

ΥΔΡΟΣΦΑΙΡΑ

Σύσταση του θαλασσινού νερού, αλμυρότητα, θερμοκρασία.

Η σύσταση του θαλασσινού νερού έχει επικρατήσει να καθορίζεται με βάση τη συγκέντρωση χλωριδίων και την αλμυρότητα. Η συγκέντρωση χλωριδίων ορίζεται ως το συνολικό ποσοστό σε γραμμάρια των χλωριδίων, βρωμιδίων και ιωδιδίων που περιέχονται σε 1 kg θαλασσινού νερού με την προϋπόθεση ότι τα βρωμίδια και ιωδίδια εκφράζονται σε ισοδύναμα χλωρίδια.

Η αλμυρότητα υπολογίζεται από τη συγκέντρωση χλωριδίων ή από τη μέτρηση φυσικών ιδιοτήτων όπως πυκνότητα, δείκτη διάθλασης ή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τόσο η συγκέντρωση όσο και η αλμυρότητα εκφράζονται σε γραμμάρια ανά χιλιόγραμμο (g/kg) θαλασσινού νερού ή σε ποσοστό επί τοις χιλίοις (‰).

Η αλμυρότητα του ωκεάνιου νερού είναι περίπου 35/1000. Οι αναλογίες των κατιόντων και ανιόντων δεν ποικίλλουν πολύ στον ανοικτό ωκεανό αν και είναι δυνατό να παρουσιαστούν σημαντικές αποκλίσεις στα παράκτια νερά από τη μέση ωκεανική σύσταση. Στον 29 περιλαμβάνονται οι σχετικές συγκεντρώσεις των διάφορων κυριότερων συστατικών με βάση το χλώριο 19‰, που λαμβάνεται ως βάση συγκέντρωσης στο θαλασσινό νερό. Η τελευταία στήλη του πίνακα δείχνει την εκατοστιαία αναλογία του κάθε ιόντος ως προς το σύνολο των ιόντων.

Η αλμυρότητα αυξάνεται όταν η απώλεια του νερού της θάλασσας υπερβαίνει την πρόσληψη αυτού. Το νερό μπορεί να απομακρυνθεί από τη θάλασσα με την εξάτμιση ή το σχηματισμό πάγου και μπορεί να εισαχθεί σ' αυτήν με τα ατμοσφαιρικά κατακλιματισμούς, τους ποταμούς και την τήξη των πάγων. Το χλωριούχο ιόν είναι το σπουδαιότερο ανιόν στο θαλασσινό νερό και με βάση τη σταθερότητα των ιοντικών αναλογιών στη θάλασσα μπορεί να θεωρηθεί ότι ισχύει η εξής σχέση: $S‰ = 1,805 \cdot Cl‰ + 0,30$ όπου S = αλμυρότητα σε g/kg. Η πιο ακριβής όμως μέτρηση της αλμυρότητας γίνεται με ένα αλμυρόμετρο ακριβείας.

Η θερμοκρασία της επιφάνειας των ωκεανών εξαρτάται από το γεωγραφικό πλάτος καθώς και από το χρόνο (εποχή) κατά τον οποίο τη μετράμε. Έτσι διαπιστώθηκε ότι υπάρχει μια συνεχής μεταφορά νερού προς τα βόρεια ή νότια σα αποτέλεσμα του συστήματος των περιστροφικών κινήσεων των επιφανειακών νερών. Το ρεύμα του κόλπου π.χ. έχει υψηλή θερμοκρασία ακόμη και σε υψηλά πλάτη, ενώ τα ρεύματα που κινούνται προς νότο κατά μήκος των ακτών της Καλιφόρνιας (για να αναφέρουμε ένα αντίθετο παράδειγμα, μεταφέρουν ψυχρό νερό σχεδόν μέχρι τις τροπικές ζώνες. Τα βαθιά νερά των ωκεανών προέρχονται από υψηλά πλάτη –γύρω

από την Ανταρκτική και Γροιλανδία- οπότε η θερμοκρασία του ωκεάνιου νερού, κάτω από τα 1000 μέτρα περίπου, είναι 2–4°C.

