

ΙΔΡΥΜΑ : ΤΕΙ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ : ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ - ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ : ΙΧΘΥΟΚΟΜΙΑΣ - ΑΛΙΕΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
**ΔΙΑΛΥΜΕΝΑ ΑΕΡΙΑ ΚΑΙ
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ**

Ε. ΠΡΟΒΙΝΤΣΚΙ
ΚΩΝΣ

Οι Σπουδαστές :

ΚΑΨΑΛΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ
ΣΚΟΥΦΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ
ΣΤΡΑΚΑΝΤΟΥΝΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ : Δόκτωρ ΚΩΝ. ΞΕΝΟΣ
Καθηγητής

Τ.Ε.Ι. ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
Εισαγωγής 718

ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ 2000

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η πηγή της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι τα διάφορα paper τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τα διαλυμένα αέρια και το διοξείδιο του άνθρακα τα οποία υπάρχουν στο θαλασσινό νερό και η χημική ωκεανογραφία τόμος 2, κεφ. 9, 2^η έκδοση Skirrow G. Εκδόσεις Academic press Limited London 1975.

Ευχαριστίες εκφράζονται στον εισηγητή κ. Ξένο Κων/νο, στους βοηθούς καθώς επίσης στους Σκαλτσή Γεωργία, Λαμπάκη Πόλυ, Χατήρα Δημήτρη και Λαμπάκη Στάθη.

Οι Σπουδαστές
Στρακαντούνας Γεώργιος
Καψάλης Κωνσταντίνος
Σκούφης Δημήτρης

Νοέμβριος 2000, Μεσολόγγι

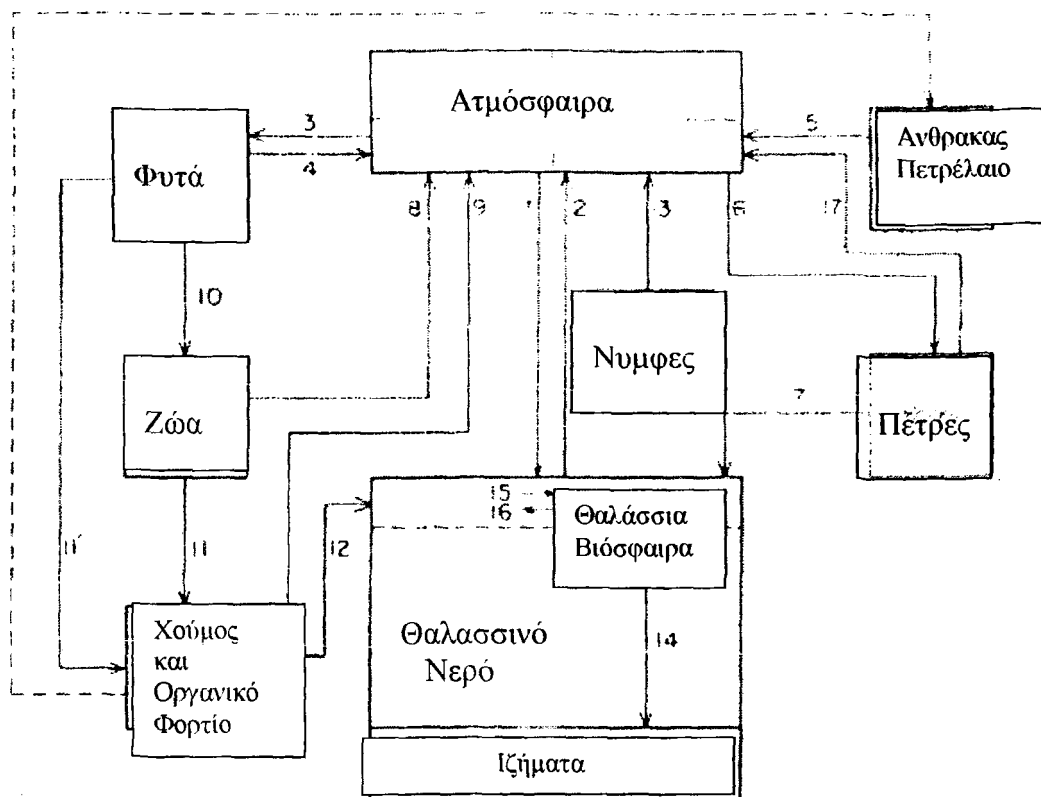
Διαλυμένα αέρια - Διοξείδιο του άνθρακα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

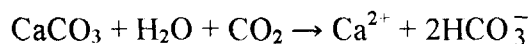
Το διαλυμένο CO₂ είναι ένα μόνο συστατικό ενός πολύπλοκου κυκλικού συστήματος το οποίο περιγράφεται στην Εικ. 9.1 (βλέπε επίσης εικ. 9.2 και πίνακα 9.1). Όλοι οι τομείς αυτού του συστήματος δεν έχουν γίνει κατανοητοί ακόμα αλλά πριν αναφερθούν αυτοί που είναι τουλάχιστον περισσότερο κατανοητοί είναι καλύτερο να εξεταστούν μερικά χαρακτηριστικά των δεξαμενών αερίων.

Η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 320ppm και η παρατηρούμενη τιμή, εξαρτάται από την τοποθεσία (συμπεριλαμβανομένου και του υψόμετρου). Συχνά παρατηρούνται ημερήσιες και ετήσιες διακυμάνσεις και πάνω από αυτές τις βραχυπρόθεσμες επιδράσεις υπάρχουν αλλαγές μακροπρόθεσμες, πιθανότατα φυσικής προέλευσης και μια προοδευτική αύξηση που οφείλεται στην χρήση καυσίμων. Συνεισφορά στο ολικό ποσό CO₂ γίνεται με CO₂ από τη βιόσφαιρα, το κάψιμο καυσίμων με βάση τον άνθρακα, βιομηχανικές διεργασίες, όπως είναι η παρασκευή τσιμέντου, τις φωτιές των δασών, τις αγροτικές δραστηριότητες, τις αναπνευστικές διαδικασίες και με ανταλλαγές με τον ωκεανό από την επιφάνεια της θάλασσας.

Το ατμοσφαιρικό CO₂, χρησιμοποιείται από τη βιόσφαιρα και στην γεωλογική γήρανση των βράχων, ιδιαίτερα αυτών που περιέχουν άνθρακα. Η γήρανση οδηγεί τελικά στην προσθήκη ανόργανου άνθρακα και στον ωκεανικό "ταμιευτήρα". Η μερική πίεση του CO₂ στην ατμόσφαιρα (P_{CO_2}) και αυτή του διαλυμένου CO₂ στη θάλασσα (P_{CO_2}) είναι στην καλύτερη περίπτωση σε δυναμική ισορροπία. Παρατηρήσιμες, τοπικές και ευρύτερες διαταραχές της ισορροπίας, παρατηρούνται και οδηγούν σε καθαρή μεταφορά από την διαπερατή επιφάνεια θάλασσας – αέρα προς την μια κατεύθυνση ή την άλλη (9.4 και 9.5). Ο ρυθμός μεταφοράς είναι ιδιαίτερης σημασίας όταν σκεφτεί κανείς την δυνατότητα των ωκεανών να ουδετεροποιούν, οποιαδήποτε μεγάλο και μακροπρόθεσμο προερχόμενο από την βιομηχανία ποσό CO₂ στην ατμόσφαιρα. Το ενδιαφέρον δεν είναι απλά ακαδημαϊκό αφού υπάρχουν πιθανές ανεπιθύμητες κλιματολογικές επιπτώσεις, αν οι ωκεανοί δεν είναι ικανοί να ρυθμίσουν μια τέτοια αύξηση. Ο μέσος χρόνος παραμονής των



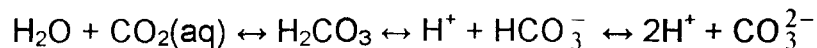
Εικ. 9.1. Ο κύκλος του άνθρακα. Μόνο οι κύριοι ταμιευτήρες και οι οδοί μεταφοράς του CO₂ φαίνονται. Τα σχετικά μεγέθη των ταμιευτηρίων στο διάγραμμα δεν έχουν σημασία. Διακεκομμένες γραμμές μέσα στους ατμοσφαιρικούς και θαλάσσιους ταμιευτήρες δείχνουν όρια μίξης (ατμόσφαιρα, τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, θαλάσσιοι ταμιευτήρες, θερμοκλιμή παρουσιάζονται, αλλά, όρια υπάρχουν μεταξύ υδάτινων μαζών). Μεταφορά CO₂ : 1,2, ατμόσφαιρα - θάλασσα; 3,4, φωτοσύνθεση και αναπνοή; 5, κάψιμο άνθρακα και πετρελαίου; 6,7, γήρανση βράχων, π.χ.



8, αναπνοή ζώων; 9, οξείδωση οργανικού υλικού και χούμαν; 10, κατανάλωση φυτών από ζώα; 11,11', σχηματισμός χούμαν; 12, μεταφορά χουμικού υλικού στους ωκεανούς; 13, νέο CO₂; 14, αποσύνθεση οργανικού υλικού και κατακρήμιση υπολειμμάτων CaCO₃ από την θαλάσσια βιόσφαιρα προς σχηματισμό CO₂ (HCO₃⁻ και CO₃²⁻) (κάποιο ποσοστό φτάνει τα ιζήματα και κάποιο ποσοστό του οργανικού υλικού διαλύεται στην υδάτινη στήλη); 15,16, φωτοσύνθεση και αναπνοή στη θαλάσσια βιόσφαιρα; 17, γέννηση CO₂ από κατασκευή τσιμέντου κλπ. Διακεκομμένες διαδρομές δείχνουν πιθανές διαδρομές οργανικών υπολειμμάτων. Ανακίνηση του άνθρακα στα ιζήματα δεν παρουσιάζεται (βλ. επίσης εικ. 9.12).

μορίων του CO₂ στην ατμόσφαιρα σύμφωνα με τις πρόσφατες ενδείξεις είναι αρκετά χρόνια πολύ περισσότερο από τον χρόνο παραμονής στο νερό ή για πιο διαλυτά αέρια όπως είναι το SO₂, αλλά ο χρόνος είναι μικρότερος από αυτόν του O₂ και του N₂.

Η ολική χωρητικότητα της θάλασσας που ρυθμίζει, με πρόσληψη, μια αύξηση ατμοσφαιρικού CO₂ είναι μεγάλη. Όμως η θάλασσα δεν είναι ένα καλά αναμεμειγμένο σώμα, αλλά είναι ένα στρωματοποιημένο σύστημα. Γι' αυτό το σύστημα έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα (παρ. 9.4) και σύμφωνα με ένα από τα πιο απλά η ατμόσφαιρα, έχει κατευθείαν πρόσβαση μόνο στο ανώτερο στρώμα, πάνω από το θερμοκλινές. Η ανάμιξη της θάλασσας είναι αργή και ακόμα και αν η ισορροπία μεταξύ της ατμόσφαιρας και του ανώτερου στρώματος επιτυγχάνεται ταχύτατα, η ισορροπία με όλο το σώμα του νερού χρειάζεται αιώνες. Επιπρόσθετα το CO₂ στη θάλασσα συμμετέχει σε μια περίπλοκη ισορροπία η οποία συνοψίζεται ως εξής :



Η προσθήκη επιπλέον CO₂ οδηγεί το σύστημα σε αύξηση του pH και το σύστημα αντιστέκεται σε περαιτέρω είσοδο CO₂. Η διεργασία της ισορροπίας του ατμοσφαιρικού CO₂ με αυτό της θάλασσας είναι περίπλοκη και περιλαμβάνει διάφορες άλλες διεργασίες μερικές από τις οποίες – η μίξη διαφόρων υδάτινων μαζών - είναι φυσικές και η αναπροσαρμογή της χημικής ισορροπίας είναι γρήγορη. Άλλες διεργασίες κυρίως αυτές στην επιφάνεια της θάλασσας, περιέχουν α) αργές φυσικές διεργασίες (Διάχυση μέσω του επιφανειακού στρώματος και β) χημικές διεργασίες μερικές από τις οποίες (οι αντιδράσεις διάστασης και υδρόλυσης του CO₂), είναι επίσης αργές και πιθανότατα καθορίζουν το ρυθμό μεταφοράς.

Το απλοποιημένο σχέδιο που περιγράφεται πιο πάνω, παρουσιάζει μια σημαντική ιδιότητα, του ανθρακικού συστήματος του θαλασσινού νερού, τη ρυθμιστική ικανότητα του pH. Αυτή η ρύθμιση ευθύνεται για τον έλεγχο του pH του νερού των ωκεανών ο οποίος γίνεται σε εκατοντάδες ή χιλιάδες χρόνια. Παρ' όλα αυτά σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα είναι πιθανόν να υπάρξει επιπλέον ρύθμιση, λόγω αλληλεπιδράσεων του θαλασσινού νερού με τα ιζήματα. Για μια ποσοτική ερμηνεία του φαινομένου της ουδετεροποίησης του άνθρακα, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συστατικών του ανθρακικού

συστήματος δηλ. $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$, $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$ (δεν περιλαμβάνονται μόνο τα ποσά αυτών των ιόντων, αλλά και τα ποσά εκείνων που υπάρχουν σαν ζεύγη ιόντων όπως το CaCO_3^0 , MgCO_3^0 και NaCO_3^- βλέπε παράρτημα 9.2. 3.7) και $c_{\text{CO}_2(\text{T})}$ το διαλυμένο CO_2 (στην πραγματικότητα $c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$). Επιπρόσθετα απαιτούνται και οι σχετικές ποσότητες :

$$\Sigma\text{CO}_2 (= c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + c_{\text{CO}_3(\text{T})} + c_{\text{CO}_2(\text{T})}) \text{ και } P_{\text{CO}_2}$$

Είναι θέμα ωκεανογραφικού, γεωχημικού και οικολογικού ενδιαφέροντος το να ληφθούν τιμές αυτών των ποσοτήτων με βάση μετρήσεις με πλοία χρησιμοποιώντας ελάχιστους εργαστηριακούς υπολογισμούς. Κάθε βήμα της ακολουθίας ισορροπίας χαρακτηρίζεται από μια σταθερά ισορροπίας και η γνώση αυτών των σταθερών ως συνάρτηση της αλατότητας, θερμοκρασίας και της πίεσης, επιτρέπει τον υπολογισμό τιμών ανεξάρτητων συστατικών από κατάλληλα ζεύγη πειραματικών μετρήσεων, όπως είναι η αλκαλικότητα του pH και η P_{CO_2} και η ΣCO_2 . Έχει αφιερωθεί αξιοσημείωτη προσπάθεια για τον καθορισμό αυτών των σταθερών (παράρτημα 9.2.3.4) και έχει αποδειχθεί ότι συχνά είναι πιο βολικό να χρησιμοποιούνται φαινομενικές, παρά θερμοδυναμικές σταθερές. Συνδυάζοντας αυτά με κατάλληλα πειράματα είναι δυνατόν να δείξουμε ότι το $\text{HCO}_3^-(\text{T})$ και ιδιαίτερα το $\text{CO}_3^{2-}(\text{T})$ και το διαλυμένο CO_2 δείχνουν αξιοσημείωτες αλλαγές στην συγκέντρωση από μέρος σε μέρος και αυτές οι αλλαγές συχνά σχετίζονται με φυσικά, βιολογικά ή χημικά περιστατικά στο νερό.

Έτσι το CO_2 απομακρύνεται από το διάλυμα στα επιφανειακά νερά με την φωτοσύνθεση και επίσης διαφεύγει από την επιφάνεια όταν η P_{CO_2} γίνει υψηλή σε σχέση με την p_{CO_2} , όπως συμβαίνει για παράδειγμα κατά την διάρκεια της ημέρας από την ηλιακή ακτινοβολία. Παράγεται από την οξείδωση της αποσυντιθεμένης οργανικής ύλης σε βαθύτερα νερά και αυτή η παραγωγή συνοδεύεται από μείωση του pH, από μείωση του διαλυμένου οξυγόνου και από απελευθέρωση θρεπτικών ουσιών από το οργανικό υλικό. Αλλαγές στην θέση ισορροπίας του συστήματος του άνθρακα παρατηρούνται σαν αποτέλεσμα θερμοκρασιακών αλλαγών όταν μια μάζα νερού μετακινείται από μια θερμότερη σε μια ψυχρότερη περιοχή. Μια αύξηση στον

ολικού ανόργανου άνθρακα και την αλκαλικότητα η οποία συνοδεύει πάντα τη διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου.

Προβλήματα που σχετίζονται με τη διάλυση ή την καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου είναι στενά συνδεδεμένα με το σύστημα άνθρακα του θαλασσινού νερού. Τα επιφανειακά νερά των περισσότερων ωκεανών είναι υπέρκορα σε ανθρακικό ασβέστιο. Το ασβέστιο μεταφέρεται στην επιφάνεια με ανάβλυση βαθύτερου νερού και επίσης με χείμαρρους και ποτάμια από την ξηρά. Η αποτυχία του CaCO_3 να καθιζάνει από τα επιφανειακά νερά των ωκεανών φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της χαμηλής κινητικής των πυρήνων ή της πυρηνικής ανάπτυξης σαν αποτέλεσμα του φαινομένου της επιβράδυνσης, το οποίο μεγαλώνει από την παρουσία συγκεκριμένων ιόντων (π.χ. Mg^{2+}) και πιθανότατα από το οργανικό υλικό στο νερό. Όμως αυτό είναι δύσκολο θέμα για μελέτη ακόμα και σε απλά αραιά διαλύματα σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Ακόμα και όταν παρατηρείται καθίζηση, όπως είναι αναμενόμενο, πρώτα εμφανίζεται ο μετασταθής αραγονίτης και μετά ο ασβεστίτης. Το ασβέστιο των επιφανειακών νερών χρησιμοποιείται από ορισμένους οργανισμούς για την κατασκευή των κελυφών τους. Μετά το θάνατό τους τα ασβεστολιθικά όστρακά τους βυθίζονται στην υδάτινη στήλη και καθώς το κάνουν αυτό, αλλάζουν σταδιακά περιβάλλον. Όμως κάτω από ένα συγκεκριμένο βάθος – **το βάθος κορεσμού** – το νερό δεν είναι πια κορεσμένο σε ανθρακικό ασβέστιο κυρίως λόγω της μεγαλύτερης πίεσης που επηρεάζει την χημική ισορροπία. Παρ' όλα αυτά το CaCO_3 παρατηρείται ακόμα στα ιζήματα κάτω από το βάθος κορεσμού και είναι αρκετά διαδεδομένο έως το βάθος αναπλήρωσης, κάτω από το οποίο υπάρχει δραματική μείωση του ποσοστού του CaCO_3 στα ιζήματα.

Η προέλευση του βάρους αναπλήρωσης είναι θέμα συζήτησης, αλλά σε μια πρόσφατη άποψη θεωρείται κινητικό φαινόμενο που αντικατοπτρίζει μια κατάσταση ισορροπίας μεταξύ του ρυθμού ιζηματοποίησης και του (αργού) ρυθμού διαλυτοποίησης. Οι παράγοντες που ελέγχουν το ρυθμό διάλυσης φυσικών ασβεστολιθικών σωματιδίων δεν είναι πλήρως κατανοητοί, αλλά η διαδικασία μπορεί να υπόκειται σε αργά βήματα που ελέγχουν τη διάχυση. Η επιστροφή του νερού από ένα βάθος στην επιφάνεια συνοδεύεται από μια αλλαγή στην πίεση και στην θερμοκρασία και παρατηρείται αναπροσαρμογή στην ισορροπία του ανθρακικού συστήματος, κάτω από αυτές τις νέες συνθήκες (αυξημένο $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$) το νερό είναι τώρα υπέρκορο.

Χρονικές κλίμακες για τις διαδικασίες μεταφοράς στο ανθρακικό σύστημα μπορούν να ληφθούν κατά προσέγγιση με χρήση ραδιοάνθρακα συνδυαζόμενα με πληροφορίες για το ολικό ποσό άνθρακα στις διάφορες υποθαλάσσιες δεξαμενές. Ο πίνακας 9.1 παραθέτει μερικές από τις προτεινόμενες τιμές για τον περιεχόμενο άνθρακα σε φυσικές δεξαμενές ανταλλαγής όπως επίσης για τις σχετικές ροές. Μερικές από αυτές τις τιμές δεν είναι ακριβείς, ιδιαίτερα αυτές για τη θαλάσσια βιόσφαιρα, τη χερσαία βιόσφαιρα και για το χώμα, είναι αβέβαιες. Ο χωρισμός της θάλασσας σε δύο στρώματα με θερμοκλινές είναι μια υπεραπλούστευση ενός συνδυασμού αλληλεπιδρόμενων δεξαμενών. Περισσότερα εξεζητημένα μοντέλα υπάρχουν στη βιβλιογραφία και αναφέρονται στο παράρτημα 9.4.

ΙΣΟΤΟΠΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

Το φυσικό ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα περιλαμβάνει $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{14}\text{CO}_2$, αν και ο $^{14}\text{CO}_2$, ο οποίος είναι πιο ραδιενεργός, με χρόνο ημιζωής 5720 ± 30 χρόνια (Olsson and Karlen, 1963), αποτελεί μόνο το $10^{-10}\%$ του συνόλου. Η κύρια πηγή φυσικού άνθρακα-14 είναι η ανώτερη ατμόσφαιρα, όπου σχηματίζεται με αλληλεπιδράσεις κοσμικής ακτινοβολίας νετρονίων με άζωτο ($^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$) με ρυθμό περίπου $2.5 \text{ άτομα } ^{14}\text{C cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ παρόλο που παρατηρούνται διακυμάνσεις λόγω της δραστηριότητας των ηλιακών κηλίδων. (Lingfelter, 1963, βλ. επίσης Baxter and Walton, 1971). Ο σχηματιζόμενος ^{14}C αντιδρά αμέσως με το οξυγόνο ή το όζον (πιθανότατα μέσω CO – MacKay et al., 1963) και δίνει CO_2 το οποίο ανακατεύεται πολύ γρήγορα στην ατμόσφαιρα (παρ. 9.3). Παρά τη μικρή διάδοσή του ο $^{14}\text{CO}_2$ έχει σημασία ως φυσικός ανιχνευτής (π.χ. στον καθορισμό των ρυθμών μεταφοράς CO_2 μεταξύ των φυσικών δεξαμενών και στην χρονολόγηση με άνθρακα-14) αν και πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την ερμηνεία των παρατηρήσεων. Είναι λοιπόν φανερό ότι η συγκέντρωση του ^{14}C στην ατμόσφαιρα δεν ήταν τόσο σταθερή την τελευταία χιλιετία όπως πιστευόταν (Dyck, 1965; Stuiver, 1965; Suess, H.E., 1973).

Επί πλέον η προσθήκη ανενεργού CO_2 από καύση των καυσίμων και από τη βιομηχανική δραστηριότητα, κατά τον τελευταίο αιώνα, τείνει να ανατρέψει το φυσικό επίπεδο (φαινόμενο Suess – Suess, 1955; Baxter and Walton, 1970, 1971) και οι πρόσφατες προσθήκες τεχνητού (παραγόμενο από κατασκευή πυρηνικών βομβών) άνθρακα-14 είχαν το αντίθετο αποτέλεσμα αυξάνοντας το επίπεδο (βλ. Baxter and

Πίνακας 9.1

Ιδιότητες των φυσικών ταμειυτήρων άνθρακα

(i) Περιεχόμενο σε άνθρακα των φυσικών ταμειυτήρων (10^{20} gC)		
Ατμόσφαιρα		
προ-βιομηχανική	0.00616 (\equiv 293 p.p.m)	(a)
ca. 1973	0.00675 (\equiv 323 p.p.m)	
Ωκεανός (ανόργανος C)		
πάνω από το θερμοκλινές	0.0075	
βαθιά θάλασσα	0.373	
ολικός ανόργανος C	0.38	(b)
Ωκεανός (οργανικός C)	0.01	(c)
Χερσαία βιόσφαιρα	0.0164	(d)
Ασβεστολιθικά και ανθρακικά υπολείμματα	0.0129	(e)
Οργανικός άνθρακας σε ιζηματογενείς πέτρες	68.2	(f)
Πέτρες άνθρακα	183	(g)

(a) Keeling (1973a), βασίζεται στον Bray, (1959).

(b) Η ολική ανόργανη συγκέντρωση άνθρακα εξαρτάται από το βάθος και γενικά τείνει να είναι υψηλότερη σε βαθιά νερά. Οι τιμές ΣCO_2 σε επιφανειακά νερά είναι συνήθως κοντά στο 2.1 mmol/l (2.25 mg Cl^{-1}) εκτός από περιοχές που αναβλύζει. Κάτω από ca. 1000m τιμές κοντά στο 2.32 mmol/l παρατηρούνται συχνά. Ο ανόργανος άνθρακας χωρίζεται σε $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, H_2CO_3 , HCO_3^- και CO_3^{2-} . Οι αναλογίες εξαρτώνται από την θερμοκρασία, το βάθος, το pH κλπ. αλλά κυρίως το ΣCO_2 είναι HCO_3^- . Παρατηρούνται δέσμες HCO_3^- και CO_3^{2-} με Mg^{2+} και Ca^{2+} . Το πόσο λεπτό είναι το επιφανειακό στρώμα είναι αυθαίρετο αλλά συνήθως 50 με 250m.

(c) Συνήθης τιμή. Η κατανομή του οργανικού άνθρακα δεν είναι ομοιόμορφη αλλά εξαρτάται από γεωγραφικά στοιχεία και βάθη. Επίσης $\text{DOC} > \text{POC} > \text{C}$ στην ζώσα θαλάσσια βιόσφαιρα (βλ. κεφ. 12).

(d) Keeling (1973a). Η τιμή αναφέρεται σε έρημη βιόσφαιρα. Κάποιοι υπολογισμοί που έχουν αναφερθεί διαφέρουν αρκετά και το ακριβές μέγεθος είναι αβέβαιο. Ο Keeling (1973a) έκανε υπολογισμούς για μακροπρόθεσμες και βραχυπρόθεσμες πτυχές της βιόμαζας.

(e) Rytkowicz (1973b). Υποθέτει ότι μόνο τα επιφανειακά 10cm ιζήματατος είναι σε επαφή ανταλλαγής με τα υπερκείμενο νερό.

(f) Rytkowicz (1973b)

(g) Rytkowicz (1973b)

(ii) Διαρροές C μεταξύ ταμιεντήρων (10^{14} g C yr^{-1})		
Νέο CO ₂	0.082	(a)
Ατμόσφαιρα – θάλασσα	700	(b)
Βιομηχανικό CO ₂ (ca. 1970)	40	(c)
Φωτοσύνθεση στη γη	500	(d)
Φωτοσύνθεση στη θάλασσα	500	(e)
Γήρανση βράχων	4.92	(f)
Οξείδωση στη θάλασσα	ca.450	(g)

(a) Pytkowicz (1973b)

(b) Εξαρτάται από τιμή που επιλέχθηκε για τον μέσο χρόνο παραμονής του CO₂ στην ατμόσφαιρα με αναφορά στην μεταφορά στη θάλασσα. Αυτό είναι πιθανόν κάτι λιγότερο από μια δεκαετία. Σε προβιομηχανικές εποχές η αντίστροφη ροή ήταν ελαφρά μεγαλύτερη από την ροή αέρα – θάλασσας (Pytkowicz, 1973b).

(c) Τιμή αυξάνεται προοδευτικά με τον χρόνο.

(d) Προσεγγιστική τιμή. Οι υπολογισμοί διαφέρουν λίγο. Ο Keeling (1973b) δίνει το σύνολο των ρυθμών παραγωγής σε βραχύ και μακροπρόθεσμο C στη γη σαν 560×10^{14} g C yr^{-1}

(e) Προσεγγιστική τιμή. Υπολογισμοί διαφέρουν αρκετά ($200 - 1400 \times 10^{14}$ g C yr^{-1} (βλ. κεφ. 14)

(f) Pytkowicz (1973b). Η τιμή είναι διπλάσια αυτής για το χάσιμο του C στους βράχους οι οποίοι γηράσκουν αφού το διάλυμα γήρανσης συνεισφέρει ίση ποσότητα άνθρακα.

(g) Η τιμή που επιλέχθηκε για την φωτοσύνθεση έγινε με την υπόθεση ότι παρόλο που το περισσότερο οργανικό υλικό ξαναμετατρέπεται σε CO₂ κάποιο εγκλωβίζεται στα ιζήματα. Η οξείδωση γίνεται στα ανώτερα στρώματα της υδάτινης στήλης τουλάχιστον σε μεγάλο ποσοστό (βλ. Pytkowicz, (1973b) για συζήτηση).

(iii) $\delta^{13}C$ τιμές (‰ στάνταρ Chicago PDB)

Ατμοσφαιρικό CO ₂	-7
Χερσαία βιόσφαιρα και χούμαν	-25
Πλαγκτονικό οργανικό υλικό	-20 έως -30
Διαλυμένος οργανικός άνθρακας	-21 έως -24
Ανόργανος άνθρακας στη θάλασσα	+2 έως -1.0
Ασβεστολιθικό υλικό.	+2

Οι τιμές για ασβεστολιθικό υλικό ποικίλουν (βλ. Kroopnick, 1974) Η $\delta^{13}C$ του ανόργανου άνθρακα της θάλασσας εξαρτάται από το βάθος αφού προσθήκες σε αυτόν τον άνθρακα προέρχονται από οξείδωση οργανικών τριμάτων και την διαλυτοποίηση ασβεστολιθικού υλικού (βλ. επίσης Deuser and Hunt, 1969 και κεφάλαιο 12).

Walton, 1971). Ακόμα και αν δεν υπήρχαν αυτά τα δύο φαινόμενα πάλι θα χρειαζόντουσαν προληπτικά μέτρα για την ερμηνεία δεδομένων από ραδιοάνθρακα.

Έτσι, για παράδειγμα λόγω της φυσικής αποσύνθεσης του άνθρακα 14 και του χρόνου που απαιτείται για μεταφορά μεταξύ των δεξαμενών ισοτόπων, πραγματική ισορροπία δεν επιτυγχάνεται κατά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας μεταξύ της ατμόσφαιρας και ενός υδατικού διαλύματος. Αντίθετα, αν τα παραπάνω φαινόμενα που διαταράσσουν την ισορροπία αγνοηθούν, επιτυγχάνεται μια στατική κατάσταση στην οποία ο ρυθμός εισόδου του ενεργού άνθρακα σε ένα ταμειυτήρα εξισορροπείται από τον ρυθμό εξόδου συν το ρυθμό αποσύνθεσης στον ταμειυτήρα. Αυτή είναι η βάση που διέπει συγκεκριμένες μεθόδους καθορισμού του ρυθμού μεταφοράς. Όμως ακόμα και αν μπορούσε να επιτευχθεί μία αληθινή ισοτοπική ισορροπία μεταξύ του CO₂ της ατμόσφαιρας και αυτού του υδάτινου διαλύματος, με την έννοια ότι οι απώλειες από την αποσύνθεση μπορούσαν να αγνοηθούν (μεγάλοι ρυθμοί μεταφοράς), θα ανακαλύπτουμε ότι οι σχετικές κατανομές των τριών ισοτόπων στις δύο φάσεις θα διέφεραν. Αυτό συμβαίνει επειδή η ισορροπία και η κινητική της διαδικασίας μεταφοράς εξαρτάται από τη μάζα των ισοτόπων συνεπώς παρατηρείται κλασματοποίηση κατά την διάρκεια της μεταφοράς. Ο εμπλουτισμός σε ραδιοάνθρακα σε μια τέτοια μεταφορά μπορεί να υπολογιστεί από τη γνώση του ταυτόχρονου εμπλουτισμού με σταθερό άνθρακα 13.

