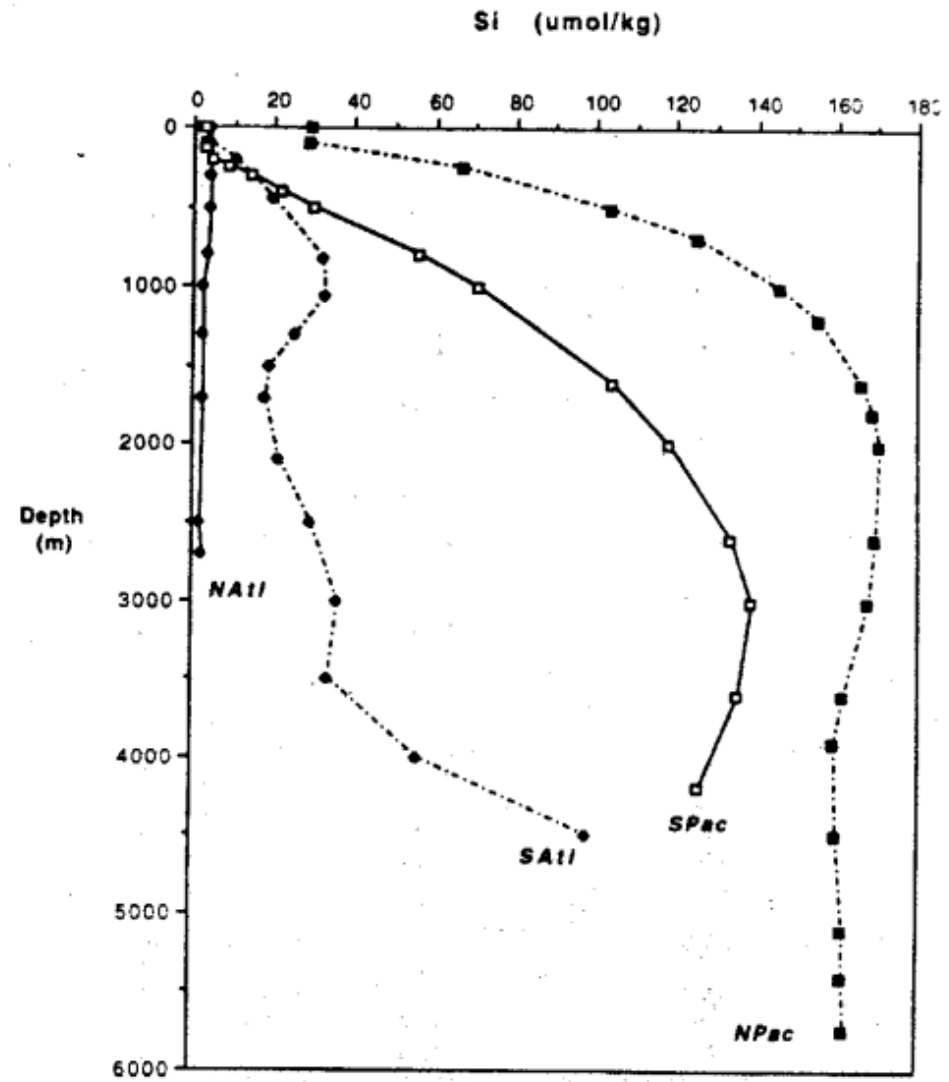
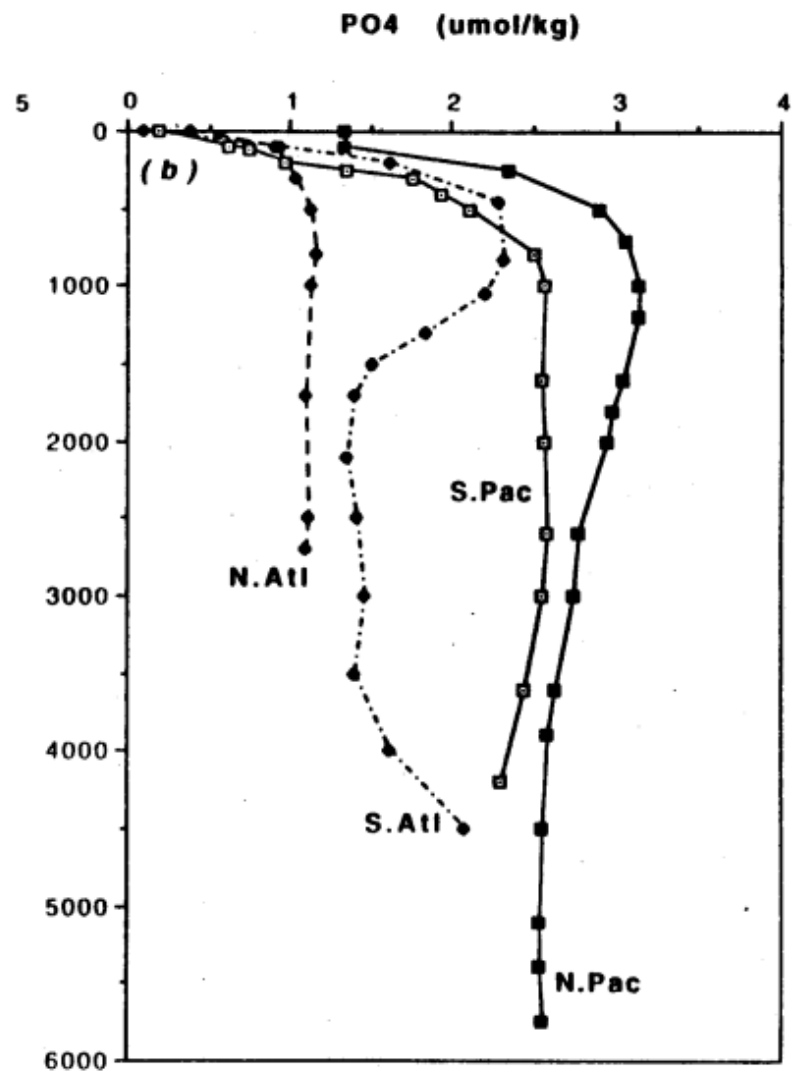
Συνεπώς υπάρχει μία καθαρή καθοδική ροή μεταφοράς θρεπτικών αλάτων στην ωκεάνια στήλη, εκτός από τις περιοχές upwelling → επαναφορά θρεπτικών αλάτων.

Στο διπλανό διάγραμμα βλέπουμε τυπικό κατακόρυφο προφίλ νιτρικών και φωσφορικών αλάτων στον Ατλαντικό ωκεανό. Παρατηρούμε χαμηλές τιμές στην επιφάνεια και έως την ευφωτική ζώνη καθώς τα θρεπτικά άλατα συμμετέχουν στην φωτοσύνθεση και στην παραγωγή οργανικού υλικού. Στην συνέχεια οι συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων αυξάνουν σταδιακά με το βάθος.

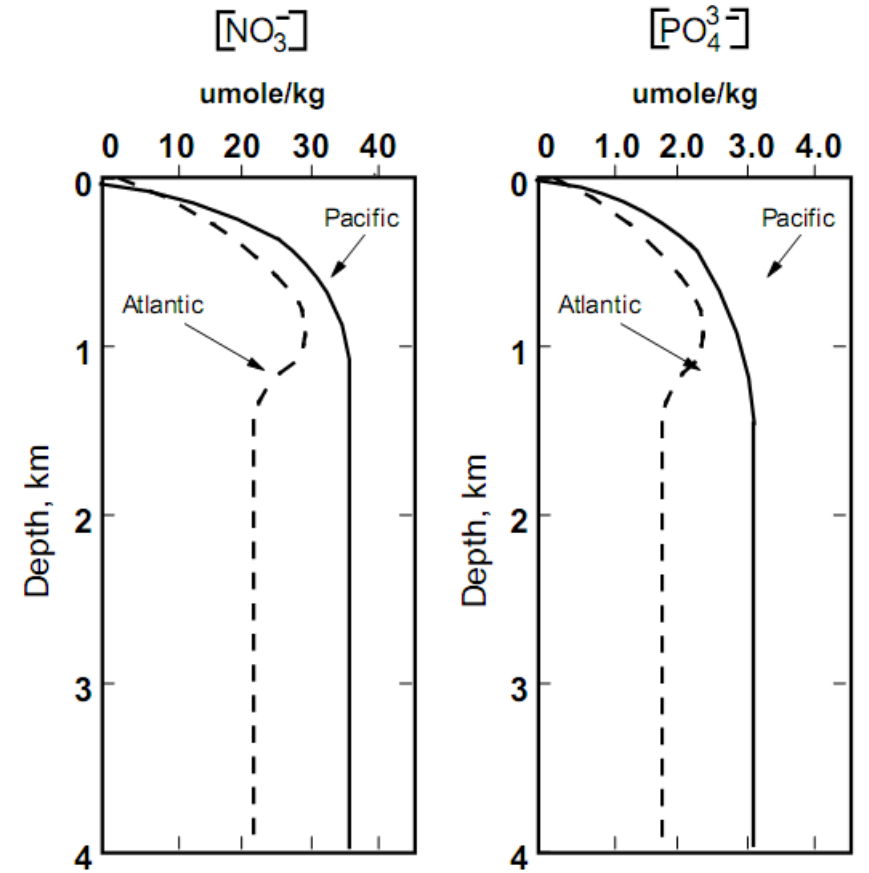
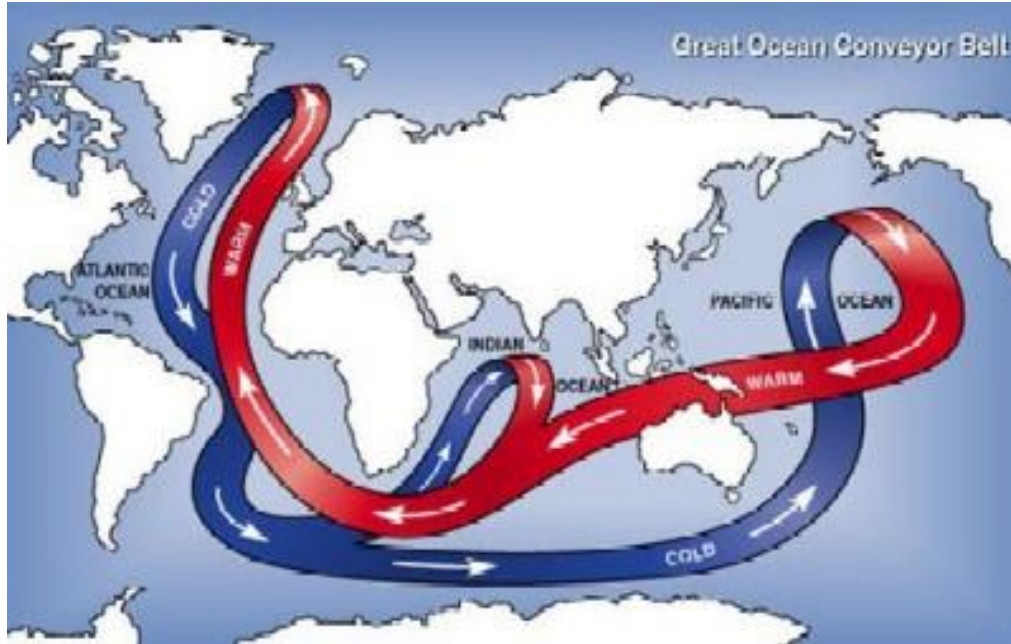
Για τη συνέχιση της ανάπτυξης του φυτοπλαγκτόν, θα πρέπει να υπάρξει ένας μηχανισμός επαναφοράς των θρεπτικών αλάτων από την αφωτική προς την ευφωτική ζώνη.

Η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα σε περιοχές έντονης ανοδικής **κατακόρυφης κίνησης υδατίνων μαζών (upwelling regions)**, στις οποίες αναπτύσσεται σημαντική αλιευτική δραστηριότητα.