Η θερμική κατανομή μιας στήλης νερού παρουσιάζει τα παρακάτω χαρακτηριστικά: Σε βάθος περίπου 100 μέτρων, βάθος μίξης, η θερμοκρασία παραμένει περίπου σταθερή. Μεταξύ 100 και 1000 μέτρων ελαττώνεται μέχρι τη χαμηλότερη τιμή που χαρακτηρίζει τα βαθιά νερά και η οποία είναι αποτέλεσμα μίξης ύστερα από στροβιλώδη διάχυση μαζί με οριζόντια μεταφορά και ανάμιξη του ήδη αναμεμιγμένου στρώματος με το χαμηλότερο στρώμα. την περιοχή αυτή ονομάζουμε θερμοκλινη περιοχή.

Πίνακας 29. Συγκεντρώσεις των κυριότερων συστατικών του θαλασσινού νερού (από Mason and Moore, 1982).

Ιόν	Cl = 19‰	%
Cl	18,980	55,05
Br	0,065	0,19
SO ₄	2,649	7,68
HCO ₃	0,140	0,41
F	0,001	0,00
H ₃ BO ₃	0,026	0,07
Mg	1,272	3,69
Ca	0,400	1,16
Sr	0,008	0,03
K	0,380	1,10
Na	<u>10,556</u>	<u>30,61</u>
Σύνολο	34,477	99,99

Κατανομή των στοιχείων στο θαλασσινό νερό.

Όλα τα στοιχεία που παίρνουν μέρος στο βιολογικό κύκλο των ωκεανών παρουσιάζουν διάφορες συγκεντρώσεις ανάλογα με το βάθος. Η διεργασία της φωτοσύνθεσης συμβαίνει στα πρώτα 200 μέτρα από την επιφάνεια των ωκεανών. Από τα επιφανειακά νερά απομακρύνονται κυρίως ο σφωσφόρος και το άζωτο όπως επίσης και τα πυρίτιο και ασβέστιο όταν αυτά συνιστούν τα σκελετικά μέρη του πλαγκτού. Καθώς έδειξαν διάφορες μελέτες, η μεταφορά πολλών ιχνοστοιχείων με βιολογικές διεργασίες στα βαθύτερα τμήματα του θαλασσινού νερού στην επιφάνεια των ωκεανών δεν είναι κάτι το απίθανο.

Τα μερίδια που προκύπτουν βιολογικά, καταβυθίζονται και καταστρέφονται από οργανισμούς και έτσι πάρα πολλά στοιχεία επιστρέφουν στο θαλασσινό νερό. Αν δεν υπήρχε συνεχής ανάμιξη και κίνηση του νερού προς τα ανώτερα στρώματα τότε η ζωή στους ωκεανούς θα σταματούσε μέσα σε λίγα χρόνια. Όπως έχει παρατηρηθεί

τα φωσφορικά, νιτρικά και πυριτικά άλατα συγκεντρώνονται περισσότερο στα βαθιά νερά του Ειρηνικού παρά του Ατλαντικού. αυτό αναφέρεται κυρίως με την έννοια ότι ο χρόνος ελάχιστης ακινησία του νερού είναι μεγαλύτερος στο βάθος του Ειρηνικού από ότι στο βάθος του Ατλαντικού.