Το κλάσμα του άνθρακα-13 καθορίζεται από τη σχέση $a_f = R_f / R_s$ όπου R_f και R_s είναι οι αναλογίες $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ στα δύο συστατικά t και s αντίστοιχα. (Craig, 1954). Για να υπάρξει μια κλίμακα εργασίας στην οποία θα αναφερόμαστε το R_s αναφέρεται σε μια σταθερή γνωστή ισοτοπική σύνθεση (Craig, 1957) και η σύνθεση του δείγματος ελέγχου εκφράζεται ως εμπλουτισμός επί τοις χιλίοις ($\delta^{13}\text{C}$) σε σχέση με το στάνταρ π.χ.

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{R_t - R_s}{R_s} \right] \times 1000 \text{‰}$$

Σε μια διαδικασία κλασματοποίησης ισοτόπων του άνθρακα, ο παράγοντας κλασματοποίησης του άνθρακα-14 πρέπει να είναι το τετράγωνο του αντίστοιχου παράγοντα για τον άνθρακα-13. Και οι δύο παράγοντες είναι κοντά στη μονάδα και συνεπώς ο επί τοις χιλίοις εμπλουτισμός σε ^{14}C πρέπει να είναι διπλάσιος αυτού σε ^{13}C για την ίδια πηγή υλικού. Η τιμή του $\delta^{14}\text{C}$ μπορεί να προσδιοριστεί με ένα δείγμα

και ένα πρότυπο διάλυμα (π.χ. το NBS πρότυπο του οξαλικού οξέως) και με συνδυασμό των γνωστών τιμών του $\delta^{13}\text{C}$ και του $\delta^{14}\text{C}$ με την εξίσωση

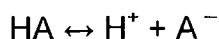
$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - (2\delta^{13}\text{C} + 50) \cdot \left[\frac{1000 + \delta^{14}\text{C}}{1000} \right] \text{‰}$$

η οποία δίνει τιμές του $\Delta^{14}\text{C}$. Αυτή η κλίμακα παρέχει ένα πλαίσιο εργασίας μέσα στο οποίο μπορούν να αναλυθούν οι ενεργότητες του ραδιενεργού άνθρακα. (Broecker and Olson, 1961; Baxter and Walton, 1971).

9.2. Το ανθρακικό σύστημα του θαλασσινού νερού.

9.2.1. Γενικά σχόλια

Τα υδάτινα διαλύματα που περιέχουν άλατα ασθενών οξέων ή βάσεων παρουσιάζουν μια αντίσταση στις αλλαγές του pH (ρυθμιστικά) σε προσθήκη οξέων ή βάσεων. Η επίδραση είναι φυσικά καλά κατανοητή κι περιγράφεται περιληπτικά ως εξής: Σε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA με παρουσία του ανιόντος A^- η ισορροπία ιονισμού είναι :



και το pH του διαλύματος δίνεται από τη σχέση :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\alpha} + \log_{10} \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{HA}}} + \log_{10} \frac{y_{\text{A}}}{y_{\text{HA}}} = \text{p}K'_{\alpha} + \log_{10} \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{HA}}} \quad (9.2)$$

όπου η K_{α} είναι η σταθερά ιονισμού του οξέος (θερμοδυναμική), K'_{α} είναι η φαινόμενη αντίστοιχη σταθερά, y_{A} και y_{HA} είναι οι συντελεστές ενεργότητας του ανιόντος και του μη ιονισμένου οξέος αντίστοιχα. Αν και η K_{α} είναι μικρή, c_{A} και c_{HA} θα είναι σχεδόν ίσες με τις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις του άλατος και του οξέος αντίστοιχα. Μικρή προσθήκη H^+ ή OH^- θα αυξήσει ελαφρά το δεύτερο όρο της εξ.(9.2) και θα έχει μικρή επίδραση στον τελευταίο όρο. Για αύξηση, Δc_{H} του υδρογονοκατιόντος η συγκέντρωση του ανιόντος θα γίνει $c_{\text{A}} - \Delta c_{\text{H}}$ και η συγκέντρωση του οξέος θα γίνει $c_{\text{HA}} + \Delta c_{\text{H}}$. Έτσι, με την προϋπόθεση ότι το Δc_{H} είναι μικρό, το pH αλλάζει πολύ λίγο. Πρέπει να σημειωθεί ότι αφού ο συντελεστής ενεργότητας, ιδιαίτερα του A^- , εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, το pH του

ρυθμιστικού διαλύματος είναι μια συνάρτηση όχι μόνο του c_{HA} και του c_A αλλά επίσης και της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη.

Ένα μέτρο της ικανότητας ενός διαλύματος να ρυθμίζει προσθήκες οξέων ή βάσεων χωρίς αξιοσημείωτες αλλαγές στο pH είναι η χωρητικότητα ρύθμισης (Van Slyke, 1922) που προσδιορίζεται από τη σχέση :

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} \quad (9.3)$$

όπου dC_b είναι η αύξηση μιας ισχυρής βάσης. Για το παραπάνω σύστημα το β δίνεται από τη σχέση :

$$\beta = 2.303 \left[\frac{K'_\alpha \cdot (c_A + c_{HA}) \cdot c_H}{(K'_\alpha + c_H)^2} + c_H + c_{OH} \right] \quad (9.4a)$$

Οι δύο τελευταίοι όροι της παρένθεσης καθορίζουν τη χωρητικότητα ρύθμισης σε υψηλές και χαμηλές τιμές pH αντίστοιχα. Σε μέσες τιμές pH μπορούν να αγνοηθούν και φαίνεται ότι η χωρητικότητα ρύθμισης είναι τότε ανάλογη της ολικής συγκέντρωσης των ενώσεων που περιέχουν A - ($c_A + c_{HA}$). Για ένα αραιό διάλυμα ενός ασθενούς διπρωτικού οξέος H_2A τα οποία είναι ικανά να ιονιστούν και να δώσουν HA^- και A^{2-} , η χωρητικότητα ρύθμισης είναι εύκολο να δειχτεί ότι δίνεται από τη σχέση :

$$\beta = 2.303 \left[\frac{c_T \cdot K'_1 \cdot c_H [c_H^2 + K'_1 \cdot K'_2 + 4K'_2 \cdot c_H]}{[c_H^2 + K'_1 \cdot c_H + K'_1 \cdot K'_2]^2} + c_H + c_{OH} \right] \quad (9.4b)$$

όπου $c_T (= c_{H_2A} + c_{HA} + c_A)$ είναι η ολική συγκέντρωση των ενώσεων που περιέχουν A και τα K'_1 και K'_2 είναι αντίστοιχα οι σταθερές ιονισμού της πρώτης και δεύτερης διάστασης αντίστοιχα, του οξέος. Από αυτήν την εξίσωση είναι δυνατόν να δείξουμε ότι εκτός από την υψηλή χωρητικότητα ρύθμισης που αναμένεται σε ακραίες τιμές pH υπάρχουν δύο περιοχές μέγιστης χωρητικότητας ρύθμισης σε μέση περιοχή pH.

Στο θαλασσινό νερό που είναι απομακρυσμένο από ρυπασμένες και ανοξικές περιοχές το pH ελέγχεται κυρίως από το σύστημα $CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$. Άλλοι ασθενείς ηλεκτρολύτες αυξάνουν μόνο λίγο αυτό το φαινόμενο (π.χ. βορικά,

φωσφορικά, πυριτικά, και αρσενικικά άλατα) και σε μεγάλα χρονικά διαστήματα έχουν σημασία οι αλληλεπιδράσεις με τα ιζήματα. (Sillen, 1961; Garrels, 1965; Pytkowicz, 1968, 1973b. Βλ. επίσης κεφ. 5). Όμως για μικρές χρονικές περιόδους και για τα νερά των ανοικτών ωκεανών η χαμηλή συγκέντρωση ρυθμιστικών (πίνακας 9.2) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μόνο τα ανθρακικά και τα βορικά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Η μεγάλη ακρίβεια που μπορεί να επιτευχθεί στον προσδιορισμό της αλκαλικότητας και του pH σημαίνει ότι η συνεισφορά από βιοσυνθετικές αλλαγές των νιτρικών (Gunderson and Mountain, 1973; Dyrssen and Gunderson, 1974) και από τα φωσφορικά (Dyrssen and Gunderson, 1974; Almgren et al., 1974b), μπορεί τώρα να ληφθεί υπ' όψη. Ο πίνακας 9.2 δείχνει ότι σε πρόσφατα θαλάσσια ιζήματα και σε ανοξικά νερά οι συγκεντρώσεις πρωτολυτικών υλικών, ιδιαίτερα σουλφιδίων, μπορούν να αυξηθούν σε επίπεδα στα οποία δεν είναι πλέον σωστό να αναφερόμαστε στο ανθρακικό και βορικό σύστημα σαν το μόνο του συμβάλλει την αλκαλικότητα, τη ρυθμιστική χωρητικότητα και στον έλεγχο του pH (βλ. κεφ. 9.6 και Richards, 1965; Richards et al., 1965; Knull and Richards, 1969; Berner et al., 1970; Gaines and Pilson, 1972; Ben-Yakov, 1973).

Αν αγνοηθούν οι επιρροές στο pH που δεν προέρχονται από το ανθρακικό σύστημα, η κατάλληλη μορφή της 9.4b μπορεί να βρεθεί, για το θαλασσινό νερό, με τη χρήση της εξίσωσης 9.85 (κεφ. 9.2.3.5) εάν ληφθεί υπ' όψη ότι $c_T \equiv \Sigma \text{CO}_2$ και $d_{cb} = dC_A$. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέγιστη χωρητικότητα ρύθμισης ($\beta_{\max} = 2.303 \Sigma \text{CO}_2 / 4$) παρατηρείται σε pH κοντά στα 6.0 και 9.0. Το φυσικό θαλασσινό νερό με pH περίπου στο 8.0 δεν είναι στην περιοχή της μέγιστης χωρητικότητας ρύθμισης στους 25°C σε περίπου 4×10^{-4} mol βάσης / pH.

Η ρυθμιστική χωρητικότητα που αναφέρεται στις εξισώσεις (9.4a και b) είναι ισοδύναμη με την αύξηση ισχυρού οξέος (ή βάσης) που απαιτείται για να προκαλέσει μείωση (ή αύξηση) του pH κατά μία μονάδα. Είναι φυσικά αντιστρόφως ανάλογη της κλίσης της καμπύλης του pH ισχυρού οξέος (όπως σχεδιάζεται συνήθως) κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης του θαλασσινού νερού. Κάτω από φυσικές συνθήκες για το νερό του ανοικτού ωκεανού το βασικό συστατικό που επηρεάζει το pH το οποίο είναι δυνατόν να προστίθεται ή να αφαιρείται είναι το διοξείδιο του άνθρακα και η ποσότητα που ενδιαφέρει είναι η χωρητικότητα ρύθμισης σε σχέση με την προσθήκη CO_2 και $\Sigma \text{CO}_2 / d\text{pH}$ όπου ΣCO_2 είναι ο ολικός ανόργανος άνθρακας ($= c_{\text{CO}_2(\text{aq})} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{T})} + c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + c_{\text{CO}_3(\text{T})}$).

Από την εξίσωση (9.85) είναι εύκολο να δειχθεί ότι αν η C_A αλλάξει λίγο κατά τη διάρκεια ανταλλαγής του CO_2

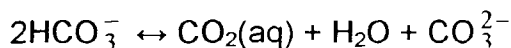
$$\beta' = \frac{d\Sigma CO_2}{dpH} = -\frac{2.303 \cdot CA \cdot c_H}{K_1'} \left[\frac{c_H^2 + K_1' \cdot K_2' + 4K_2' \cdot c_H}{[c_H + 2K_2']^2} \right]$$

και στα περισσότερα επιφανειακά ωκεάνια νερά το β' διαφέρει λίγο από το β . στη πραγματικότητα η αναλογία των δύο χωρητικότητων είναι :

$$\frac{\beta'}{\beta} = -\frac{CA}{\Sigma CO_2} \left[\frac{K_1' c_H + K_1' \cdot K_2' + c_H^2}{K_1' [c_H + 2K_2']} \right]^2 = -\frac{\Sigma CO_2}{CA}$$

και αφού για τα περισσότερα δείγματα θαλασσινού νερού τα ΣCO_2 και CA δεν διαφέρουν περισσότερο από ένα μικρό ποσοστό επί τοις εκατό, η αναλογία των δύο αυτών ποσοτήτων είναι κοντά στο -1 .

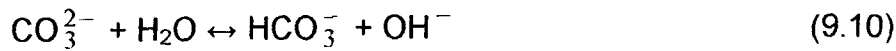
Πρόσφατα έχει συζητηθεί η πιθανότητα το θαλασσινό ρυθμιστικό σύστημα να επηρεάζεται από την παρουσία ιονικών ζευγών και έχει προταθεί ότι αλλαγές στις αναλογίες των κυρίαρχων ιόντων στο θαλασσινό νερό πρέπει να οδηγεί σε αλλαγή στο ποσό των ιοντικών δεσμών και περαιτέρω σε μια αλλαγή στο pH (Wangersky, 1972a,b). Τα σχόλια του Wangersky σχολίασε ο Pytkowicz (1972a) και ο Whitfield (1974a) έδωσε λεπτομερείς υπολογισμούς βασιζόμενους σε ένα μοντέλο ιοντικής ζεύξης το οποίο δείχνει ότι η σταθερότητα του pH δεν είναι τόσο αποτέλεσμα του ρυθμιστικού φαινομένου που προκύπτει από την παρουσία ιοντικών ζευγών, αλλά μάλλον ένα αποτέλεσμα του γεγονότος ότι, κάτω από φυσικές συνθήκες, τα ιοντικά ζεύγη μετάλλων – άνθρακα αποτελούν μόνο ένα μικρό ποσοστό της ολικής συγκέντρωσης κατιόντων. Και ο Pytkowicz και ο Whitfield επιμένουν ότι παρόλο που η δημιουργία ζευγών επηρεάζει τις ενεργές συγκεντρώσεις του HCO_3^- και CO_3^{2-} και επίσης το pH, ο βασικός ρυθμιστής καθορίζεται από τη διεργασία.



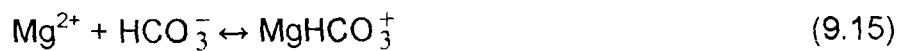
Για άλλα σχόλια στη ρύθμιση του pH σε φυσικά υδάτινα συστήματα βλέπε Stumm και Morgan (1970).

Τα βασικά βήματα της ισορροπίας του άνθρακα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής :

οι τελευταίες από αυτές τις αντιδράσεις μπορούν πιθανώς να γραφούν πιο σωστά στη μορφή της 9.22. Η υδρόλυση ανιόντων οξέος δίνεται για παράδειγμα παρακάτω.



παρόλο που αυτή η αντίδραση έχει ήδη υπολογιστεί από τις (9.8) και (9.9). Μια πιο πλήρης περιγραφή που αφορά τον σχηματισμό ιονικών ζευγών είναι :



και επιπλέον πρέπει επίσης να λαμβάνονται υπ' όψη οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν στερεές φάσεις (διάλυση και καθίζηση του CaCO_3 , επίθεση σε ιζήματα. Όμως οι αντιδράσεις στερεών φάσεων δεν θα μας απασχολήσουν σε αυτά τα κεφάλαια.

Οι αντιδράσεις (9.5) έως (9.16) έχουν γραφεί ως ισορροπίες. Για να διατηρηθεί η ισορροπία και οι δύο κατευθύνσεις (φορές) κάθε αντίδρασης δεν πρέπει να είναι πολύ αργές. Στη συνέχεια εξετάζονται κινητικά δεδομένα για να δούμε αν ο κινητικοί παράγοντες μπορούν να προκαλέσουν απομάκρυνση από την ισορροπία στο ανθρακικό σύστημα. Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου εξετάζονται οι ίδιες οι ισορροπίες, οι συνέπειές τους και οι χρήσεις τους στις ωκεανογραφικές έρευνες.

9.2.2 Κινητικοί παράγοντες στο ανθρακικό σύστημα.

Από τις αντιδράσεις που συμβάλλουν στην προτεινόμενη ισορροπία μόνο αυτές για τη μετάβαση του CO_2 διαμέσου του οριακού στρώματος θαλάσσης αέρος της υδρόλυσης και της διάσπασης του CO_2



έχουν συντελεστές ταχύτητας αρκετά μικρούς για να έχουν σημασία οι κινητικοί παράγοντες. Όμως πρέπει να ληφθεί υπόψη και η αντίδραση :



η οποία γράφεται και αντίστροφα όπως :



και δεν περιλαμβάνεται στον αρχικό σχεδιασμό.

9.2.2.1. Ρυθμός πρόσληψης και απώλειας CO₂ από υδατικά διαλύματα.

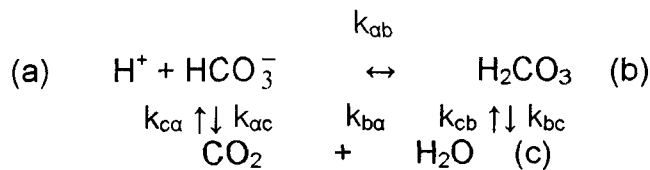
Η πρόσληψη και η απώλεια CO₂ από υδατικά διαλύματα έχει συζητηθεί στο κεφάλαιο 9.5 και τα ακόλουθα σχόλια περιορίζονται στα βασικότερα σημεία. Στο πιο χρησιμοποιούμενο μοντέλο για τη μεταφορά ενός αερίου διαμέσου ενός οριακού στρώματος αερίου – υγρού, ο παράγοντας που καθορίζει την ταχύτητα η μετάβαση μέσα από το ζεύγος των ορίων που υποτίθεται ότι υπάρχουν σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας. Από τα δύο στρώματα, αυτό στην υδάτινη πλευρά είναι το πιο σημαντικό για τα περισσότερα ατμοσφαιρικά αέρια. Η μεταφορά διαμέσου αυτών των στρωμάτων γίνεται με μοριακή διάχυση και κάτω από ήρεμες συνθήκες όπου τα στρώματα του ορίου είναι σχετικά λεπτά η ισορροπία θα αποκατασταθεί με αργό ρυθμό. Κάτω από φυσικές συνθήκες η διαταραχή στις μεγάλες μάζες μειώνει το πάχος των στρωμάτων και αυξάνει το ρυθμό μεταφοράς. Για αέρια όπως το CO₂ τα οποία μπορούν να αντιδρούν με το νερό, ο ρυθμός μεταφοράς μπορεί να είναι αυξημένος, σε σχέση με αυτόν που αναμένεται για αέρια που δεν αντιδρούν η αναμενόμενη μείωση της συγκέντρωσης στο διάλυμα (λόγω της δημιουργίας ιονικών ζευγών) οδηγεί σε μια αύξηση του ρυθμού μεταφοράς. Το ποσοστό της αύξησης εξαρτάται από τον ρυθμό μεταφοράς δηλαδή για το CO₂ εξαρτάται από τους ρυθμούς των (9.17) και (9.18) (βλ. παρακάτω). Όμως, ακόμα και αν είναι πολύ γρήγορη η μεταφορά αερίων είναι αργή συγκρινόμενη με απλούς ιονισμούς, και η ακριβής ισορροπία μεταξύ της ατμοσφαιρικής και της θαλάσσιας συγκέντρωσης του

CO₂ είναι δύσκολο να επιτευχθεί και στην πραγματικότητα σπάνια επιτυγχάνεται (κεφ. 9.6).

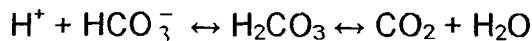
9.2.2.2. Ταχύτητες αντιδράσεων που περιλαμβάνουν το διαλυμένο CO₂

Οι συντελεστές ταχύτητας των δύο συστατικών που συμμετέχουν στην ισορροπία (9.6). ή αλλιώς των (9.17) και (9.18) είναι αρκετά μικροί για να λαμβάνονται υπ' όψη. Η φυσιολογική και βιομηχανική σημασία αυτών των βημάτων (και των (9.19) και (9.20)) έχει μελετηθεί αρκετά (Faurholt, 1924; Roughton and Booth, 1937; Mills and Urey, 1940; Roughton, 1941; Berg and Patterson, 1953; Wissburn et al., 1954; Pinsent et al., 1956; Liunggren and Lamm, 1958; Sirs, 1958; Kern, 1960; Eigen et al., 1961; Danckwerts and Meltersson, 1962; Ho and Sturtevant, 1963; Gibbons and Edsall, 1963; Sharna and Danckwerts, 1963)

Οι ρυθμοί ενδομετατροπής μεταξύ CO₂, H₂CO₃ και HCO₃⁻ πιθανώς απεικονίζεται καλύτερα με το σχήμα :



παρά από την :



(Eigen et al., 1961; Ho and Sturtevant, 1963; Gibbons and Edsall, 1963), και είναι βολικό να προσδιορισθούν οι συντελεστές της σταθεράς ταχύτητας για τη δημιουργία HCO₃⁻ από CO₂, (k'_{ca}) και για την αντίστροφη διεργασία (k'_{ac}) όπως αυτή για παράδειγμα, $k'_{ac} = k_{ac} + k_{bc} / K_1$ όταν K_1 είναι η σταθερά για την πρώτη διάσταση του H₂CO₃. Η διεργασία υδρόλυσης είναι πρώτης τάξης ως προς το CO₂ και στους 25⁰C. Ο συντελεστής ρυθμού πρώτης τάξεως είναι 0.037 s⁻¹ (Πίν. 9.3) και δείχνει χρόνο ημιζωής για το διαλυμένο CO₂ μερικών λεπτών. Η αντίστροφη διεργασία με συντελεστή ρυθμού δευτέρας τάξεως στους 25 °C μεταξύ 5x10⁴ και περίπου 10x10⁴ l mol⁻¹ sec⁻¹ (Πίν. 9.3), η δε ακριβής τιμή, πιθανώς εξαρτάται από πειραματικές συνθήκες όπως είναι π.χ. η σύνθεση του διαλύματος. Η ενέργεια

ενεργοποίησης για την διαδικασία υδρόλυσης είναι περίπου 80kJmol^{-1} και αντίθετα από άλλες προηγούμενες αναφορές είναι σχεδόν ανεξάρτητη από θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 40°C (Gibbons and Edsall, 1963).

Ο συντελεστής ρυθμού για την αντίδραση 9.19 είναι δευτέρας τάξεως κι έχει τιμή περίπου $8.500\text{ l mol}^{-1}\text{ sec}^{-1}$ στους 25°C . Αφού η έκφραση του ρυθμού για αυτή τη διεργασία είναι :

$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt} = -k_{19}C_{\text{CO}_2(\text{aq})} \cdot C_{\text{OH}}$$

έχουμε το συμπέρασμα ότι κάτω από $\text{pH} = 9$ (δηλ. για τα περισσότερα φυσικά νερά) ο ρυθμός απώλειας $\text{CO}_2(\text{aq})$ λόγω της (9.19) είναι αμελητέος συγκρινόμενος με αυτόν από την αντίδραση $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$. Η ενέργεια ενεργοποίησης για αυτήν τη διεργασία έχει αναφερθεί ότι είναι περίπου 55kJmol^{-1} . Ο πρώτης τάξεως συντελεστής ρυθμού για την (9.20) στους 25°C είναι περίπου $2 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$

Αυτοί οι συντελεστές ρυθμού είναι αναμενόμενο να αλλάζουν λίγο με το βάθος λόγω της επίδρασης της πίεσης. Όμως το φαινόμενο δεν είναι πολύ σημαντικό για τις διάφορες πιέσεις που επικρατούν στους ωκεανούς (Pytkowicz, 1968).

Όλοι οι συντελεστές ταχύτητας που αναφέρθηκαν είναι πιθανόν να έχουν χαμηλότερες οριακές τιμές αφού έχουν προκύψει από μετρήσεις χρησιμοποιώντας συστήματα ελεύθερα από καταλυτικά υλικά. Είναι γνωστό ότι πολλά υλικά αυξάνουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων διάστασης και υδρόλυσης (βλ. παραπάνω αναφορές). Τέτοια υλικά περιλαμβάνουν ιόντα φωσφορικά, βορικά και αρσενικά και ιδιαίτερα το ένζυμο Carbonic anhydrase. Λίγα είναι γνωστά για την κινητική των αντιδράσεων της υδρόλυσης και της διάστασης σε φυσικά θαλάσσια νερά και θα ήταν ενδιαφέρον να γνωρίζαμε πως η υψηλή ιονική ισχύς και το οργανικό περιεχόμενο επηρεάζουν τους συντελεστές ταχύτητας. Έρευνες από τους Berger and Libby, 1969) υποδεικνύουν ότι αυτοί οι συντελεστές μπορεί να ποικίλουν με την τοποθεσία. Δείγματα από βάθος 200 ποδών έρχονταν σε ισορροπία πιο γρήγορα με τα ατμοσφαιρικό CO_2 από ότι από το επιφανειακό νερό, πιθανότατα λόγω της παρουσίας στα βαθιά νερά ενζυματικού υλικού το οποίο καταστρέφεται κοντά στην επιφάνεια.

Μέχρι τώρα όπως είναι γνωστό, όλες οι άλλες ομογενείς αντιδράσεις του ανθρακικού συστήματος του θαλασσινού νερού είναι αρκετά γρήγορες για να δικαιολογήσουν την υπόθεση ότι φτάνουν σε ισορροπία.

Πίνακας 9.3 : Ρυθμοί του συντελεστή πρώτης και δεύτερης τάξεως

k_{a1}	$5.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Gibbons and Edsall (1963)
	$10.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ho and Sturtevant (1963)
k_{a2}	0.0375 s^{-1}	Gibbons and Edsall (1963)
	0.0358 s^{-1}	Ho and Sturtevant (1963)
	0.0375 s^{-1}	Roughton (1941)
k_{10}	$8500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Pinsent <i>et al.</i> (1956)
k_{20}	$2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	

9.2.3. Ισορροπία στο ανθρακικό σύστημα του θαλασσινού νερού.

Οι συζητήσεις για το ανθρακικό σύστημα του θαλασσινού νερού κάνουν συνεχώς χρήση ενός αριθμού εννοιών όπως είναι η αλκαλικότητα και η ανθρακική αλκαλικότητα οι οποίες έχουν μάλλον εξειδικευμένη σημασία, μαζί με άλλες, πιο δύσκολες, έννοιες (όπως η ενεργότητα και το pH). Τα κεφάλαια 9.2.3.1. και 9.2.3.2 παρακάτω αναφέρονται σε αυτές. Τα βασικά χαρακτηριστικά της ισορροπίας αναφέρονται σε επόμενα κεφάλαια.

9.2.3.1. Ιονισμός νερού και ο ορισμός του pH.

Το νερό είναι ασθενής ηλεκτρολύτης και έχει πιο πολύπλοκες ιδιότητες από ότι υποδεικνύει η προφανής στοιχειομετρική του απλότητα (βλ. Κεφ. 2). Συνδέεται ισχυρά λόγω δεσμών υδρογόνου και δείχνει αξιοσημείωτη κατασκευή η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και την παρουσία διαλυμένων ιόντων. Η υψηλή διηλεκτρική σταθερά και η υψηλή (εξώθερμη) ενθαλπία διαλυτοποίησης των ιόντων με το νερό το κάνει καλό διαλύτη για ηλεκτρολύτες. Το καθαρό νερό ιονίζεται σύμφωνα με την 9.9 η οποία είναι πιο σωστά γραμμένη :



όπου το $\text{H}^+(\text{aq})$ αναφέρεται σε όλα τα είδη όπως H_3O^+ ; H_5O_2^+ κλπ. τα οποία είναι γνωστό ότι υπάρχουν στα υδατικά διαλύματα. Για απλοποίηση στον ακόλουθο υπολογισμό τα διάφορα αυτά είδη υπολογίζονται ως H^+ και για όλα τα διαλυμένα ιόντα ο δείκτης (aq) παραλείπεται εκτός όταν η παράληψη οδηγεί σε σύγχυση.

Η θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού της (9.22) δίνεται από :

$$K_{\text{H}_2\text{O}(\text{TD})} = \frac{\alpha_{\text{H}} \cdot \alpha_{\text{OH}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.23) \quad = \frac{c_{\text{H}} \cdot c_{\text{OH}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{OH}} \quad (9.24)$$

$$= K_{\text{w}} \frac{\gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{OH}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.25)$$

όπου για το συστατικό (i) το c_i αναφέρεται στη συγκέντρωση, το α_i στην θερμοδυναμική ενεργότητα και το γ_i στον συντελεστή ενεργότητας $\alpha = \gamma \cdot c$. K_{w} είναι το ιονικό γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού. Για αραιά υδατικά διαλύματα η έκφραση της ενεργότητας που συνήθως χρησιμοποιείται είναι αυτή στην οποία οι συντελεστές ενεργότητας τείνουν στην μονάδα σε απόλυτη διάλυση. Σε αυτή την κλίμακα για το καθαρό νερό, ο μικρός βαθμός ιονισμού δικαιολογεί τον ορισμό των γ_{H} , γ_{OH} και $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ίσων με τη μονάδα. Η K_{w} είναι έτσι ίση με την $K_{\text{H}_2\text{O}(\text{TD})}$ (όπως επίσης και με το ιονικό γινόμενο των ενεργοτήτων $\alpha_{\text{H}} \cdot \alpha_{\text{OH}}$). Στους 25°C η K_{w} είναι ca. 10^{-14} για pH (οριακά ορίζεται ως $-\log_{10} c_{\text{H}}$) ίσο με 7. Η τιμή του ιονικού γινομένου των συγκεντρώσεων αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας (σύμφωνα με την υψηλή ενδοθερμικότητα – ca. 230kJmol^{-1} - του ιονισμού) και επίσης με την αύξηση της πίεσης. (Πίνακας 9.4).

Με την παρουσία ηλεκτρολυτών οι συντελεστές ενεργότητας των H^+ και OH^- που καθορίζονται με την παραπάνω κλίμακα δεν είναι πλέον ίσοι με την μονάδα. Σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας η $K_{\text{H}_2\text{O}(\text{TD})}$ είναι φυσικά ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των αλάτων και αλλαγές των συντελεστών ενεργότητας των H^+ , OH^- και το H_2O ισοσταθμίζονται από αντίστοιχες αλλαγές της K_{w} η οποία για μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων αυξάνει (μειώνεται το pK_{w}) με αύξηση της ιονικής ισχύος (Harned and Owen, 1958).

Πίνακας 9.4

Επίδραση πίεσης στο ιονικό προϊόν του νερού. ($I=0.1M$; $15^{\circ}C$)

Pressure (atm)	$K_{w(25^{\circ}C)}$ / $K_{w(15^{\circ}C)}$	
	(a)	(b)
200	1.20	1.20
400	1.41	1.42
600	1.62	1.67
800	1.91	1.94
1000	2.19	2.24
1200	2.51	2.56
1400	2.88	2.90
1600	3.31	3.26

(a) Μετρούμενες τιμές (Whitfield, 1972)

(b) Υπολογιζόμενες τιμές (Miller et al., 1972)

Η γνώση της K_w για το θαλασσινό νερό είναι σημαντική όταν γίνονται έρευνες για τον ιονισμό πρωτολυτών που έχουν πολύ υψηλές (>9) τιμές pK και για την ποσοτική μελέτη υδρόξυ-συμπλόκων. Οι Culberson and Pytkowicz (1973) καθόρισαν την pK_w για το θαλασσινό νερό στους $13.02^{\circ}C$ και στους $25^{\circ}C$. Αυτές οι τιμές παρουσιάζονται στον πίνακα 9.5 όπου δίνεται μια σύγκριση με τις τιμές που έχουν δοθεί από τους Dyrssen και Hansson (1973) και από τον Hansson (1972). Τα αποτελέσματα του τελευταίου προσαρμόστηκαν από τους Culberson και Pytkowicz για να κάνουν και δύο τις κλίμακες συγκεντρώσεων συγκρίσιμες. Οι Dyrssen και Hansson (1973) έδειξαν επίσης όχι μόνο ότι η K_w αυξάνει με την αύξηση της ιονικής ισχύος αλλά ότι αυτό ήταν επίσης αποτέλεσμα της ιονικής σύνθεσης του διαλύματος αφού τιμές που βρίσκονται για συνθετικό θαλασσινό νερό είναι αξιοσημείωτα μεγαλύτερες από αυτές για διαλύματα $NaCl$ με συγκρινόμενη ιονική ισχύ. Αυτό συμβαίνει επειδή στο θαλασσινό νερό η παρουσία SO_4^{2-} , Mg^{2+} και Ca^{2+} επιτρέπει τον σχηματισμό HSO_4^- , $MgOH^+$ και $CaOH^+$. Η διαδικασία που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των τιμών του c_H και του c_{OH} που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των K_w του θαλασσινού νερού δεν δίνει σημασία στα ιονικά ζεύγη που περιλαμβάνουν H^+ και OH^- . Έτσι έχουμε :

$$C_{H(T)} = C_{H(f)} + C_{HSO_4} \quad (9.26) \text{ και}$$

$$C_{OH(T)} = C_{OH(f)} + C_{MgOH} + C_{CaOH} \quad (9.27)$$

όπου $C_{H(f)}$ και $C_{OH(f)}$ είναι οι "αληθινές" (ελεύθερες) συγκεντρώσεις αυτών των ειδών και τα $C_{H(T)}$ και $C_{OH(T)}$ είναι αντίστοιχα οι ολικές συγκεντρώσεις.