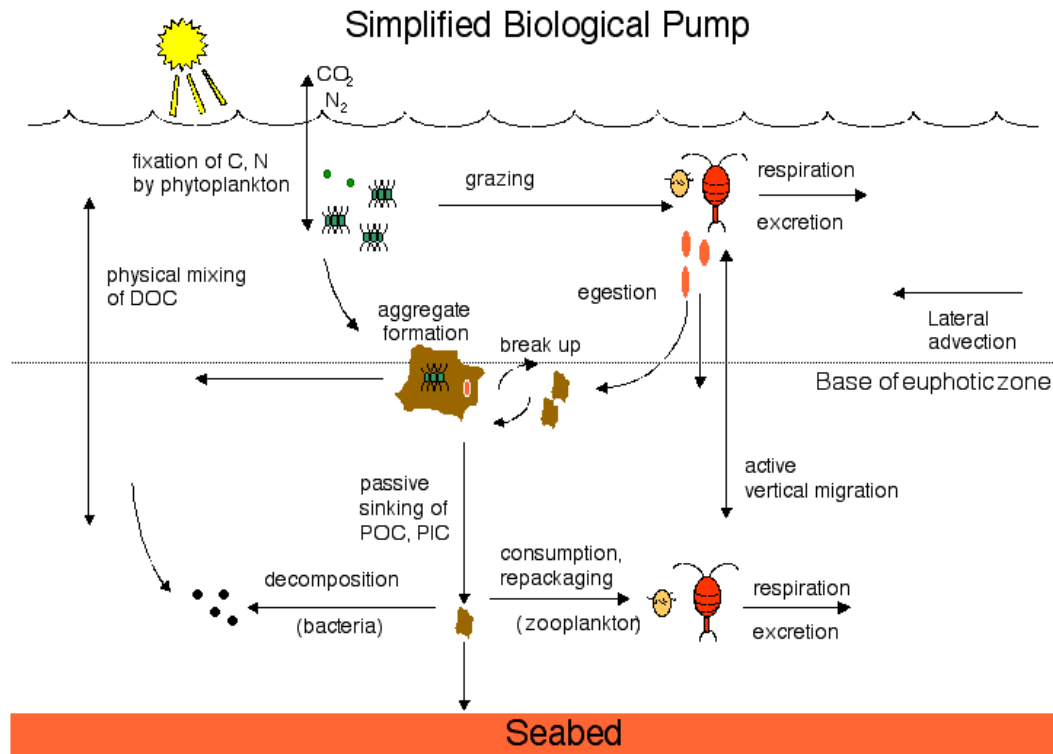




Ένα βασικό χαρακτηριστικό της κατανομής θρεπτικών αλάτων είναι η υψηλότερη συγκέντρωσή τους στα βαθιά νερά του Ειρηνικού Ωκεανού, σε σχέση με τα αντίστοιχα του Ατλαντικού Ωκεανού. Αυτό οφείλεται στη κατακόρυφη ροή φυτοπλαγκτόν το οποίο αποσυντίθεται και κινείται οριζόντια μέσω της ωκεάνιας μεγάλου βάθους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



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 πλαγκτού το οποίο αποσυντίθεται και κινείται οριζόντια μέσω της ωκεάνιας μεγάλου βάθους κυκλοφορίας.



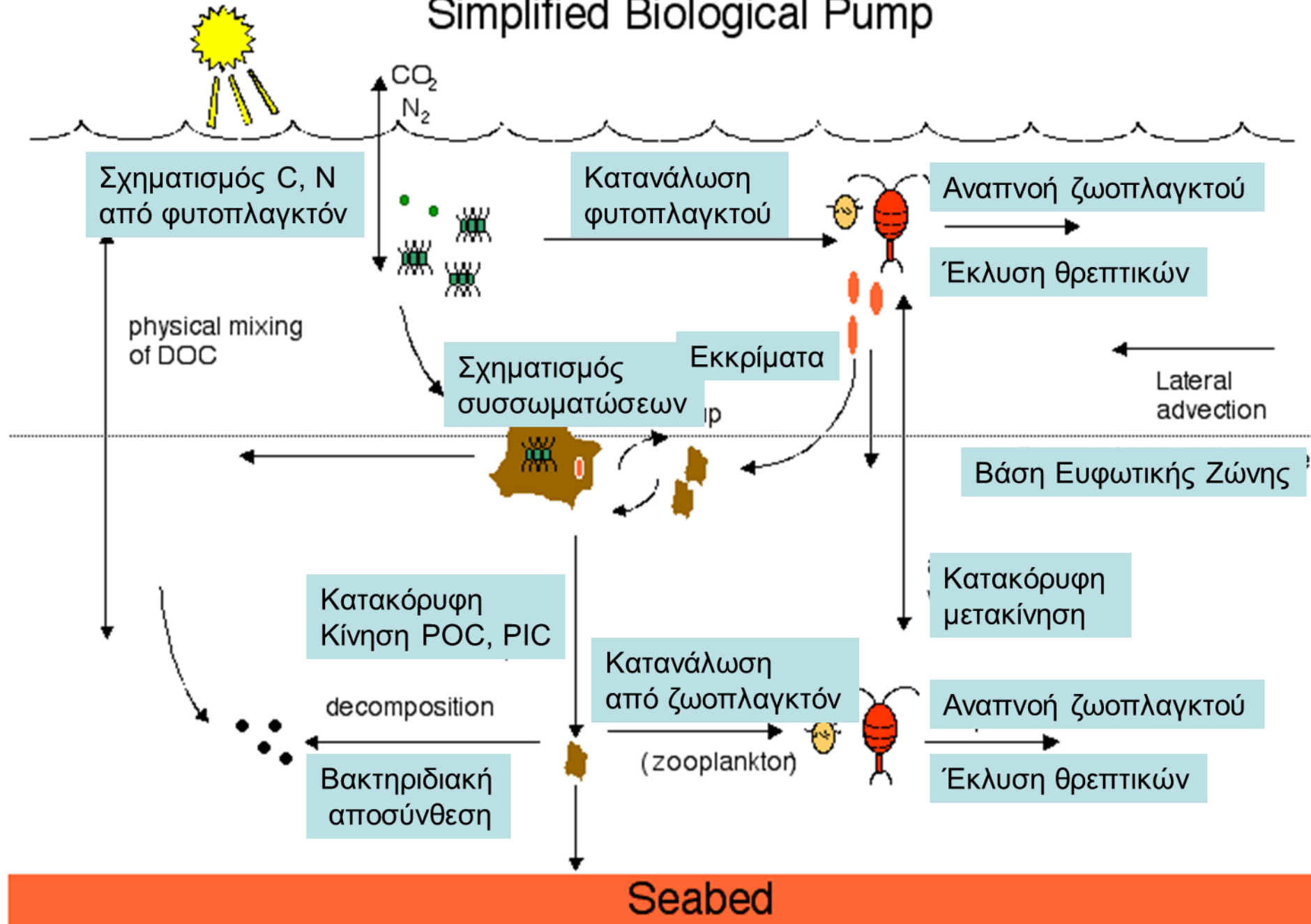
Ωστόσο, αν το φυτοπλαγκτόν βυθιστεί και αποδομηθεί σε μεγαλύτερα βάθη, αυτό σημαίνει ότι τα θρεπτικά άλατα και το διοξείδιο του άνθρακα αποθηκεύονται στα βάθη αυτά.

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 έτσι 1.000 χρόνια και καλείται **biological pump**.

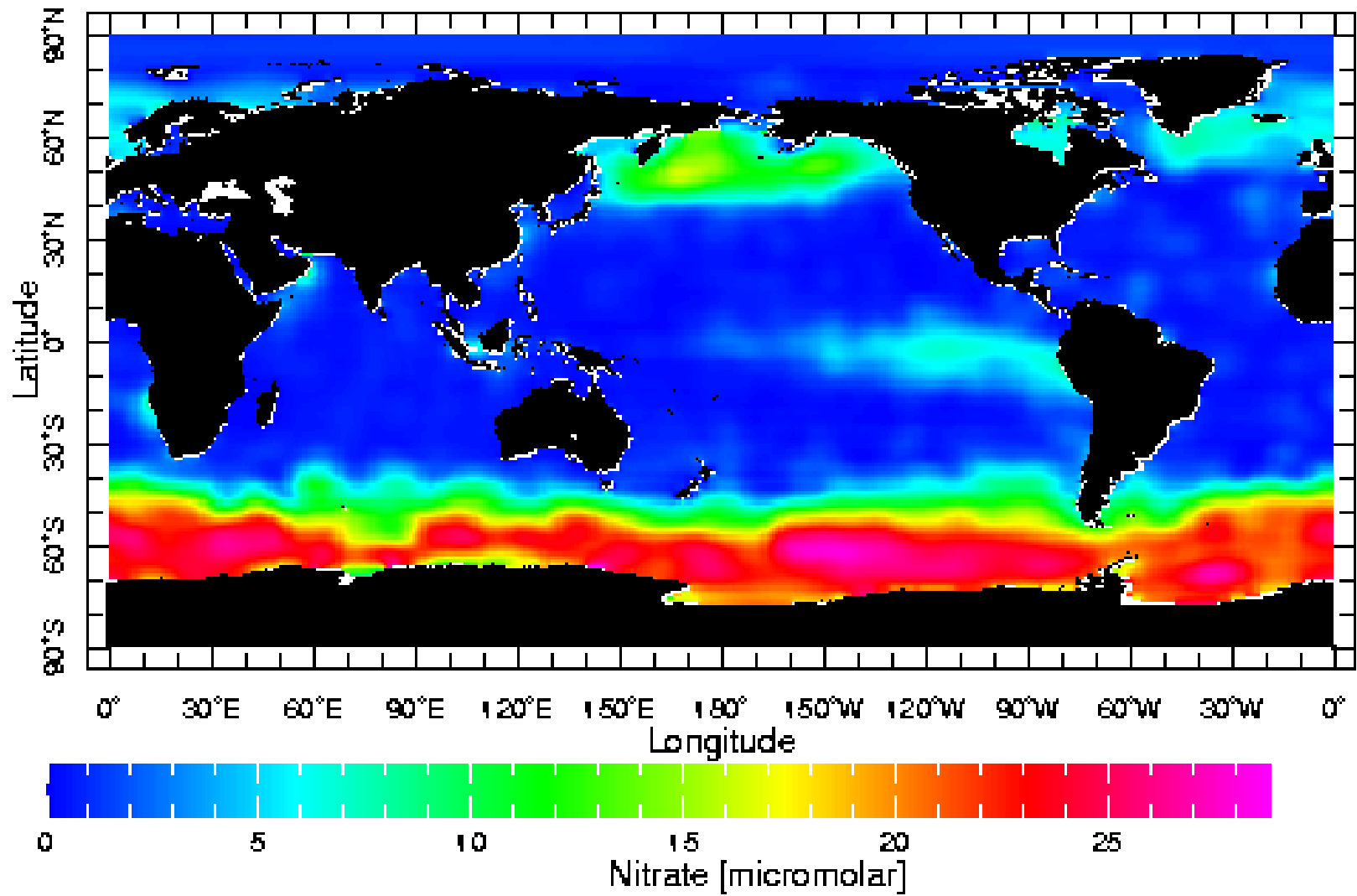
Το 15% του άνθρακα της φωτοσύνθεσης αποθηκεύεται στα βαθύτερα στρώματα του ωκεανού. Ένα μικρό τμήμα ιζηματοποιείται. Ένα άλλο μικρό τμήμα μετατρέπεται σε πετρέλαιο ή λιθάνθρακα.