Σε περιοχές ανάμιξης υδάτινων στρωμάτων και υψηλής βιολογικής παραγωγικότητας παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης ορισμένων ιχνοστοιχείων. Σε άλλες θαλάσσιες περιοχές, όπως στον Ινδικό και τον κόλπο του Μεξικού παρατηρούνται μερικές από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε μικρά βάθη ενώ βαθύτερα νερά είναι φτωχότερα σε στοιχεία όπως ο άργυρος, το κοβάλτιο και το μαγγάνιο. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν μια αποδέσμευση των βαθύτερων στρωμάτων νερού από τα επιφανειακά, τα οποία εμπλουτίζονται σε ιχνοστοιχεία από πηγές της ξηράς ή από μεταφορά νερών πλούσιων σε μέταλλα. Ορισμένα ιχνοστοιχεία επίσης παρουσιάζουν ισχυρές τοπικές αποκλίσεις, ενώ άλλα είτε είναι σταθερά με το βάθος και την τοποθεσία ή δείχνουν τυχαία κατανομή. Παρακάτω αναφέρονται παραδείγματα τέτοιων περιπτώσεων:

<u>Σχετικά σταθερά</u>	<u>Τυχαία μεταβλητότητα</u>	<u>Τοπική μεταβλητότητα</u>
Sr	Sb	Co
Ba	Se	Ag
Cs	Au	Ni
Rb	(Pb)	
U		
Mo		

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα ιχνοστοιχεία δεν ακολουθούν απαραίτητα τα φωσφορικά άλατα ή άλλα συστατικά που συνδέονται με βιολογικές διεργασίες και ποικίλουν ισχυρά. Τα νερά της Ανταρκτικής π.χ. αν και έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε φωσφορικά και πυριτικά άλατα είναι φτωχότερα σε Co, Ni και Ag από όλους τους ωκεανούς.

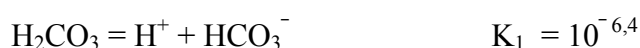
Ρύθμιση της ισορροπίας των διαλυμένων συστατικών στο θαλασσινό νερό.

Είναι γεγονός ότι στους ωκεανούς το ποσοστό ενός στοιχείου που εισάγεται ανά μονάδα χρόνου εξισορροπείται από την απόθεση ίδιου ποσοστού του στοιχείου αυτού σε ιζήματα. Έτσι φαίνεται οι ωκεανοί να παρουσιάζουν γενικά μια σταθερή κατάσταση περιεκτικότητας στοιχείων καθένα από τα οποία όμως έχει τη δική του χρονική διάρκεια "ζωής", αντοχής και αντίστασης. Το νάτριο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διάρκεια αντοχής, δεν ενσωματώνεται εύκολα στο ιζηματογενή ορυκτά

ούτε απομακρύνεται με βιολογικές αντιδράσεις. Τα κατιόντα K, Ca και Mg έχουν διάρκεια αντοχής της τάξεως των 10^6 μέχρι 10^7 χρόνων. Στοιχεία με περιορισμένη συχνότητα στο θαλασσινό νερό έχουν πολύ μικρές διάρκειες αντοχής. Το Mn παρουσιάζει πολύ μικρή διάρκεια, 1400 χρόνια, διότι απομακρύνεται από το διάλυμα αφού οξειδωθεί στην τετρασθενή του μορφή και καθιζάνει σαν διοξείδιο του μαγγανίου στους πυθμένες των ωκεανών. Επίσης το πυρίτιο και το αργίλιο είναι από τα στοιχεία με τους μικρότερους χρόνους αντοχής. Μεγάλο ποσοστό πυριτίου απομακρύνεται από το διάλυμα με βιολογικές διεργασίες. Το αργίλιο πάλι απομακρύνεται σε νεοσχηματιζόμενα ορυκτά αργίλου. Τα ισότοπα του στροντίου και καισίου (πολύ επικίνδυνα στοιχεία για τους οργανισμούς) έχουν πολύ υψηλές διάρκειες αντοχής σε σχέση με την ημιπερίοδο ζωής τους. Συνεπώς όταν τα ραδιοϊσότοπα αυτά μπου στον ωκεανό αργούν να απομακρυνθούν, παραμένουν σε διάλυμα και καταναλίσκονται από τους θαλάσσιους οργανισμούς προκαλώντας κινδύνους.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη χημεία του θαλασσινού νερού παρουσιάζουν οι αντιδράσεις που ρυθμίζουν το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό.