Ο ορισμός του pH. Το pH έχει έναν λειτουργικό ορισμό ο οποίος καθορίζεται από μετρήσεις δύο EMF που γίνονται με κελί τύπου

Ηλεκτρόδιο υάλου | διάλυμα (X) || KCl(aq) | ηλεκτρόδιο αναφοράς
στην οποία στην πρώτη μέτρηση το X είναι ένα πρότυπο ρυθμιστικό γνωστού pH και στη δεύτερη είναι το διάλυμα ελέγχου. Δηλώνοντας τις δύο μετρήσεις του EMF ως E_s και E_x αντίστοιχα οι σχέσεις μεταξύ αυτών και των δύο τιμών του pH (pH_x και pH_s) είναι:

$$pH_x - pH_s = \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F} \quad (9.28)$$

Πίνακας 9.5

Σύγκριση μετρούμενων τιμών της pK_w^{Sw}

Temperature (°C)	Salinity (‰)	pK_w^{Sw} (molar)		Difference
		Hansson 1972*	Culberson and Pytkowicz (1973)	
25.0	19.90	13.304	13.325	+ 0.021
	26.87	13.244	13.253	+ 0.009
	34.82	13.176	13.199	+ 0.023
13.02	34.82	13.654	13.681	+ 0.027

* Συσχέτιση από στοιχεία του Hansson, (1972) με γραμμή ελαχίστων τετραγώνων. Οι τιμές του για K_w^{Sw} πολλαπλασιάζονται με την πυκνότητα του θαλασσινού νερού για την μετατροπή του σε μοριακή συγκέντρωση. Από Culberson and Pytkowicz, (1973).

Ένα πρότυπο διάλυμα pH που υιοθετήθηκε από το NBS και την BSS είναι διάλυμα 0.05M όξινου φθαλικού καλίου του οποίου το pH καθορίζεται ως :

$$pH_s = 4.00 + \frac{1}{2} \left[\frac{t-15}{100} \right]^2 \quad (9.29)$$

όπου t είναι η θερμοκρασία σε $^{\circ}C$ αν και χρησιμοποιούν και άλλα ρυθμιστικά διαλύματα με τιμές pH πλησιέστερες σε αυτές του θαλασσινού νερού (βλ. παραρτ. 20.3.1.1).

Με αυτή τη βάση, έχει συμφωνηθεί μια κλίμακα οξύτητας η οποία επιτρέπει τουλάχιστον σύγκριση διαφορετικών διαλυμάτων και συχνά αυτό είναι το μόνο που απαιτείται. Παρόλα αυτά είναι δύσκολη η συσχέτιση των μετρούμενων τιμών με θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ποσότητες. Έτσι αφού για κελία του τύπου που περιγράφονται παραπάνω ισχύει ότι :

$$E_x - E_s = \frac{2.303RT}{F} [\log_{10} \alpha_{H(s)} - \log_{10} \alpha_{H(x)}] + E_{I(x)} - E_{I(s)} \quad (9.30)$$

όπου $E_{I(x)}$ και $E_{I(s)}$ είναι τα κατάλληλα δυναμικά υγρών συνδέσμων από τις εξ. (9.28) και (9.30) έχουμε :

$$pH_x - pH_s = \log_{10} \alpha_{H(s)} - \log_{10} \alpha_{H(x)} + \frac{E_{I(x)} - E_{I(s)}}{2.303RT/F}$$

Είναι φανερό ότι μόνο αν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί μια τιμή για την ενεργότητα του υδρονοοϊόντος του προτύπου διαλύματος και την ίδια στιγμή να ξέρουμε τη διαφορά στα δυναμικά των υγρών συνδέσμων των δύο διαλυμάτων, θα μπορούσε να προσδιοριστεί η ενεργότητα του H^+ του διαλύματος που εξετάζεται. Παρά τους περιορισμούς που σχετίζονται με την αρχή των ανεξάρτητων ιονικών ενεργοτήτων, έχουν γίνει προσπάθειες να προτυποποιηθούν ρυθμιστικά αναφοράς, παρόλα που αναπόφευκτα οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του $\alpha_{H(s)}$ βασίζονται σε θερμοδυναμικές υποθέσεις. Τα δυναμικά υγρών συνδέσμων είναι ένας βασικός παράγοντας αβεβαιότητας στον θεωρητικό συσχετισμό του μετρούμενου pH, ιδιαίτερα όταν η διαφορά μεταξύ των τιμών pH των προτύπων διαλυμάτων και αυτών του διαλύματος ελέγχου είναι μεγάλες και όταν τα δύο διαλύματα διαφέρουν σημαντικά ως προς την ιονική ισχύ. Τα ανωτέρω σημαίνουν ότι η πολύ συχνά αναφερόμενη σχέση :

$$pH = -\log_{10}(a_H) \quad (9.31)$$

δεν ισχύει γενικά και είναι αποδεκτή μόνο κάτω από πολύ περιορισμένες συνθήκες. Σύμφωνα με την άποψη του Bates (1973) αυστηρή θεωρητική συσχέτιση είναι δυνατή μόνο για αραιά ρυθμιστικά υδατικά διαλύματα ή απλά διαλύματα αλάτων που έχουν ιονική ισχύ όχι μεγαλύτερη από 0.1. Αιωρήματα και κολλοειδή διαλύματα εξαιρούνται. Ξεκάθαρα αυτές οι απαιτήσεις δεν είναι για ωκεάνια νερά για τα οποία η ιονική ισχύς είναι 0.7, και για πολλά νερά εκβολών. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν μπορούν να παρθούν τιμές pH για αυτά τα νερά. Με τις κατάλληλες προφυλάξεις είναι δυνατόν να γίνουν τέτοιες μετρήσεις του pH. Συχνά αναπαραγώγιμες σε μεγάλο βαθμό και αυτές οι τιμές μπορεί να χρησιμοποιηθούν για αρχεία και για συγκρίσεις ή μπορούν να συγκριθούν με κατάλληλες σταθερές οξύτητας. (Παρ. 9.2.3.5). Παρόλα αυτά δεν μπορούν να ερμηνευτούν από την (9.31) χωρίς να αλλάξει το βασικό θεωρητικό πλαίσιο εργασίας. Όμως, οι Hawley και Rytkowski (1973) προσπάθησαν να δείξουν ότι το ενδεχόμενο υπόλοιπο δυναμικού που προκύπτει όταν μεταφέρονται ηλεκτρόδια από αραιά ρυθμιστικά διαλύματα σε διαλύματα με 0.725M NaCl είναι περίπου 0.32 mV και θεώρησαν ότι παρόμοια είναι και η τιμή για μεταφορά στο θαλασσινό νερό.

Πρέπει να σημειωθεί ότι πολλοί προηγούμενοι προσδιορισμοί pH έκαναν χρήση της κλίμακας pH Sorencen (psH). Αυτή σχετίζεται με την πιο πρόσφατη κλίμακα με την εξίσωση :

$$pH = psH + X \quad (9.32)$$

όπου το X έχει τις τιμές 0.034, 0.036, 0.034, 0.028 και 0.023 στους 12, 20, 25, 30 και 35 °C αντίστοιχα (Bates, 1973).

Έχουν προταθεί διαδικασίες για την αποφυγή μερικών από τις δυσκολίες που σχετίζονται με την κλασική μέθοδο μετρήσεων pH για ωκεανογραφικούς σκοπούς. Θα εκτιμηθεί ότι μερικές από τις δυσκολίες προέρχονται από το γεγονός ότι το διάλυμα αναφοράς είναι αραιό ενώ το δοκιμαζόμενο διάλυμα έχει σχετικά υψηλή ιονική ισχύ. Η βάση της προτεινόμενης μεθόδου είναι η χρήση οργανικών ρυθμιστικών (π.χ. τρις-υδροξυμεθυλ-αμινομεθάνιο μαζί με το χλωρίδιο της παρασκευασμένο όχι σε αποσταγμένο νερό, αλλά σε συνθετικό θαλασσινό νερό γνωστής αλατότητας (Hansson, 1973b). Η χρήση αυτού του ρυθμιστικού σε ένα ελαφρά διαφορετικό πλαίσιο είχε προηγουμένα διερευνηθεί από τους Smith και

Hood (1964). Η κλίμακα οξύτητας που χρησιμοποιήθηκε στην δουλειά του Hansson δεν βασίζονταν σε συνθήκες απόλυτα αραιού διαλύματος που χρησιμοποιούσαν συνήθως για φυσικοχημικές μελέτες αλλά σε μια κλίμακα όπου : $\gamma_H (= a_H / c_{H(T)})$ η οποία τείνει στην μονάδα όταν το $c_{H(T)}$ τείνει στο μηδέν στο χρησιμοποιούμενο μέσο και για εύρος συγκεντρώσεων του c_H για το οποίο το $c_{H(T)} / c_{H(f)}$ είναι σταθερός. Όπως σημειώθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, $c_{H(T)} = c_{H(f)} + c_{H_2SO_4}$ όταν το $c_{H(f)}$ είναι η "αληθής" συγκέντρωση του H^+ (δηλ. $c_{H_3O^+} + c_{H_2O_3^+} + κλπ.$)

Η κλίμακα ενεργότητας είναι τέτοια για τον σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκε δηλ. για τον επαναπροσδιορισμό των σταθερών οξύτητας του ανθρακικού και βορικού οξέος στο θαλασσινό νερό (παρ. 9.2.3.4), το $c_{H(T)}$ έχει το ίδιο αποτέλεσμα όπως το a_H για το εύρος των συγκεντρώσεων H^+ που χρησιμοποιούνται και γι αυτόν τον λόγο οι τιμές του pH στην κλίμακα του Hansson (βλ. παρακάτω) έχουν πιο μεγάλη σημασία από τις τιμές που προέρχονται από τις κλίμακες προτύπου N.B.S. με χρήση προσεκτικά σχεδιασμένων τιτλοδοτήσεων. Ο Hansson μπόρεσε να καθιερώσει μια σταθερή ταξινόμηση των τιμών του pH ως συνάρτηση της αλατότητας και της θερμοκρασίας για ρυθμιστικά συστήματα συνθετικού θαλασσινού νερού που ετοιμάζονται όπως φαίνεται στον πίνακα 9.6 (βλ. επίσης πίνακα A 9.1 στο παράρτημα αυτού του κεφαλαίου και στο υποκεφάλαιο 3.20.3.1).

Παρόλο που αυτό το ρυθμιστικό σύστημα είναι μάλλον θερμοκρασιακά ευαίσθητο (Almgren et al., 1974a) και έχει ως μειονέκτημα ότι η αλατότητα στο ρυθμιστικό πρέπει να ταιριάζει με αυτή του δοκιμαζόμενου διαλύματος, η χρήση του στη θέση του συνήθους αραιού ρυθμιστικού διαλύματος οδηγεί στη μείωση των δυσκολιών και των αβεβαιοτήτων που σχετίζονται με το πρόβλημα των δυναμικών στο υγρού συνδέσμου, το οποίο πάντα προκύπτει όταν ένα διάλυμα συγκρίνεται με ένα ρυθμιστικό, και η ακρίβειά του σχετίζεται με τον προσδιορισμό των τιμών pH σε δείγμα θαλασσινού νερού βελτιώνεται. Παρόλα αυτά πρέπει να γίνει κατανοητό ότι η απευθείας σύγκριση μετρήσεων pH που γίνεται με βάση την κλίμακα του θαλασσινού νερού με προσδιορισμούς που έγιναν με άλλες κλίμακες περικλείει κάποια αβεβαιότητα αφού δεν υπάρχει καθαρά καθορισμένη θεμελιώδης σχέση μεταξύ των διαφόρων κλιμάκων. Έτσι, όταν μετρήσεις pH χρησιμοποιούνται για να οδηγήσουν σε υπολογισμούς σε δείγματα θαλασσινού νερού (όπως για παράδειγμα όταν υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις ισορροπίας διαφόρων συστατικών του

ανθρακικού συστήματος για μετρήσεις αλκαλικότητας και pH – βλ. παρ. 9.2.3.5) είναι απαραίτητο οι σταθερές ισορροπίας που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό να βασίζονται στην ίδια κλίμακα pH με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του pH στο δείγμα. Αποτελέσματα σε θαλασσινά δείγματα με χρήση του ρυθμιστικού διαλύματος του Hansson έχουν δοθεί από τους Almgren et al. (1974a,b) και λεπτομέρειες παρουσιάζονται στο παρ. 20.3.1.1.

Μετρήσεις pH (βλ. επίσης παρ. 20.3.1.1). Αν το pH πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, σε συνδυασμό με τις σταθερές που θα συζητηθούν στο παρ. 9.2.3.3, για να υπολογιστούν οι ιδιότητες του ανθρακικού συστήματος, πρέπει οι τιμές pH να είναι αξιόπιστες και αναπαραγώγιμες αφού οι ιδιότητες του ανθρακικού συστήματος είναι πολύ ευαίσθητες στο pH. Όλες οι μέθοδοι για τον προσδιορισμό του pH στηρίζονται στη σύγκριση δύο μετρήσεων, μιας του δείγματος και μιας του προτύπου. Λεπτομερείς περιγραφές νεώτερων μεθόδων βρίσκονται στα κείμενα των προτύπων (Dole, 1941; Kolthoff and Laitinen, 1941; Britton, 1956; Gold, 1956; Bates, 1973) και το ακόλουθο κεφάλαιο αναφέρεται κυρίως στις πρόσφατα χρησιμοποιούμενες μεθόδους που χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια υάλου. Για λεπτομέρειες παλαιότερων εργασιών ωκεανογραφικού ενδιαφέροντος που περιλαμβάνει δείκτες είναι η εργασία του. (βλ. Buch et al. 1932).

Το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από έναν στενό σωλήνα αγωγίμου γυαλιού που περιέχει ένα ρυθμιστικό ηλεκτρολύτη μέσα στο οποίο βυθίζεται ένα ηλεκτρόδιο (π.χ. Ag/AgCl). Το όργανο περιέχει ένα ημιστοιχείο το οποίο βυθίζεται στο διάλυμα δοκιμής. Το ημιστοιχείο συμπληρώνεται από ένα κατάλληλο ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. ηλεκτρόδιο καλομέλινα). Η υψηλή εσωτερική αντίσταση του ηλεκτροδίου υάλου σημαίνει ότι απαιτείται ένα ειδικό κύκλωμα κατάλληλο να ανέχεται υψηλές αντιστάσεις. Είναι επιθυμητό να βαθμονομείται το ηλεκτρόδιο με τουλάχιστον δύο ρυθμιστικά διαλύματα που να έχουν τιμές pH εκατέρωθεν αυτής του αγνώστου, αφού η κλίση της καμπύλης του pH μπορεί να μην ανταποκρίνεται στην θεωρητική E.M.F κλίση. Πρέπει να σημειωθεί ότι το ηλεκτρόδιο μπορεί να επηρεάζεται και από κατιόντα (π.χ. Na⁺) αν αυτά είναι παρόντα σε μεγάλες συγκεντρώσεις ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές pH. Λόγω της πίεσης στο γυαλί, αυτά τα ηλεκτρόδια συνήθως παρουσιάζουν ασύμμετρο δυναμικό, δηλαδή όταν υπάρχει παρόμοιος ηλεκτρολύτης σε κάθε πλευρά της μεμβράνης παρουσιάζεται ένα καθορισμένο δυναμικό. Αυτό

μπορεί να αλλάξει με τον χρόνο τη χρήση και έτσι είναι απαραίτητο να γίνεται συχνά προτυποποίηση.

Πίνακας 9.6

Σύνθεση κανονικού θαλασσινού νερού, το θαλασσινό νερό στάνταρ ρυθμιστικό και διαλύματα C και D χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία του ρυθμιστικού. (Hansson, 1973b).

Είδη	Διάλυμα			
	“Κανονικό” Θαλ. νερό	Σταθερό ρυθμιστικό διαλ.	Διάλυμα C	Διάλυμα D
Na ⁺	468.04	463	368	468
K ⁺	10.00	10	10	10
Mg ²⁺	53.27	54	54	54
Ca ²⁺	10.33	10	10	10
Sr ²⁺	0.10	—	—	—
Cl ⁻	545.88	550	548	550
SO ₄ ²⁻	28.20	28	28	28
Br ⁻	0.83	—	—	—
F ⁻	0.07	—	—	—
HCO ₃ ⁻	2.40	—	—	—
B(OH) ₃ + B(OH) ₄ ⁻	0.43	—	—	—
H ⁺	—	—	98	—
B(tris)	—	5	—	—
BH ⁺	—	5	—	—

Το ρυθμιστικό διάλυμα ετοιμάζεται με ανάμιξη 10 mmol tris, 50.00cm³ διάλυμα C και ικανό διάλυμα D για ολικό όγκο 1000cm³. Η σύνθεση των διαλυμάτων που δίνεται (σε mmol·Kgr⁻¹) αντιστοιχούν σε αλατότητα 35‰. Για αλατότητες 10,20,25,30 και 40‰ οι συγκεντρώσεις των (Na⁺ + H⁺), K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ πολλαπλασιάζονται με τους παράγοντες 2/7, 4/7, 5/7, 6/7 και 8/7 αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του H⁺ στο διάλυμα C ήταν πάντα 0.1M ανεξάρτητα από την αλατότητα. Για λεπτομέρειες στο σταντάρισμα βλ. Hansson, (1973b). Συνοψισμένες τιμές pH για διάφορες θερμοκρασίες και αλατότητες στο παρ. πίν. A9.1.

Η αναπαραγωγικότητα των μετρήσεων του pH είναι ένας σημαντικός παράγοντας που περιορίζει την εμπιστοσύνη με την οποία ιοντικά συστατικά του ανθρακικού συστήματος. Όταν πρέπει να γίνει δουλειά υψηλής ακρίβειας πρέπει να προσδιορίζεται ο χρόνος που χρειάζεται το ηλεκτρόδιο για να ισορροπήσει όταν

μεταφέρεται από το ρυθμιστικό στο προς δοκιμή διάλυμα. Αυτός ο χρόνος ισορροπίας ποικίλει από ηλεκτρόδιο σε ηλεκτρόδιο και εξαρτάται από την προηγούμενη χρήση του. Είναι ένα φαινόμενο γήρανσης που προφανώς συνδέεται με την απορρόφηση ιόντων από την υάλινη επιφάνεια και επηρεάζεται από το ρεύμα που δημιουργεί το ηλεκτρόδιο (Pytkowicz et al., 1966). Η υποβολή του ηλεκτροδίου σε ξαφνικές αλλαγές του pH καταστρέφει την άμεση απόκρισή του (Hansson 1973d).

Όταν υπάρχει προσοχή στον έλεγχο, όσο είναι δυνατόν των παραγόντων που πιθανά επηρεάζουν την απόδοση του ηλεκτροδίου μπορεί να επιτευχθεί μια επαναληψιμότητα τιμών pH καλύτερη από ± 0.003 μονάδες pH, ± 0.006 μονάδες pH είναι δυνατές ακόμα και όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικά ηλεκτρόδια (Pytkowicz et al., 1966, βλ. επίσης Takahashi et al., 1970). Η συμβατική ωκεανογραφική πρακτική είναι να βαθμονομούνται τα όργανα με αραιά ρυθμιστικά διαλύματα πριν (και μετά) την βύθισή τους σε διάλυμα δοκιμής θαλασσινού νερού υψηλής ιονικής ισχύος. Το υψηλό δυναμικό των ενώσεων του θαλασσινού νερού που περιγράφηκε παραπάνω, περιορίζει την αξία των αποτελεσμάτων τα οποία εξάγονται από την μέτρηση του pH και από πρακτική άποψη η δραστική αλλαγή στην ιονική ισχύ που "καταλαβαίνει" το ηλεκτρόδιο μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλότερη απόκριση από την κανονική. Οι δυσκολίες που προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο ξεπερνιούνται χρησιμοποιώντας ρυθμιστικά συστήματα θαλασσινού νερού όπως περιγράφηκε παραπάνω (Hansson, 1973b; Almgren et al., 1974a,b).

Τα τυπικά ηλεκτρόδια υάλου είναι εύθραυστα και χωρίς μετατροπές δεν είναι κατάλληλα για να λειτουργήσουν σε υψηλές πιέσεις. Η απαίτηση για συστήματα ηλεκτροδίων υψηλής πίεσης προκύπτει από την ανάγκη να μελετηθούν γεγονότα επί τόπου σε μεγάλα βάθη και επίσης από την ανάγκη για εργαστηριακές μελέτες για την εξάρτηση από την πίεση των σταθερών ισορροπιών και χρησιμοποίηση για ερμηνεία των επί τόπου μετρήσεων. Μια μεθοδολογία σχεδιασμένη για επί τόπου έρευνα έχει περιγραφεί (Disteche, 1959, 1962, 1964; Disteche and Dubuisson, 1960; Disteche and Disteche, 1965; βλ. επίσης Ben – Yaakov and Kaplan, 1968b). Ένας απλός μηχανισμός για εργαστηριακές μελέτες στον οποίο το πρόβλημα της εξισορρόπησης της πίεσης διαμέσου της μεμβράνης ξεπερνιέται χρησιμοποιώντας λαστιχένια στοκ, χρησιμοποιήθηκε από τους Gulberson and Pytkowicz (1968) (βλ. Pytkowicz, 1968). Ηλεκτρόδια κατάλληλα για εργασία πεδίου σε λιγότερο ακραίες συνθήκες έχουν περιγραφεί από τον Manheim (1961) και Grasshoff (1964). Στην

παρ 20.3.1.1. περιγράφονται διάφοροι τύποι ηλεκτροδίων κατάλληλων για συγκεκριμένες εφαρμογές πεδίου.

Στο καθορισμό του pH σε υψηλές πιέσεις χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια υάλου ο ερευνητής έρχεται πάλι αντιμέτωπος με το ασύμμετρο δυναμικό, το δυναμικό υγρού συνδέσμου και με προβλήματα στην κλίση του ηλεκτροδίου αλλά υπάρχει πλέον ανάγκη να γνωρίζουμε την εξάρτηση αυτών των παραγόντων από την πίεση. Αυτά τα θέματα έχουν εξεταστεί από τον Distech και Distech (1965) και Gulbrerson et al., (1967) και έχουν συζητηθεί σε άρθρα του Pytkowicz σε (1968). Η εξάρτηση από την πίεση του ασύμμετρου δυναμικού μπορεί να καθοριστεί με μέτρηση του E.M.F της υάλου ως συνάρτηση της πίεσης όταν το ίδιο διάλυμα αναφοράς χρησιμοποιείται σε κάθε πλευρά της μεμβράνης. Ο Distech (1959) έδειξε την συνέχεια της καμπύλης του ηλεκτροδίου με την πίεση. Στην έρευνα που έγινε από τους Gulbrerson et al., (1967) έχει υποτεθεί αυτή η συνέχεια της καμπύλης με την πίεση και η καμπύλη σε πίεση μιας ατμόσφαιρας είχε προσδιοριστεί με βαθμονόμηση βάση κάποιων ρυθμιστικών διαλυμάτων. Είχε υποτεθεί ότι η ασυμμετρία και το δυναμικό του διαλύτη δεν άλλαζαν όταν το θαλασσινό νερό αντικαθιστούσε το αραιό ρυθμιστικό διάλυμα. Το pH σε πίεση P υπολογιζόταν από την εξίσωση :

$$(pH)_P = (pH)_1 + \frac{1}{S} [E_p - e_A(P-1) - E_1] \quad (9.33)$$

όπου E_p και E_1 είναι οι μετρούμενες E.M.F. τιμές σε πιέσεις P και 1 ατμόσφαιρας αντίστοιχα, $(pH)_P$ και $(pH)_1$ είναι οι τιμές pH που προκύπτουν, e_A είναι ο συντελεστής πίεσης, είναι η καμπύλη του ηλεκτροδίου (θεωρητικά $2.303RT/F$).

Το $(pH)_P$ έτσι προσδιοριζόμενο υπόκειται στις ίδιες αβεβαιότητες της ερμηνείας, για ενεργότητα H^+ σε πίεση 1 Atm. Όμως για τον κύριο λόγο για τον οποίο γίνονται αυτές οι μετρήσεις αυτές οι αβεβαιότητες είναι μικρής σημασίας. Συνήθως αυτές οι τιμές pH χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τις σταθερές ισορροπίας (παρ. 9.2.3.4) οι οποίες ενσωματώνουν παρόμοιες αβεβαιότητες που προκύπτουν από τον τρόπο που ορίζονται και προσδιορίζονται. Αν το μετρούμενο pH και οι σταθερές ισορροπίας καθορίζονται με τον ίδιο τρόπο (ίδια κλίμακα pH) οι αβεβαιότητες συνήθως αναιρούνται όταν συνδυάζονται για να δώσουν πληροφορίες για το ανθρακικό σύστημα.

Το αποτέλεσμα της θερμοκρασίας στο pH του θαλασσινού νερού έχει συζητηθεί από διάφορους ερευνητές (Buch and Nynas, 1939; Gieskes, 1969, 1970; Ben-Yaakov, 1970; Murray, 1970). Σύμφωνα με τον Murray το επί τόπου pH του θαλασσινού νερού σε όλες τις χλωριότητες μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση :

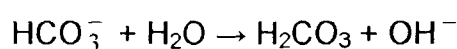
$$\text{pH}(t_2 \text{ (επί τόπου)}) = \text{pH}(t_1) + 0.0113 (t_1 - t_2)$$

όπου $\text{pH}(t_1)$ είναι το μετρούμενο pH σε εργαστηριακές συνθήκες t_1 °C και t_2 °C στην θερμοκρασία της θάλασσας στην επί τόπου έρευνα.

Το αποτέλεσμα διάφορων δειγματοληπτιών στο pH έχει ερευνηθεί από τους Takahashi et al. (1970).

9.2.3.2. Αλκαλικότητα, ανθρακική αλκαλικότητα, ΣCO_2 , P_{CO_2} και p_{CO_2}

Οι αμφολυτικές ιδιότητες του νερού διευκολύνουν αντιδράσεις σολβόλυσης προς το σχηματισμό ανιόντων ασθενών οξέων π.χ.



Παρόμοιες αντιδράσεις παρατηρούνται για το CO_3^{2-} και τα βορικά ιόντα. Αυτή η αντίδραση είναι ισοδύναμη με τον συνδυασμό των (9.7) και (9.9). Αποτέλεσμα αυτών των ισορροπιών, είναι το θαλασσινό νερό να είναι αλκαλικό. Η αλκαλικότητα του δείγματος του θαλασσινού νερού είναι το ποσό των H^+ (eq Kg⁻¹) που χρειάζεται για να μετατρέψει όλα τα ανιόντα των ασθενών οξέων στα μη ιονισμένα οξέα και δίνεται από μια εξίσωση που αναγνωρίζει την ηλεκτρική ουδετερότητα του διαλύματος.

$$A = c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + 2c_{\text{CO}_3(\text{T})} + c_{\text{B}(\text{OH})_4} + (c_{\text{OH}} - c_{\text{H}}) + c_{\text{SA}} \quad (9.34)$$

όπου οι όροι της συγκέντρωσης αναφέρονται στις συγκεντρώσεις ολικής ισορροπίας και c_{SA} , αναφέρεται στο άνθρακα των συγκεντρώσεων όλων των ανιόντων ασθενών οξέων εκτός από των ανθρακικών και βορικών. ιόντων. Επειδή η δεύτερη και τρίτη σταθερά ισορροπίας του βορικού οξέος είναι πολύ μικρή μπορεί να αγνοηθεί, η συμβολή στην αλκαλικότητα από άλλα ανιόντα που προέρχονται από το βορικό οξύ (Ingrì, 1963) παρόλο που η υψηλή ακρίβεια που μπορεί τώρα να επιτευχθεί για τον

προσδιορισμό της αλκαλικότητας και του pH σημαίνει ότι πρέπει να δίνεται προσοχή στην συμβολή που προέρχεται από μεταβολές στις συγκεντρώσεις θρεπτικών ανιόντων όπως νιτρικών και φωσφορικών (Gunderson and Mountain, 1973; Dyrssen and Gunderson, 1974; Almgren et al., 1974b). Ο όρος συνολική αλκαλικότητα χρησιμοποιήθηκε από τον Gripenberg (1960) που ανέφερε ότι σε νερό από τον κόλπο Bothnia υπήρχε μικρή αλλά αξιοσημείωτη συμβολή στην αλκαλικότητα η οποία προφανώς αποδίδεται, εν μέρει σε σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ οργανικών ενώσεων και βορικού οξέος. Τέτοιες ενώσεις θεωρούνται πιθανόν να έχουν αυξημένη όξινη ισχύ όπως και όταν τα σύμπλοκα σχηματίζονται μεταξύ πολυδρόξυ ενώσεων, όπως το mannitol και το βορικό οξύ. Όμως οι Williams and Strack (1966) απέδειξαν πειστικά ότι το ποσό του βορικού οξέος που συμμετέχει στα σύμπλοκα είναι αμελητέο (<0.1%). Έτσι η συνολική αλκαλικότητα προκύπτει από τη συμβολή όλων των άλλων ανιόντων.

Για θαλασσινό νερό χωρίς ρυπαντές με pH 8.3 στους 10°C οι $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$, $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$ και $c_{\text{B}(\text{OH})_4}$ είναι 20×10^{-4} , 2×10^{-4} και 1.0×10^{-4} mol/lit αντίστοιχα ενώ το $(c_{\text{OH}} - c_{\text{H}})$ είναι περίπου 2×10^{-6} mol/lit και μπορεί να παραληφθεί. Για τα περισσότερα ωκεάνια νερά η συνολική αλκαλικότητα είναι επίσης πολύ μικρή για να μπορεί να παραληφθεί εκτός από πολύ συγκεκριμένες μετρήσεις και μια καλή προσέγγιση οδηγεί στην :

$$A = c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + 2c_{\text{CO}_3(\text{T})} + c_{\text{B}(\text{OH})_4} \quad (9.35)$$

Για νερό από ανοξικές περιοχές το c_{SA} δεν μπορεί πλέον να παραληφθεί και θα έχει συνεισφορές από θειικά, αμμωνία και φωσφορικά και έχουν αναφερθεί αλκαλικότητες υψηλές έως 12.66 meq l⁻¹ (Gaines and Pilson, 1972). Υφάλμυρα νερά που περιέχουν βιομηχανικά απόβλητα με τοπικά νερά, μπορούν επίσης να έχουν υψηλή συνολική αλκαλικότητα.