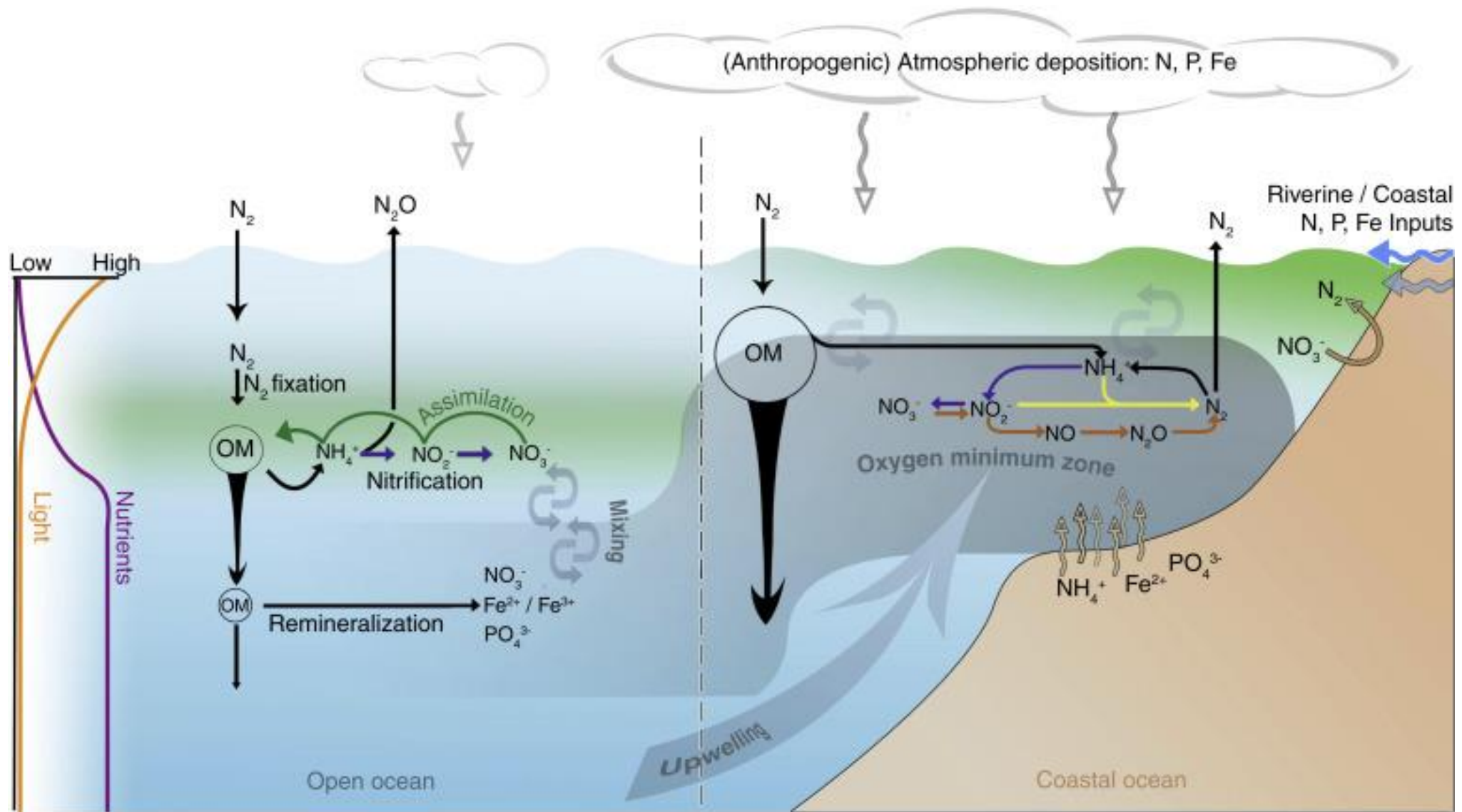
Έτσι, η καύση υδρογονανθράκων ελευθερώνει τον αποθηκευμένο άνθρακα με ρυθμό σχεδόν **1 εκατ. φορές υψηλότερο του φυσικού ρυθμού**.

Simplified Biological Pump



Χωρική Κατανομή Θρεπτικών Αλάτων

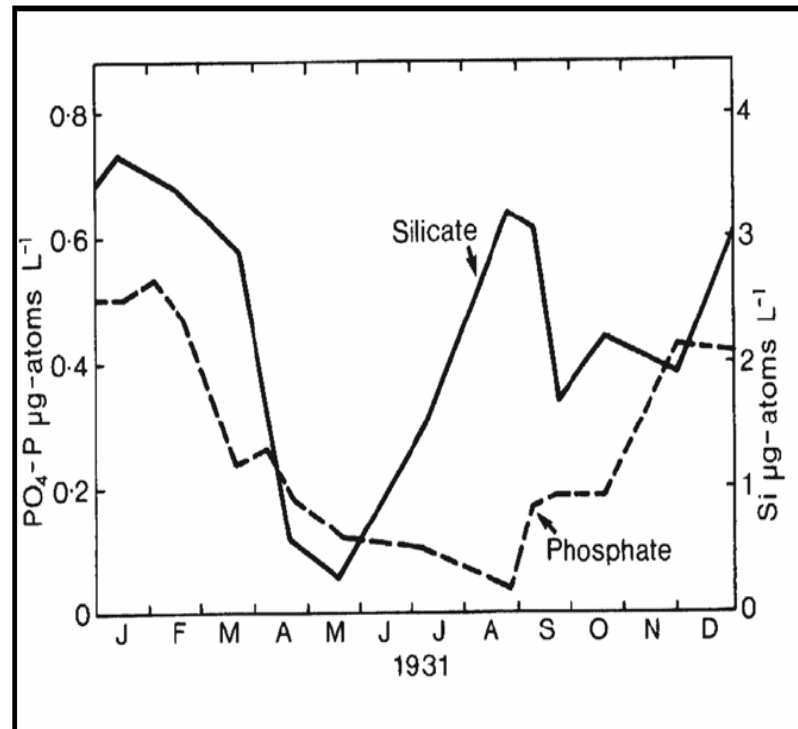




Χρονική Μεταβολή Θρεπτικών Αλάτων

Κατά την άνοιξη, 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 που οφείλεται στην ανάπτυξη της άλγης (spring phytoplankton bloom)**.

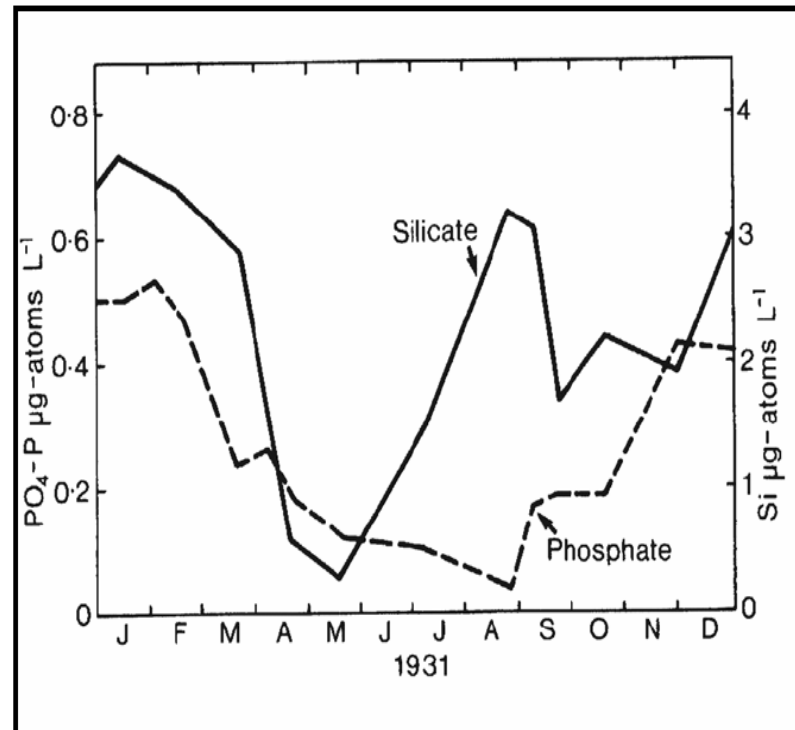
Η βιομάζα του φυτοπλαγκτόν που παράγεται καταναλώνει σχεδόν ολοκληρωτικά τα αποθέματα θρεπτικών αλάτων στο ανώτερο στρώμα της υδάτινης στήλης, οδηγώντας τις υψηλές συγκεντρώσεις φυτοπλαγκτόν σε θάνατο.



Χρονική Μεταβολή Θρεπτικών Αλάτων

Μερικές φορές, σημαντικές ποσότητες θρεπτικών αλάτων συγκεντρώνονται πάλι κατά το καλοκαίρι, όταν η τυρβώδης ενέργεια της υδάτινης στήλης έχει μειωθεί δραματικά, και το ηλιακό φως διεισδύει σε μεγαλύτερα βάθη.

Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν παραμένει σταθερή σε χαμηλά επίπεδα, καθώς η ανεμογενής δράση αναμιγνύει την υδάτινη στήλη και αναδιανέμει τα θρεπτικά άλατα που επέστρεψαν στο περιβάλλον από την αποσύνθεση των οργανισμών.



Περιοριστικός Παράγοντας (Limiting Factor)

Ως Διαλυμένο Ανόργανο Άζωτο (DIN) ορίζουμε το άθροισμα των συγκεντρώσεων του αζώτου των νιτρικών, νιτρωδών και αμμωνιακών αλάτων.

$$\text{DIN} = \text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NH}_4\text{-N}$$

Ως Διαλυμένος Ανόργανος Φώσφορος (DIP) ορίζουμε την συγκέντρωση του φωσφόρου των ορθοφωσφορικών αλάτων (DIP = $\text{PO}_4\text{-P}$)

a) Περιοριστικός παράγοντας άζωτο:

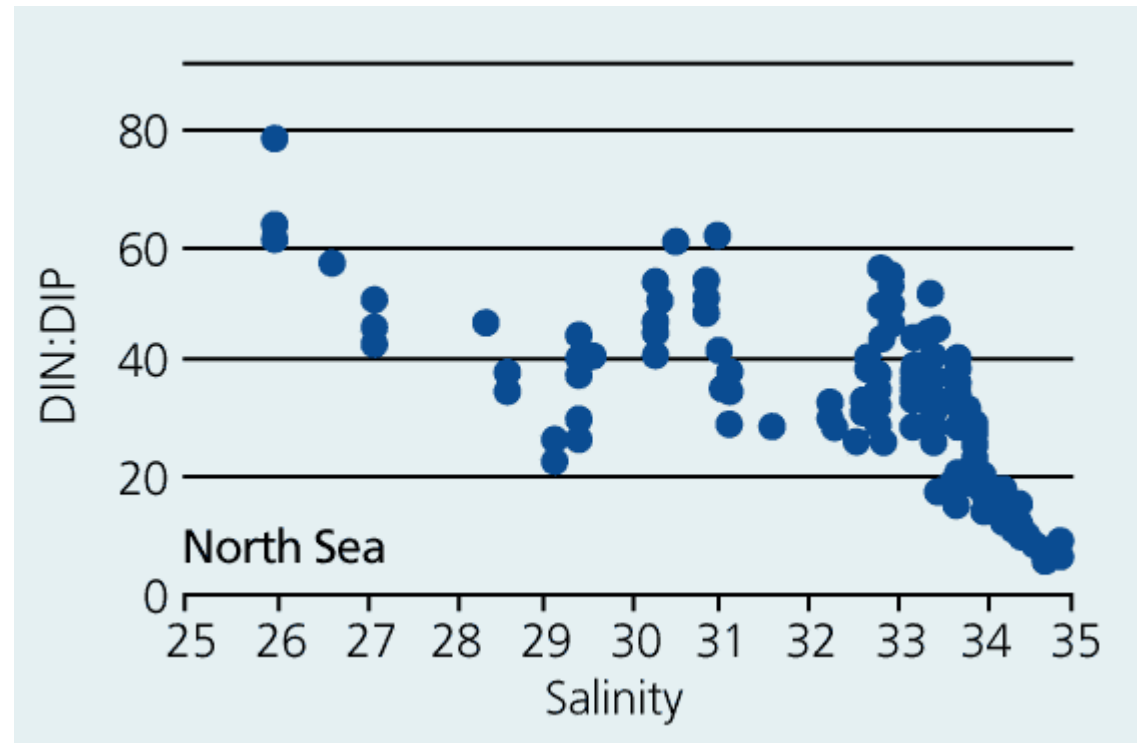
Αν $\text{DIN:DIP} < 10$ and $\text{DSi:DIN} > 1$,

b) Περιοριστικός παράγοντας πυρίτιο:

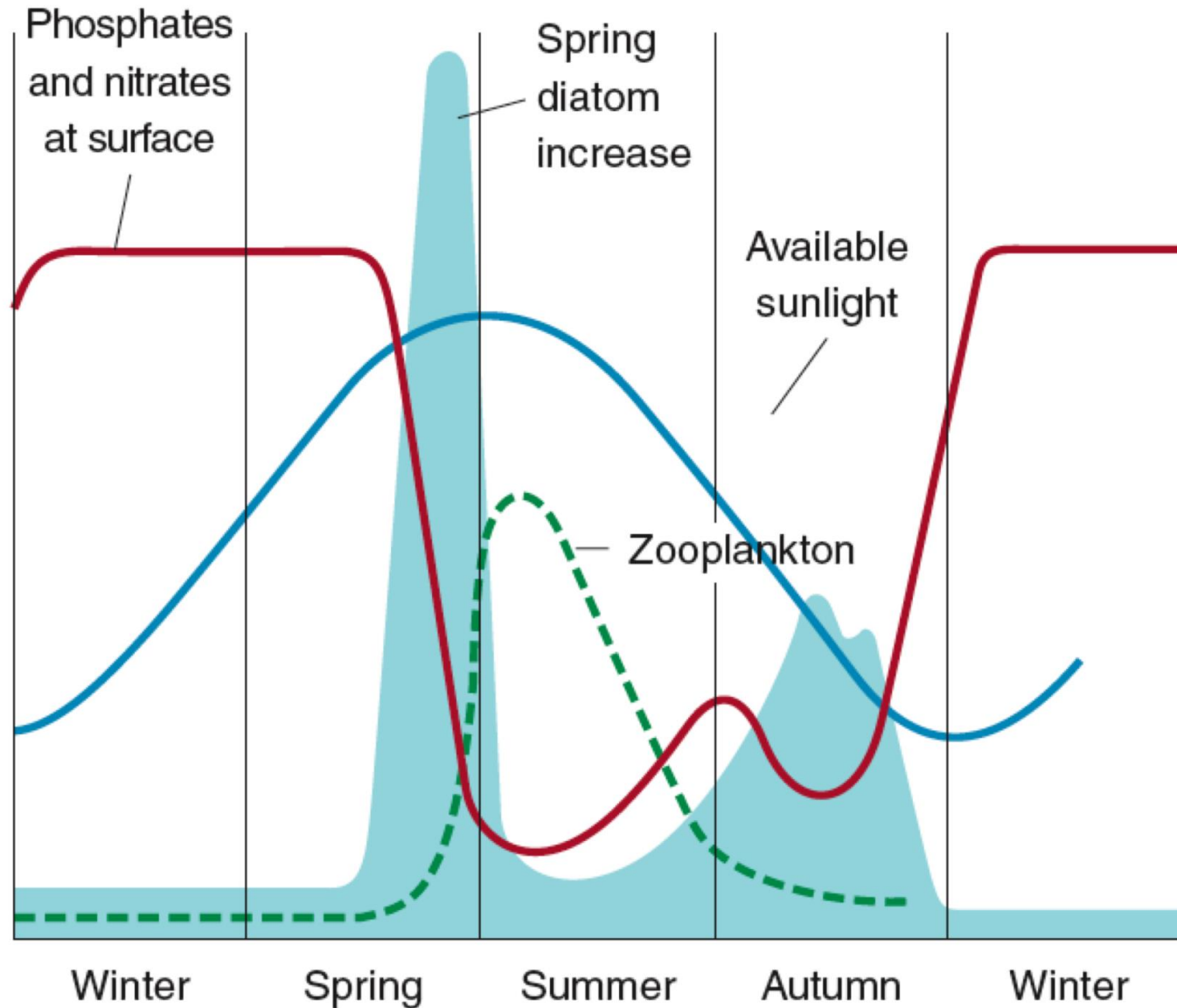
Αν $\text{DSi:DIN} < 1$ and $\text{DSi:DIP} < 10$, και

c) Περιοριστικός παράγοντας φώσφορος:

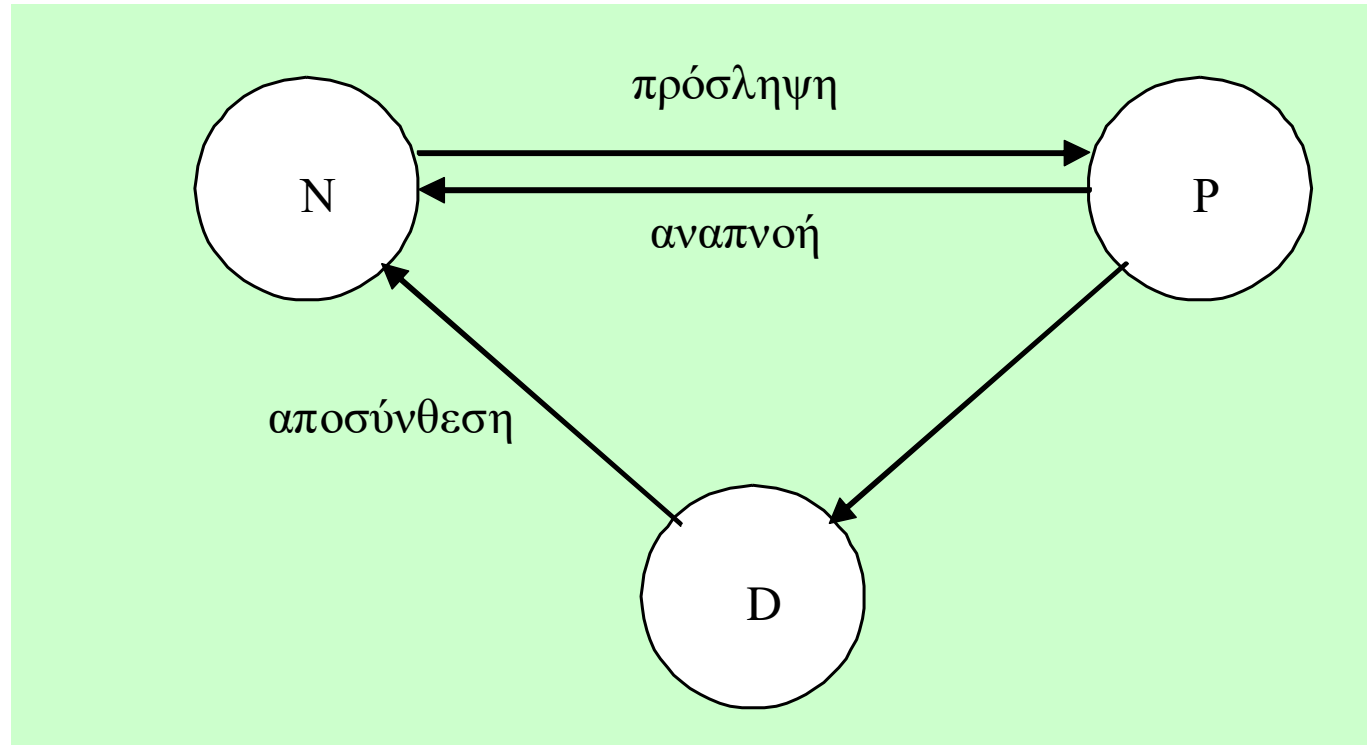
Αν $\text{DIN:DIP} > 22$ and $\text{DSi:DIP} > 22$.



Χρονική Μεταβολή Θρεπτικών Αλάτων, Φυτοπλαγκτόν και Ζωοπλαγκτόν



ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΟΜΟΙΩΜΑΤΑ

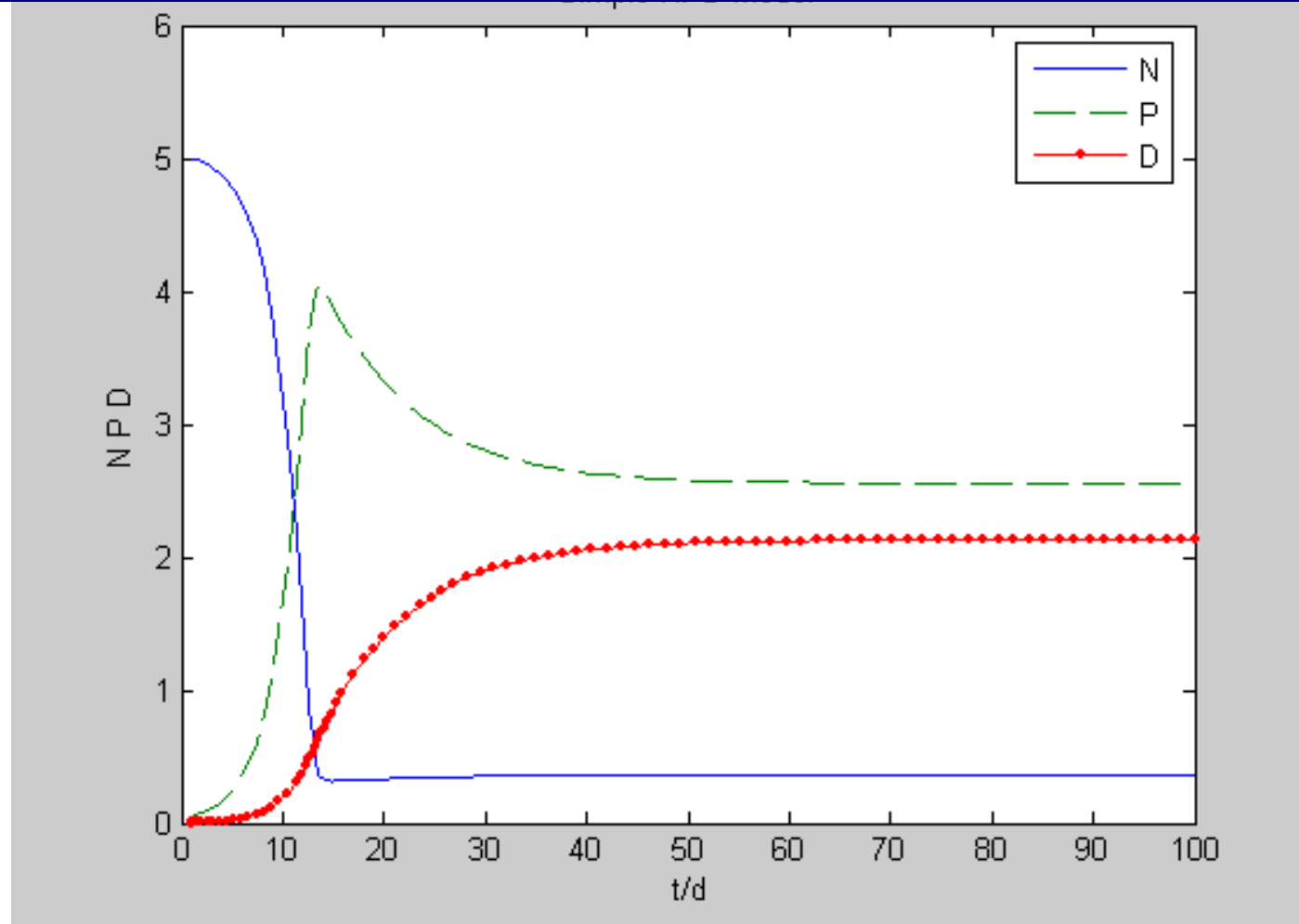


$$\frac{d}{dt}N = -r_{\max} \frac{NP}{k_N + N} + l_{PN}P + l_{DN}D$$

$$\frac{d}{dt}P = r_{\max} \frac{NP}{k_N + N} - l_{PN}P - l_{PD}D$$

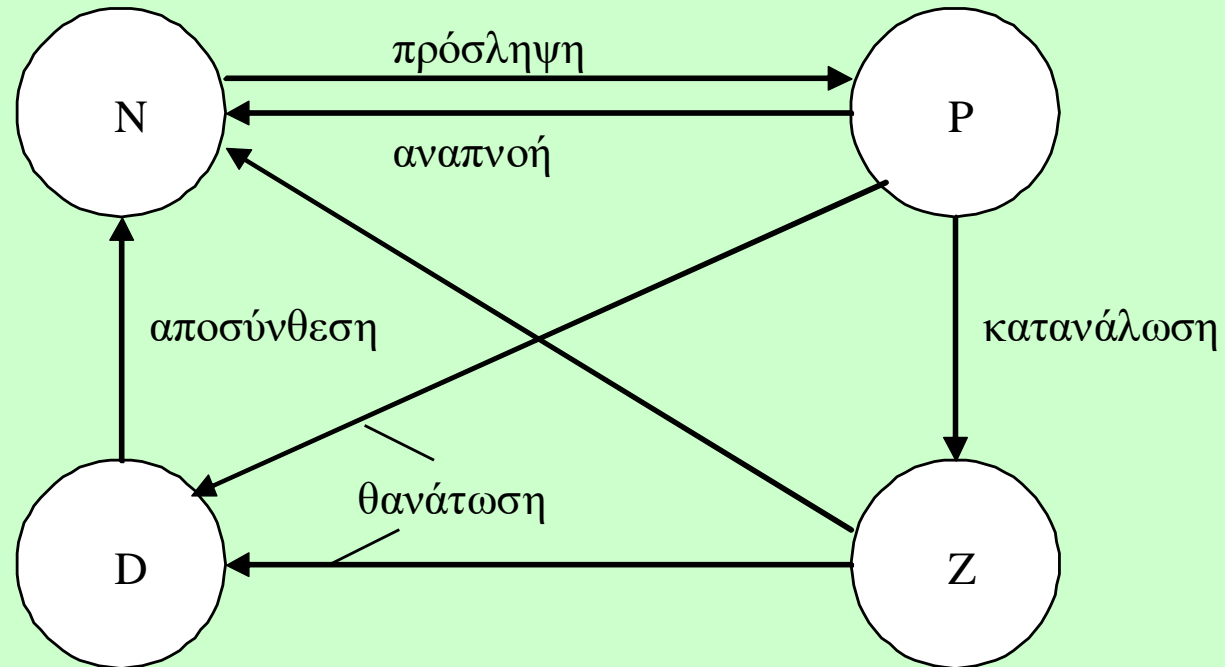
$$\frac{d}{dt}D = l_{PD}P - l_{DN}D$$

ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΟΜΟΙΩΜΑΤΑ



Αποτέλεσμα μοντέλου NPD για $k_N = 0.3 \text{ mmol m}^{-3}$, $r_{\max} = 1 \text{ d}^{-1}$, $N_0 = 5 \text{ mmol m}^{-3}$, $P_0 = 0.05 \text{ mmol/m}^3$, $D_0 = 0$

ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΟΜΟΙΩΜΑΤΑ



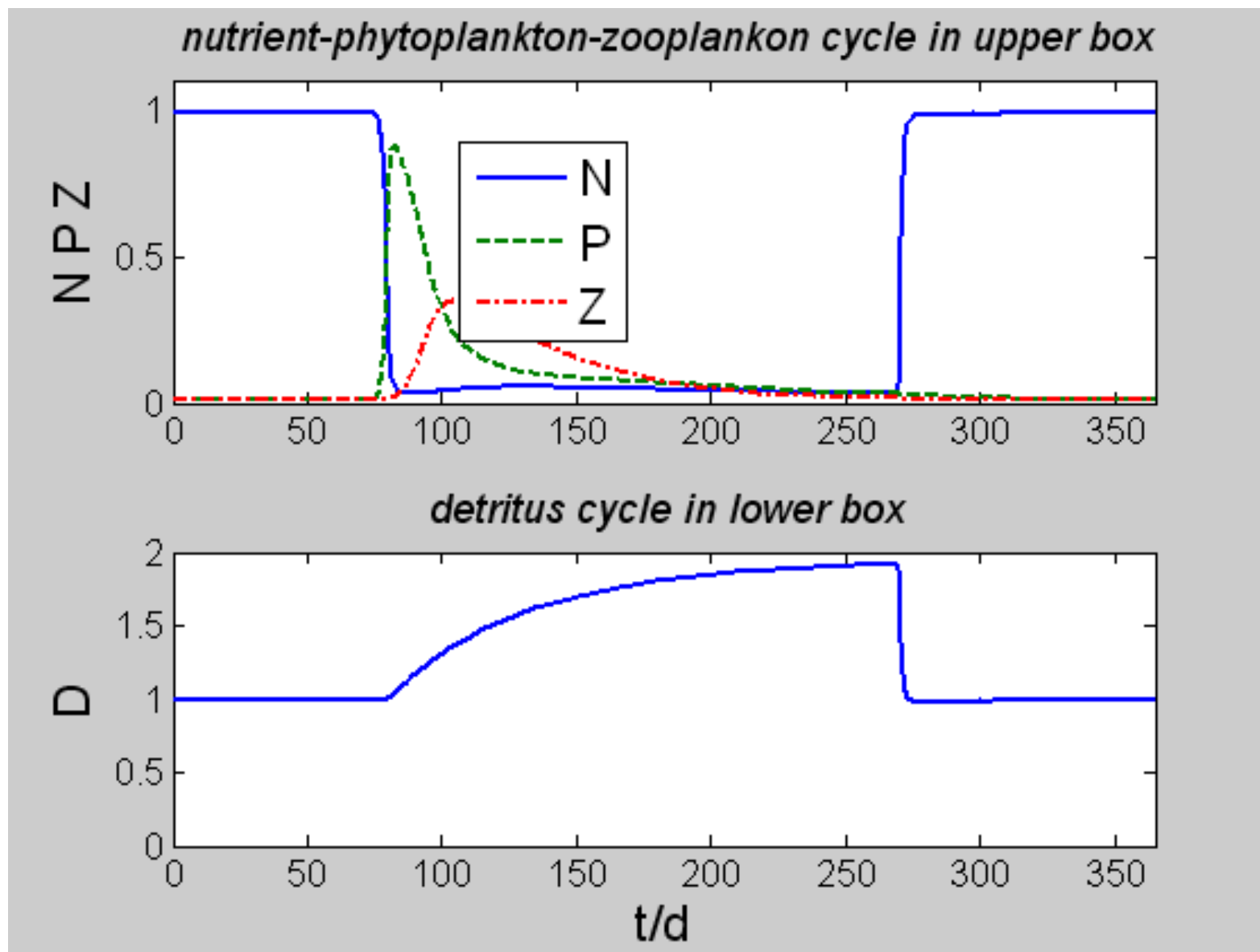
$$\frac{d}{dt} N = -R(N,t)P + l_{PN}(P - P_0) + l_{ZN}(Z - Z_0) + L_{DN}D + A_{mix}(D - N) + S_N^{ext}$$

$$\frac{d}{dt} P = +R(N,t)P - G(P,t)Z - (l_{PN}P + l_{PD})(P - P_0)$$

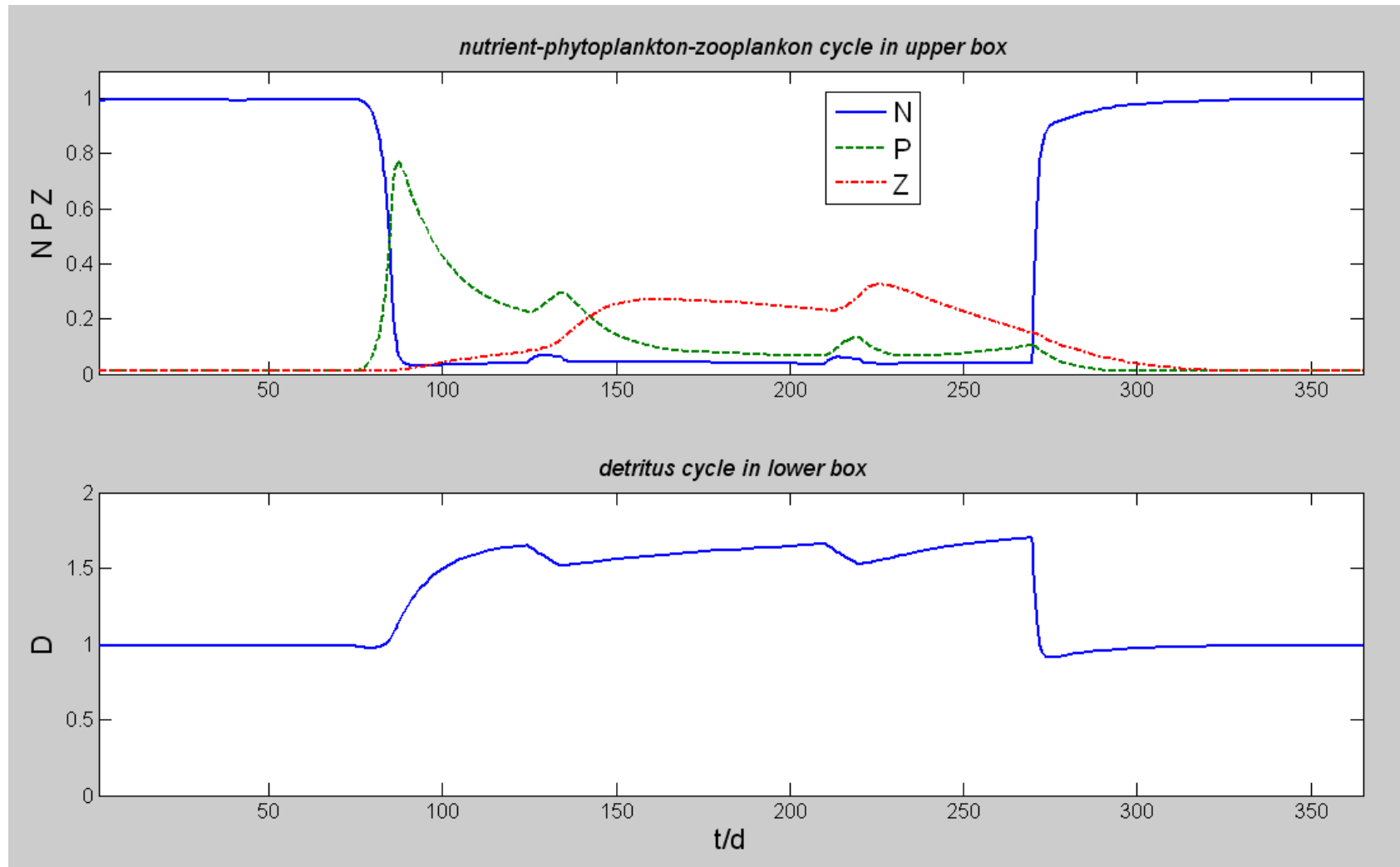
$$\frac{d}{dt} Z = G(P,t)Z - (l_{ZD} + l_{ZN})(Z - Z_0)$$

$$\frac{d}{dt} D = l_{ZD}(Z - Z_0) + l_{PD}(P - P_0) - L_{DN}D - A_{mix}(D - N) + S_D^{ext}$$

ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΟΜΟΙΩΜΑΤΑ



ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΟΜΟΙΩΜΑΤΑ



Ετήσιος κύκλος (365 ημέρες) της μεταβολής των κύριων μεταβλητών του ομοιώματος NPZD με μεταβλητούς ρυθμούς μεταφοράς μάζας και με άνεμο κατά τις ημέρες 210-220

Διαλυμένα Αέρια

Τα κύρια αέρια που διαλυτοποιούνται στον ωκεανό είναι:

A) το οξυγόνο (DO)

B) το διοξείδιο του άνθρακα (DCO_2)

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.

Διαλυμένα Αέρια

Τιμή Κορεσμού (saturation value) είναι η 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 ενδιάμεσο χώρο των εξαγώνων μορίων νερού.**

Άρα:

- Το γλυκό νερό έχει υψηλότερες τιμές κορεσμού αερίων από το θαλασσινό, γιατί η αύξηση της αλατότητας καταστρέφει τα εξαγώνα, 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.