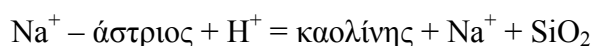
Το pH του ωκεάνιου νερού κοντά στην επιφάνεια έχει σχεδόν πάντα μια τιμή μεταξύ 8,1 και 8,3. Η ρυθμιστική εξισορρόπηση στο θαλασσινό νερό αποδίδεται τόσο σε ανθρακικά $-CO_2$ όσο και πυριτικά συστήματα. Στο σύστημα ανθρακικών $-CO_2$ οι ρυθμιστικές αντιδράσεις και οι σχετικές σταθερές ισορροπίας στους $25^\circ C$ είναι:



Επειδή η ιοντική ισχύς του θαλασσινού νερού είναι περίπου 0,7 αντί περίπου 0 πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μάλλον τις ενεργότητες παρά τις συγκεντρώσεις των διάφορων χημικών ειδών. Οι συντελεστές ενεργότητας όμως θα πρέπει να καθοριστούν εμπειρικά. Αν η μερική πίεση για το CO_2 είναι $P_{CO_2} = 3 \times 10^{-4}$ ατμ., τότε η ισορροπία είναι $pH \cong 6$ στην περίπτωση που συμμετέχει μόνο το σύστημα $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ είναι πολύ κοντά στο 8, πράγμα που παρατηρείται στο θαλασσινό νερό.

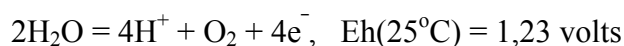
Η πίεση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα θα μπορούσε να επηρεάζεται από το βιολογικό κύκλο στην επιφάνεια της γης. Υπάρχει όμως η δυνατότητα η

σταθερή αυτή συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα να μη καθορίζεται βιολογικά αλλά να είναι αποτέλεσμα του pH που δημιουργείται από θαλασσινό νερό λόγω των αντιδράσεων που συμβαίνουν στη θάλασσα. Κατά μία εναλλακτική άποψη τα πυριτικά αντιδρούν στο θαλασσινό νερό για να σταθεροποιήσουν την αναλογία των κατιόντων συμπεριλαμβανόμενου και του ιόντος υδρογόνου με αντιδράσεις του τύπου:



Πάντως και στις δύο περιπτώσεις το τελικό αποτέλεσμα αυτών των μεταβολών είναι pH = 8.

Η συγκέντρωση του μοριακού οξυγόνου στα περισσότερα τμήματα του ωκεανού βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο κορεσμού σε σχέση με την ατμόσφαιρα, παίρνοντας υπόψη και τη θερμοκρασία του νερού. Στην πραγματικότητα όμως κυμαίνεται από 120% κορεσμού σε επιφανειακά νερά λόγω θερμοκρασίας και παραγωγής οξυγόνου από το φυτοπλαγκτό, μέχρι περίπου 70% κορεσμού και μερικές φορές λιγότερο σε μεγάλο βάθος λόγω χρησιμοποίησης του οξυγόνου από τους οργανισμούς κατά την αναπνοή. Σε βάθος 1000 μέτρων περίπου στους περισσότερους ωκεανούς υπάρχει ένα στρώμα ελάχιστης συγκέντρωσης οξυγόνου. Σε κανονικό θαλασσινό νερό το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh) καθορίζεται θεωρητικά ως εξής:



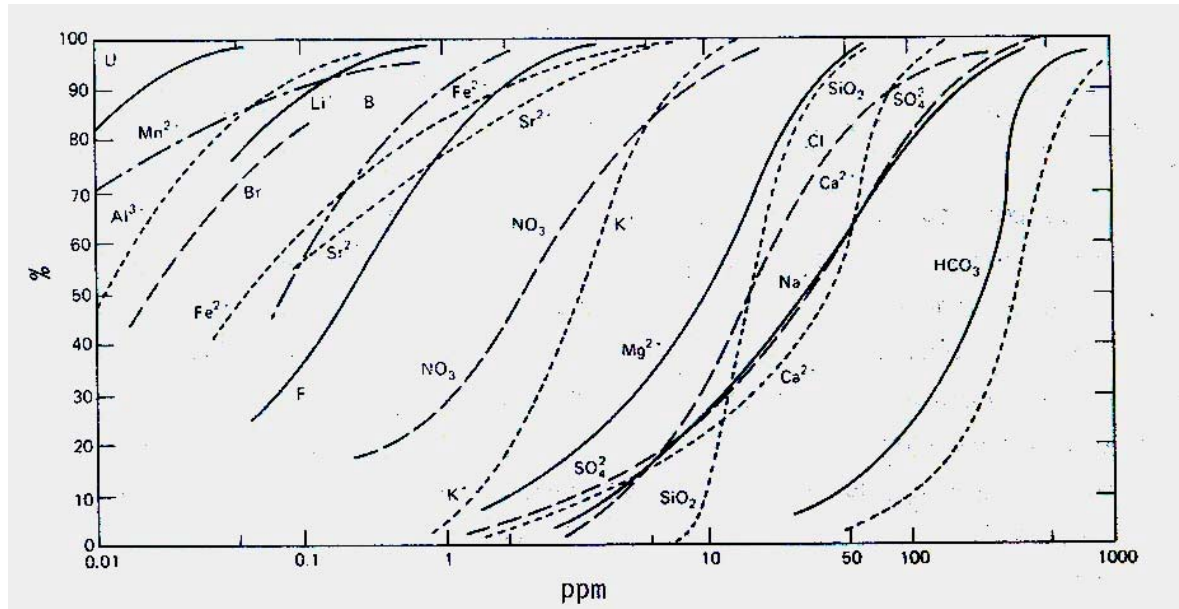
Για P_{O₂} = 0,2 ατμ. και pH = 8 σε 25°C το Eh του θαλασσινού νερού υπολογίζεται να είναι 0,85. Στην πραγματικότητα όμως έχουν βρεθεί χαμηλότερες τιμές.

Σύσταση των νερών γερσαίας προέλευσης.

Αν και το συνολικό ποσό των νερών της ξηράς είναι ασήμαντο ποσοστό σε σχέση με τη συνολική μάζα της υδρόσφαιρας, τα νερά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερο γεωχημικό ενδιαφέρον διότι είναι οι κύριοι παράγοντες υπεύθυνοι για τη διάβρωση των πετρωμάτων. Κάθε στοιχείο σχετικά με τη σύσταση και τις ποσότητες αυτών των νερών είναι ουσιαστικά χρήσιμο για την κατανόηση της εξέλιξης των ωκεανών. Η βροχή είναι η κυριότερη πηγή τροφοδοσίας των περισσότερων νερών ηπειρωτικής προέλευσης αν και δεν πρέπει να παραλείψουμε και κάποιες ποσότητες που προέρχονται από ηφαιστειακή δραστηριότητα και θερμές πηγές. Από το βρόχινο νερό ένα μέρος πηγαίνει στα ποτάμια, ένα μέρος σχηματίζει υπόγειο νερό που μπορεί να ξαναεμφανιστεί σαν πηγές, ένα μέρος δεσμεύεται στο σχηματισμό ένυδρων ενώσεων

και τέλος ένα μέρος επιστρέφει στην ατμόσφαιρα. Εξαιτίας της μεγάλης διαλυτικής του ικανότητας, το νερό που διατρέχει την ξηρά ποτέ δεν είναι καθαρό αλλά περιέχει και άλλα συστατικά σε διάλυση.

Η ποσότητα όμως αυτού του διαλυμένου υλικού διαφέρει σημαντικά από τόπο σε τόπο και σε σχέση με το χρόνο και την εποχή.



Σχήμα 21. Σχηματική παράσταση κατανομής διάφορων συστατικών στα νερά χερσαίας προέλευσης. (Από Mason and Moore, 1982).