Ειδική αλκαλικότητα που καθορίζεται ως :

$$\text{Συγκεκριμένη αλκαλικότητα} = \frac{\text{Αλκαλικότητα} \times 10^3}{\text{Cl}^\circ/\text{oo}} \quad (9.36)$$

είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται συχνά παρόλο που έχει το μειονέκτημα ότι χρησιμοποιεί ανάμικτες μονάδες. Η τιμή είναι περίπου 0.126 για τα περισσότερα ωκεάνια νερά, παρόλο που παρατηρούνται αξιοσημείωτες αποκλίσεις που

κυμαίνονται από 0.119 έως 0.130 (Koczy, 1956) (βλ. επίσης παρ. 9.6). Ιδιαίτερα υψηλές αποκλίσεις από την μέση ωκεάνια τιμή παρατηρούνται σε περιπτώσεις όπου μελετάται διάλυμα ανθρακικού ασβεστίου.

Η ανθρακική αλκαλικότητα CA είναι το ολικό άθροισμα των συνεισφορών που γίνονται στην αλκαλικότητα από το HCO_3^- και το CO_3^{2-} . Έτσι :

$$\text{CA} = c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + 2c_{\text{CO}_3(\text{T})} \quad (9.37)$$

Συνήθως προκύπτει από την αλκαλικότητα αν αφαιρεθεί η συνεισφορά που προέρχεται από το περιεχόμενο σε βόριο (βλ. παρακάτω).

Το ολικό περιεχόμενο σε CO_2 (ολικό ανόργανο άνθρακα) ΣCO_2 προσδιορίζεται από :

$$\begin{aligned} \Sigma\text{CO}_2 &= c_{\text{CO}_2(\text{aq})} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + c_{\text{CO}_3(\text{T})} \quad (9.38) \\ &= c_{\text{CO}_2(\text{T})} + c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + c_{\text{CO}_3(\text{T})} \end{aligned}$$

Στο pH των περισσότερων ωκεάνιων νερών υπάρχει λιγότερο από 1% ανόργανος άνθρακας καθώς οι συγκεντρώσεις των $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ και H_2CO_3 είναι μόλις το ca. 0.2% αυτής του $\text{CO}_2(\text{aq})$. Έτσι είναι λογικό να γράφεται για πολλούς προσεγγιστικούς λόγους :

$$\Sigma\text{CO}_2 = c_{\text{HCO}_3(\text{T})} + c_{\text{CO}_3(\text{T})} \quad (9.39)$$

Σημειώνεται ότι παρόλο που τα CA και ΣCO_2 είναι αριθμητικά παρόμοια, κάτω από κανονικές συνθήκες $\text{CA} > \Sigma\text{CO}_2$.

Πρέπει να γίνει κάποιο σχόλιο για την εξάρτηση που έχουν από το βάθος (πίεση) η αλκαλικότητα, η ανθρακική αλκαλικότητα και ο ολικός άνθρακας (βλ. Rytkowicz 1968) αφού γενικά αυτές οι ποσότητες καθορίζονται σε ατμοσφαιρική πίεση όπου για τους σκοπούς των υπολογισμών, που επισημάνθηκαν σε προηγούμενες ενότητες απαιτούνται επί τόπου τιμές. Δύο πιθανές διορθώσεις πρέπει να ληφθούν υπ' όψη:

i) Ο όγκος ενός δοθέντος δείγματος μειώνεται με το βάθος λόγω της συμπίεσης του θαλασσινού νερού και

ii) ακόμα και όταν έχει ληφθεί υπόψη η συμπίεση, η εξάρτηση από την πίεση των σταθερών ιονισμού του ανθρακικού και βορικού οξέος, προκαλεί αλλαγές στη συγκέντρωση των διττανθρακικών, ανθρακικών και βορικών ιόντων.

Η πρώτη από αυτές τις διορθώσεις μπορεί να ξεπεραστεί αν υποθέσουμε μια μείωση στον όγκο περίπου 4% για κάθε 10000m (Buch and Gripenberg, 1932) ή αν εκφράζουμε τις συγκεντρώσεις σε μονάδες βάρους θαλασσινού νερού. Όταν γίνει αυτό είναι φανερό ότι το ΣCO_2 είναι φυσικά ανεξάρτητο της πίεσης. Ο προσδιορισμός της αλκαλικότητας από την (9.34) και η συνθήκη της ηλεκτρικής ουδετερότητας απαιτούν ότι η ολική αλκαλικότητα θα είναι επίσης ανεξάρτητη από το βάθος, παρόλο που τα σχετικά ποσοστά των διττανθρακικών, ανθρακικών, βορικών, ιόντων υδρογονοκατιόντων και υδροξυλιόντων τα οποία συμβάλλουν στην αλκαλικότητα, εξαρτώνται από το βάθος. Ο ιονισμός του βορικού οξέος αυξάνει με την πίεση και έτσι υπάρχει μια μικρή μείωση στο CA (Pytkowicz, 1968). Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι καθώς το CO_2 προσλαμβάνεται ή χάνεται από το θαλασσινό νερό, η ανθρακική αλκαλικότητα αλλάζει παρόλο ότι το μέγεθος των ανταλλαγών που συνήθως μετρώνται είναι τέτοιο που το αποτέλεσμα είναι αρκετά μικρό και αγνοείται. Η ολική αλκαλικότητα φυσικά διατηρείται σταθερή κάτω από αυτές τις αλλαγές.

Η μερική πίεση του CO_2 σε δείγμα νερού είναι η πίεση του CO_2 στην αέρια φάση με την οποία το δείγμα θα είναι σε ισορροπία και έτσι δηλώνεται ως P_{CO_2} . Η πραγματική μερική πίεση του CO_2 στην ατμόσφαιρα δηλώνεται σαν p_{CO_2} . Παρόλο που οι δύο ποσότητες μπορεί να έχουν παρόμοιο μέγεθος (ca. 320×10^{-6} atm) είναι σπάνια ίσες και παρατηρούνται αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις ιδιαίτερα στην P_{CO_2} (παρ. 9.6).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

α) **Αλκαλικότητα.** Αυτή υπολογίζεται αν γίνει προσθήκη στο δείγμα μετρημένης περισσειας ισχυρού οξέος που δεσμεύει το ελεύθερο CO_2 και επαναφορά του pH στο 6.0–7.0 στο οποίο το βορικό οξύ ιονίζεται αμελητέα (Gripenberg, 1937). Εναλλακτικά σε προηγούμενες εργασίες τα δείγματα τιλοδοτούνται παρουσία ελεύθερου CO_2 σε pH 4.5–5.0 (Greenberg et al., 1932). Μια πιο ταχεία μέθοδος η οποία βασιζόταν σε μια μέτρηση του pH είχε προταθεί από τους Thompson and Anderson (1940), και ακολούθως τροποποιήθηκε από ομάδες ερευνητών (West and Robinson, 1941; Andersa and Robinson, 1946;

Bruneau et al., 1953; Gulberson et al., 1970). Στη διαδικασία τροποποίησης που προτάθηκε από τους Gulberson et al. προστέθηκαν 30cm^3 0.01M HCl σε 100cm^3 δείγματος το CO_2 απομακρυνόταν με κορεσμένο σε CO_2 – άνυδρο – αέρα και μετρίοταν το τελικό pH. Η αλκαλικότητα υπολογιζόταν από :

$$A = \frac{1000}{V_S} \cdot V \cdot M - \frac{1000}{V} (V_S + V) \frac{\alpha_H}{\gamma_{H(T)}} \quad (9.40)$$

όπου V_S και V είναι ο όγκος του δείγματος και του HCl αντίστοιχα και M είναι η μοριακότητα του HCl . Η ενεργότητα των υδρογονοϊόντων στο τελικό διάλυμα α_H υπολογίζεται από το pH (κλίμακα NBS) που μετράται χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο υάλου και υποθέτοντας στην ορθότητα της εξίσωσης (9.31). Η ποσότητα $\gamma_{H(T)}$ είναι ο συντελεστής ενεργότητας που καθορίζεται από :

$$c_{H(T)} = \frac{\alpha_H}{\gamma_{H(T)}} = c_{H^+} + c_{\text{HSO}_4^-} + c_{\text{HF}} \quad (9.41)$$

Έτσι ο όρος $\alpha_H / \gamma_{H(T)}$ της (9.40) είναι πραγματικά η ολική συγκέντρωση της περίσσειας του H^+ και είναι αναγκαίο να τιτλοδοτούνται ανιόντα ασθενών οξέων και να συγκρίνονται οι αληθινές συγκεντρώσεις H^+ , c_{H^+} συν αυτές που συμμετέχουν στο σχηματισμό HSO_4^- και HF . Ο Culberson et al. προσδιόρισε το γ_H στους 25°C να είναι 0.741. Αυτή η τιμή συμφωνεί καλά με αυτές που υπολογίστηκαν από τον συντελεστή ενεργότητας του H^+ στο θαλασσινό νερό για διάφορες θερμοκρασίες και αλατότητες. (Leyendekkers, 1973). Αυτή η μέθοδος για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας υποστηρίζει ότι έχει ακρίβεια ± 0.008 meq l^{-1} με βάση τις αποκλίσεις των προτύπων για επαναλήψεις που περιείχαν 9,5,3 και 3 δείγματα. Μια τροποποίηση αυτής της διαδικασίας για να ταιριάζει σε υψηλής αλκαλικότητας όξινα νερά είχε περιγραφεί από τους Gaines and Pilson (1972).

Ο Hansson (1972) θεωρούσε ότι οι ποτενσιομετρικές μέθοδοι τιτλοδότησης έδιναν μεγαλύτερη ακρίβεια από ότι οι απλές μέθοδοι όπως αυτή που περιγράφηκε. Μια υψηλής ακρίβειας ποτενσιομετρική μέθοδος τιτλοδότησης βασισμένη σε διαδικασία που είχε αρχικά περιγραφεί από τον Gran (1952) (βλ. παρ. 20.3.2.2) χρησιμοποιήθηκε από τον Edmond (1970) για να δώσει ακρίβεια στους υπολογισμούς αλκαλικότητας $\pm 0.17\%$. Ο Dyrssen (1965), οι Dyrssen και Sillen (1967) επίσης υποστήριζαν τη χρήση ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων τύπου Gran.

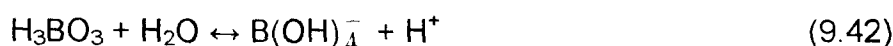
Οι Hansson και Jagnef (1973) περιέγραψαν μια βελτιωμένη διαδικασία που βασιζόταν στον Gran και εφαρμογή, για πλοίο, αυτής της διαδικασίας αναφέρεται στον Almgren et al. (1974b). Το υψηλό επίπεδο ακρίβειας που επιτυγχάνεται τώρα σημαίνει ότι η τεχνική είναι τεχνικά ικανή να επιτρέψει να γίνουν σχόλια για τη συμβολή του φωσφόρου (και άλλων πρωτολυτών) στην αλκαλικότητα (βλ. επίσης Dyrssen and Hansson, 1974).

Πρέπει να σημειωθεί, ότι πρέπει να δοθεί προσοχή, στην εκλογή των υλικών για την κατασκευή δειγματοληπτών για την συλλογή του νερού για προσδιορισμό της αλκαλικότητας καθώς αλλαγές στην αλκαλικότητα και το pH μπορεί να συνοδεύονται από προσβολή του μπρούτζου από το διαλυμένο οξυγόνο (Park, 1968a). Η προσοχή στην εκλογή δειγματοληπτών και δοχείων για την επεξεργασία δειγμάτων για ανάλυση άνθρακα είναι απαραίτητη στο επίπεδο της ακρίβειας που επιτυγχάνεται πρόσφατα (Almgren et al., 1974a). Η απουσία του Zn, Cd, Ba ή οργανικών οξέων σαν επικάλυψη σε υλικά με πλαστική επικάλυψη είναι απαραίτητη και οι λείες εσωτερικές επιφάνειες είναι επιθυμητές για την ελαχιστοποίηση του κινδύνου απώλειας CO₂ από το σχηματισμό φυσαλίδων. Τέτοιες απώλειες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το pH.

Ένας συσχετισμός των μεθόδων για τον προσδιορισμό της αλκαλικότητας έγινε σε μια έρευνα του Geosecs (Takahashi et al., 1970). Αυτή η έρευνα αφορούσε επίσης την επίδραση του τύπου του δειγματολήπτη και τη μέθοδο της επεξεργασίας του δείγματος στη διασφάλιση της σταθερότητας των αναλύσεων που θα ακολουθούσαν.

β) Ανθρακική αλκαλικότητα. Για να διαχωριστεί αυτή η ποσότητα από τη μετρούμενη αλκαλικότητα είναι απαραίτητο να αποκτήσουμε ένα τρόπο υπολογισμού της συμβολής του B(OH)₄⁻ στην αλκαλικότητα. Το ολικό περιεχόμενο σε βόριο στο θαλασσινό νερό δίνεται από τον (Culkin, 1965) $\Sigma B \text{ (mgKg}^{-1}\text{)} / Cl\% = 0.222$ για τα περισσότερα ωκεάνια νερά παρόλο που συμβαίνουν τοπικές διακυμάνσεις.

Για τον ιονισμό έχουμε:



Η σταθερά ιονισμού K'_B είναι :

$$K'_B = \frac{\alpha_H \cdot c_{B(OH)_4}}{c_{H_3BO_3}} \quad (9.43)$$

$$\text{Αφού } c_{\Sigma B} = c_{H_3BO_3} + c_{B(OH)_4} \quad (9.44)$$

$$\text{Τότε } c_{B(OH)_4} = \frac{K'_B \cdot c_{\Sigma B}}{(K'_B + \alpha_H)} \quad (9.45)$$

$$\text{Έτσι } CA = c_{HCO_3} + 2c_{CO_3} = A - \frac{K'_B \cdot c_{\Sigma B}}{(K'_B + \alpha_H)} - (c_{OH} - c_H) \quad (9.46)$$

ή, μεταξύ pH 5.5 και 8.5 :

$$CA = A - \frac{K'_B \cdot c_{\Sigma B}}{(K'_B + \alpha_H)} \quad (9.47)$$

Η σταθερά ιονισμού για το βορικό οξύ συζητείται στην παρ. (9.2.34) και πίνακες της K'_B έχουν δοθεί από τους Buch (1933a), Lyman (1956), και Hansson (1973a,c) (βλ. πίνακες A9.5 και A9.8 στην παρ. αυτού του κεφαλαίου). Πρέπει να ληφθεί προσοχή στην χρήση τους για να εξασφαλιστεί ότι η κλίμακα του pH που παράγεται όταν χρησιμοποιείται η εξίσωση (9.47) ταιριάζει με αυτήν που στηρίζεται στους πίνακες.

Η συμβολή του βορικού οξέως στην αλκαλικότητα είναι συνήθως 5% - 10% της συνολικής αλκαλικότητας, το ποσοστό πέφτει καθώς το pH του δείγματος μειώνεται αφού αυτό μειώνει τον βαθμό ιονισμού του βορικού οξέος.

γ) **Ολικό CO₂, ΣCO₂**. Σε παλιές εργασίες το ΣCO₂ μετρούνταν με τον προσδιορισμό του ολικού όγκου του CO₂ που απελευθερωνόταν όταν γνωστός όγκος δείγματος επεξεργαζόταν με υδροχλωρικό ή φωσφορικό οξύ (Buch et al., 1932) χρησιμοποιώντας μια συσκευή τύπου Van Slyke (Van Slyke and Neill, 1924; Van Slyke and Sendroy, 1927; Strickland and Parsons, 1960) Μια μέθοδος μικροδιάχυσης του Conway έχει περιγραφεί (Sakuhashi, 1953) αλλά οι περισσότερες μέθοδοι ρουτίνας βασίζονται σε αέρια χρωματογραφία (Swinnerton et al., 1962; Pard et al., 1964; Menzel and Vaccaro, 1964; Curl and Davey, 1967; Reusmann, 1968; Weiss and Craig, 1973) ή υπέρυθη φασματοφωτομετρία (Smith, 1953; Kanwisher, 1960; Takahashi, 1961; Ibert and Hood, 1963; Waterman, 1965; Rulolf, 1971). Η μέθοδος που περιγράφηκε από τους Swinnerton et al.

χρησιμοποιούσε έναν ως εγχυτή δείγματος συνοδευόμενο από έναν μικρό γυάλινο θάλαμο που περιλαμβάνει έναν οριζόντια προσαρμοσμένο, συμπαγή δίσκο. Το ολικό διαλυμένο αέριο απελευθερωνόταν από το οξιτισμένο δείγμα και εγχυνόταν στο υψηλότερο σημείο του δίσκου με τη βοήθεια φέροντος αερίου που διερχόταν δια μέσο του δίσκου από κάτω. Οι στήλες που χρησιμοποιούσαν αυτοί οι ερευνητές ήταν σχεδιασμένες για το διαχωρισμό και την ανάλυση του ολικού διαλυμένου αερίου αλλά μια παραλλαγή που περιγράφηκε από τους Park et al., χρησιμοποιούσε απλή στήλη από Silica gel η οποία ήταν κατάλληλη για το διαχωρισμό του CO₂. Αυτό μπορούσε να υπολογιστεί με ένα συντελεστή διακύμανσης 0.7% για πέντε ίδιες επαναλήψεις. Αυτή η μέθοδος είναι ταχεία (5 λεπτά η ανάλυση) και είναι κατάλληλη για χρήση πάνω σε πλοίο. Μια παρόμοια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε από τους Takahashi et al., 1970, στην έρευνα GEOSECS Intercalibration το 1969. Οι Curl and Davey έχουν περιγράψει μια ειδική βαλβίδα δειγματοληψίας και χρησιμοποιώντας τη ήταν ικανοί να αποκτήσουν μετρήσεις ΣCO₂ καλύτερες από 1% σε διαδικασία ρουτίνας.

Για τους προσδιορισμούς ΣCO₂ με χρήση IR, ο Wong (1970) ανέκτησε εν κενό το CO₂ από οξιτισμένο δείγμα όγκου 30cm³ και συμπύκνωσε το απελευθερωμένο αέριο ικανοποιητικά σε παγίδα στους -196°C. Με απόσταξη – παγίδα με παγίδα - του συμπυκνωμένου αερίου απεμάκρυνε το νερό και προσδιόρισε το CO₂ από την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η μέθοδος έχει ακρίβεια ±0.15%. Μια ποτενσιομετρική μέθοδος τιτλοδότησης (Edmond, 1970; Takahashi et al., 1970; Hansson and Jagner, 1973) έχει ακρίβεια για τον προσδιορισμό του ΣCO₂ καλύτερη από ±0.6%. Μια μέθοδος εξαγωγής του ολικού CO₂ από δείγμα θαλασσινού νερού για ανάλυση ¹³C είχε περιγραφεί από τον Kroopnick (1974).

Αν δεν ληφθούν προφυλάξεις οι υπολογισμοί του ΣCO₂ για αποθηκευμένο θαλασσινό νερό μπορεί να ξεπεράσουν αυτές που γίνονται την στιγμή της δειγματοληψίας λόγω οξειδωσης του οργανικού υλικού. Για αποθήκευση πάνω από τρεις μήνες η σταθερότητα γίνεται με προσθήκη στο δείγμα 100 p.p.m. HgCl₂ (βλ. επίσης Takahashi et al., 1970).

δ) **Μερική πίεση CO₂, P_{CO₂}**. Η μερική πίεση ισορροπίας του CO₂ στο θαλασσινό νερό μπορεί πολύ απλά να προσδιοριστεί με ανάλυση του περιεχομένου CO₂ μιας φυσαλίδας αέρα αναμεμειγμένης με το δείγμα (Krogh, 1910; Buch,

1939a,b). Πιο πρόσφατες μέθοδοι κάνουν χρήση της υπέρυθρης ακτινοβολίας για την ανάλυση αέρα, ο οποίος είχε έρθει σε στενή επαφή με το θαλασσινό νερό σε ειδικά σχεδιασμένους θαλάμους εξισορρόπησης και στη συνέχεια ξήρανση πριν την εξέταση (Smith, 1953; Kanwisher, 1960; Takahashi, 1961; Ibert and Hood, 1963; Waterman, 1965; Keeling and Waterman, 1968; Rulolf, 1971). Δύο τύποι θαλάμων εξισορρόπησης είχαν χρησιμοποιηθεί στην έρευνα GEOSECS Intercalibration (Takahashi et al., 1970), ανάλογα με το αν το δείγμα ήταν από επιφανειακά ή βαθύτερα νερά. Για τα επιφανειακά νερά, οι τιμές P_{CO_2} καταλογίζονταν συνεχώς χρησιμοποιώντας ένα σύστημα ανεπτυγμένο από τους Broecker and Takahashi (1966). Σε αυτά, το φέρον αέριο N_2 κυκλοφορούσε σε ένα κλειστό σύστημα μέσα από το οποίο περνούσε συνέχεια ένα σύννεφο σταγονιδίων θαλασσινού νερού. Οι υδρατμοί αφαιρούνταν με παγίδες, και το περιεχόμενο CO_2 του φέροντος αερίου προσδιοριζόταν με ανάλυση υπέρυθρου. Για την εξέταση του νερού από βάθος ορισμένο χρησιμοποιούνταν ξεχωριστά δείγματα των 20l (Li, 1967; Li et al., 1969). Ένα ρεύμα φυσαλίδων N_2 κυκλοφορούσε μέσα από το δείγμα και όταν επιτυγχανόταν ισορροπία (10 min) προσδιοριζόταν το περιεχόμενο CO_2 και για τα δύο συστήματα το μετρούμενο περιεχόμενο σε CO_2 του φέροντος αερίου ήταν προσαρμοσμένο να δίνει την P_{CO_2} του δείγματος με τη βοήθεια διορθώσεων (Li, 1967) για την απομάκρυνση των υδρατμών, τις αλλαγές στην ολική πίεση ισορροπίας και την απώλεια του CO_2 από το νερό στο φέρον αέριο. Και οι δύο μέθοδοι έδιναν ακρίβεια μεγαλύτερη του 1%. Τα στοιχεία που είχαν παρθεί στην πορεία του πραγματικού GEOSECS το 1969 έδειξαν ότι είναι δυνατός ο προσδιορισμός της P_{CO_2} με προσέγγιση καλύτερη του $\pm 2\%$. Αν η θερμοκρασία στο σημείο μέτρησης διαφέρει από την επί τόπου τιμή, πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της P_{CO_2} (βλ. παρ. 9.2.3.5).

Συστήματα ηλεκτροδίων για την παρακολούθηση της P_{CO_2} έχουν περιγραφεί (βλ. παρ. 20.3.1.1) αλλά γενικά αυτά είναι λιγότερο ακριβή από τις άλλες μεθόδους.

ε) **Μερική ατμοσφαιρική πίεση CO_2 , p_{CO_2}** . Αυτή μπορεί να υπολογιστεί με την συμβατική ανάλυση του αερίου δείγματος (Fonselius et al., 1955). Συνήθως χρησιμοποιείται ανάλυση υπέρυθρου του ξηρού δείγματος (Fonselius et al., 1956;

Takahashi, 1961; Ibert and Hood, 1963; Keeling, 1961; Bolin and Keeling, 1963; Bischof, 1970) αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για συνεχή αυτόματη παρακολούθηση η οποία είναι επιθυμητή για ξαφνικές ή βραχυπρόθεσμες διακυμάνσεις. Η ανάγκη να μπορούμε να πάρουμε δείγματα σε διάφορα ύψη και σε μακρινές διαδρομές οδήγησε στην ανάπτυξη τεχνικών δειγματοληψίας με αεροσκάφη (Bischof, 1970, 1971). Το ενδιαφέρον για πιθανές μακροπρόθεσμες και βραχυπρόθεσμες αλλαγές στην p_{CO_2} οδήγησε στην προσοχή που πρέπει να δίνεται στην ακρίβεια των προγραμμάτων παρακολούθησης. Για αυτόν τον σκοπό και για να διευκολυνθούν οι συγκρίσεις των διαφόρων αναλύσεων είναι χρήσιμη η χρήση ενός κοινού προτύπου (Keeling, 1960 Bolin and Keeling, 1963 Bolin and Bischof, 1970, Bischof. 1971). Σε κατάλληλα ελεγχόμενους προσδιορισμούς η σχετική ακρίβεια είναι ca. 0.2 ppm (Bolin and Bischof, 1970) παρόλο που η απόλυτη ακρίβεια είναι αρκετά μικρότερη.

Συνηθίζεται να εκφράζουμε το περιεχόμενο ενός δείγματος αερίου σε CO_2 σε μονάδες atm ή ppm ανά όγκο δείγματος. Αν η πίεση του δείγματος είναι 1 atm τότε η επιτόπου μερική πίεση του CO_2 εκφράζεται σε atm $\times 10^6$ και αριθμητικά είναι το ίδιο σαν να εκφραζόταν η συγκέντρωση σε p.p.m ανά όγκο δείγματος. Όταν η πίεση δειγματοληψίας αποκλίνει αρκετά από τη μία ατμόσφαιρα (για παράδειγμα σε δειγματοληψία σε υψόμετρο σε συνδυασμό με μετρήσεις της p_{CO_2} σε λίμνες υψηλού υψομέτρου ή σε αποκλίσεις στην ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας) οι αριθμητικές τιμές για τα δύο συστήματα μονάδων διαφέρουν εκτός αν η μερική πίεση εκφράζεται σε όρους του δείγματος περιορισμένου σε S.T.P.

Είναι σημαντικό να καθοριστεί πότε οι αναφερόμενες τιμές p_{CO_2} αναφέρονται στο αέριο όπως είναι τη στιγμή της δειγματοληψίας ή σε ξηρό αέριο. Συχνά υποθέτεται ότι το αέριο που λαμβάνεται στην επιφάνεια της θάλασσας ή ο αέρας που αναδύεται από την διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας είναι πάντα κορεσμένο με υδρατμούς. Η αφαίρεση 23 torr υδρατμών από ένα δείγμα που έχει συγκέντρωση CO_2 320 p.p.m. ανά όγκο θα αυξήσει την συγκέντρωση περίπου κατά 9 p.p.m.

στ) **Μέτρηση του κορεσμού σε ανθρακικό.** Μια περιοχή με προοδευτικά αυξανόμενη σημασία αφορά το βαθμό κορεσμού σε ανθρακικό ασβέστιο στα ωκεάνια νερά (παρ. 9.2.4.3). Πληροφορίες για αυτό το θέμα μπορεί να αποκτηθούν

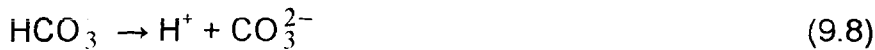
με βάση μετρήσεις σε πλοία της αλκαλικότητας από την οποία, με τη βοήθεια των εξισώσεων της παρ.9.2.3.5 και την προσαρμογή στην πίεση των τιμών των κατάλληλων σταθερών ισορροπίας, μπορούν να υπολογισθούν οι επί τόπου τιμές για την $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$. Όταν συνδυάζεται με το $c_{\text{Ca}(\text{T})}$ τότε λαμβάνεται μια τιμή για $c_{\text{Ca}(\text{T})} \cdot c_{\text{CO}_3(\text{T})}$. Μια εναλλακτική προσέγγιση χρησιμοποιεί επιτόπου μετρήσεις ανθρακικού κορεσμού. (Weyl, 1961; Chave et al., 1962; Schmalz end Swanson, 1969; Ben-Yaakov et al., 1974). Η βάση αυτής της μεθόδου είναι η παρακολούθηση των αλλαγών pH που παρατηρούνται όταν το θαλασσινό νερό έρχεται σε ισορροπία με το επιτόπου ανθρακικό ασβέστιο. Σε πρόσφατες εκδόσεις (Ben-Yaakov et al., 1974) ο μετρητής κορεσμού φέρει δύο ηλεκτρόδια pH, ένα μετράει το pH του γύρω νερού και το άλλο ακολουθεί την αλλαγή του pH μέσα στο κελί του μετρητή καθώς το θαλασσινό νερό, το οποίο περιοδικά αντλείται έξω από το κελί, έρχεται σε ισορροπία με τη στερεά φάση. Για τη βασική θεωρία που υπογραμμίζει την μέθοδο οι παραπάνω συστάσεις πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Αυτή η μέθοδος εφόσον είναι απευθείας είναι ελκυστική αλλά όπως έχει σημειωθεί από τον Ben-Yaakov et al. (1974) απαιτείται λεπτομερής έρευνα ενός αριθμού χαρακτηριστικών ιδιοτήτων πριν τα αποτελέσματα που έχουν αποκτηθεί να μπορούν να ερμηνευτούν με σιγουριά. Υπάρχει η πιθανότητα ότι το ιστορικό της ορυκτής φάσης μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα. Πρέπει να δοθεί αρκετός χρόνος έτσι ώστε να προλάβει να αποκατασταθεί η ισορροπία. Ο σχεδιασμός του οργάνου πρέπει να είναι τέτοιος ώστε τα ψεύτικα σήματα λόγω του δυναμικού μετάλλου – διαλύματος να μην καταγράφονται. Υπάρχει η πιθανότητα ότι πρόσφατες εναποθέσεις ασβεστίτη πλούσιου σε Mg που προέρχονται από υπέρκορα θαλασσινά νερά μπορεί να επηρεάζουν τις μετέπειτα μετρήσεις.

Προς το παρόν υπάρχουν διαφωνίες μεταξύ των αποτελεσμάτων που βρίσκονται πάνω σε πλοίο (μέσω αλκαλικότητας κλπ) και αυτών που βρίσκονται χρησιμοποιώντας το όργανο μέτρησης κορεσμού· απαιτείται ελεγχόμενος συσχετισμός των δύο προσεγγίσεων.

9.2.3.3. Οι σταθερές ισορροπίες του ανθρακικού συστήματος στο θαλασσινό νερό.

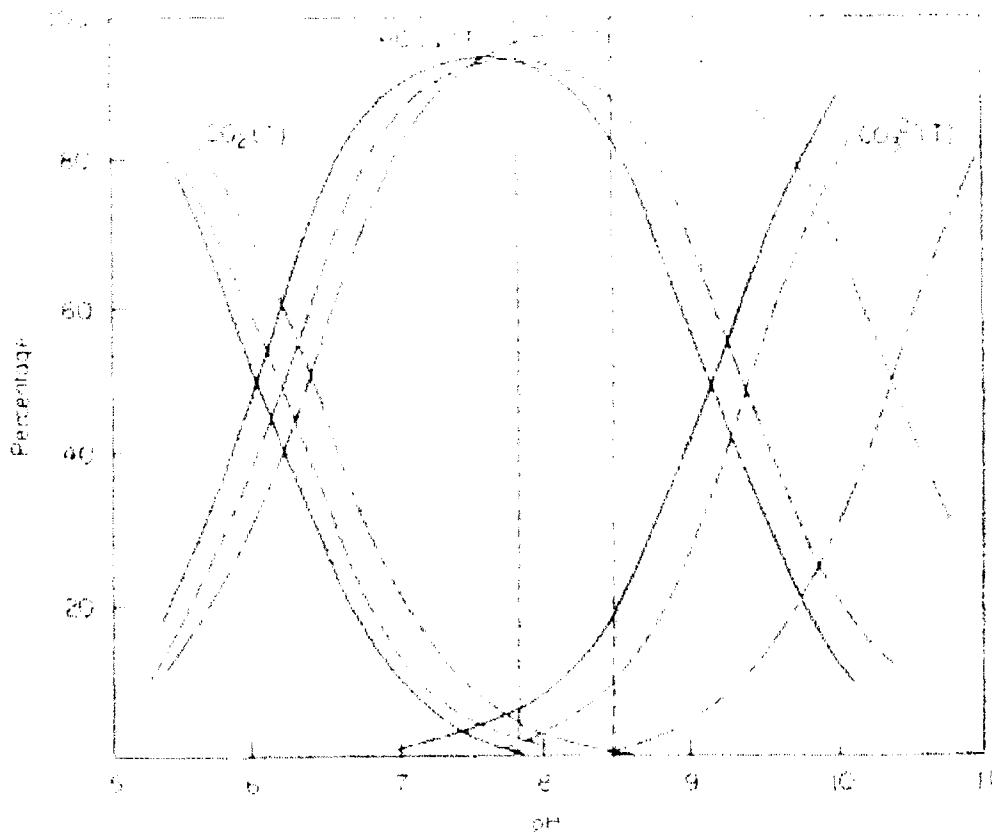
Αν η σύζευξη ιόντων θεωρηθεί αμελητέα τότε τα βασικά βήματα στην ισορροπία του ανθρακικού συστήματος στο θαλασσινό νερό είναι:



Κάθε βήμα χαρακτηρίζεται από μία σταθερά ισορροπίας. Όμως για συγκεκριμένες ισορροπίες, ιδιαίτερα στους ιονισμούς, υπάρχουν περισσότεροι από ένας τρόποι για τον προσδιορισμό των σταθερών. Αυτή η εξάπλωση των σταθερών είναι μια δυναμική πηγή σύγχυσης αλλά δείχνει τη σημασία αυτής της περιοχής και την ανάγκη για μελέτη για αληθείς σταθερό για τη διευκόλυνση της ερμηνείας των μετρήσεων ρουτίνας.