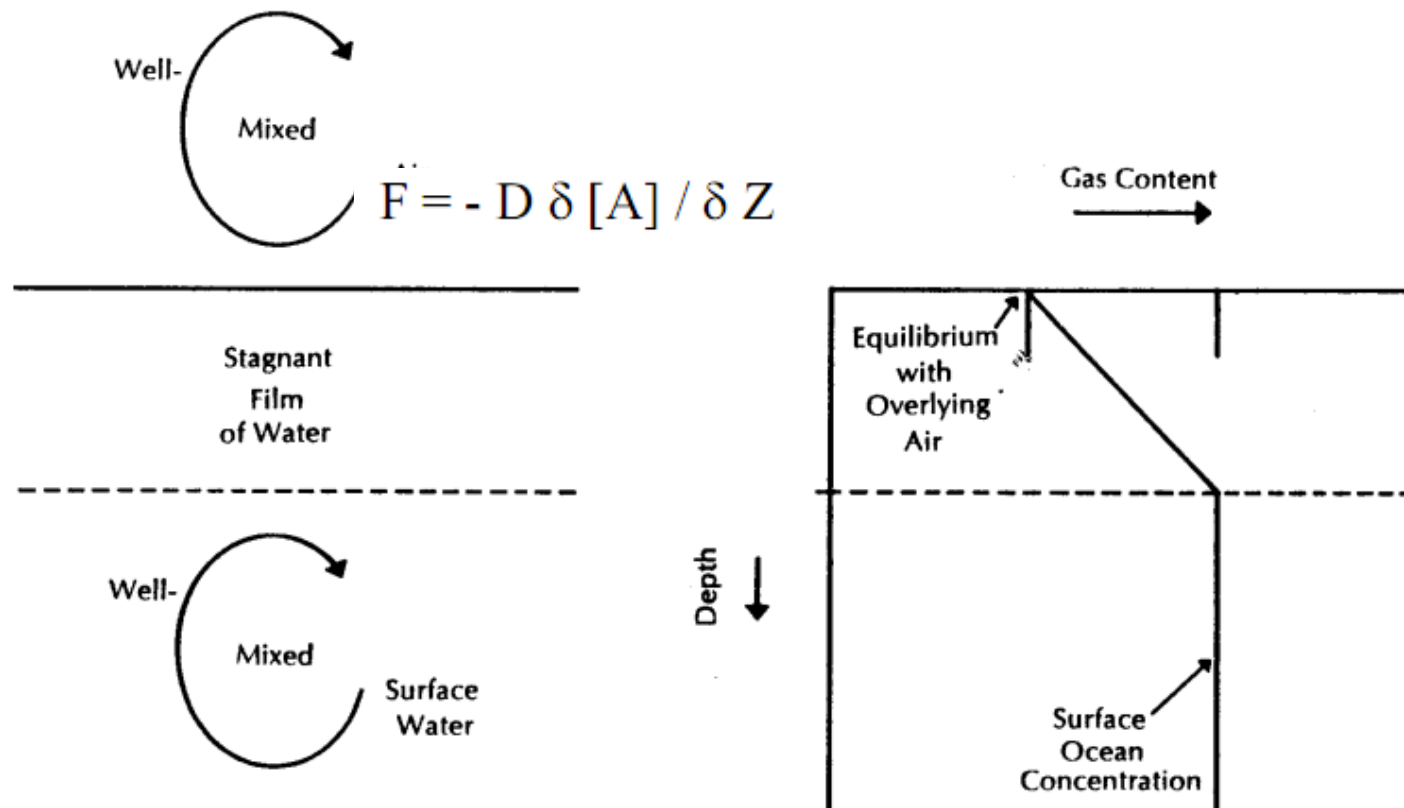
Διαλυμένα Αέρια

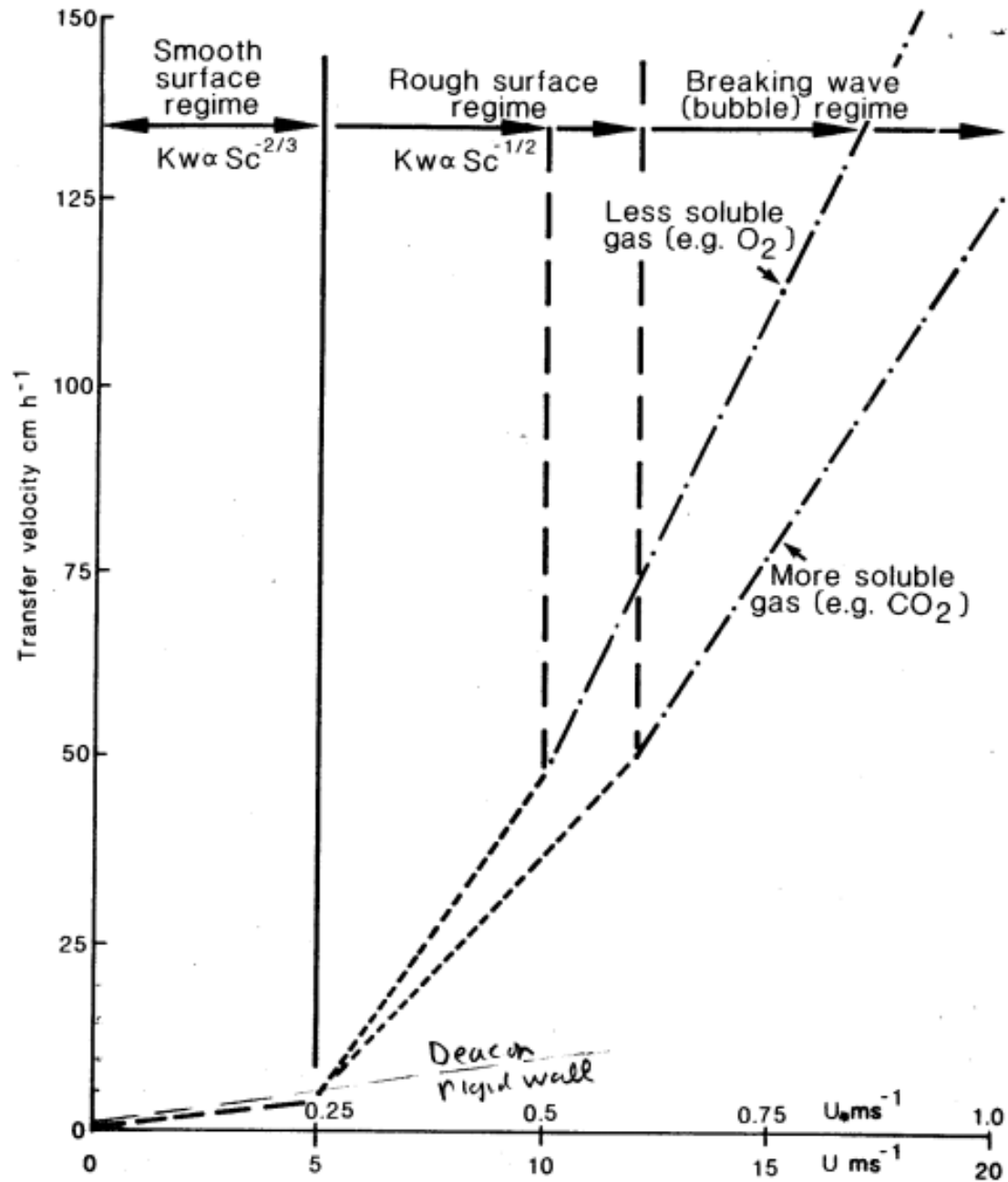
Σε σχέση με τη Τιμή Κορεσμού διακρίνουμε τρία διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης διαλυμένων αερίων:

- **Υπο-κορεσμός** – δηλ. η ποσότητα αερίων είναι χαμηλότερη της τιμής κορεσμού,
- **Κορεσμός** – δηλ. η ποσότητα αερίων είναι ακριβώς στα επίπεδα κορεσμού,
- **Υπερ-κορεσμός** – δηλ. η ποσότητα 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.

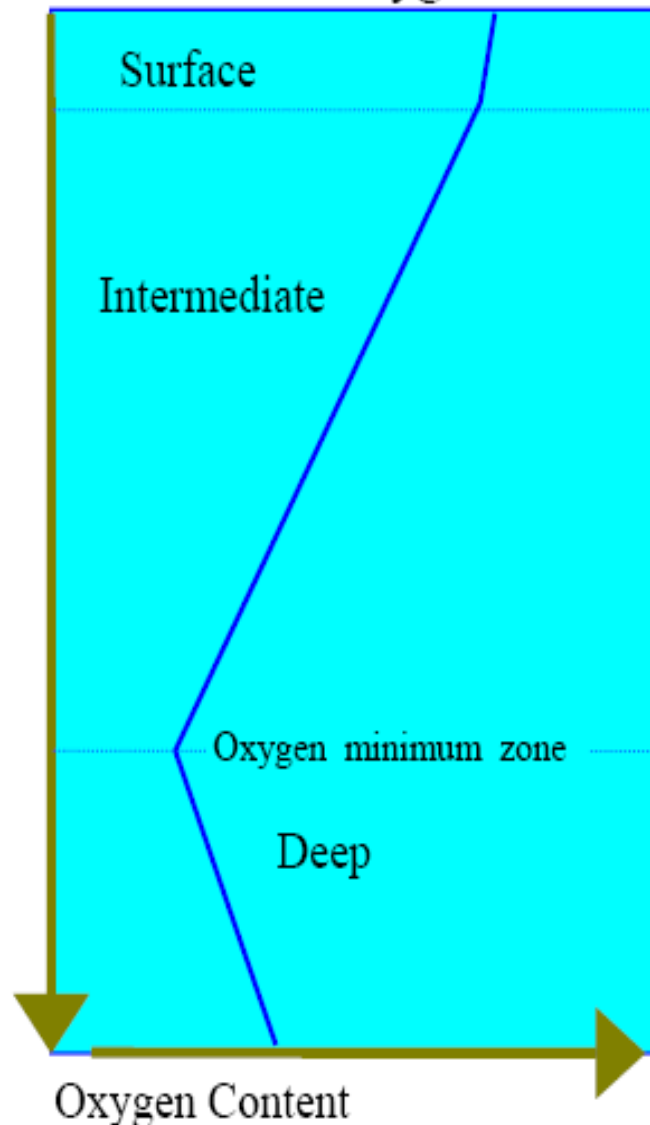
Στα μεγαλύτερα βάθη, το νερό έχει υψηλότερη τιμή κορεσμού λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας και της υψηλότερης πίεσης, οπότε το νερό είναι συνήθως υπο-κορεσμένο.





Διάγραμμα συσχέτισης του συντελεστή μεταφοράς αερίων από την ατμόσφαιρα στη θάλασσα ως συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου.

Διαλυμένο Οξυγόνο (Dissolved Oxygen)



Κύριες πηγές DO: η ατμόσφαιρα και η φωτοσύνθεση. Οι πηγές είναι επιφανειακές έως το βάθος των 200 μ.

Κατανάλωση DO: αναπνοή και αποσύνθεση.

Η κατανάλωση είναι σχεδόν ομοιόμορφη από την επιφάνεια ως το πυθμένα. Ωστόσο, ο ρυθμός αναπνοής και αποσύνθεσης μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Τρεις ζώνες DO στον ωκεανό:

A. Επιφανειακή. Ως το βάθος ευφωτικής ζώνης.

Ελαφρά πτώση DO με το βάθος, λόγω της μείωσης εισροής από ατμόσφαιρα και του περιορισμού φωτοσύνθεσης.

B. Ενδιάμεση. Απότομη πτώση DO διότι το νερό παραμένει σχετικά θερμό, οπότε ο ρυθμός κατανάλωσης είναι υψηλότερος αυτού της παραγωγής.

Γ. Πυθμιαία. Σταδιακή άνοδος DO, λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας, άρα και της μείωσης της κατανάλωσης. Η αύξηση της πίεσης αυξάνει τη τιμή κορεσμού.

Διαλυμένο Οξυγόνο (Dissolved Oxygen)

Ζώνη DO minimum

Η περιοχή που περιέχει τη μικρότερη ποσότητα DO

Βρίσκεται μεταξύ της ενδιάμεσης και της βαθύτερης ζώνης

Η βλάστηση στη ζώνη αυτή αποτελείται από μικρότερα σε μέγεθος φυτά μικρότερης ποικιλότητας (diversity)

Όταν η παρουσία DO πέσει κάτω από ένα επίπεδο < 3 ppm ανοξικές συνθήκες
Πρόβλημα ρύπανσης

Ισημερινός $\rightarrow 4,5$ ppm

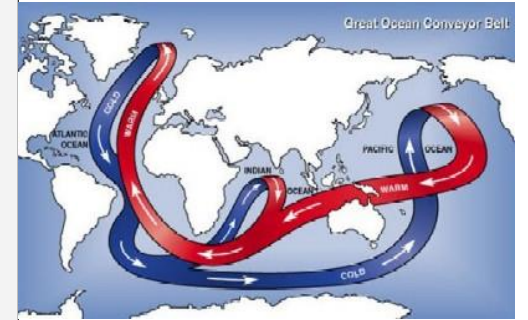
Πόλοι $\rightarrow 8-9$ ppm

Μαύρη Θάλασσα \rightarrow ανοξική και αζωϊκή κάτω από το βάθος των 200 μ

Στιγμιαία Κατανάλωση Οξυγόνου (Apparent Oxygen Utilization)

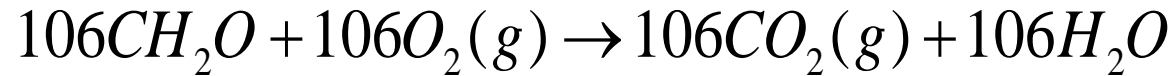
$$AOU = (DO)_S - DO$$

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.