Στο σχήμα 21 σκιαγραφείται η κατανομή διάφορων συστατικών στα νερά ξηράς. Όπως παρατηρούμε το σημαντικότερο συστατικό σε διάλυση είναι το διττανθρακικό HCO_3^- που προκύπτει από το ατμοσφαιρικό CO_2 που παρασύρει η βροχή και από το CO_2 που παράγεται με οργανικές λειτουργίες στο έδαφος. Άλλα συνηθισμένα συστατικά είναι τα Na^+ , Ca^{++} , SO_4^{2-} και Cl^- . Η σύσταση των νερών ηπειρωτικής προέλευσης που διαβρέχουν πυριγενή πετρώματα μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στην αντίδραση του CO_2 με τα πλαγιόκλαστα και τα φεμικά συστατικά όπως βιοτίτη, κερροσίλβη, πυρόξενο κ.λ.π. Τυπικές αντιδράσεις διάβρωσης όπως η:



Δείχνουν την επίδραση του ανθρακικού νερού στα πυριγενή ορυκτά με τελικό σχηματισμό αργιλικών ορυκτών και ευδιάλυτων ιόντων.

Οι συστάσεις των ποταμών και λιμνών μεταξύ τους παρουσιάζουν συχνά σημαντικές διαφορές, που οφείλονται στη σύσταση των πετρωμάτων της περιοχής, το ανάγλυφο της περιοχής, ακόμη και στις γεωργικές καλλιέργειες που επικρατούν. Τα υπόγεια νερά, που αποτελούν σημαντικό παράγοντα τροφοδοσίας των ποταμών, όταν

διέρχονται ασβεστολιθικές ή δολομιτικές λεκάνες εμπλουτίζονται σε Ca ή Ca και Mg αντίστοιχα. Επίσης εβαποριτικές εμφανίσεις τροφοδοτούν τα ποτάμια με υψηλά ποσοστά Cl^- και SO_4^{2-} τα νερά των ποταμών και θαλασσών παρουσιάζουν σημαντικές χημικές διαφορές. Στο θαλασσινό νερό παρατηρούμε ότι $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$ και $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{CO}_3$, ενώ στα ποτάμια έχουμε $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ και $\text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$. Το pH των ποταμών ποικίλλει από 4 σε τροπικά ρυάκια με υψηλά ποσοστά διαλυμένου SiO_2 μέχρι 9. Οι μέσες τιμές pH όμως κυμαίνονται μεταξύ 6 και 8.

Τα νερά των λιμνών γενικά έχουν παρόμοιες συστάσεις με τα νερά των ποταμών που τις τροφοδοτούν. Εξαιρέση αποτελούν οι κλειστές λεκάνες όπου η εξάτμιση και απόθεση αλάτων είναι υψηλές, οι κλειστές λίμνες που συνδέονται με ηφαιστειακά φαινόμενα, καθώς και οι λίμνες υψηλής οργανικής δραστηριότητας λόγω επέμβασης του ανθρώπου. Σε πολλές κλειστές λεκάνες οι αποθέσεις των αλάτων που συσσωρεύτηκαν παρουσιάζουν συστάσεις παρόμοιες με εκείνες του θαλασσινού νερού. Σ' αυτές τις περιπτώσεις μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι λεκάνες αυτές έχουν θαλάσσια προέλευση πιθανόν από θαλάσσια ιζήματα. Οι οργανισμοί που ζουν τόσο στις λίμνες όσο και στους ωκεανούς παρουσιάζουν σημαντική αύξηση όταν τα νερά στα οποία βρίσκονται είναι πλούσια σε διαλυμένα θρεπτικά συστατικά, άζωτο και φωσφόρο. Οι λειτουργίες του μεταβολισμού αυτού του οργανικού υλικού συνεπάγονται την κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό με αποτέλεσμα τη δημιουργία συνθηκών ελλείψεως οξυγόνου που δεν ευνοούν ανώτερες μορφές ζωής. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αλλάξει τελείως τη χημική ισορροπία μιας λίμνης.