Ο διαλυμένος ανόργανος άνθρακας κατανέμεται μεταξύ των $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} παρατηρείται σύζευξη ιόντων HCO_3^- και CO_3^{2-} με Ca^{2+} , Mg^{2+} και Na^+ (παρ. 9.2.3.7) αλλά προς το παρόν αυτή θα αγνοηθεί με την παραδοχή ότι οι ολικές συγκεντρώσεις των HCO_3^- και CO_3^{2-} είναι τα αθροίσματα των ελεύθερων συγκεντρώσεων των ιόντων και αυτών που συμμετέχουν στο σχηματισμό ενώσεων.

Οι σχετικές αναλογίες των τεσσάρων βασικών μορφών του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, το pH και την αλατότητα (βλ. εικ. 9.2) και κάνοντας χρήση της πρώτης και δεύτερης σταθεράς ιονισμού του ανθρακικού οξέος φαίνεται ότι σε πίεση μιας ατμόσφαιρας και σε κανονικές θερμοκρασίες, και για τιμές $\text{pH} < 3$ παρατηρείται αμελητέα διάσταση, το σύνολο σχεδόν του διαλυμένου ανόργανου άνθρακα υπάρχει ως $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$. Ακόμα και σε $\text{pH} = 5.5$ μόνο το 15% του ολικού ανόργανου άνθρακα είναι στην μορφή του HCO_3^- και το ποσοστό του CO_3^{2-} δεν είναι σημαντικό κάτω από το pH 7.5. Πάνω από αυτήν την τιμή τα ανθρακικά (και βορικά) ιόντα γίνονται σημαντικά και κυριαρχούν πάνω από $\text{pH} = 9$. ($\text{pH} > 9$).



Εικ. 9.2. Ποσοστό $\text{CO}_2(\text{T})$, $\text{HCO}_3^-(\text{T})$ και $\text{CO}_3^{2-}(\text{T})$ έναντι pH. Οι καμπύλες βασίζονται σε σταθερές Lyman. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν το εύρος του pH στο θαλασσινό νερό. Η προέκταση από αυτά τα όρια είναι για σκοπούς παρουσίασης μόνο και οι σταθερές θεωρούνται ανεξάρτητες (βλ. Rytkowicz et al., 1974) -25°C και 19‰ Cl – 0°C και 19‰ Cl – 25°C και καθαρό νερό. Η αλλαγή στους 25°C στο μέσο από καθαρό νερό σε 19‰ Cl πρέπει να σημειωθεί. Αυτή η αλλαγή αντανακλά την επίδραση της αλλατότητας στη δεύτερη συγκρινόμενη με την πρώτη φαινομενική σταθερά. Χρήση αυτής της σταθερά (π.χ. Hansson, 1973a,d, Mehrbach et al., 1973) οδηγεί σε ελαφρά διαφορετικές κατανομές αλλά δεν επηρεάζει τη γενική εικόνα.

Η διαλυτότητα του CO_2 . Οι περισσότεροι προσδιορισμοί της διαλυτότητας του CO_2 γίνονται χρησιμοποιώντας οξυοισμένα διαλύματα έτσι ώστε να διαφυλάξουν το ότι το ολικό CO_2 προσεγγίζει το $c_{\text{CO}_2(\text{aq})} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = c_{\text{CO}_2(\text{T})}$. Η σταθερά ισορροπίας για τη (9.6) είναι τέτοια ώστε λιγότερο από 0.2% του διαλυμένου CO_2 να υδρολύεται σε H_2CO_3 (βλ. παρακάτω) και έτσι χωρίς ιδιαίτερο σφάλμα έχουμε ότι :

$$c_{\text{CO}_2(\text{T})} = c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$$

Σε διάφορες πιέσεις το CO_2 είναι αυτό το αέριο που ενδιαφέρει και τους ωκεανογράφους, το CO_2 διαλύεται σε υδατικά διαλύματα σύμφωνα με τον νόμο του

Henry. Η γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του διαλυμένου CO₂ και της ισορροπίας του CO₂ εκφράζεται με:

$$c_{\text{CO}_2(\text{T})} = \alpha \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (9.49)$$

όπου α , ο συντελεστής διαλυτότητας ($\text{mol Kg}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της υδροστατικής πίεσης και της αλατότητας. Διάφορες τιμές έχουν αναφερθεί (Bohr, 1899; Geffken, 1904; Markham and Kobe, 1941; Harned and Davie, 1943; Morrison and Billett, 1952; Cor and Head, 1962; Enns et al., 1965; Murray and Riley, 1971, Li and Tsui, 1971).

Οι περισσότερες από τις πρώτες μετρήσεις αναφέρονταν σε καθαρό νερό ή σε διαλύματα NaCl και οι πίνακες που ετοιμάστηκαν από τους Buch et al. 1932, για τη διαλυτικότητα του CO₂ στο θαλασσινό νερό βασίζονται στους προσδιορισμούς του Bohr για διαλύματα NaCl χρησιμοποιώντας την υπόθεση ότι η επίδραση ενός δεδομένου βάρους αλάτων στα διαλυτότητα είναι η ίδια με την επίδραση του ίδιου βάρους NaCl. Ο Li et al. (1969) συνόψισε τους υπολογισμούς του Buch για το α που έγιναν με αυτόν τον τρόπο για χλωριότητα 0-35% και θερμοκρασία 0-35 °C.

$$\log(\alpha/\alpha_0) = (0.0806 - 0.00074t) \times \text{Cl}\% / 20$$

όπου α_0 η διαλυτότητα σε απεσταγμένο νερό σε t °C και δίνεται από τη σχέση :

$$\alpha_0 = (770 - 29.5t + 0.685t^2 - 0.0075t^3) \times 10^{-4} \text{ mol lt}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

Μια πειραματική διερεύνηση της διαλυτότητας στο θαλασσινό νερό από τους Li και Tsui, (1971) χρησιμοποιώντας μέθοδο υπερύθρων έδωσε τιμές σε συμφωνία με αυτές του Buch (βλ. επίσης Krogh, 1904; Li, 1967), παρόλο που η ακρίβεια αυτών των μετρήσεων έχει αμφισβητηθεί.

Οι Edmond και Gieskes, (1970) μελέτησαν επίσης τα πρώτα αποτελέσματα στην διαλυτικότητα του CO₂ και προσπάθησαν να υιοθετήσουν στοιχεία από τους Harned και Davis, (1943) για διαλύματα NaCl για την πρόσληψη από θαλασσινό νερό εφαρμόζοντας μια διόρθωση για την ιονική ισχύ. Έτσι η λειτουργική σχέση που είχε προταθεί από αυτούς ήταν :

$$-\log \alpha = -2385.73/T + 14.0184 - 0.0152642T + I(0.28596 - 6.167 \times 10^{-4} T)$$

όπου T είναι σε K και I είναι η ιονική ισχύ του θαλασσινού νερού όπως δίνεται από τους Lyman και Fleming, (1940) δηλ.

$$I = 0.00147 + 0.03592(CI\%) + 0.000068(CI\%)^2$$

Λεπτομερής συμφωνία ανάμεσα στους υπολογισμούς που είχε ετοιμάζει ο Buch και σε ακριβείς προσδιορισμούς για το θαλασσινό νερό δεν πρέπει να αναμένονται. Έχει γίνει γνωστό από παλαιά ότι η αρχή που είχε υποθέσει ο Buch - ότι το αλάτι στο θαλασσινό νερό έχει την ίδια επίδραση στην διαλυτότητα με το απλό διάλυμα NaCl ίδιου βάρους - δεν ήταν απολύτως ακριβής και ο Lyman, (1956) πρότεινε ότι οι τιμές που έχουν προταθεί από τον Buch για νερό 36‰ είναι στην πραγματικότητα για τιμές 35‰. Όμως πρόσφατες έρευνες (χρησιμοποιώντας μεθόδους βαρύτητας στην διαλυτότητα σε οξυρισμένο θαλασσινό νερό (Murray και Riley, 1971) επιβεβαιώνουν ότι όπως είχε υποτεθεί από τον Lyman, οι τιμές που δίνονται από τον Buch et al. είναι κάπως υψηλές (ca. 3%). Ο Keeling, (1973a) πρότεινε ότι τα αποτελέσματα του Murray και Riley μπορούν να συνοψιστούν ως :

$$\log_{10} \alpha = 2622.38/T - 15.5873 + 0.017841T - CI\%(0.0117950 + 2.77676 \times 10^{-5} T)$$

Ο Weiss, (1974) μελέτησε την διαλυτότητα του CO₂ στο θαλασσινό νερό και τα αποτελέσματά του επιβεβαιώνουν την ακρίβεια των μετρήσεων των Murray και Riley εν αντιθέσει με αυτές των Li και Tsui. Όμως ο Weiss σημείωσε ότι καμία από τις δύο ομάδες ερευνητών δεν οξύνισε το νερό που χρησιμοποίησε στους προσδιορισμούς της διαλυτότητας στο καθαρό νερό και πρέπει να γίνει κάποια διόρθωση σε αυτό το θέμα. Επιπρόσθετα για ακριβή ερμηνεία των αποτελεσμάτων των Murray και Riley είναι απαραίτητη διόρθωση για τη μη ιδανική συμπεριφορά στην αέρια φάση. Σύμφωνα με τον Weiss τα πλήρως διορθωμένα αποτελέσματα που συγκεντρώθηκαν από τους Murray και Riley συνοψίζονται από την εξίσωση :

$$\ln \alpha = -58.0931 + 90.5069(100/T) + 22.2940 \ln(T/100) + [0.027766 - 0.025888(T/100) + 0.0050578(T/100)^2] S$$

όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και S είναι η αλατότητα (‰). Οι τιμές της αλατότητας που υπολογίστηκαν από τον Weiss χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση δίνονται στον πίνακα A9.2a σε παράρτημα αυτού του κεφαλαίου. Είναι ολοένα και συχνότερο να εκφράζονται οι συγκεντρώσεις κατά βάρος (παρά κατ' όγκον) διαλύματος. Ο πίνακας του παραρτήματος A9.2b (Weiss 1974) δίνει τιμές για την διαλυτότητα του CO₂ εκφρασμένες σε mol (Kg θαλασσινού νερού)⁻¹·atm⁻¹. Τιμές για την ποσότητα (α') μπορούν να αποκτηθούν μέσω της εξίσωσης :

$$\ln \alpha' = -60.2409 + 93.4517(T/100) + 23.3585 \ln(T/100) + [0.023517 - 0.023656(T/100) + 0.0047036(T/100)^2] S$$

Η διαλυτότητα μειώνεται με αύξηση της αλατότητας και της θερμοκρασίας. Μια σύγκριση των διαλυτοτήτων των βασικών ατμοσφαιρικών αερίων δείχνει ότι για δοθείσα πίεση η πρόσληψη του CO₂ είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν του O₂ και του N₂. Έτσι ενώ οι σχετικές αναλογίες στην ατμόσφαιρα των N₂ : O₂ : CO₂ είναι 2400 : 630 : 1, οι αναλογίες στο νερό σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα είναι ca. 28 : 19 : 1, η ακριβής τιμή εξαρτάται από την αλατότητα και τη θερμοκρασία. Ο μοριακός λόγος ισορροπίας του CO₂ στο θαλασσινό νερό (19‰ Cl) με αυτήν του ατμοσφαιρικού αέρα είναι 1.5 και 0.7 στους 0°C και 25°C αντίστοιχα.

Η εξάρτηση του συντελεστή διαλυτότητας από την υδροστατική πίεση δεν είναι προς το παρόν μεγάλης ωκεανογραφικής σημασίας αφού, για τις περισσότερες περιπτώσεις, η ισορροπία επιτυγχάνεται στην επιφάνεια. Παρόλα αυτά ο Enns et al. (1965) έδειξε ότι ο συντελεστής διαλυτότητας του CO₂ στο νερό μειώνεται περίπου 16% για κάθε 100 ατμόσφαιρες εφαρμοζόμενης υδροστατικής πίεσης.

Η ισορροπία της υδρόλυσης του CO₂. Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας για την (9.6), K_{O(TD)} είναι:

$$K_{O(TD)} = \frac{\alpha_{H_2CO_3}}{\alpha_{CO_2(aq)} \cdot \alpha_{H_2O}} \quad (9.50)$$

και έχει τιμή περίπου 2×10^{-3} , με την ακριβή τιμή να εξαρτάται από τη θερμοκρασία (βλ. Lyman, 1956). Έτσι, αφού η ενεργότητα του νερού είναι κοντά στη μονάδα για τα περισσότερα διαλύματα ωκεανογραφικού ενδιαφέροντος, η προφανής σταθερά K₀' καθορίζεται από

$$K_0' = \frac{c_{H_2CO_3}}{c_{CO_2(aq)} \cdot \alpha_{H_2O}} \quad (9.51) \approx \frac{c_{H_2CO_3}}{c_{CO_2(aq)}} \quad (9.51a)$$

(Πρακτικά ο λόγος των σταθερών ταχύτητας των αντιδράσεων (9.17) και (9.18)), και είναι επίσης περίπου 2×10^{-3} . Ο kern (1960) αναφέρει αυτό και άλλες πτυχές του συστήματος CO₂ / H₂O

Ο ιονισμός του ανθρακικού οξέος.

Οι σταθερές ιονισμού του ανθρακικού οξέος είναι σημαντικές καθώς επιτρέπουν να εκτιμώνται οι συγκεντρώσεις των ανεξάρτητων συστατικών του ανθρακικού συστήματος με βάση μερικές αναλυτικές παρατηρήσεις. Κατ' αρχάς μπορεί να γίνει χρήση είτε θερμοδυναμικών σταθερών (που καθορίζονται μόνο από τις ενεργότητες - βλ. π.χ. εξίσωση (9.6.5) παρακάτω) ή φαινομενικών σταθερών (στις οποίες για ορισμένες ενώσεις χρησιμοποιείται η συγκέντρωση αντί της ενεργότητας - βλ. π.χ. εξίσωση (9.6.6) παρακάτω). Και οι δύο τύποι σταθερών εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πίεση, αλλά σε μια κατάλληλα ορισμένη κλίμακα ενεργότητας οι θερμοδυναμικές σταθερές είναι ανεξάρτητες της αλατότητας. Γενικά οι φαινομενικές σταθερές δεν είναι ανεξάρτητες της αλατότητας και έτσι, είναι απαραίτητο, ακόμα και σε καθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, να χρησιμοποιείται διαφορετική τιμή για τη σταθερά για κάθε αλατότητα. Παρόλο που μπορεί να σκεφθεί κανείς επιτόλαιο ότι οι θερμοδυναμικές σταθερές έχουν μεγαλύτερη θεμελιώδη σημασία από τις φαινομενικές σταθερές και επίσης ότι θα πρόσφεραν μεγαλύτερη ευκολία στη χρήση, καμία από αυτές τις απόψεις δεν είναι απόλυτα ακριβής. Κατ' αρχήν οι θερμοδυναμικές σταθερές οφείλουν την σταθερότητά τους στην εισαγωγή της τεχνικής έννοιας της ενεργότητας – η επινόηση της οποίας αποσκοπεί στη διατήρηση της απλότητας του πλαισίου εργασίας των θερμοδυναμικών σχέσεων που καθιερώνονται για ιδανικά συστήματα. Επιπλέον η βασική ωκεανογραφική απαίτηση για ύπαρξη σταθερών ισορροπίας είναι ότι πρέπει να διευκολυνθούν οι υπολογισμοί και η συσχέτιση των συγκεντρώσεων με τη βοήθεια αναλύσεων ρουτίνας: η γνώση των ενεργοτήτων, των γινομένων ενεργοτήτων και των λόγων ενεργοτήτων είναι σπάνια ο βασικός στόχος. Αν οι θερμοδυναμικές σταθερές έχουν σκοπό να χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων είναι απαραίτητο να είναι γνωστές οι σχέσεις ενεργότητας – συγκέντρωσης και οι ισορροπίες των ιονικών ζευγών. Η πληροφορία συνήθως είναι ελλιπής. Οι φαινομενικές σταθερές έχουν πρακτικά περισσότερες δυσκολίες από ότι οι θερμοδυναμικές (Pytkowicz, 1973a,b) ιδιαίτερα καθώς πίνακες των τιμών τους για διάφορες θερμοκρασίες και αλατότητες είναι διαθέσιμοι. Όμως αυτές οι τιμές στη συνήθη χρήση σε ωκεανογραφική δουλειά είναι, βασισμένες σε διαλύματα που έχουν σχετική ιονική σύνθεση και διακύμανση pH που μοιάζει με αυτή του θαλασσινού νερού. Πρέπει να υπενθυμιστεί ότι οι φαινομενικές σταθερές

είναι συνάρτηση όχι απλά της ιονικής ισχύος αλλά επίσης και της ιονικής σύνθεσης του διαλύματος. Γι' αυτόν το λόγο οι φαινομενικές σταθερές που έχουν αναφερθεί δεν μπορούν πάντα να χρησιμοποιούνται με σιγουριά σε συνδυασμό με τα αλατούχα διαλύματα μη τυπικού θαλασσινού νερού ή για να ερμηνευτούν μετρήσεις σε διαλύματα υψηλής αλατότητας που έχουν ιονική ισχύ μεγαλύτερη από αυτή που έχει οριστεί για τον προσδιορισμό των σταθερών.

Καλύτερη προσέγγιση των προτεινόμενων σταθερών γίνεται αν παραβλέψουμε τη διάκριση μεταξύ ενεργότητας και συγκέντρωσης με σκοπό να δούμε τη γενική μορφή με την οποία μπορεί να οριστεί η σταθερά ιονισμού. Αυτές οι γενικευμένες μορφές μπορούν να σχετίζονται με τις ιδιαίτερες μορφές που χρησιμοποιούνται από διάφορους ερευνητές όταν οι κατάλληλοι όροι αντικαθίσταται με συγκεντρώσεις ή ενεργότητες.

Οι περισσότεροι ορισμοί για την πρώτη σταθερά ιονισμού βασίζονται σε μια εκ των μορφών :

$$i) \quad K_{1(i)} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (9.52)$$

$$ii) \quad K_{1(ii)} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3 + CO_{2(aq)}]} \quad (9.53)$$

$$iii) \quad K_{1(iii)} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2O][CO_{2(aq)}]} \quad (9.54)$$

που προέρχονται από τις εξισώσεις (9.6), (9.7) και (9.8). Η δεύτερη σταθερά ιονισμού βασίζεται στη σχέση :

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (9.55)$$

Αν στην (9.5.2) χρησιμοποιηθούν οι ενεργότητες, η σταθερά ομοιάζει με τη μορφή της πρώτης θερμοδυναμικής σταθεράς ιονισμού, ενώ αν χρησιμοποιηθεί η ενεργότητα για το H^+ και η συγκέντρωση για τα HCO_3^- και H_2CO_3 η σταθερά αποκτά μορφή της πρώτης φαινομενικής σταθεράς ιονισμού.

$$K'_{1(i)} = \frac{\alpha_H \cdot c_{HCO_3(T)}}{c_{H_2CO_3}} \quad (9.56)$$

Σε χαμηλές τιμές ιονικής ισχύος και σε συνηθισμένες θερμοκρασίες η $K'_{I(i)}$ είναι περίπου 2×10^{-4} (Mills and Urey, 1940; Roughton, 1941; Berg and Patterson, 1953; Wissburn et al., 1954). Αυτό δείχνει ότι το ανθρακικό οξύ είναι πολύ ισχυρότερο από ότι πιστεύεται. Είναι στην πραγματικότητα τόσο ισχυρό όσο το οξικό οξύ, και η ψευδαίσθηση της χαμηλής οξύτητας προκύπτει από την εκτεταμένη χρήση που γίνεται στις σταθερές που βασίζονται στην (9.53) η οποία εκφρασμένη ως φαινομενική σταθερά γίνεται :

$$K'_{II} = \frac{\alpha_H \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})}}{c_{\text{CO}_2(\text{aq})} \cdot c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (9.57) = \frac{\alpha_H \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})}}{c_{\text{CO}_2(\text{T})}} \quad (9.58)$$

Αυτός ο ορισμός ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί από τους Lyman, 1956 και Mehrbach et al., 1973, αντικατοπτρίζει το γεγονός; ότι ο ερευνητής ενδιαφέρεται συνήθως για το ολικό διαλυμένο CO_2 παρά μόνο για το H_2CO_3 . Αφού η $C_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ είναι πολύ μεγαλύτερη από την $c_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, η K'_{II} θα είναι μικρότερη από την $K'_{I(i)}$. Η σχέση μεταξύ της $K'_{I(i)}$, K'_{II} και K'_0 μπορεί να βρεθεί με τη βοήθεια της σχέσης για την $c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ που περιγράφεται στην (9.51) αν συνδυασθεί με την (9.57) όταν η K'_{II} γίνεται :

$$K'_{II} = \frac{\alpha_H \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})} K'_0 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot (1 + K'_0 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (9.59)$$

Χρησιμοποιώντας την (9.56) έχουμε :

$$K'_{II} = \frac{K'_{I(i)} \cdot K'_0 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K'_0 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.60) \approx K'_{I(i)} \cdot K'_0 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$$

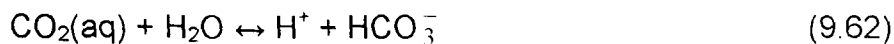
η τελευταία προσέγγιση γίνεται δυνατή επειδή $K'_0 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \ll 1$.

Ένας ορισμός της πρώτης φαινομενικής σταθεράς που βασίζεται στην (9.53) είχε υιοθετηθεί από τους Dyrssen and Sillen, (1967) και ακολουθήθηκε από την ομάδα τους. (βλ. Hansson, 1973a,c,d). Αυτοί οι ερευνητές εξέφρασαν την (9.53) ως :

$$K'_{IIb} = \frac{c_{\text{H}(\text{T})} \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})}}{c_{\text{CO}_2(\text{T})}} \quad (9.61)$$

στην οποία το $C_{H(T)}$ είναι η ολική συγκέντρωση H^+ στο θαλασσινό νερό συγκρίνοντας όχι μόνο τα διάφορα διαλυμένα ιόντα H^+ αλλά επίσης και του HSO_4^- . Όπως χρησιμοποιήθηκε από τη Σουηδική ομάδα σε συνδυασμό με την κλίμακα της ενεργότητας στο θαλασσινό νερό όπως είχε οριστεί από τους ίδιους, η K'_{Ib} είναι επίσης θερμοδυναμική σταθερά για συγκεκριμένη αλατότητα αφού για αυτήν την κλίμακα ενεργοτήτων, οι συντελεστές ενεργότητας του H^+ , $HCO_3^-(T)$ και $CO_2(T)$ είναι ουσιαστικά ίσοι με τη μονάδα. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η αναλογία K'_{II} / K'_{Ib} είναι ίση με το συντελεστή ενεργότητας του H^+ σε απόλυτα αραιό διάλυμα σε κλίμακα ενεργότητας καθαρού νερού.

Ορισμοί για την πρώτη σταθερά ιονισμού του ανθρακικού οξέος της μορφής που παρουσιάζεται στην (9.54) βασίζονται σε συνδυασμό των (9.6) και (9.7) που δίνει :



και η σταθερά ιονισμού (θερμοδυναμική) είναι :

$$K_{1(TD)} = \frac{\alpha_H \cdot \alpha_{HCO_3^-}}{\alpha_{H_2O} \cdot \alpha_{CO_2(aq)}} \quad (9.63)$$

Η μεγάλη σημασία αυτής και της δεύτερης θερμοδυναμικής σταθεράς στο αναπνευστικό και σε άλλες φυσιολογικές και βιολογικές διεργασίες οδήγησε σε προσεκτικούς προσδιορισμούς των τιμών τους (Shedlovsky and McInnes, 1935; Harned and Scholes, 1941; Harned and Davies, 1943; Nasanen, 1946,1947) μερικές από τις οποίες δίνονται στον πίνακα 9.7.

Η πρώτη φαινομενική σταθερά ιονισμού που αντιστοιχεί στην (9.54)

$$K'_{Ib} = \frac{\alpha_H \cdot c_{HCO_3^-(T)}}{\alpha_{H_2O} \cdot \alpha_{CO_2(aq)}} \quad (9.64)$$

χρησιμοποιήθηκε από τους Buch et al. (1932) στην κλασική έρευνά τους για το ανθρακικό σύστημα του θαλασσινού νερού, και συζητείται στον επόμενη ενότητα. Όταν γίνεται μελέτη για διαφορετικές κλίμακες pH αυτό σχετίζεται με τη σταθερά Lyman με την λογική προσέγγιση :

$$K'_{II} = K'_{Ib} (p_s/p_o) \cdot (\alpha_o/\alpha) \quad (9.64a)$$

όπου p_s και p_0 είναι οι πιέσεις κορεσμένου σε υδρατμούς θαλασσινού νερού και καθαρού νερού αντίστοιχα και α και α_0 είναι οι διαλυτότητες του CO_2 στο θαλασσινό και καθαρό νερό αντίστοιχα.

Πίνακας 9.7

Πρώτη και δεύτερη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας του ανθρακικού οξέος.

t (°C)	$K_1 \times 10^7$			$K_2 \times 10^{11}$
	(1)	(2)	(3)	(4)
0	2.647	—	2.613	2.36
10	3.430	—	—	3.24
15	3.802	3.79	3.722	3.71
25	4.452	4.48	4.310	4.69
35	4.914	4.89	—	5.62

K_1 αναφέρεται στη διεργασία : $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

K_2 αναφέρεται στη διεργασία : $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

(1) Harned and Davi, 1943

(2) Nasanen, 1947

(3) Shedlovsky and McInnes, 1935

(4) Harned and Scholes, 1941

Όλοι οι προσδιορισμοί της δεύτερης σταθεράς ιονισμού του ανθρακικού οξέος βασίζονται στην (9.55). Η δεύτερη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας είναι :

$$K_{2(\text{TD})} = \frac{\alpha_{\text{H}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3}}{\alpha_{\text{HCO}_3}} \quad (9.65)$$

και τιμές για αυτήν δίνονται στον πίνακα 9.7. Ο προσδιορισμός της δεύτερης φαινομενικής σταθεράς που χρησιμοποιήθηκε από τον Buch et al. (1932) και Lyman, (1956) είναι :

$$K_2' = \frac{\alpha_{\text{H}} \cdot c_{\text{CO}_3(\text{T})}}{c_{\text{HCO}_3(\text{T})}} \quad (9.66)$$

και έχουν χρησιμοποιηθεί συγκεντρώσεις για τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά. Οι Dyrssen και Sillen, (1967) και αργότερα ο Hansson, (1973 a,c,d) έκαναν χρήση της :

$$K'_{2h} = \frac{c_H \cdot c_{CO(T)}}{c_{HCO_3(T)}} \quad (9.67)$$

όπου το c_H έχει την ίδια σημασία όπως στον προσδιορισμό της K'_{1b} που δίνεται παραπάνω στην εξίσωση (9.61). Η K'_2 και η K'_{2h} συνδέονται μέσω του συντελεστή ενεργότητας του H^+ σε απόλυτα αραιό διάλυμα σε κλίμακα ενεργότητας καθαρού νερού.

9.2.3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΦΑΙΝΟΜΕΝΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Η κύρια συλλογή τιμών της πρώτης και δεύτερης φαινομενικής σταθεράς ιονισμού σε ατμοσφαιρική συλλογή οφείλεται στον Buch (Buch et al., 1932; Buch, 1929, 1933a,b,c, 1938, 1939a,b, 1942, 1941, 1951), στον Lyman, (1956), Hansson, (1973a,d) και Mehrbach et al., 1973. Επιπρόσθετα έχουν αναφερθεί τιμές και από άλλους ερευνητές (Moberg et al., 1934; Disteché and Disteché, 1967) και πρόσφατα έγιναν προσδιορισμοί σταθερών σε υψηλότερες πιέσεις (βλ. Disteché and Disteché, 1967; Culberson and Pytkowicz, 1968).