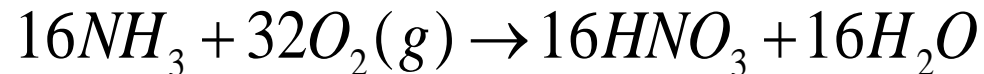


AOU at 4000 m depth

Χρήση ΑΟΥ για το προσδιορισμό της κατανάλωσης οργανικού υλικού



Η κατανάλωση 1 mol οργανικού υλικού αποτελούμενου από νεκρή πλαγκτονική ύλη απαιτεί 106 mol οργανικού άνθρακα και 106 mol οξυγόνου.



Όμοια, απαιτούνται 16 mol οργανικού αζώτου για την οξείδωσή τους σε νιτρικά άλατα, καθώς και 32 mol οξυγόνου.

Καθώς ο φώσφορος δεν οξειδώνεται κατά τη κατανάλωση οργανικού υλικού, ο φώσφορος δεν συμμετέχει στην απομείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου.

Συνεπώς, η αποσύνθεση 1 mol νεκρής οργανικής ύλης απαιτεί 138 mol O_2

Άρα ο λόγος του οργανικού άνθρακα που οξειδώνεται προς το οξυγόνο είναι 106:138.

Καθώς $AOU = 4.3 \text{ mL } O_2 \text{ στον Ειρηνικό Ωκεανό (4000 } \mu \text{ βάθος)} \times 44,6 \mu\text{mol } O_2/L = 190 \mu\text{mol } O_2 / \text{kg SW} \times 106 \text{ mol C} / 138 \text{ mol } O_2 = \mathbf{146 \mu\text{mol C/kg SW}}$

Κρίσιμο Βάθος και Βάθος Ανάμειξης

Κρίσιμο Βάθος:

O_2 που παράγεται = O_2 που καταναλώνεται

O_2 μεταβολή:

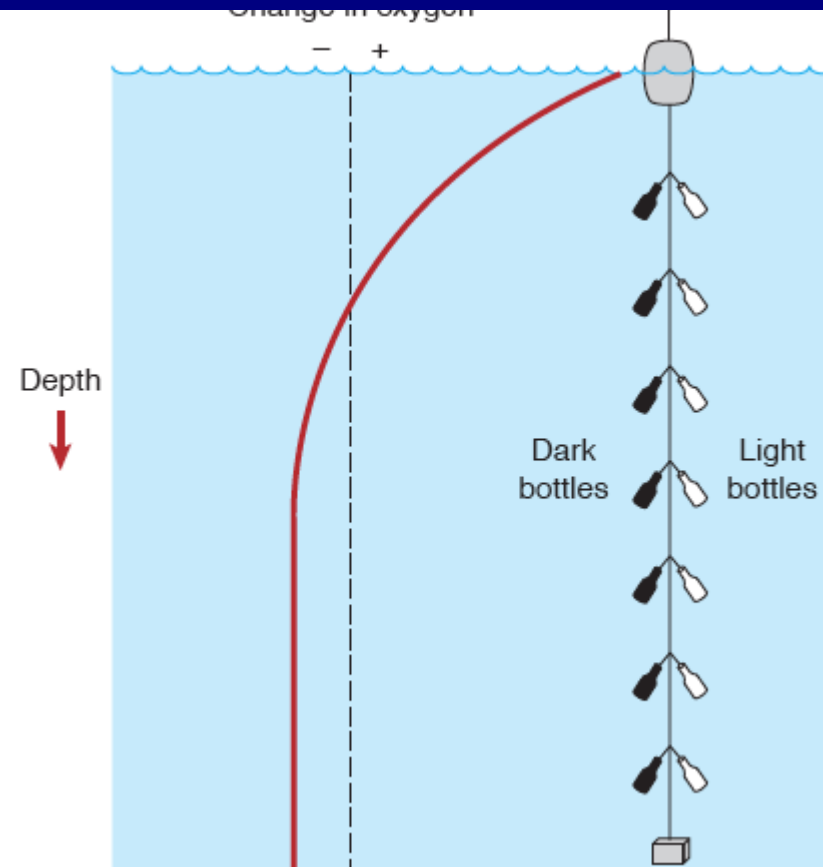
+ φωτοσύνθεση

- αναπνοή

Κρίσιμη ένταση ηλιακού φωτός:

- Η ένταση φωτός που αντιστοιχεί στο κρίσιμο βάθος

Βάθος ανάμειξης: Το πραγματικό βάθος πάνω από το οποίο η υδάτινη στήλη είναι πλήρως αναμεμιγμένη λόγω της επίδρασης του ανέμου.



Αν: Βάθος ανάμειξης < Κρίσιμου Βάθους, τότε έχουμε ευτροφισμό

Αν: Βάθος ανάμειξης > Κρίσιμου Βάθους, τότε δεν έχουμε ευτροφισμό.

Διοξείδιο του Άνθρακα

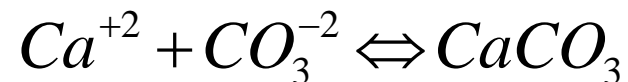
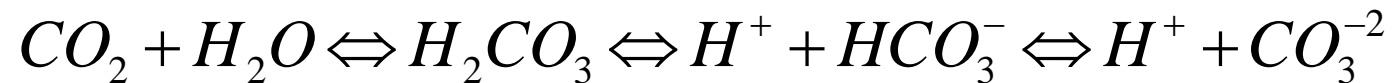
Κύριες πηγές

- ατμόσφαιρα
- αποσύνθεση οργανικών καταλοίπων
- αναπνοή οργανισμών
- διαλυτοποίηση ανθρακικών κοιτασμάτων (ασβεστόλιθος)

Ο Ωκεανός είναι η μεγαλύτερη αποθήκη CO₂

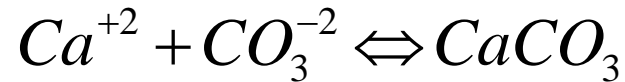
Οι συγκεντρώσεις CO₂ είναι μεγαλύτερες στο νερό παρά στην ατμόσφαιρα καθώς στο νερό απαντάται σε περισσότερες μορφές από ότι στην ατμόσφαιρα.

- CO₂ - CO₃⁻² - HCO₃⁻¹ - H₂CO₃



Μόρια στη παραπάνω εξίσωση σχηματίζονται και διασπώνται διαρκώς

Διοξείδιο του Άνθρακα



Όταν το CO_2 βρίσκεται κοντά στη τιμή κορεσμού, τότε η αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, δηλ. ίσος αριθμός $CO_2 + H_2O$ ενώνονται σε ανθρακικό οξύ το οποίο είναι ασταθές και επαναδιασπάται σε $CO_2 + H_2O$. Το ίδιο ισχύει και για τις άλλες εξισώσεις.

Σε συνθήκες υπο-κορεσμού του CO_2 , τότε μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού οξέος διασπάται σε $CO_2 + H_2O$, όμως

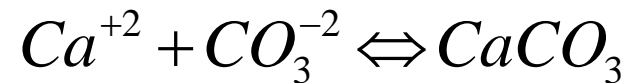
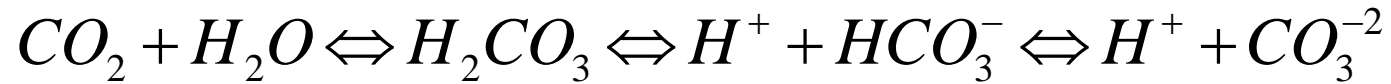
-Καθώς το ανθρακικό οξύ καταναλώνεται, μεγαλύτερη ποσότητα $H^+ + HCO_3^-$ ενώνονται για να δημιουργήσουν ανθρακικό οξύ,

-Καθώς το HCO_3^- καταναλώνεται, μεγαλύτερη ποσότητα $H^+ + CO_3^{-2}$ ενώνονται για να δημιουργήσουν HCO_3^-

-Καθώς το CO_3^{-2} καταναλώνεται, το ανθρακικό ασβέστιο διαλυτοποιείται παράγοντας $CO_3^{-2} + Ca$

- Άρα, η αντίδραση μετατοπίζεται αριστερότερα και ως αποτέλεσμα σχηματίζεται περισσότερο αέριο CO_2

Διοξείδιο του Άνθρακα



Σε συνθήκες υπερ-κορεσμού του CO_2 , τότε παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού οξέος, όμως

- Καθώς το ανθρακικό οξύ αυξάνεται, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα $H^+ + HCO_3^-$,
- Καθώς το HCO_3^- αυξάνεται, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα $H^+ + CO_3^{-2}$,
- Καθώς το CO_3^{-2} αυξάνεται, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου.
- Άρα, η αντίδραση μετατοπίζεται δεξιότερα και ως αποτέλεσμα σχηματίζεται περισσότερο βιογενής ασβεστόλιθος

ΑΡΑ, οι ωκεανοί είναι αποταμιευτήρες CO_2 το οποίο συσσωρεύουν στα ανθρακικά ιζηματά τους