Προσδιορισμοί από Buch et al. Αυτοί οι ερευνητές βάσιζαν τους ορισμούς τους για την πρώτη φαινομενική σταθερά (εξίσωση 9.64) στην ισορροπία (9.62). Στον προσδιορισμό του K'_{1b} η ενεργότητα του H^+ είχε υποτεθεί ότι συνδεόταν με το p_sH (το pH κατά Sorensen) με τη σχέση $p_sH = -\log_{10} a_H$ και προσδιοριζόταν με μια ενδεικτική μέθοδο. Η ενεργότητα του νερού βασιζόταν σε μια κλίμακα στην οποία η πρότυπη κατάσταση ήταν αυτή του καθαρού νερού δηλ.:

$$\alpha_{H_2O} = p_s/p_o \quad (9.68)$$

όπου p_s και p_o είναι οι πιέσεις υδρατμών του δείγματος και του καθαρού νερού αντίστοιχα. Αυτό συνδέεται με τη χλωριότητα με τη σχέση :

$$\alpha_{H_2O} = 1 - 9.69 \times 10^{-4} Cl\%$$

(Harvey, 1955) παρόλο που είναι διαθέσιμες και άλλες μέθοδοι (Arons and Kientzler, 1954; Robinson, 1954). Οι Buch et al. καθόρισαν την ενεργότητα του CO₂ με τη σχέση :

$$a_{\text{CO}_2} = a_0 \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (9.69)$$

όπου a_0 είναι ο συντελεστής διαλυτότητας του CO₂ στο καθαρό νερό. Σε αυτή τη βάση ο συντελεστής ενεργότητας του διαλυμένου CO₂ είναι :

$$\gamma_{\text{CO}_2} = a_0/a \quad (9.70)$$

όπου a είναι ο συντελεστής διαλυτότητας για το δείγμα του θαλασσινού νερού. Κάποια επιπρόσθετα σχόλια για τον συντελεστή ενεργότητας είναι επιθυμητά. Το χημικό δυναμικό του CO₂(aq) σε καθαρό νερό δίνεται από την εξίσωση :

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \mu^0 + RT \ln \gamma' \cdot c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$$

όπου γ' είναι ο συντελεστής ενεργότητας ο οποίος διορθώνει αποκλίσεις από τον νόμο του Henry και μ^0 είναι το πρότυπο χημικό δυναμικό. Αφού για το εύρος των συγκεντρώσεων του CO₂ που μας ενδιαφέρει ακολουθείται ο νόμος του Henry είναι σωστό να θέσουμε $\gamma'=1$ και έτσι :

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \mu^0 + RT \ln c_{\text{CO}_2(\text{aq})}$$

Από την (9.51a) και αφού :

$$c_{\text{CO}_2(\text{T})} = c_{\text{CO}_2(\text{aq})} + c_{\text{H}_2\text{CO}_3},$$

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \mu^0 + RT \ln \frac{c_{\text{CO}_2(\text{T})}}{(1 + K'_0)} = \mu^{\sigma} + RT \ln c_{\text{CO}_2(\text{T})} = \mu^{\sigma} + RT \ln a_0 \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (9.71)$$

$$\text{όπου} \quad \mu^{\sigma} = \mu^0 - RT \ln(1 + K'_0)$$

και p_{CO_2} είναι η εφαρμοζόμενη πίεση CO₂. Για την πρόσληψη του CO₂ από το θαλασσινό νερό κάτω από την ίδια εφαρμοζόμενη πίεση CO₂ το χημικό δυναμικό θα είναι επίσης $\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ αφού τα δύο διαλύματα είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία και μια διεργασία παρόμοια με την παραπάνω δίνει για το σύστημα θαλασσινού νερού :

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \mu^{**} + RT \ln a \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (9.72) = \mu^{**} + RT \ln c_{\text{CO}_2(\text{T})} \quad (9.72a)$$

όπου το μ'' το πρότυπο χημικό δυναμικό του CO_2 στο θαλασσινό, θα διαφέρει από αυτό του καθαρού νερού (μ^0). Εξισώνοντας την (9.71) και (9.72) προκύπτει το μ'' :

$$\mu'' = \mu^0 + RT \ln \frac{\alpha_o}{\alpha} \quad (9.73)$$

και εισαγωγή αυτής της έκφρασης στην (9.72a) δίνει :

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \mu^0 + RT \ln \frac{\alpha_o}{\alpha} \cdot c_{\text{CO}_2(\text{T})} \quad (9.74)$$

Έτσι το $\frac{\alpha_o}{\alpha}$ είναι μια μορφή συντελεστή ενεργότητας παρόλο που η λειτουργία του δεν είναι να ρυθμίζει αποκλίσεις του συστήματος διάλυσης του CO_2 από την ιδανική συμπεριφορά, αλλά μάλλον να αντιμετωπίζει επιδράσεις που προέρχονται από αλλαγές στη φύση του διαλύματος (και κατ' επέκταση στην σταθερά του νόμου του Henry) όπως είναι οι αλλαγές στην αλατότητα. Ο συντελεστής ενεργότητας έχει επίσης συζητηθεί από τους Spencer, (1965) και Hansson, (1973a).

Η εξίσωση (9.64) μπορεί επίσης να γραφεί στην μορφή :

$$K'_{1b} = CA \frac{\alpha_H}{\alpha_o \cdot P_{\text{CO}_2} \left(\frac{1 + 2K'_2}{\alpha_H} \right) \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}$$

χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις ενεργότητας και η έκφραση για την $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ δίνεται σε επόμενη ενότητα. Περιορίζοντας τις μετρήσεις σε διαλύματα με pH μικρότερο του 5, ακόμα και αρκετά διεσπαρμένες τιμές για το K'_2 είναι ικανές να επιτρέψουν τον υπολογισμό της K'_{1b} μέσω αυτής της έκφρασης σε συνδυασμό με μετρούμενες τιμές της CA, pH και P_{CO_2} . Ο Buch et al. (1932) υπολόγισαν την K'_{1b} σε δώδεκα αλατότητες στους 20°C και σε τέσσερις θερμοκρασίες (10,20,25 και 35°C) σε αλατότητες κοντά στο 34‰.

Οι αρχικοί προσδιορισμοί της K'_2 από τους Buch et al. (1932) ήταν λανθασμένες γιατί δεν είχε υπολογιστεί εκείνο τον καιρό ότι η συμβολή του βορικού οξέος στην αλκαλικότητα ήταν πολύ σημαντική σε υψηλές τιμές pH οι οποίες είχαν χρησιμοποιηθεί για να επιτευχθεί υπολογίσιμος ιονισμός του ανθρακικού οξέος.

Μεταγενέστερες έρευνες χρησιμοποιώντας νερό χωρίς βορικά ιόντα έκαναν χρήση της ακόλουθης έκφρασης :

$$K_2' = \alpha_H \frac{CA \left(1 + \frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_{H_2O}} \frac{CA}{K_{1b}} \right) - \Sigma CO_2}{2 \Sigma CO_2 - CA}$$

σε συνδυασμό με μετρήσεις pH, CA και ΣCO_2 για να αποκτηθούν τιμές K_2' σε 4 αλατότητες στους 20°C. Τιμές για K_{1b}' , η πρώτη σταθερά ιονισμού του βορικού οξέος, είχαν βρεθεί με μετρήσεις σε εμπλουτισμένο σε βορικό οξύ φυσικό θαλασσινό νερό.

Οι τελικές τιμές των K_{1b}' και K_2' (Buch, 1945,1951) προέρχονται από παρεμβολές που βασίζονται στις μετρήσεις που περιγράφονται παραπάνω, αλλά επίσης στηρίζονται και σε μετρήσεις συντελεστών θερμοκρασίας για την πρώτη και δεύτερη σταθερά ιονισμού που έγιναν από τους Shedlousky και McInnes, (1935) και Harned and Scholes, (1941) αντίστοιχα. Αυτοί οι πίνακες έχουν αναπαραχθεί ευρύτατα (Buch, 1951), Harvey, 1960; Saruhashi, 1955; Barnes, 1959) αλλά όταν χρησιμοποιούνται πρέπει να υπενθυμίζεται ότι οι σταθερές βασίζονται σε κλίμακα pH του Sorensen, και είναι απαραίτητο να υπάρχει διόρθωση (βλ. Ενότητα 9.2.3.1 και επίσης Bates, 1973) αν η μετρούμενη τιμή pH είναι σε κλίμακα NBS.

Προσδιορισμοί κατά Lyman, (1956). Ο Lyman κριτίκαρε τους προσδιορισμούς για την πρώτη φαινομενική σταθερά ιονισμού που έγιναν από τον Buch et al. Επειδή η διαδικασία απαιτούσε τρεις ξεχωριστούς προσδιορισμούς (pH, αλκαλικότητα και P_{CO_2}) η κάθε μία σε ξεχωριστό δείγμα. Επιπλέον οι προσδιορισμοί pH και κατά συνέπεια οι ίδιες οι σταθερές βασίζονταν σε κλίμακα pH Sorensen. Στην προσέγγιση του Lyman έγινε χρήση του γεγονότος ότι κατά τη διάρκεια της τιτλοποίησης του ασθενούς διβασικού οξέος, το pH είναι μια συνάρτηση των δύο σταθερών ιονισμού, αυτές μπορούν να προσδιοριστούν με κατάλληλη ερμηνεία της καμπύλης τιτλοδότησης του pH (Van-Slyke, 1922; Britton, 1956). Τα πειράματά του ήταν σχεδιασμένα να επιτρέπουν να γίνεται διόρθωση για το βορικό οξύ στο θαλασσινό νερό. Τρεις τιτλοδοτήσεις έγιναν σε κάθε δείγμα νερού και το pH ακολουθούσε με τη βοήθεια ηλεκτροδίου υάλου βαθμονομημένου σε pH 4.0.

i) Τιτλοδότηση του δείγματος με HCl μέχρι ενός τελικού σημείου λίγο μεγαλύτερου από αυτό που προέκυπτε από την στοιχειομετρική ισορροπία ενός διαλύματος CO₂ παρουσία μίγματος αλάτων (pH ca. 4).

ii) Το διάλυμα που προκύπτει από την (i) ήταν ελεύθερο από CO₂ και τιτλοδοτήθηκε με NaOH ελεύθερο CO₂ μέχρι pH 10.

iii) Το διάλυμα που προκύπτει από την τιτλοδότηση (ii) επεξεργάστηκε με HCl για να εξουδετερωθεί η περίσσεια του NaOH (ισοδύναμο σχεδόν με το NaOH που χρησιμοποιήθηκε στην (ii)) προστέθηκε μαννιτόλη και η τιτλοδότηση (ii) επαναλήφθηκε.

Από τις τιτλοδοτήσεις (ii) και (iii) μπορεί να προσδιοριστεί η ολική ποσότητα βορίου και η φαινομενική σταθερά ιονισμού του βορικού οξέος. Επιπλέον τα αποτελέσματα αυτών των τιτλοδοτήσεων επέτρεψαν την εκτίμηση των διορθώσεων οι οποίες χρειάζονταν στην τιτλοδότηση (i) πριν να μπορούν να υπολογιστούν η πρώτη και δεύτερη σταθερά ιονισμού του ανθρακικού οξέος. Τα αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν για τον προσδιορισμό της πρώτης φαινομενικής σταθερούς που δίνεται από τον (9.58) δηλ.:

$$K'_{11} = \frac{\alpha_{H(T)} \cdot c_{HCO_3(T)}}{c_{CO_2(T)}}$$

και από την δεύτερη φαινομενική σταθερά ιονισμού της ίδιας μορφής όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε από τους Buch et al.

$$K'_2 = \frac{\alpha_H \cdot c_{CO_3(T)}}{c_{HCO_3(T)}}$$

Η πρώτη φαινομενική σταθερά ιονισμού του βορικού οξέος ορίζεται από :

$$K'_{13} = \frac{\alpha_H \cdot c_{B(OH)_4}}{c_{B(OH)_3}}$$

Χρησιμοποιήθηκε η κλίμακα pH NBS. Ταξινόμηση της πρώτης και δεύτερης φαινομενικής σταθεράς ιονισμού του ανθρακικού οξέος και της πρώτης φαινομενικής σταθεράς ιονισμού του βορικού οξέος δίνεται από τον Lyman και παρουσιάζεται στους πίνακες A9.3 έως A9.5 στο παράρτημα αυτού του κεφαλαίου. Ο Lyman έδωσε επίσης τιμές για την δεύτερη φαινομενική σταθερά ιονισμού του βορικού οξέος (K'_{2B}). Όμως ο Ingri, (1963) δεν μπόρεσε να επιβεβαιώσει αυτές τις εκτιμήσεις

και πρότεινε ότι εδώ η δουλειά του Lyman μπορεί να ήταν λάθος λόγω του μεγάλου σφάλματος του ηλεκτροδίου υάλου εξαιτίας της ύπαρξης μεγάλης ποσότητας νατρίου (Hansson, 1972).

Υπάρχουν αρκετά σχόλια στην βιβλιογραφία για την μη συμφωνία μεταξύ των σταθερών του Buch και του Lyman (Takahashi et al., 1970; Hansson, 1972) Οι Takahashi et al. σημείωσαν ότι η δεύτερη φαινομενική σταθερά ιονισμού που καθορίστηκε από τον Buch ήταν κατά 20% μεγαλύτερη από αυτήν του Lyman και οι παρατηρήσεις που έγιναν στην GEOSECS όπως και προηγουμένως μπορούν να γίνουν εσωτερικά σύμφωνες αν υποθεθεί ότι οι τιμές για τη δεύτερη φαινομενική σταθερά είναι περίπου 30% μεγαλύτερες από αυτές που βρέθηκαν από τον Lyman. Οι Berner και Wilde, (1972) αμφισβήτησαν τις τιμές που δόθηκαν από τον Lyman για την δεύτερη φαινομενική σταθερά.

Οι Edmond και Gieskes, (1970) έκαναν μια λεπτομερή σύγκριση των βασικών στοιχείων για τη φαινομενική σταθερά ιονισμού του ανθρακικού και βορικού οξέος που δόθηκαν από τον Lyman και αυτών που δόθηκαν από τους Buch et al. και τα αποτελέσματα των επόμενων ερευνητών διορθώθηκαν για τους διαφορετικούς προσδιορισμούς της πρώτης φαινομενικής σταθεράς ιονισμού καθώς και για την διαφορετική κλίμακα pH που χρησιμοποιήθηκε. Επιπλέον, μεμονωμένες μετρήσεις για τις φαινομενικές σταθερές (Disteche and Disteche, 1967), τιμές για τις θερμοδυναμικές σταθερές (Harned and Bonner, 1945; Harned and Scholes, 1941; Owen and King, 1943) και τιμές για την πρώτη φαινομενική σταθερά σε διάλυμα NaCl (Harned and Bonner, 1945) είχαν ενσωματωθεί στην ανάλυσή τους η οποία συνοψίζεται στα σχήματα 9.3 έως 9.5 που βασίζονται σε αυτά στην εργασία τους. Στους 20°C υπάρχει μια γενική συμφωνία μεταξύ των τιμών της K'_I μετά την εφαρμογή των μετρήσεων K'_{Ib} από τον Buch et al. και στις K'_I τιμές του Lyman παρόλο που τα αποτελέσματα του τελευταίου δείχνουν μεγαλύτερη διασπορά.

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας στα αποτελέσματα του Buch είναι πολύ κοντά σε αυτά που παρατηρήθηκαν από τους Harned and Bonner, (1945) για $K_{I(TD)}$ αλλά είναι είναι κάπως ανόμοια από αυτά που βρέθηκαν από τον Lyman. Υιοθετώντας τον συντελεστή θερμοκρασίας που δίνεται από την δουλειά των Harned and Bonner, οι Edmond and Gieskes πρότειναν ότι η λειτουργική σχέση για το K'_{II} είναι :

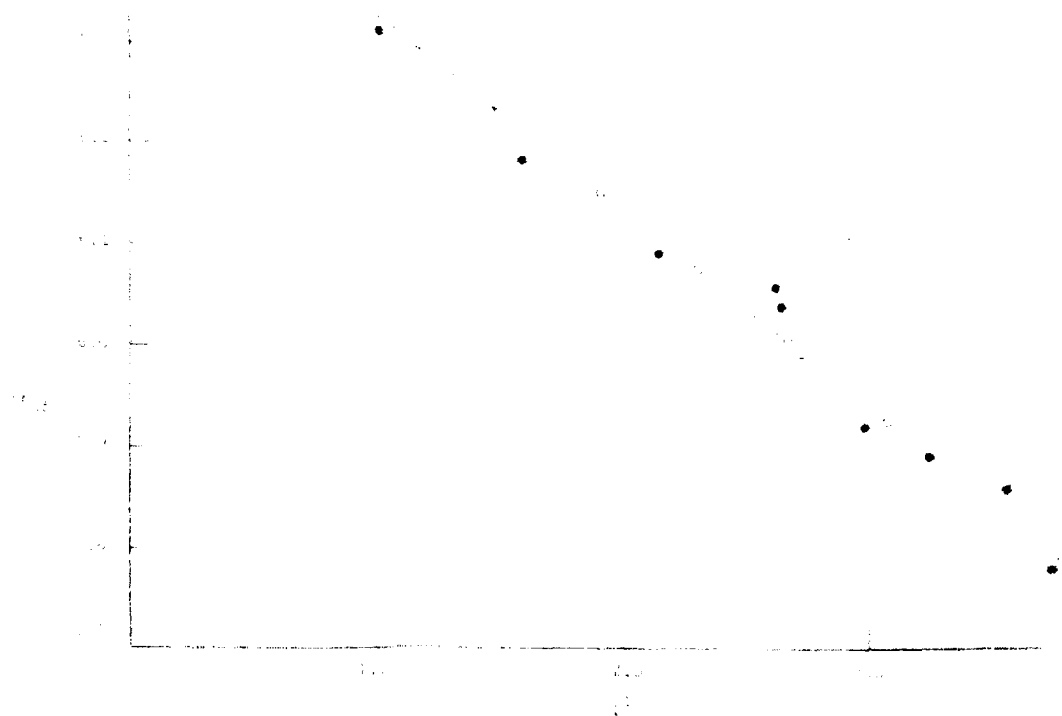
$$pK'_1 = 3404.71/T + 0.032786 \times T - 14.7122 - 0.19178 \times (Cl\%)^{1/3} \quad (9.75)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία σε °K και η ανάλογη σχέση για την K'_2 είναι :

$$pK'_2 = 2902.39/T + 0.02379 \times T - 6.4710 - 0.4693 \times (Cl\%)^{1/3} \quad (9.76)$$

η οποία βασίζεται στην εξάρτηση από την θερμοκρασία για την $K_{2(TD)}$ η οποία βρέθηκε από τους Harned and Scholes, (1941). Η εξίσωση (9.76) συμφωνεί με τις τιμές pK'_2 του Lyman έως 0.04 pK'_2 μονάδες. Η γενική συμφωνία μεταξύ των τιμών pK'_B με διόρθωση pH, του Buch και αυτές που βρέθηκαν από τον Lyman (εικ. 9.5) και μεταξύ της εξάρτησης της θερμοκρασίας του pK'_B και $pK_{B(TD)}$ (Owen and King, 1943) (εικ. 9.5) οδήγησαν τους Edmond and Gieskes να προτείνουν για την λειτουργική σχέση του pK'_B την παρακάτω σχέση :

$$pK'_B = 2291.90/T + 0.01756 \times T - 3.3850 - 0.32051 \times (Cl\%)^{1/3} \quad (9.77)$$



Εικ. 9.3. pK'_{II} σαν συνάρτηση $(Cl\%)^{1/3}$ στους 20°C. ●, Lyman, (1956); ○ Buch et al., (1932); +, Disteché and Disteché, (1967). Τα στοιχεία βασίζονται σε δουλειά των Buch et al. και έχουν γίνει συμβατά με τον Lyman (μετά από Edmond and Giestes, 1970).

Προσδιορισμοί κατά Mehrbach et al. Οι Mehrbach et al. (1973) έκαναν προσεκτικούς επαναπροσδιορισμούς των K'_{H_2} και K'_2 για εύρος θερμοκρασίας 2-35°C και αλατότητας 19-34‰. Στην μέθοδό τους, διδηθημένο θαλασσινό νερό (τροποποιημένο με αραίωση ή εξάτμιση στο να αποκτήσει την κατάλληλη θερμοκρασία) εξουδετερωνόταν με προσθήκη HCl ακολουθούμενο από καθαρισμό με αέρα χωρίς CO₂ και το pH προσαρμοζόταν με προσθήκη NaOH έτσι ώστε να έρθει κοντά στην τιμή για την οποία η ρυθμιστική χωρητικότητα του ανθρακικού συστήματος είναι ελάχιστη. Αυτό το διάλυμα είχε τιτλοδοτηθεί με διάλυμα NaHCO₃, το pH μετριοταν με ένα βαθμονομημένο σύστημα ηλεκτροδίου υάλου. Το pH μετατρεπόταν γρήγορα σε τιμή pH⁰ και από αυτήν την τιμή προκύπτει το γινόμενο $K'_{H_2} \cdot K'_2$. Έτσι από την εξίσωση (9.85) της Ενότητας 9.2.3.5.

$$R = \frac{\Sigma \text{CO}_2}{\text{CA}} = \frac{\alpha_H^2 + K'_{H_2} \cdot \alpha_H + K'_{H_2} \cdot K'_2}{K'_{H_2} \cdot \alpha_H + 2K'_2 \cdot K'_{H_2}}$$

η οποία γίνεται :

$$K'_{H_2} \cdot K'_2 = \frac{\alpha_H^2 + K'_{H_2} \cdot \alpha_H (1 - R)}{2R - 1} = \frac{10^{-2\text{pH}^0} + K'_{H_2} \cdot 10^{-\text{pH}^0} \cdot (1 - R)}{2R - 1} \quad (9.78)$$

Αφού το διάλυμα ήταν προσαρμοσμένο περίπου στο σημείο τις σύγκλισης του pH πριν τη προσθήκη του όξινου ανθρακικού διαλύματος, η τιμή της R είναι ουσιαστικά μονάδα (δηλ. καθαρό διτανθρακικό).

Οι τιμές K'_{H_2} έχουν υπολογιστεί με μια μέθοδο βασισμένη σε τροποποιημένη τιτλοδότηση του Gran σε θαλασσινό νερό (Gran, 1952; Dyrssen and Sillen, 1967; Edmond, 1970) και από αυτήν και τις τιμές $K'_{H_2} \cdot K'_2$ μπορούσε να υπολογιστεί η K'_2 . Ταξινομήσεις των K'_{H_2} και K'_2 είχαν ετοιμαστεί με την βοήθεια μιας διαδικασίας παρεμβολής η οποία έκανε χρήση μιας μη γραμμικής εξίσωσης ελαχίστων τετραγώνων η οποία ενσωμάτωνε όρους διαφόρων συναρτήσεων θερμοκρασίας και αλατότητας. Οι προτεινόμενες τιμές δίνονταν στους πίνακες A9.9 και A9.10 στο παράρτημα αυτού του κεφαλαίου. Τιμές για την K'_{H_2} και K'_2 μπορούν να αποκτηθούν από :

$$pK'_{11} = -13.7201 + 0.031334 \times T + 3235.76/T + 1.300 \times 10^{-5} \times S \times T - 0.1032 \times S^{1/2} \quad (9.79)$$

$$pK'_2 = 5371.9645 + 1.671221 \times T + 0.22913 \times S + 18.3802 \times \log_{10}S - 128375.28/T - 2194.3055 \times \log_{10}T - 8.0944 \times 10^{-4} \times S \times T - 5617.11 \times \log_{10}S/T + 2.136 \times S/T \quad (9.80)$$

όπου S είναι η αλατότητα (‰) και T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

Προσδιορισμοί κατά Hansson (1973a,c,d). Οι προσδιορισμοί που περιγράφονται από τον Hansson, (1973) ήταν πιθανόν πιο περιεκτικές από αυτές που έχουν δοκιμαστεί προηγούμενα και περιελάμβαναν όχι μόνο πιο βελτιωμένες μετρήσεις για τις σταθερές ιονισμού του ανθρακικού και βορικού οξέος αλλά επίσης καθιέρωσαν μια κλίμακα pH και ρυθμιστικά διαλύματα αναφοράς πιο κατάλληλα για δουλειά σε θαλασσινό νερό από τα χαμηλής ιονικής ισχύος ρυθμιστικά συστήματα. Σε αυτήν την προσέγγιση έγιναν προσπάθειες να εξαφανιστούν ή τουλάχιστον να μειωθούν κατά πολλοί οι αβεβαιότητες που προέκυπταν από το δυναμικό υγρού συνδέσμου κατά τον προσδιορισμό των σταθερών και κατά την εφαρμογή τους στην εξέταση του θαλασσινού νερού. Για να γίνει αυτό έγιναν αλλαγές σε προηγούμενες διαδικασίες. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη κλίμακα ενεργότητας αραιού διαλύματος εγκαταλείφθηκε για χάρη μιάς κλίμακας που είχε οριστεί με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε για ένα μικρό συστατικό X ($= H^+, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, CO_2$) ο συντελεστής ενεργότητας, ορισμένος με $\gamma_X = \frac{\alpha_X}{c_{X(T)}}$ τείνει στην μονάδα καθώς το

$c_{X(T)}$ τείνει στο 0 σε θαλασσινό νερό συγκεκριμένης αλατότητας. Για αυτές τις μετατροπές για τα πιθανά εύρη συγκεντρώσεων αυτών των μικρών συστατικών του θαλασσινού νερού, η υψηλή ιονική ισχύς του μέσου εξασφαλίζει ότι η αριθμητική τιμή της ενεργότητας α_X , είναι ουσιαστικά η ίδια όπως αυτή της συγκέντρωσης c_X .

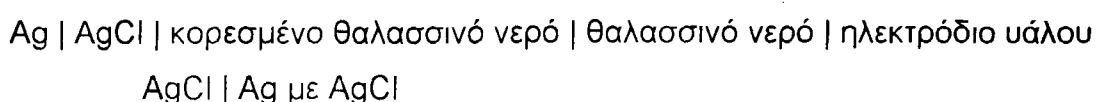
Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι το $c_{X(T)}$ είναι φυσικά ή ολική συγκέντρωση της ένωσης X και περιλαμβάνει όχι μόνο τις διαλυμένες μορφές αυτής, αλλά επίσης τα ποσά που είναι δεσμευμένα σαν ιονικά ζεύγη. Έτσι για παράδειγμα $c_{H(T)} = c_{H(f)} + c_{HSO_4}$ και $c_{CO_3(T)} = c_{CO_3(f)} + c_{NaCO_3} + c_{MgCO_3} + c_{CaCO_3}$ όπου ο δείκτης (f) δείχνει

την πραγματική συγκέντρωση των ενώσεων. Η πρώτη και δεύτερη σταθερά καθορίζονται από τις (9.61) και (9.67) αντίστοιχα.

$$K'_{1h} = \frac{c_{H(T)} \cdot c_{HCO_3(T)}}{c_{CO_2(T)}} \quad \text{και} \quad K'_{2h} = \frac{c_{H(T)} \cdot c_{CO_3(T)}}{c_{HCO_3(T)}}$$

και η πειραματική μέθοδος για αυτούς τους προσδιορισμούς ήταν βασικά η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση των διαλυμάτων που περιείχαν ανθρακικά και όξινα αθρακικά διαλυμένα σε συνθετικό θαλασσινό νερό. Η αριθμητική ανάλυση των αποτελεσμάτων της EMF τιτλοδότησης επιτρέπει τον υπολογισμό τιμών για K'_{1h} και K'_{2h} οι οποίες ήταν σταθερές με τα προηγούμενα δεδομένα. Χρησιμοποιούνταν συνθετικά θαλασσινά νερά και η πιο σημαντική διαφορά με το φυσικό θαλασσινό νερό ήταν η αντικατάσταση του K^+ από Na^+ και η παράληψη των μικρών συστατικών Sr, Br, F και B.

Γινόταν πρόσθεση περίσσειας HCl με μια σύριγγα στο διάλυμα όγκου ca. 250cm^3 που περιέχονταν σε ένα κλειστό δοχείο έτσι σχεδιασμένο ώστε το διάλυμα να καταλαμβάνει περίπου το 99.5% του ολικού χώρου. Αυτή η χαμηλή αναλογία των όγκων αερίου / υγρού εξασφάλιζε αμελητέα λάθη που προέκυπταν από διαφυγή CO_2 που παραγόταν κατά την διάρκεια της τιτλοδότησης. Ο ολικός / όγκος HCl που προστέθηκε κατά την τιτλοδότηση αύξησε τον όγκο του διαλύματος μόνο κατά ca. 0.2%. Η τιτλοδότηση παρακολουθούνταν με τη βοήθεια ενός κελιού



το ηλεκτρόδιο υάλου ήταν προσεκτικά επιλεγμένο για την αξιοπιστία της διαδικασίας. Η αλατότητα του θαλασσινού νερού που χρησιμοποιήθηκε στο ημιστοιχείο με το Ag | AgCl ήταν η ίδια με αυτή στο διάλυμα μειώνοντας έτσι τις αβεβαιότητες από το δυναμικό σύνδεσης.

Τα διαλύματα των αντιδραστηρίων ελέγχονταν για μη καθαρότητα πρωτολυτική κάνοντας τις ακόλουθες επιτυχείς ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις στα ελεύθερα άνθρακα διαλύματα,

α) προσθήκη 0.2M NaOH έως $c_{OH} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$

β) αντίστροφη τιτλοδότηση με 0.2M HCl έως $c_{H} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$

Εξετάσεις χρησιμοποιώντας για ανάλυση υπολογιστή έδειξαν μη καθαρότητα πρωτολυτική σε μικρή έκταση. Δεν βρέθηκε όμως ούτε η ταυτότητα ούτε η

προέλευσή της, παρόλο που ποσοτικά ήταν ισοδύναμη με ένα ασθενές οξύ, ΗΧ συγκέντρωσης $2 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ και K_{HX} ca. 10^{-5} . Αυτές οι δύο τιτλοδοτήσεις επέτρεψαν την απόκτηση τιμών για την K_w . Η σημασία του προσδιορισμού αυτών των ποσοστών (c_{HX} , K_{HX} και K_w) προκύπτει από την χρήση που τους γίνεται στην ανάλυση του κομπιούτερ στα αποτελέσματα της κύριας τιτλοδότησης ανθρακικών. Η παρατηρούμενη EMF κατά την τιτλοδότηση είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων οι οποίοι περιλαμβάνουν όχι μόνον τις δύο σταθερές ιονισμού, K'_{1h} και K'_{2h} αλλά επίσης c_{HX} , K_{HX} και K_w . Το πρόγραμμα LETAGROP (Sillen, 1963) έδειξε κατάλληλες τιμές για K'_{1h} και K'_{2h} προσαρμόζοντας παραμέτρους σχετικές στις τιτλοδοτήσεις έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη προσαρμογή μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων καμπυλών. Η λειτουργία του προγράμματος διευκολυνόταν αν δίνονταν αληθείς τιμές σε κάποιες παραμέτρους την ώρα της εισαγωγής.

Τιμές για την K'_{1h} και K'_{2h} προσδιορίζονταν για τις αλατότητες 20,25,30,35 και 40‰ σε θερμοκρασίες 5,10,15,20,25 και 30°C. Μια διαδικασία παρεμβολής έκανε χρήση γραμμικών $\rho K'_{1h}$ και $\rho K'_{2h}$ έναντι $1/T$ σχεδίων και η υπόθεση ότι για κάθε ιονισμό η στάνταρ ενθαλπία αλλάζει όταν είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία. Αυτές οι τιμές παρεμβολής δίνονται στον πίνακα A9.6 και A9.7 στο παρ. του κεφαλαίου.

Πρέπει να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι όταν αυτές οι σταθερές χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συστατικών του ανθρακικού συστήματος όπως αναφέρεται στην ενότητα 9.2.3.5 παρακάτω, απαιτούνται οι μετρήσεις του pH που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό να βασίζονται σε κλίμακα σύμφωνα με αυτή που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των σταθερών. Όμως με τις σταθερές των Buch και Lyman, η εφαρμογή τους πρέπει να περιοριστεί σε διαλύματα που έχουν σχετική ιονική σύνθεση παρόμοια με αυτή του μέσου στο οποίο προσδιορίζονται.

Ο ιονισμός του βορικού οξέος είχε επίσης ερευνηθεί από τον Hansson με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση μεταξύ ενός διαλύματος NaOH και ενός διαλύματος βορικού οξέος σε συνθετικό θαλασσινό νερό. Η αντίδραση που ακολουθούσε χρησιμοποιούσε ένα κελί, πάλι σχεδιασμένο να ελαχιστοποιεί το δυναμικό σύνδεσης και η τιτλοδότηση EMF έγινε χρησιμοποιώντας LETAGROP (Sillen, 1963; Braune et

al., 1969) πρόγραμμα έτσι ώστε να αποκτηθούν τιμές για τις σταθερές ιονισμούς σύμφωνα με τα πειραματικά στοιχεία. Μετρήσεις έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες και αλατότητες και χρησιμοποιήθηκαν για να αποκτηθούν τιμές μέσω παρεμβολής, οι τιμές του πίνακα A.9.8 του παρ. του κεφαλαίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που υπάρχουν αποδείξεις (Ingrí, 1963) ότι τα διαλύματα που περιέχουν βορικό οξύ μπορούν να υπάρξουν τα ιόντα $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, $B_2O_3(OH)_4^-$, $B_2O_3(OH)_5^{2-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ και $B_5O_6(OH)_4^-$. Η δουλειά του Hansson υποδεικνύει ότι στο θαλασσινό νερό παρατηρούνται αμελητέες πολυπυρηνικές ενώσεις και οι μόνες ενώσεις βορίου με σημασία είναι τα $B(OH)_3$ και $B(OH)_4^-$.

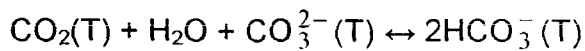
Ο Hansson, (1973 a,c) εξέτασε επίσης τον ιονισμό του ανθρακικού και βορικού οξέος σε διάλυμα NaCl για να τον συγκρίνει με τις τιμές του θαλασσινού νερού και έτσι να μπορέσει να ποσοτικοποιήσει τις ιονικές επιδράσεις του μέσου όπως είναι η σύζευξη των ιόντων (ενότητα 9.2.3.7).

Κατευθείαν σύγκριση αυτών των σταθερών με τις τιμές των Buch – Lyman – Mehrbach δεν είναι εύκολη λόγω των διαφορετικών τρόπων με τους οποίους ορίζονταν και οι σχετικές αξίες των τεσσάρων σετ κρίνονται καλύτερα από την απόδοσή τους στη πράξη. Ούτε οι σταθερές του Mehrbach ούτε αυτές του Hansson ήταν διαθέσιμες για αρκετό καιρό έτσι ώστε να γίνει χρήση σε δουλειές ρουτίνας. Τέλος πάντων οι γενικές εκτιμήσεις – η γνωστή απόκλιση μεταξύ των εκτιμήσεων έγινε με βάση τις σταθερές Buch και Lyman (βλ. Takahashi et al., 1970) και την προσοχή που δόθηκε κατά την εισαγωγή των σταθερών Hansson και της σχετικής κλίμακας pH για την ελαχιστοποίηση των αβεβαιοτήτων για το δυναμικό σύνδεσης – είναι ισχυρές διαφωνίες για την υιοθέτησή τους. Συγκριτικές δοκιμές πεδίου των τεσσάρων σετ σταθερών είναι επιθυμητές. Μια σύγκριση που έγινε από τον Giestes, (1974) για τους προσδιορισμούς του $c_{CO_2(T)}$ και $c_{CO_3(T)}$ που δόθηκαν από τον Hansson με προηγούμενες σταθερές έδειξε ότι μερικές φορές η συμφωνία δεν ήταν ικανοποιητική.

Οι Mehrbach et al., (1973) προσπάθησαν να συγκρίνουν τιμές της πρώτης και δεύτερης φαινομενικής σταθεράς ισορροπίας του ανθρακικού οξέος που δόθηκαν από διαφορετικούς ερευνητές προσαρμόζοντας αυτές έτσι ώστε να λαμβάνουν υπ' όψη την διαφορετική κλίμακα pH που χρησιμοποιήθηκε. Όταν αυτό γίνει (πίνακας 9.8) φαίνεται ότι οι τιμές του Mehrbach για την πρώτη φαινομενική σταθερά είναι

χαμηλότερες από αυτές που βασίζονται σε στοιχεία του Buch. Ανάλογα με τις τιμές του Lyman αυτές του Mehrbach ήταν χαμηλότερες σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλότερες σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι τιμές K_2' του Mehrbach είναι μικρότερες από των άλλων ερευνητών.

Μια έμμεση σύγκριση των διάφορων αναφερόμενων σταθερών γίνεται μέσω της αναλογίας $K_1' / K_2' (= K_r')$, η οποία είναι η στοιχειομετρική σταθερά ισορροπίας για την διεργασία :



Αυτή είναι σημαντική αντίδραση λόγω του ρόλου της στον έλεγχο της συγκέντρωσης των ανθρακικών ιόντων (και τον βαθμό ανθρακικού κορεσμού) καθώς το CO_2 προσλαμβάνεται από την θάλασσα (εν. 9.2.4.5) και είναι επιθυμητές τιμές K_r' ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της αλατότητας. Παρόλα αυτά η σημαντικότητα της K_r' είναι ότι επιτρέπει κάποια σύγκριση μεταξύ διαφορετικών σετ των φαινομενικών σταθερών των διαφόρων ερευνητών με ένα τρόπο που να μην εξαρτάται από την κλίμακα του pH για τον προσδιορισμό των ανεξάρτητων σταθερών. Το σχ. 9.6 έχει κατασκευαστεί από τιμές K_1' και K_2' από τους πίνακες των Lyman, (1956), Hansson, (1973 a,d) και Mehrbach et al., (1973), αλλά είναι απαραίτητος ένας αριθμός σχολίων πριν την προσπάθεια για ερμηνεία. Οι τιμές (βλ. παρ. αυτού του κεφαλαίου) βασίζονται σε εμπειρικές εξισώσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ομαλοποίηση των τιμών και επιτρέπει να μην ληφθούν υπόψη τα λάθη που σχετίζονται με τη χρήση μιας συγκεκριμένης εξίσωσης παρεμβολής. Οι τιμές για το $\text{p}K'$ του Lyman έχουν δύο μόνο δεκαδικά μέρη ενώ οι τιμές του Hansson έχουν τρία. Για αυτό το λόγο οι σχεδιασμένες τιμές βασίζονται είτε στον Hansson είτε στον Mehrbach et al.

Παρόλο που μια πληρέστερη στατιστικά ανάλυση θα βοηθούσε στη χρήση των αρχικών βασικών δεδομένων διαφόρων ομάδων ερευνητών ή θα λάμβανε υπόψη τα λάθη που σχετίζονται με τις εξισώσεις παρεμβολής που χρησιμοποιούνται στην προετοιμασία των ταξινομήσεων, η πρώτη δοκιμαστική σύνοψη που δίνεται στην εικ. 9.6 δείχνει μια όχι τόσο ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των διαφόρων υπολογισμών της K_r' .

$$K'_{11} = K_{1(TD)} \cdot \frac{c_{\text{HCO}_3(T)} \cdot c_{\text{CO}_2(f)} \cdot \gamma_{\text{CO}_2(f)}}{c_{\text{CO}_2(T)} \cdot c_{\text{HCO}_3(f)} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3(f)}} \quad \text{και}$$

$$K'_2 = K_{2(TD)} \cdot \frac{c_{\text{CO}_3(T)} \cdot c_{\text{HCO}_3(f)} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3(f)}}{c_{\text{HCO}_3(T)} \cdot c_{\text{CO}_3(f)} \cdot \gamma_{\text{CO}_3(f)}}$$

όπου $c_{i(f)}$ δείχνει την ελεύθερη (ασυσχέτιστη) συγκέντρωση του i και $c_{i(T)}$ είναι η ολική (στοιχειομετρική) συγκέντρωση. Οι συντελεστές ελεύθερης ιονικής ενεργότητας (όπως αντίστοιχα οι συντελεστές στοιχειομετρικής ενεργότητας) δηλώνονται σαν $\gamma_{i(f)}$. Πρόσφατα στοιχεία δείχνουν ότι οι τιμές που δίνονται στην κατάλληλη $\gamma_{i(f)}$ παρόλο που εξαρτώνται από την ταυτότητα του (i) αλλάζουν μόνο λίγο με την αλλαγή της ιονικής ισχύος σε ιονικές ισχύς κοντά σε αυτές του θαλασσινού νερού. Παρόλα αυτά αλλαγές στο $c_{\text{HCO}_3(f)}$ και $c_{\text{CO}_3(f)}$ (οι οποίες συνοδεύουν μεταβολή στο ποσό του σχηματισμού ζευγών ιόντων που συμπεριλαμβάνουν όξινα ανθρακικά και ανθρακικά ιόντα οδηγών σε μεταβολή των σχετικών αναλογιών ιόντων). Θα προκαλέσουν αλλαγές στην K'_{11} και K'_2 . Έχουν γίνει υπολογισμοί, από τους Ben-Yaakon και Goldhaber, (1973) της ευαισθησίας των K'_{11} και K'_2 σε μικρές αλλαγές σε διάφορες ιονικές συγκεντρώσεις. Η προσέγγισή τους κάνει χρήση του μοντέλου του θαλασσινού νερού και η διαδικασία υπολογισμού είναι παρόμοια με αυτήν που περιγράφηκε από τους Garrels και Thompson, (1962) και Berner, (1971) και εφαρμοζόταν σε νερό 19‰ Cl και 25°C. Τα αποτελέσματά τους εκφράζονται με όρους παραμέτρων ευαισθησίας :

$$s_{K'} = \frac{\Delta K' / K'}{\Delta c_i / c_i}$$

όπου K' είναι η κατάλληλη φαινομενική σταθερή και c_i είναι η συγκέντρωση των ειδών των οποίων η επίδραση της συγκέντρωσης ερευνάται. Παράμετροι ευαισθησίας για τις σταθερές ιονισμού του ανθρακικού οξέος και για το φαινομενικό γινόμενο διαλυτότητας του CaCO_3 (εν. 9.2.4) δίνεται στον πίνακα 9.9.

Όπως ήταν αναμενόμενο από τη γνωστή του τάση να σχηματίζει ιονικά ζεύγη στο θαλασσινό νερό, το μαγνήσιο έχει τη μεγαλύτερη παράμετρο ευαισθησίας, ενώ

το κάλιο δείχνει μια πολύ μικρότερη τάση για δεσμούς με άλλα ιόντα έχει μικρή τιμή $s_{K'}$. Αυτές για τα ανιόντα είναι ακόμα μικρότερες.

Πίνακας 9.9
Ευαισθησία K'_{11} , K'_2 , K'_{calc} σε αλλαγή της σύνθεσης του νερού

$$s_{K'} = \frac{\Delta K' / K'}{\Delta c_i / c_i}$$

Ion (i)	$s_{K'} \times 10^3$		
	K'_{calc}	K'_{11}	K'_2
K^+	-0.05	0.11	0.32
Na^+	180.67	88.42	111.06
Mg^{2+}	640.54	155.05	442.24
Ca^{2+}	70.90	33.73	38.85
SO_4^{2-}	-9.15	-18.93	-53.98
HCO_3^-	2.08	-0.97	-2.75
CO_3^{2-}	-0.34	-0.56	-0.17
Cl^-	0	0	0

Η ιονική σύνθεση των περισσότερων ανοικτών ωκεάνιων νερών είναι ικανοποιητικά σταθερή για να δικαιολογήσει συμπέρασμα ότι κατά τη διάρκεια της έρευνας δεν χρειάζεται καμιά διόρθωση στην συμβατικά προσδιορισμένη φαινομενική σταθερά. Όμως υπάρχει ένας αριθμός συστημάτων στα οποία δεν θα ήταν αυστηρά σωστό να εφαρμοστεί κατευθείαν η φαινομενική σταθερά. Αυτά περιλαμβάνουν νερά τα οποία έχουν υποστεί εμπλουτισμό ή εξάντληση συγκεκριμένων ιόντων λόγω στενής σχέσης με διαλυμένες, καταβυθιζόμενες ή αποροφούμενες στερεές φάσεις (π.χ. πορώδη διαλύματα) και επίσης υπερύαλα διαλύματα. Επιπρόσθετα ένας αριθμός εργαστηριακών συστημάτων στα οποία για λόγους πειραματικής ευκολίας η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου ιόντος αυξάνεται πέρα από αυτήν που βρίσκεται σε φυσικά θαλασσινά νερά δεν πρέπει να εξετάζεται με τις μη προσαρμοσμένες σταθερές. Όμως για την ποικιλία των τιμών pH των ωκεάνιων νερών οι φαινομενικές σταθερές είναι ανεξάρτητες της συγκέντρωσης του H^+ (Pytkowicz et al., 1974).

9.2.3.5 Εκτίμηση των συστατικών του ανθρακικού συστήματος.

Ο βασικός λόγος που απαιτεί αξιόπιστη συλλογή των σταθερών του ανθρακικού και βορικού οξέος είναι ότι επιτρέπουν να γίνει η εκτίμηση των τιμών του $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$, $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$ και $c_{\text{CO}_2(\text{T})}$ (και επίσης με πρόσθεση το ΣCO_2) με βάση λίγες μετρήσεις από πλοίο. Κατάλληλοι συνδυασμοί των εξισώσεων (9.37 και (9.38) με την πρώτη και δεύτερη σταθερά ιονισμού δίνει εκφράσεις για $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$, $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$ και $c_{\text{CO}_2(\text{T})}$ ως συνάρτηση επιλεγμένων στοιχείων που πρέπει να τηρηθούν. Οι τέσσερις παράμετροι προσβάσιμοι για μετρήσεις είναι η ανθρακική αλκαλικότητα (μέσω της αλκαλικότητας και της διόρθωσης βορίου – βλ. εν. 9.2.3.2), το pH, ΣCO_2 και P_{CO_2} . Για να χαρακτηριστεί ένα δείγμα, τουλάχιστον δύο πρέπει να προσδιοριστούν. Παρόλο που υπάρχουν έξι τρόποι για την επιλογή ζευγών από τις τέσσερις παραμέτρους, οι πρώτοι ερευνητές συνήθως έκαναν χρήση μόνο του συνδυασμού pH - αλκαλικότητας. Όμως η ανάπτυξη αξιόπιστων και εύχρηστων πειραματικών μεθόδων για ΣCO_2 και P_{CO_2} αναλύσεις, διεύρυνε την πειραματική βάση για έρευνα στα ανθρακικά ιόντα και η χρήση τηρητέων στοιχείων σαν παραμέτρους είναι τώρα κοινός τρόπος.

Εάν είναι τρία τηρητέα στοιχεία διαθέσιμα, ο υπολογισμός των $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$, $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$ και $c_{\text{CO}_2(\text{T})}$ μπορεί να γίνει χωρίς την ανάγκη για γνώση και των δύο σταθερών ισορροπίας αν οι επιλεγμένες παράμετροι είναι η αλκαλικότητα το ΣCO_2 και η P_{CO_2} δεν χρειάζεται να είναι γνωστή καμιά σταθερά ιονισμού. Ο Park, (1969) συζήτησε το θέμα με λεπτομέρεια και έδειξε ότι με συνδυασμό δύο ή περισσότερων από τις παραμέτρους αλκαλικότητα, pH, ΣCO_2 και P_{CO_2} είναι δυνατόν να προέλθουν έξι εξισώσεις για $c_{\text{CO}_2(\text{T})}$, δέκα για $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ και ένδεκα για $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$. Οι ακόλουθοι υπολογισμοί βασίζονται στον Park. Για να απλοποιηθεί η παρουσίαση χρησιμοποιούνται οι σταθερές Lyman. Οι εκφράσεις που χρησιμοποιούν σταθερές Buch μπορούν να υπολογιστούν μέσω της (9.64a).

Οι βασικές εξισώσεις μπορούν να συνοψιστούν :

$$K_{11} = \frac{\alpha_{\text{H}} \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})}}{c_{\text{CO}_2(\text{T})}} \quad (9.58)$$

$$c_{\text{CO}_2(\text{T})} = \alpha \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (9.49)$$

ι) αλκαλικότητα, ΣCO_2 και P_{CO_2} σαν παράμετροι.

Από (9.37), (9.31) και (9.49) οι εξισώσεις που δεν περικλείουν τις σταθερές K'_{11} και K'_2 μπορούν να γίνουν :

$$c_{\text{HCO}_3(\text{T})} = 2\Sigma\text{CO}_2 - \text{CA} - 2\alpha \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (9.108)$$

$$c_{\text{CO}_3(\text{T})} = \text{CA} - \Sigma\text{CO}_2 + \alpha \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (9.109)$$

και

$$c_{\text{CO}_2(\text{T})} = \alpha \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (9.49)$$

Δεν έχουν μελετηθεί όλες οι εξισώσεις που περιγράφονται παραπάνω. Από αυτές τις ομάδες αυτές της (α) έχουν μια παραδοσιακή διάκριση και αυτές της (β) είχαν αρχικά υποστηριχθεί από τον Buch, (1951) για χρήση σε νερά που ήταν πιθανόν ρυπασμένα με ικανές ποσότητες οργανικού υλικού που έκαναν τη συνήθη μέθοδο του υπολογισμού της ανθρακικής αλατότητας (αφαίρεση της συνεισφοράς βορίου από την παρατηρούμενη αλκαλικότητα) μη αξιόπιστη. Παρόλα αυτά η ανάπτυξη εύχρηστων και βελτιωμένων πειραματικών μεθόδων για τον υπολογισμό της ΣCO_2 έκαναν ιδιαίτερα ελκυστική αυτήν την προσέγγιση. (Sarunhashi, 1955; Park, 1965). Ίσως πρέπει να σημειωθεί ότι ο Sarunhashi έδωσε πίνακες από τους οποίους τα κλάσματα των $\text{HCO}_3^- (\text{T})$, $\text{CO}_3^{2-} (\text{T})$ και $\text{CO}_2(\text{T})$ μπορούν να βρεθούν από δοθείσες τιμές θερμοκρασίας, αλατότητας και ΣCO_2 . Στην μελέτη του για επιλογή κατάλληλων εκφράσεων για χρήση ο Park, (1969) έδειξε προσοχή για την ελκυστικότητα της ομάδας (γ) εξαιτίας του σχετικά μεγάλου εύρους P_{CO_2} που βρίσκεται στο θαλασσινό νερό. Οι ομάδες (δ) και (ε) σε συνδυασμό με την (α) είναι χρήσιμες μόνο όταν υπάρχουν αξιόπιστες τιμές για την ανθρακική αλκαλικότητα. Παρόλο που η (α) έχει χρησιμοποιηθεί πολύ, η (δ) και (ε) έχουν λάβει μικρή προσοχή. Ανάλυση δειγμάτων νερού για CO_2 με υπέρυθρες ακτίνες κάνει χρήση τις ομάδες (στ) και αυτές οι εξισώσεις είχαν χρησιμοποιηθεί από τον Li, (1967). Ομάδες από την (θ) έως (ι) παρόλο που απαιτούν περισσότερο χρόνο αφού είναι απαραίτητος ο υπολογισμός τριών παραμέτρων, προσφέρουν το πλεονέκτημα ανεξαρτησίας από μία ή περισσότερες σταθερές ιονισμού του άνθρακα.

Τα άρθρα των Almgren et al., (1974a,b,c) πρέπει να μελετηθούν για λεπτομέρειες πάνω στην ακριβή πειραματική διαδικασία για επεξεργασία των αρχικών δεδομένων (που προέρχονται από την αλκαλικότητα και τον προσδιορισμό του ολικού άνθρακα με τιτλοδότηση με HCl). Πρέπει να σημειωθεί ότι η δουλειά αυτής της ομάδας είναι μια προέκταση αυτής των Dyrssen και Sillen, (1967), Hansson, (1973a,b,c) και Hansson και Jagner, (1973) και βασίζεται σε mol / Kgr.

Το 1973 ο Σίμπσον και ο Μπρόκερ περιέγραψαν μία μέθοδο, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του άνθρακα στο θαλάσσιο νερό, η οποία βασίζεται σε γνώσεις πάνω στο ολικό CO₂, ΣCO₂ και τρεις προσδιορισμούς της P_{CO₂}. Η πρώτη από τις μετρήσεις της P_{CO₂} του αερίου έγινε όταν το αέριο είναι σε ισορροπία με το διάλυμα του δείγματος. Οι άλλες δύο μετρήσεις έγιναν από τη προσθήκη μίας γνωστής ποσότητας ισχυρής βάσης και κατόπιν προσθήκη βορικού οξέος. Χρησιμοποιώντας αυτή την πληροφορία είναι απλό να υπολογίσουμε τη C_{CO₃(T)} χωρίς την ανάγκη της δημιουργίας ΗΕΔ (pH) μετρήσεων ή να ξέρουμε τις σταθερές ιονισμού του ανθρακικού οξέος. Ηλεκτρολυτικές μέθοδοι έχουν ήδη περιγραφεί (κεφ. 20, από τους Herman και Rechnitz, 1974).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αν και συχνά η πρακτική της καταγραφής του pH στο θαλασσινό νερό αποφέρει ποιότητα με συγκεκριμένο ενδιαφέρον από μόνη της, ο κύριος σκοπός του προσδιορισμού συνήθως είναι η διευκόλυνση του υπολογισμού των ποσοτήτων με πιο συγκεκριμένο χημικό, περιβαλλοντικό και οικολογικό ενδιαφέρον μέσα από τις σχέσεις που είδαμε παραπάνω. Ειδική φροντίδα είναι απαραίτητη όταν το pH χρησιμοποιείται σαν μία "υπό παρακολούθηση παράμετρος" αφού μικρά λάθη στον καθορισμό του αποφέρουν μεγάλα λάθη στην ανταπόκριση της εκτίμησης της P_{CO₂}. Υπάρχουν πολλά σχόλια πάνω σε διαφωνίες που παρατηρήθηκαν σε εκτιμήσεις της P_{CO₂} από την απευθείας μέτρηση και τον προσδιορισμό μέσα από το pH και την αλκαλική μέθοδο, αυτό πιθανόν να δημιουργεί όχι μόνο δυσκολίες που έχουν να κάνουν με τη δημιουργία μετρήσεων του pH αλλά και αμφιβολίες που υπάρχουν με το υπάρχον ανθρακικό σύστημα των σταθερών ιονισμού. Γι' αυτό το λόγο η απευθείας μετρήσεις του pH είναι πιο επιθυμητές. Παρ' όλα αυτά εάν η θερμοκρασία του τόπου όπου έγινε η μέτρηση του pH διαφέρει από την θερμοκρασία του νερού πρέπει το παρόν pH να διορθωθεί. Η ανάγκη της γνώσης του συντελεστή της θερμοκρασίας στη

P_{CO_2} είναι συνδεδεμένη με την ανάγκη της δημιουργίας αυτής της διόρθωσης αλλά και με το ενδιαφέρον που παρουσιάζει το P_{CO_2} του θαλασσινού νερού καθώς θερμαίνεται ή παγώνει κάτω από φυσικές συνθήκες, (Harvey, 1955; Rivelle και Suess, 1957; Kanwisher, 1960; Takahashi, 1961; Ibert και Hound, 1963; Κέλει 1970; Γκάρτον και Τζόουνς, 1973). Η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται μαζί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το μέγεθος της αύξησης εξαρτάται από τις μεταβολές που επιβάλλονται στο σύστημα. Γενικά για θερμομετρικές μεταβολές μικρής περιόδου κάποιος ενδιαφέρεται στον συντελεστή της θερμοκρασίας, πάνω σε σταθερή αλατότητα, αλκαλικότητα, και στο ΣCO_2 . Μία μεταβολή της θερμοκρασίας κάτω από αυτές τις συνθήκες θα επιφέρει μια αλλαγή του pH και τότε δεν είναι σωστή η χρήση της θερμοκρασίας του τωρινού pH (περίπου $3.2 \text{ p.p.m } (^{\circ}C)^{-1}$).

Ένας πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή της θερμοκρασίας, που έγινε από τον Kanwisher το 1960, χρησιμοποιώντας ένα σύστημα με σταθερότητα, στην αλατότητα, αλκαλικότητα και το ΣCO_2 έδειξε περίπου τιμές σε $4.5\% (^{\circ}C)^{-1}$. Αυτή είναι μία εξαιρετική συμφωνία με την έκφραση :

$$\frac{dP_{CO_2}}{dT} = 4.4 \times 10^{-2} P_{CO_2} - 4.6 \times 10^{-6} P_{CO_2}^2$$

που ειπώθηκε από τον Gordon και τον Jones το 1973, βασιζόμενη σε αριθμητικές αναλύσεις του Lyman και τους συντελεστές του Buch. Η παράσταση έχει αναπόφευκτα αλλάξει με νέα δεδομένα που δόθηκαν από τον Murray και τον Riley το 1971, τον Li και Tsui το 1971. Για τις τιμές του P_{CO_2} κοντά στα $320 \text{ p.p.m } (^{\circ}C)^{-1}$ η διόρθωση είναι περίπου $13 \text{ p.p.m } (^{\circ}C)^{-1}$

9.2.3.6. Αποτελέσματα της πίεσης στην ανθρακική ισορροπία

Μερικά συμπληρωματικά στοιχεία είναι αναγκαία έτσι ώστε να υπολογίσουμε τις αλλαγές της φυσικής χημείας του ανθρακικού συστήματος με αυξανόμενο βάθος. Η συμπίεση του νερού σε βάθος (ca. 4% σε 10000m) αποτελεί σε μικρή αύξηση μέσα σε ιονικές συμπίεσεις, αν και αυτό έχει μόνο μία μικρή επίρεια πάνω στην οργανική χημεία σε σύγκριση με τις αλλαγές στην πίεση των συστατικών. Εξ' αιτίας

αυτών των αλλαγών, η κατανομή του άνθρακα (διαλυμένο CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} και ζεύγη ιόντων) σε βαθύ νερό διαφέρει από την μάζα του νερού σε επιφανειακή πίεση.

Αν και σε γενικές γραμμές το αποτέλεσμα της πίεσης πάνω στη σταθερά ισορροπίας μπορεί να προβλεφθεί από τα δεδομένα του μερικού μοριακού όγκου. Η απουσία των λεπτομερειακών πληροφοριών σε πολλά σημεία του ανθρακικού συστήματος (λεπτομερή των ζευγών των ιόντων) και η έλλειψη των αξιόπιστων μερικών μοριακών όγκων σημαίνει ότι η εμπιστοσύνη έχει τοποθετηθεί πάνω σε απευθείας ή εμμέσους προσδιορισμούς της εξαρτημένης πίεσης.

Η ανάγκη για πληροφόρηση πάνω στις εξαρτήσεις της πίεσης της σταθεράς του ανθρακικού ιόντος είχαν μελετηθεί από τον Μπουχ και τον Γκινπενμπέρκ το 1932. Αυτοί εξωτερίκευσαν μία διαδικασία διαμέσου των επιτόπιων τιμών όπου τα συστατικά του ανθρακικού συστήματος μπορούν να υπολογιστούν από μετρήσεις που γίνονται πάνω στο πλοίο. Οι μετρήσεις γίνονται με δείγμα που πάρθηκε από το βυθό και υπέστη ατμοσφαιρικές πιέσεις. Η αποσυμπύεση φαινόταν να μην έχει καμία επίρεια στην περιεκτικότητα σε αλάτι και στο ΣCO_2 εκτός όταν άλλαζε η ένταση. Ο λόγος $\Sigma\text{CO}_2/CA$ είχε προσδιοριστεί σε ατμοσφαιρική πίεση και εκφράστηκε με τον ισοδύναμο τύπο :

$$(\alpha_H)_P^2 - (Q-1)(K'_{II})_P(\alpha_H)_P - (2Q-1)(K'_{II})_P(K'_2)_P = 0 \quad (9.110)$$

από τον οποίο το pH_P το pH στο βάθος, θα μπορούσε να υπολογιστεί με την προϋπόθεση ότι οι εξαρτημένες πιέσεις του K'_{II} και του K'_2 ήταν γνωστές. Βασισμένοι στου Brander το προσδιορισμό (1932) της εξαρτημένης πίεσης της πρώτης σταθεράς ιονισμού του ανθρακικού οξέος σε αποσταγμένο νερό, ο Buch and Gripenberg έγραψαν :

$$\Delta pK'_{II} = -0.48 \times 10^{-4} \Delta z$$

όπου Δz είναι το βάθος σε μέτρα. Επειδή οι πειραματικοί προσδιορισμοί της εξαρτημένης πίεσης της δεύτερης σταθεράς ιονισμού δεν ήταν διαθέσιμη, η εξάρτηση χρησιμοποιημένη από αυτούς βασίστηκε στο προσδιορισμό από τον Brander για το οξικό οξύ, η υπόθεση είναι ότι τα ασθενή οξέα θα συμπεριφερόταν παρόμοια. Έτσι ο Buch και ο Gripenberg έγραψε :

$$\Delta pK'_2 = -0.18 \times 10^{-4} \Delta z$$

Κατά αυτόν τον τρόπο αυτοί εκτίμησαν τιμές για $\Delta pH = pH_p - pH_i$ σαν μια σχέση του βάθους για διαφορετικές επιφανειακές τιμές του pH από το οποίο η (in situ) επιτόπιες εκτιμήσεις του pH στο βάθος μπορούσε να αποκτηθούν. Οι διευθετήσεις της αλκαλικότητας και της ανθρακικής αλκαλικότητας του άνθρακα φτιαγμένες πάνω σε δείγμα νερού στην ατμοσφαιρική πίεση προσαρμόστηκαν σε in situ τιμές με πολλαπλασιασμό από την αναλογία του in situ σε επιφανειακές πυκνότητες νερού. Αυτές οι προσαρμοσμένες τιμές συνδέθηκαν τότε με τον υπολογισμό του pH στο βάθος και τις ανταποκριτές σε σωστή πίεση τιμές των δύο σταθερών ιονισμών με σκοπό να αποκτήσουν τις in situ τιμές για τα συστατικά του άνθρακα.

Ο Pytkowicz, (1968) έχει αποσπάσει την προσοχή σε ένα αριθμό μη ικανοποιητικών στοιχείων συσχετισμένα με τον Buch και τον Gripenberg τη διαδικασία αυτή. Οι διορθώσεις των δύο σταθερών ιονισμού για το βάθος ήταν βασισμένες στις σχέσεις του Brandeg τα στοιχεία για διαλύσεις σε απεσταγμένο νερό σε 20°C, και δεν υπήρχε απευθείας γνώση των συντελεστών της πίεσης κατασκευασμένη σε αυτή τη μέθοδο. Η υποτιθέμενη μέθοδος υποθέτει ότι η αλλαγή στους μερικούς μοριακούς όγκους συνδυασμένη με τον πρώτο ιονισμό σε απεσταγμένο νερό ήταν το ίδιο με αυτό που συμβαίνει σε νερό θαλάσσης μια υπόθεση αυτή τη στιγμή θα ήταν αναξιόπιστη λόγω της εξάρτησης του μερικού μοριακού όγκου από την ιονική ισχύ. Η εξίσωση από την φαινομενική σταθερά τον δεύτερο ιονισμό είναι εξαρτώμενη από τη σταθερή πίεση του θαλάσσιου νερού με αυτή του οξικού οξέος σε απεσταγμένο νερό είναι μία υπόθεση η οποία, οπωσδήποτε χρήσιμη, είναι καθαρά μη ικανοποιητική.

Από τη στιγμή που πρώτοι οι Bush και Gripenberg ασχολήθηκαν, και άλλες ομάδες από εξερευνητές έχουν προσπαθήσει να αποκτήσουν πιο ακριβείς πληροφορίες στις εξαρτώμενες πιέσεις των παραμέτρων του ανθρακικού συστήματος (Disteche, 1959; Disteche and Disteche, 1965, 1967; Culberson at al., 1967; Culberson and Pytkowicz, 1968; Pytkowicz, 1968). Ιδιαίτερα, το συσχετισμένο σχολείο με τον Pytkowicz έχει κάνει μια κατανοητή έρευνα της εξαρτώμενης πίεσης των σταθερών ιονισμού του ανθρακικού και βορικού οξέος στο νερό της θάλασσας. Στην έρευνά κάνουν χρήση υψηλής πίεσης κυτταροστοιχείων που αναφέρονται στην παράγραφο 9.2.3.1 αντιπροσωπείται από:

Ag,AgCl | διάλυμα αναφοράς || ποτήρι || νερό θάλασσας | AgCl,Ag

σαν ένα μέσο του εργαστηριακού προσδιορισμού του pH του νερού της θάλασσας σε υψηλές πιέσεις. Το διάλυμα αναφοράς περιέχει 0.01M HCl συν επαρκή ποσότητα NaCl για να φτιάξει την ιονική ισχύ ίδια με αυτή του φυσικού νερού της θάλασσας όταν εξεταστεί. Η σύνθεση του διαλύματος νερού θαλάσσης ήταν βασισμένη σε αυτή που έχει περιγραφεί από τον Kester et al., (1967) αλλά ξαναανεώθηκε αντικαθιστώντας το KBr με ισοδύναμη ποσότητα KCl που από τότε είναι γνωστό ότι τα ιόντα Br^- επηρεάζουν την εικόνα των ηλεκτροδίων Ag, AgCl. Για τον προσδιορισμό των συντελεστών της πίεσης των σταθερών ιονισμού του ανθρακικού οξέος, του βορικού οξέος παραλήφθηκε από το διάλυμα του θαλασσινού νερού. Για τον προσδιορισμό της εξεταζόμενης πίεσης από τον ιονισμό του βορικού οξέος, η συγκέντρωση του βορικού οξέος αυξήθηκε σε 3mmol l^{-1}

Το δυναμικό (E) του παραπάνω στοιχείου δίνεται από τη σχέση :

$$E = s [\log(\alpha_{\text{HCl}})_i - \log(\alpha_{\text{HCl}})_o] + E_{\text{asym}}$$

όπου τα αναφερόμενα i και o αναφέρονται αντίστοιχα στα εσωτερικά (αναφορά) και στα εξωτερικά (τέστ) του διαλύματος. E_{asym} είναι το ασύμμετρο δυναμικό, αυτό είναι το δυναμικό το οποίο φαίνεται όταν το διάλυμα αναφοράς και τα τεστ διαλυμάτων είναι ταυτόσημα στο μείγμα (παρ. 9.2.3.1) και είναι η ηλεκτροδιακή κλίση ($=2.303RT/F$). Κάνοντας τις 2 υποθέσεις (i) το αποτέλεσμα της πίεσης πάνω στο συντελεστή ενεργότητας του ιόντος του χλωρίου είναι η ίδια στα εσωτερικά και εξωτερικά μέρη του στοιχείου, του κυτάρου και ο συντελεστής ενεργότητας του H^+ στο μέρος του τμήματος αναφοράς είναι η ανεξάρτητη πίεση, η αλλαγή στο pH αυξάνοντας την πίεση από την ατμοσφαιρική πίεση σε P ατμόσφαιρες είναι :

$$\text{pH}_1 - \text{pH}_P = \frac{1}{s} [E_1 - E_P - \Delta E_{\text{asym}}]$$

και προϋποθέτει ότι η εξαρτώμενη πίεση του ασύμμετρου δυναμικού είναι γνωστή (παράγραφος 9.2.3.1) και το pH σε πίεση P μπορούσε να υπολογιστεί.