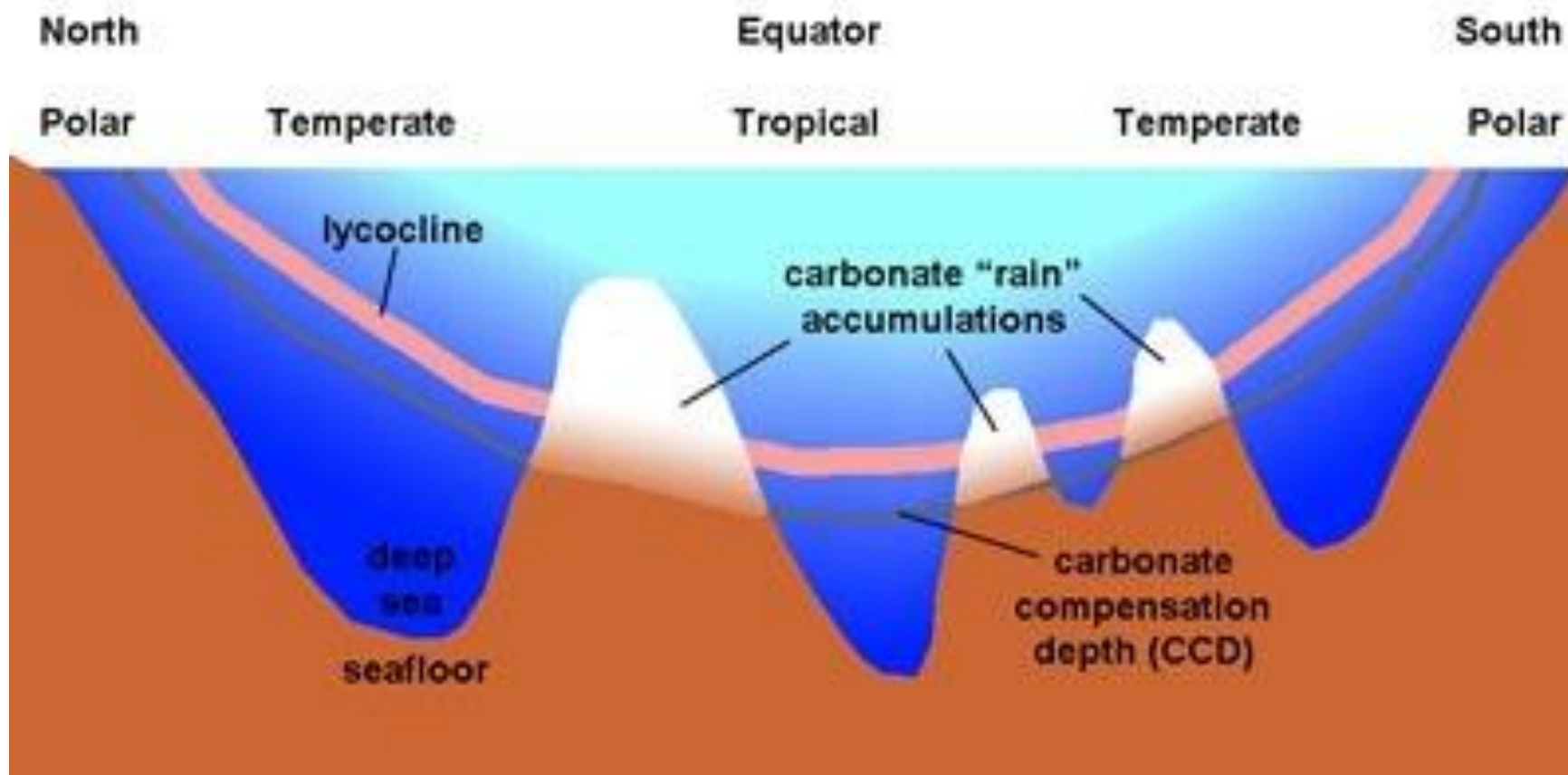
Διοξείδιο του Άνθρακα

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

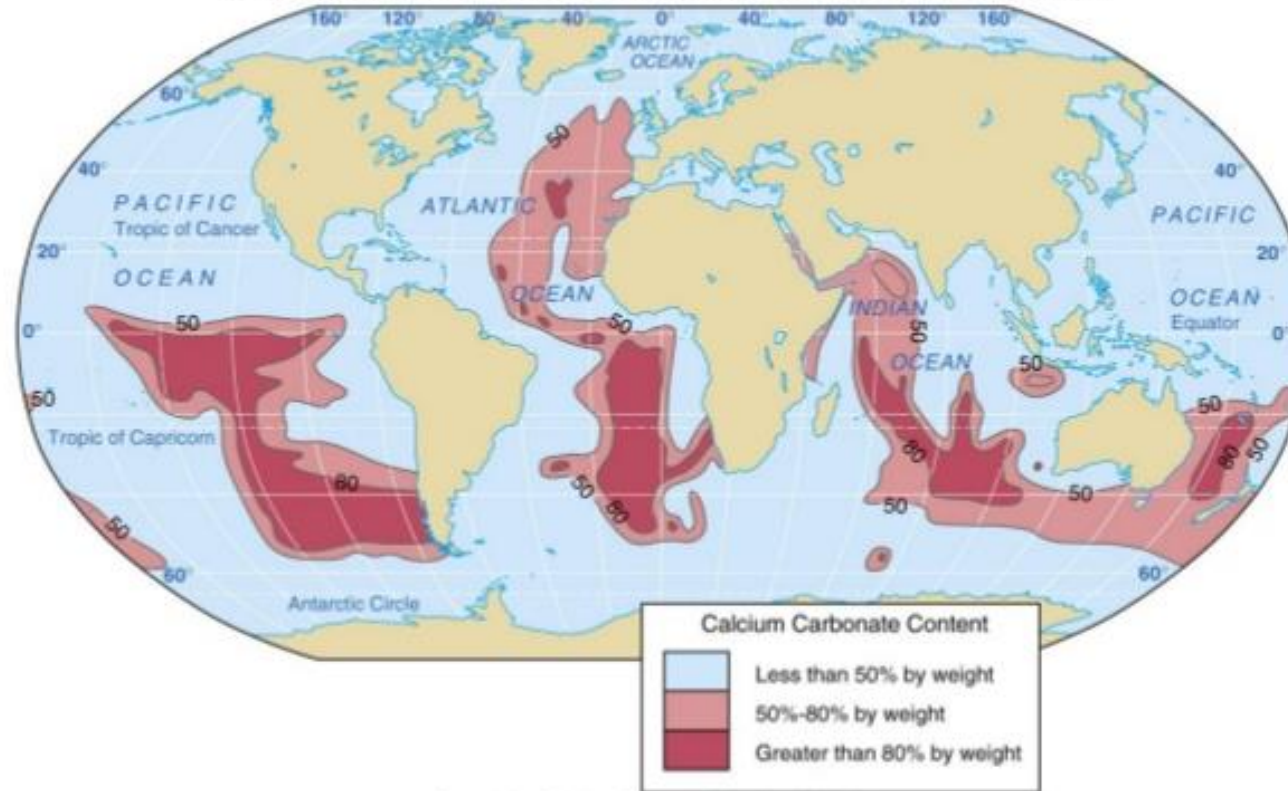
Biological Pump: διεργασία μέσω της οποίας το CO₂ που παράγεται κατά τη φωτοσύνθεση ενταφιάζεται προσωρινά ή οριστικά στο εσωτερικό του ωκεανού.



Κάτω από το λυσοκλινές η παρουσία CaCO_3 μειώνεται. Σε κάποιο σημείο όλο το αιωρούμενο CaCO_3 που κινείται προς τον πυθμένα διαλυτοποιείται.

Το βάθος όπου ο ρυθμός προσφοράς αιωρούμενου CaCO_3 και ο ρυθμός διαλυτοποίησης είναι ίσοι ονομάζεται **Ασβεστιτικό Αντισταθμιστικό Βάθος (Carbonate Compensation Depth)**. Κάτω από το βάθος αυτό όλο το διαθέσιμο CaCO_3 είναι διαλελυμένο στο νερό και δεν μπορεί να σχηματιστεί ανθρακικό ίζημα.

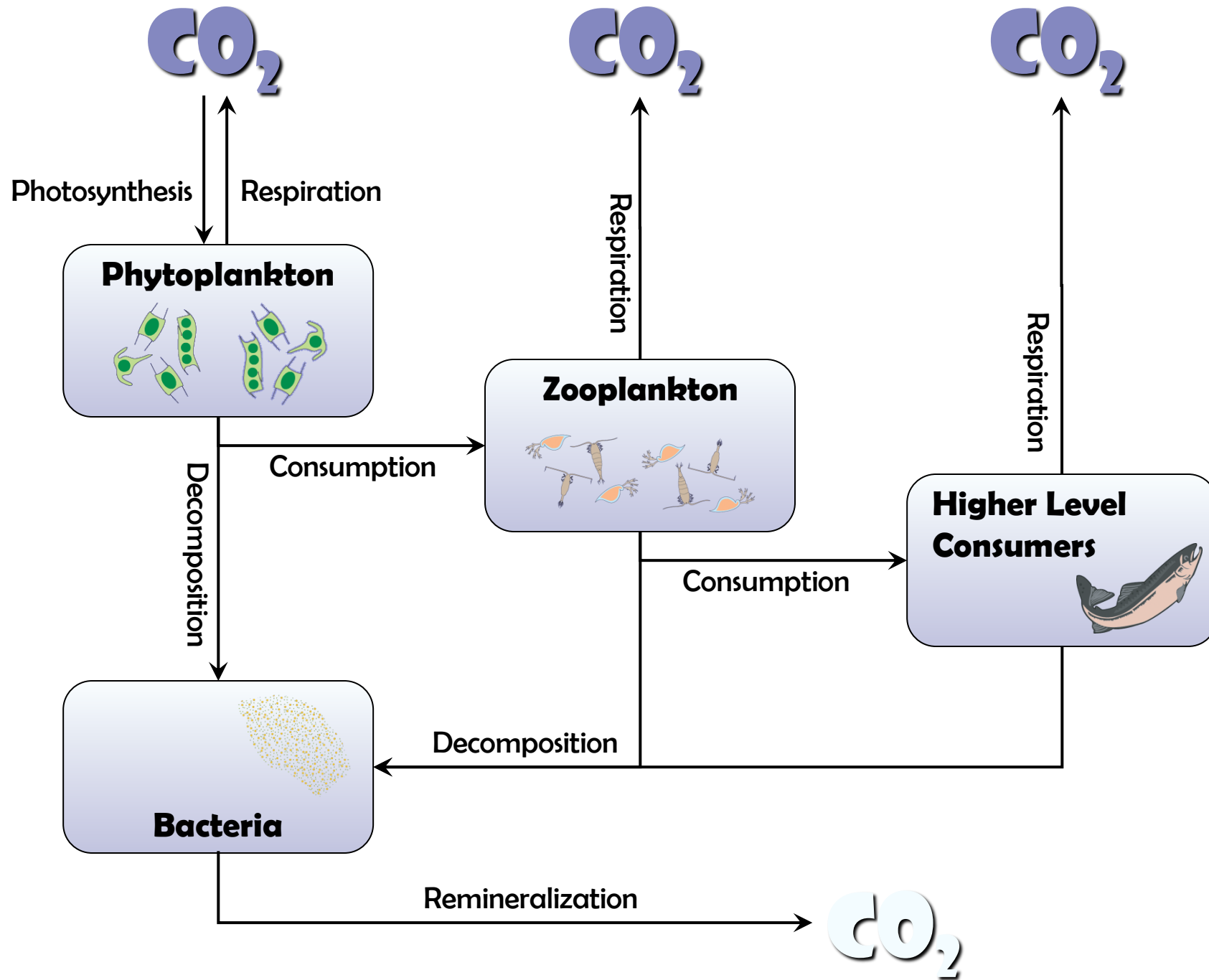
Calcium Carbonate in the ocean



Copyright © 2004 Pearson Prentice Hall, Inc.

Η αύξηση του pH στο νερό του ωκεανού προκαλεί αύξηση στο βάθος του λυσοκλινούς και του CCD, αυξάνοντας την ιζηματογένεση 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.

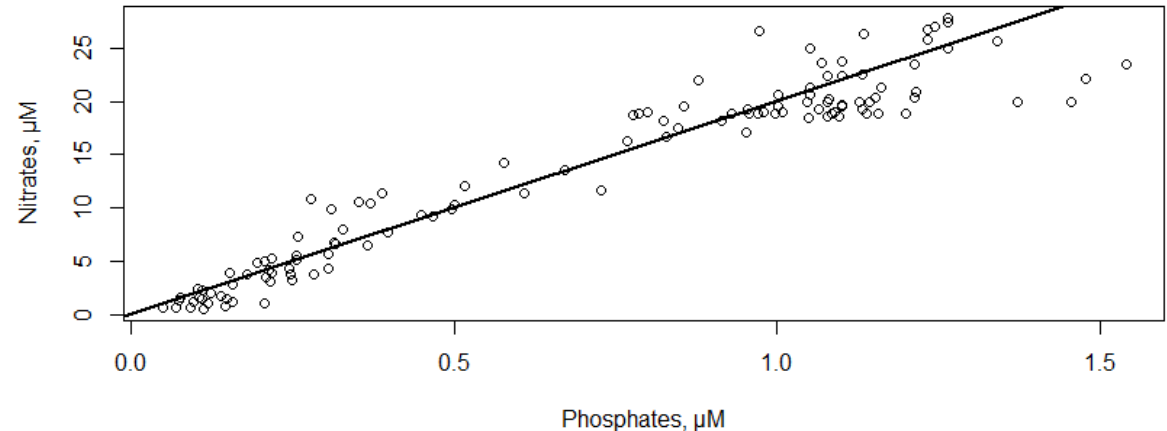


Θρεπτικά Άλατα στην R

Η R έχει δικά της δεδομένα που είναι ελεύθερα διαθέσιμα και τα οποία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να μάθουμε ωκεανογραφία. Όπως προηγουμένως θα εγκαταστήσουμε το πακέτο "oce" και το πακέτο "ocedata" και θα χρησιμοποιήσουμε δεδομένα θρεπτικών από διάφορες ωκεανογραφικές δειγματοληψίες.

```
install.packages("oce")  
install.packages("ocedata")  
library(oce)  
library(ocedata)
```

```
data(redfieldNP, package="ocedata")  
str(redfieldNP)  
plot(redfieldNP$PO4,redfieldNP$NO3,xlab = "Nitrates,  $\mu\text{M}$ ", ylab = "Phosphates,  $\mu\text{M}$ ")  
abline(0,20,lwd=2)
```



Το σετ δεδομένων redfieldNP είναι ένα πλαίσιο δεδομένων (dataframe) και περιέχει δεδομένα για δύο παραμέτρους PO4 & NO3. Για να διαβάσω τα δεδομένα κάθε παραμέτρου χρησιμοποιώ το όνομά της και \$ το όνομα της παραμέτρου.

Θρεπτικά Άλατα στην R

```
#Linear model on nitrate and phosphate data
```

```
m = lm(redfieldNP$NO3 ~ redfieldNP$PO4)
```

```
abline(m, lty="dashed", lwd=2)
```

```
summary(m)
```

Call:

```
lm(formula = redfieldNP$NO3 ~ redfieldNP$PO4)
```

Residuals:

Min	1Q	Median	3Q	Max
-7.5958	-1.5082	-0.2264	1.2093	8.0230

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	0.6288	0.4196	1.499	0.137
redfieldNP\$PO4	18.5100	0.5092	36.349	<2e-16 ***

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.437 on 117 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9186, Adjusted R-squared: 0.918

F-statistic: 1321 on 1 and 117 DF, p-value: < 2.2e-16