Οι μόνιμες σταθερές ιονισμού σε πίεση P ($(K'_{11})_P$ και $(K'_2)_P$) ήταν καθορισμένες από τη μέτρηση του pH ανά δύο σε διαλύματα θαλασσινού νερού τα οποία είχαν σχηματιστεί έτσι ώστε να έχουν διαφορετικές ανθρακικές αλκαλικότητες και, ως εκ τούτου διαφορετικές τιμές α_{H} και Q. Οι τιμές του Q προσδιορίστηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση από το μετρημένο pH χρησιμοποιώντας τιμές του Lyman για τις

φαινομενικής σταθερές. Το ζευγάρι των ταυτόχρονων εξισώσεων γενικεύτηκαν όταν αυτές οι τιμές όσον αφορά την εξίσωση (9.110) λύθηκαν για να δώσουν $(K'_{II})_P$ και $(K'_2)_P$.

Οι τιμές για την εμφανή σταθερά ιονισμού του βορικού οξέος σε υψηλές πιέσεις αποκτήθηκαν με την εισαγωγή στον ορισμό του Q ($=\Sigma CO_2/ CA$) η έκφραση για CA (παράγραφος 9.2.3.2) δηλαδή :

$$CA = A - \frac{\Sigma B \cdot (K'_B)_P}{(\alpha_H)_P + (K'_B)_P} \quad (9.111)$$

όπου A είναι η αλκαλικότητα. Καθώς διαιρημένο από το σταθερό ολικό βορικό, ΣB , αυτό δίνει :

$$\frac{\Sigma CO_2}{\Sigma B} = \left[\frac{A}{\Sigma B} - \frac{(K'_B)_P}{(\alpha_H)_P + (K'_B)_P} \right] \times Q \quad (9.112)$$

το οποίο μπορεί να ξαναδιευθετηθεί για να δώσει :

$$(K'_B)_P = \frac{(\alpha_H)_P \cdot F}{1 - F} \quad (9.113)$$

$$\text{όπου } F \text{ ορίζεται από } F = \left[\frac{A}{\Sigma B} - \frac{\Sigma CO_2}{Q \cdot \Sigma B} \right] \quad (9.114)$$

Οι αναλογίες $\Sigma CO_2/ \Sigma B$ και $A/ \Sigma B$ είναι οι ανεξάρτητες θερμοκρασία και πίεση. Η αναλογία $\Sigma CO_2/ \Sigma B$ υπολογίστηκε από την εξίσωση (9.112) χρησιμοποιώντας την αραιωμένη σταθερά του Lyman για τον ιονισμό του βορικού οξέος σε ατμοσφαιρική πίεση και την υπολογισμένη τιμή του pH_1 . Η κατάλληλη τιμή του F υπολογίστηκε για κάθε πίεση από τη (9.114) με την εισαγωγή των τιμών για $(K'_{II})_P$ και $(K'_2)_P$ καθορισμένη όπως παραπάνω και τις αναλογίες $A/ \Sigma B$ και $\Sigma CO_2/ \Sigma B$. Η είσοδος του F σε (9.113) επέτρεψε τον υπολογισμό του $(K'_B)_P$.

Ο Culberson και ο Pytkowicz έκαναν μια περίληψη των εξαρτήσεων της πίεσης K'_{II} , K'_2 και K'_B βρέθηκαν από αυτούς σε δύο αλατότητες από :

34.8%

$$\Delta p K'_{II} = 0.013 + 1.319 \times 10^{-3}P - 3.061 \times 10^{-6}PT - 0.161 \times 10^{-6}T^2 - 0.020 \times 10^{-6}P^2$$

$$\Delta pK'_2 = -0.015 + 0.839 \times 10^{-3}P - 1.908 \times 10^{-6}PT + 0.182 \times 10^{-6}T^2$$

$$\Delta pK'_B = 1.809 \times 10^{-3}P - 4.515 \times 10^{-6}PT - 0.169 \times 10^{-6}P^2 + 1.759 \times 10^{-12}P^2T^2$$

38.5‰

$$\Delta pK'_{II} = 0.467 \times 10^{-3}P - 4.4 \times 10^{-8}P^2$$

$$\Delta pK'_2 = 0.280 \times 10^{-3}P$$

$$\Delta pK'_B = 0.492 \times 10^{-3}P - 1.4 \times 10^{-8}P^2$$

Χωρίς αυτή την έκταση της αλατότητας κάθε μεταβολή αλλάζει μόνο ελαφρά με την αλατότητα (ca. 0.004pK') μονάδα για ένα 1% αλλαγή αλατότητας και οι συνιστώμενες τιμές για τις κλασματικές μεταβολές στις σταθερές σαν μια συνάρτηση της πίεσης (πίνακας 9.10) είναι κατάλληλες.

Από τότε στις πιο πολλές έρευνες, το pH από το δείγμα μετριέται ύστερα από την αποσυμπύεση της ατμοσφαιρικής πίεσης. Οι τιμές του pH για τον συντελεστή της πίεσης χρειάζονται για να διευκολύνουν τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών του ανθρακικού συστήματος σε ένα βάθος. Αυτά δίνονται στον πίνακα 9.11.

Το αποτέλεσμα των διορθώσεων της χορηγούμενης πίεσης όταν εκτιμηθούν οι συγκεντρώσεις του pH, $\text{HCO}_3^- (T)$ και το $\text{CO}_3^{2-} (T)$ σε βάθος απεικονίζονται από τις υποθέσεις της εικόν. 9.7 (Culberson και Pytkowicz, 1968) στην οποία έχουν χρησιμοποιηθεί πληροφορίες από τον Βόρειο Ειρηνικό ωκεανό για να αποκτήσουν αυτές τις ποσότητες μαζί και χωρίς τις διορθώσεις. Η διόρθωση της πίεσης φαίνεται να οδηγεί σε μια αλλαγή του pH σε σύγκριση με αυτό που μετρήθηκε σε επιφανειακή πίεση. Για νερό γύρω στα 6.000m βάθους, η εφαρμοσμένη διόρθωση της πίεσης οδηγεί σε μιά μείωση στην εκτιμωμένη συγκέντρωση του $\text{CO}_3^{2-} (T)$ γύρω στα 15%. Η συγκέντρωση του $\text{HCO}_3^- (T)$ αυξάνεται γύρω στα 0.6%.

Επίσης άλλες περιλήψεις των παρεχόμενων δεδομένων στις σταθερές ιονισμού των εξαρτημένων πιέσεων έχουν δοθεί. Αυτές συχνά χρησιμοποιούν την εξίσωση :

$$\left(\frac{\partial \ln K'}{\partial P} \right)_{T,C} = - \frac{\Delta \bar{V}}{RT} \quad (9.115)$$

όπου K' είναι η φαινομενική σταθερά και $\Delta\bar{V}$ είναι ο αποτελεσματικός μερικώς μοριακός όγκος, συσχετιζόμενος με την αντίδραση.

Η θερμοδυναμική δικαίωση για αυτή δίνεται παρακάτω, αλλά στα άμεσα συμφραζόμενα. Το $\Delta\bar{V}$ μπορεί να θεωρηθεί σαν εμπειρική ποσότητα, η οποία ικανοποιεί τις παρεχόμενες πληροφορίες. Εάν $\Delta\bar{V}$ είναι η ανεξάρτητη πίεση, η ολοκλήρωση της (9.115) δίνει:

$$\ln \frac{K'_{(P)}}{K'_{(I)}} = -\frac{\Delta\bar{V}}{RT} (P-1) \quad (9.116)$$

όπου $K'_{(P)}$ και $K'_{(I)}$ ανταποκρίνονται στις φαινόμενες σοβαρές τιμές των P και I ατμοσφαιρικές πιέσεις αντίστοιχα. Για αυτό το ειδικό σύστημα φαίνεται απαραίτητο να υποθέσεις ότι το $\Delta\bar{V}$ είναι η ανεξάρτητη πίεση (βλέπε παρ. Disteché και Disteché, 1867) αν και πιο πολύ πολύπλοκες εκφράσεις οι οποίες επιτρέπουν την δυνατότητα της εξαρτημένης αλλαγής του μερικού μοριακού όγκου πάνω στην εφαρμοσμένη πίεση είναι διαθέσιμες (βλέπε παράγραφο 2 και επίσης Owen και Brinkley, 1941).

Ο Edmond και ο Gieskes, (1970) έχουν προτείνει την καλύτερη περίληψη στα όρια της εξίσωσης (9.116) δίνεται από την εξίσωση :

$$\Delta\bar{V}(K'_{(I)}) = -(24.2 - 0.085t) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\Delta\bar{V}(K'_2) = -(16.4 - 0.040t) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\bar{V}(K'_B) = -(27.5 - 0.095t) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

όπου t είναι η θερμοκρασία σε $^{\circ}\text{C}$. Μια παρόμοια περίληψη (αλλά βασισμένη στη δουλειά του Disteché και Disteché, (1967) έχει δοθεί από τον Li και τους συνεργάτες του, (1969). Υπάρχει μια λογική συμφωνία μεταξύ της $\Delta pK'$ ($= \log_{10}[(K')_{100}/(K')_1]$) εκτιμήσεις που έγιναν από τον Culberson και τον Pytkowicz, (1968) και από τον Disteché και Disteché, (1967) μαζί για τον ιονισμό του βορικού οξέος, και για τον πρώτο ιονισμό του ανθρακικού οξέος. Η συμφωνία μεταξύ των δύο ομάδων για τη $\Delta pK'_2$ δεν είναι αρκετά καλή με αυτή που αποκτήθηκε από τους Culberson και Pytkowicz η οποία είναι 10% μεγαλύτερη από την τιμή που υπολογίστηκε από τα αποτελέσματα τα οποία δίνονται από τον Disteché και Disteché.

Πίνακας 9.11

Υπολογισμένες τιμές του $(pH_i - pH_f)$ σε αλατότητα 34.8‰ (Culberson and Pytkowicz)

Θερμοκρασία °C	Πίεση (atm)	pH σε ατμοσφαιρική πίεση				
		7.6	7.8	8.0	8.2	8.4
0	250	0.112	0.107	0.103	0.100	0.098
	500	0.222	0.213	0.205	0.200	0.196
	750	0.330	0.318	0.308	0.300	0.294
	1000	0.437	0.422	0.409	0.399	0.391
5	250	0.107	0.102	0.098	0.096	0.094
	500	0.212	0.203	0.197	0.192	0.189
	750	0.316	0.304	0.294	0.288	0.283
	1000	0.417	0.402	0.391	0.383	0.376
10	250	0.102	0.098	0.094	0.092	0.091
	500	0.203	0.195	0.189	0.185	0.182
	750	0.302	0.291	0.283	0.277	0.272
	1000	0.401	0.387	0.376	0.369	0.362

Θερμοδυναμική βάση του αποτελέσματος της πίεσης. Η έκφραση (9.115) μπορεί να δικαιολογηθεί από τις θεωρήσεις του αποτελέσματος της πίεσης πάνω στο μερικό μοριακό όγκο των ειδών που περιλαμβάνονται στην αντίδραση. Για να είμαστε σχολαστικοί, ο όρος "περιλαμβανόμενα είδη" χρειάζεται επιφύλαξη από τη στιγμή που, μέσα στο θαλασσινό νερό ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα περιλαμβάνονται το καθένα σε πιο πολλά από ένα τύπο ειδών (βλέπε κεφάλαια 2 και 3 και επίσης παρ. 9.2.3.7). Πρέπει να ληφθεί υπόψη σε αυτό το σημείο ότι ο μερικός μοριακός όγκος έχει εξεταστεί.

Ο μερικός μοριακός όγκος του συστατικού i της διάλυσης αναφέρεται από :

$$\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j} \quad (9.117)$$

όπου V είναι ο ολικός όγκος του διαλύματος και τα T , P και n_j υπονοούν αντίστοιχα την σταθερά της θερμοκρασίας, την πίεση και τις ποσότητες όλων των άλλων συστατικών εκτός του i κατά την διάρκεια της πρόσθεσης του i . Ο μερικός όγκος του

μερικού μοριακού όγκου μια μερική συγκέντρωση του i δηλώνεται από το \bar{V}_i^* και η τιμή της μεγίστης διάστασης των ηλεκτρολύτη στο θαλασσινό νερό με \bar{V}_i^{*0} . Δεν είναι αναμεμειγμένο ότι \bar{V}_i^0 και \bar{V}_i^{*0} θα έχουν την ίδια αριθμητική τιμή, και είναι σημαντικό να θυμάστε ότι το \bar{V}_i^{*0} θα εξαρτάται από την αλατότητα. Για την έκταση της συγκέντρωσης του νερού του ωκεανού τα πιο πολλά από τα ιόντα σχετικά με το ανθρακικό σύστημα \bar{V}_i^* θα είναι δρώντα το ίδιο με το \bar{V}_i^{*0} . Ο μερικός μοριακός όγκος έχει μια σειρά από τιμές που μπορούν να περιληφθούν όπως παρακάτω. Λοιπόν, συχνά \bar{V}_i (και επίσης \bar{V}_i^*) είναι μικρότερο από τον αντίστοιχο μοριακό όγκο. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα τόσο για τους ηλεκτρολύτες, και το δίκτυο συστολής του όγκου με την προσθήκη της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα το οποίο υπονοεί, όταν βλέπουμε το ιστορικό της χαμηλής συμπύκνωσης των υγρών, είναι ενδεικτικό ότι οι ισχυρές δυνάμεις οι οποίες υπάρχουν μεταξύ των ιόντων και των μορίων του διαλύτη. Όταν το διαλυτικό μέσο είναι τέτοιο ώστε το σύμπλεγμα ή ο σχηματισμός ζευγαριού ιόντων μεταξύ ιόντων είναι ασήμαντο, ο μερικός μοριακός όγκος των ηλεκτρολυτών είναι προσθετικός. Η ανάγκη να διατηρήσουμε την ηλεκτρική ουδετερότητα σημαίνει ότι, αυστηρά, η ισχύς που υπονοείται με την (9.117) δεν μπορεί να ισχύσει για ανεξάρτητα ιόντα. (Υποθέτοντας μία αξία \bar{V}_i^0 για ένα ειδικά ιόν και χρησιμοποιώντας). Παρόλα αυτά είναι χρήσιμο να είμαστε ικανοί να θεωρήσουμε το μερικό μοριακό όγκο ενός ηλεκτρολύτη σαν το άθροισμα εκείνων των ανεξάρτητων συστατικών κατιόντων και ανιόντων. Υποθέτοντας μια τιμή \bar{V}_i^0 για ένα ειδικά ιόν και χρησιμοποιώντας την αρχή της πρόσθεσης, μια κλίμακα μπορεί να δημιουργηθεί για τους μερικούς μοριακούς όγκους των άλλων ιόντων. Συχνά είναι πρακτικό να θέσουμε \bar{V}_H^0 ίσο με το μηδέν (βλέπε παρ. Owen και Brinkley, 1941).

Παρόλα αυτά έχει προταθεί ότι χωρίς να τη θεωρήσουμε μηδέν, αλλά $-4.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ για \bar{V}_H^0 (Mukerjee, 1961, 1966) μια κλίμακα μπορεί να σχηματιστεί πάνω στην οποία και τα ανιόντα και τα κατιόντα δείχνουν την ίδια λειτουργική σχέση μεταξύ του μερικού μοριακού όγκου και σε μερικά ιονικά φορτία σαν το κρύσταλλο του ράδιου. Ο Millero, (1969, 1971a,b) έχει επεκτείνει αυτή την έρευνα σε διαλύματα

στο θαλασσινό νερό και έχει προτείνει ότι ο \bar{V}_H^{*0} θα έπρεπε να έχει χρησιμοποιηθεί (ληφθεί υπόψη) σαν $-3.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ από τότε, όταν γίνεται αυτό, μια κοινή μεσαία, απαλή σύνδεση του \bar{V}_i^{*0} με τον κύβο της κρυσταλλικής ακτίνας αποκτάται και για τα ανιόντα και τα κατιόντα.

Σε ένα μοντέλο που έχει αποδεχθεί χρήσιμο σε συζητήσεις για την ιονική αλληλεπίδραση στο διάλυμα (ο Millero και ο Prost - Hansen, 1968; Millero, 1919, 1971a,b), οι μερικοί μοριακοί όγκοι των ιόντων θεωρούνται όπως προέρχονται από τις 2 αρχικές συνεισφορές, δηλαδή :

$$\bar{V}_i^{*0} (\text{ιόν}) = \bar{V}_i^{*0} (\text{int}) + \bar{V}_i^{*0} (\text{elec})$$

όπου $\bar{V}_i^{*0} (\text{int})$ είναι ο εσωτερικός μοριακός όγκος (ο κρυσταλλικός μοριακός όγκος συν την κενή συνεισφορά της κατανομής) και $\bar{V}_i^{*0} (\text{elec})$ είναι ο ηλεκτροπεριορισμένος μοριακός όγκος, μια μείωση στην τιμή προερχόμενη από τις δυνατές δυνάμεις της αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός ιόντος και των μορίων του διαλύτη. Ο μερικός μοριακός όγκος του ιόντος μπορεί να συσχετιστεί με την ακτίνα του κρυστάλλου (Mukerjee, 1961; Spiro et al., 1968; Millero, 1969, 1971a,b) και δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{V}_i^{*0} (\text{ion}) = Ar^3 - B(Z^2/r)$$

όπου Z είναι το φορτίο του ιόντος, όπου r είναι η ακτίνα του κρυστάλλου και A και B είναι σταθερές. Όταν ένα ιόν μεταφέρεται από καθαρό νερό στο θαλασσινό νερό, το αποτέλεσμα της αλλαγής στο μερικό μοριακό όγκο ($\bar{V}_i^{*0} - \bar{V}_i^0$) δίνεται από $\Delta\bar{V}_i^*$ (με τη μεταφ.)

Η σχέση :

$$\Delta\bar{V}_i^* (\text{trans}) = 0.37(Z^2/r) + 0.83$$

ταιριάζει στη μεταφορά των πιο πολλών ιόντων σχετικά με το θαλασσινό νερό, σημαντικές εξαιρέσεις είναι τα ιόντα SO_4^{2-} , CO_3^{2-} και HCO_3^- . Αυτές δείχνουν πολύ μεγαλύτερες τιμές $\Delta\bar{V}_i^*$ (μεταφ.) από αυτές που έχουν προβλεφθεί από την εξίσωση

(Millero, 1969). Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι στο θαλασσινό νερό αυτά τα ιόντα υφίστανται πλήρη μεταβολή σχετικά με τα ζευγάρια τους (με Ca^{2+} , Mg^{2+} και Na^+) και ελευθερώνουν μερικό από το ηλεκτροπεριορισμένο νερό καθώς αυτά υφίστανται αυτή τη μεταβολή. Θα έπρεπε να σημειωθεί ότι οι μερικοί μοριακοί όγκοι των ιόντων στο θαλασσινό νερό είναι μεγαλύτεροι από τις αντίστοιχες τιμές στο καθαρό νερό. Αυτός είναι ο λόγος, που στο θαλασσινό νερό, το οποίο είναι λιγότερο συμπιεσμένο από το καθαρό νερό, αυτά έχουν μικρότερο ηλεκτροπεριοριστικό αποτέλεσμα (Millero, 1969).

Καθώς είναι φυσικό να προσαρτήσεις μια για το \bar{V}_i^* για κάθε μονό ιόν, η τιμή αντλούμενη από την υποθετική πράξη ενσωματώνει συνεισφορές από τις διάφορες φυσικές καταστάσεις και τις χημικές συνδέσεις στις οποίες το προστιθέμενο ιόν περιλαμβάνεται, στο καθένα φτιάχνεται μια κατάλληλη ζυγισμένη συνεισφορά για το παρατηρούμενο \bar{V}_i^* . Για παράδειγμα, το ανθρακικό ιόν στο θαλασσινό νερό υπάρχει εν μέρει ως "ελεύθερο" (για παρ. ενεργοποιημένη ουσία) ανθρακικό ιόν, αλλά επίσης ως MgCO_3^0 , CaCO_3^0 και NaCO_3^- ζευγάρια ιόντων. Τα προστιθέμενα μόρια d_{hi} του i αρχίζουν να διασκορπίζονται μεταξύ αυτών των διαφόρων ειδών και η παρατηρούμενη μεταβολή του όγκου περιλαμβάνει τις προκύπτουσες μεταβολές των ποσών αυτών των ανεξάρτητων ειδών (συν, βεβαίως εκείνο που προκύπτει στις μεταβολές των ποσών των ελεύθερων κατιόντων). Έτσι, η ακριβής ερμηνεία του \bar{V}_i^* για κάποια ιόντα ίσως να είναι λίγο μπερδεμένη, και η απαιτούμενη τιμή από την σχέση (9.117) δεν είναι αναγκαία, το ίδιο και για τα ελεύθερα ιόντα (για περαιτέρω πληροφ. βλέπε παρ. Duedall, 1972).

Παρακάτω, απλές εκφράσεις δίνονται συσχετίζοντας την εξαρτημένη πίεση των σταθερών ισορροπίας με την μεταβολή του μερικού μοριακού όγκου στη συνοδευμένη αντίδραση. Εάν πρόκειται να γίνει χρήση αυτών των εκφράσεων, υπολογισμοί απαιτούνται για τους ανεξάρτητους μερικούς μοριακούς όγκους των αντιδρώντων και των προϊόντων. Όχι όλες οι αναγκαίες τιμές έχουν διευθετηθεί πειραματικά, και ο σκοπός των παραπάνω σημειώσεων είναι να δείξει ότι τα μοντέλα και οι διαδικασίες υπάρχουν όπου οι θεωρητικοί υπολογισμοί μπορούν να γίνουν μερικές φορές των μερικών μοριακών όγκων για τους οποίους οι προσδιορισμοί δεν παρέχονται. Γιατί μια ειδική ισορροπία μπορεί να περιγραφεί σε

διαφορετικούς τρόπους (για παρ. είτε από τα θερμοδυναμικά είτε τη φαινομενική σταθερά, και επίσης με τη χρήση διαφορετικών επιπέδων καταστάσεων στον ορισμό μίας σταθεράς (σύγκρινε για παράδειγμα τις σταθερές του Lyman και Hansson). Είναι αναγκαίο να βεβαιωθούμε ότι σε μια προτεινόμενη έκφραση για την εξαρτώμενη πίεση μίας ισορροπημένης σταθεράς υπάρχει ειδικό ταίριασμα της σταθεράς και των μερικών μοριακών ποιοτήτων. Για τις συνηθισμένες θερμοδυναμικές σταθερές (εξισώσεις (9.63) και (9.65)), και επίσης για τις φαινομενικές σταθερές και του Buch και του Lyman, η επίσημη το επίπεδο της κατάστασης βασίζεται σε μια αναφορική κατάσταση η οποία είναι ένα άπειρα αραιό διάλυμα σε καθαρό νερό. Έτσι, το χημικό δυναμικό, μ_i , των συστατικών μερών του i δίνεται από* :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i \quad (9.118)$$

όπου μ_i^0 , είναι το σταθερό χημικό δυναμικό, είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης και είναι το χημικό δυναμικό ενός υποθετικού ιδανικού διαλύματος του i συστατικού της συνολικής συγκέντρωσης σε καθαρό νερό. Για τις σταθερές του Hansson η στάνταρ κατάσταση είναι ένα υποθετικό ιδανικό διάλυμα του i της συνολικής συγκέντρωσης σε θαλασσινό νερό, και η αναφορική κατάσταση είναι ένα διάλυμα με άπειρη αραιώση του i σε θαλασσινό νερό. Το χημικό δυναμικό μόνο του είναι ανεξάρτητο από την επιλογή της στάνταρ κατάστασης, αλλά εκφρασμένο στα όρια της στάνταρ κατάστασης του θαλασσινού νερού, οπότε προκύπτει :

$$\mu_i = \mu_i^{*0} + RT \ln \gamma_i^* c_i \quad (9.119)$$

όπου μ_i^{*0} είναι το χημικό δυναμικό στη στάνταρ κατάσταση s' αυτό τον τύπο είναι επίσης μια ανάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ότι το μ_i δίνεται από (9.118) και (9.119) και είναι το ίδιο παρά την μεταβολή στο στάνταρ χημικό, η μεταβολή στο στάνταρ χημικό δυναμικό συνοδεύεται από μια αντίστοιχη μεταβολή στον συντελεστή ενεργότητας. Αυτή είναι :

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i + \Delta \mu_s / RT$$

* Αυστηρά η (9.118) θα έπρεπε να γράφεται $\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln \gamma_i c_i$ με σκοπό να τονίσουμε την εξάρτηση του μ_i^0 και στην πίεση και στη θερμοκρασία.

Διαφοροποίηση της εξίσωσης με αναφορά στο P (9.122) οδηγεί σε :

$$\left(\frac{\partial \ln(K_{I(TD)})}{\partial P} \right)_{T,C} = - \frac{\Delta \bar{V}}{RT} \quad (9.127)$$

$$\text{όπου } \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_{\text{HCO}_3}^0 - \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \bar{V}_{\text{CO}_2(\text{aq})}^0$$

Παρόμοιες εκφράσεις για τις σταθερές από τις εξαρτώμενες πιέσεις των Buch και Lyman μπορούν να αποκτηθούν συνδυάζοντας τους ορισμούς αυτών των σταθερών (εξίσωση (9.64) και (9.57) αντίστοιχα με τις σχέσεις (9.127) και (9.123)). Αρχίζοντας από την εξίσωση (9.119) και χρησιμοποιώντας στοιχεία παρόμοια με εκείνα που περιγράφονται πάνω σε κάθε έκφραση για την εξαρτώμενη πίεση της σταθεράς του Hansson μπορεί να αποκτηθεί. Αυτές οι εκφράσεις και εκείνες που μπορούν επίσης να αποκτηθούν για τη δεύτερη σταθερά ιονισμού του ανθρακικού οξέος και για τον ιονισμό του βορικού οξέος είναι όλα από τη μορφή (9.115) παραπάνω όπου η σημασία για να συναφθεί σε $\Delta \bar{V}$ δείχνεται στον πίνακα 9.12.

Πίνακας 9.12

Η ανάλυση των μερικών μοριακών όγκων σε σχέση με την εξίσωση (9.115)

Πρώτος ιονισμός του ανθρακικού οξέος

$$K_{I(TD)}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_{\text{HCO}_3}^0 - \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \bar{V}_{\text{CO}_2}^0$$

$$K'_{Ib}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_{\text{HCO}_3}^* - \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \bar{V}_{\text{CO}_2}^0$$

$$K''_{I}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_{\text{HCO}_3}^* - \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^* - \bar{V}_{\text{CO}_2}^*$$

$$K'_{Ib}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^{*0} + \bar{V}_{\text{HCO}_3}^* - \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^* - \bar{V}_{\text{CO}_2}^*$$

Δεύτερος ιονισμός του ανθρακικού οξέος

$$K_{2(TD)}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_{\text{CO}_3}^0 - \bar{V}_{\text{HCO}_3}^0$$

$$K'_2, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_{\text{CO}_3}^* - \bar{V}_{\text{HCO}_3}^0$$

$$K'_{2h}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^{*0} + \bar{V}_{\text{CO}_3}^* - \bar{V}_{\text{HCO}_3}^*$$

Πρώτος ιονισμός του βορικού οξέος

$$K_{B(TD)}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_B^0 - \bar{V}_{\text{HB}}^0$$

$$K'_B, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^0 + \bar{V}_B^* - \bar{V}_{\text{HB}}^*$$

$$K'_{Bh}, \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_H^{*0} + \bar{V}_B^* - \bar{V}_{\text{HB}}^*$$

Στο βαθμό που μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις (9.115) και (9.116) για την πρόβλεψη των εξαρτημένων πιέσεων των σταθερών ιονισμού των οξέων μάλλον απλή ως διάταξη για την παρατηρούμενη συμπεριφορά των σταθερών, οι τιμές χρειάζονται τους κατάλληλους μερικούς μοριακούς όγκους. Η έλλειψη πληροφοριών έχει δημιουργήσει πραγματική και μεγάλη πρόβλεψη για μια σειρά θερμοκρασιών αδύνατη για τώρα, και το καλύτερο που μπορεί να γίνει είναι να συγκρίνουμε τους παρατηρούμενους συντελεστές πίεσης ($\Delta\bar{V}$) (που αποκτήθηκαν για παράδειγμα από τη δουλειά του Disteché και Disteché, (1967) και του Culberson και Pytkowicz, (1968) με εκείνα τα οποία θα αναμενόταν με βάση τις πραγματικές πληροφορίες. Οι Millero και Berner (1972) επιχείρησαν μια τέτοια σύγκριση. Αυτοί επικεντρώθηκαν στη βάση τις εξισώσεις που προτάθηκαν από τον Edmond και Gieskes $\Delta\bar{V}(K'_{II})$ σε 25°C ήταν $-22.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Η αντίστοιχη τιμή παράγεται από τις μετρήσεις που έγιναν από τους Disteché και Disteché εφαρμόζοντας μια διόρθωση της θερμοκρασίας η οποία ήταν $\text{ca } -18.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ένας υπολογισμός βασισμένος σε υπολογισμούς του μερικού μοριακού όγκου ήταν $-22.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Αυτή η εκτίμηση έκανε χρήση μιάς τιμής για $\bar{V}^*_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ του $31.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ διαλεγμένη από μελέτη των τιμών που δίνονται από τους Kritchevsky και Iliiskaya, (1945) και Enns al., (1965) για ένα διάλυμα του CO_2 σε καθαρό νερό κάνοντας την υπόθεση ότι $\bar{V}^*_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \bar{V}^0_{\text{CO}_2(\text{aq})}$. Προσφάτως, ένας απευθείας προσδιορισμός του μερικού μοριακού όγκου του CO_2 σε θαλασσινό νερό με 35‰ (αλατότητας) σε 23°C (Brodshaw, 1973) έχει δείξει μια τιμή για $\bar{V}^*_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ των $33.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Χρήση αυτής της τιμής θα αύξανε τη διαφορά μεταξύ των θεωρητικών και των παρατηρούμενων υπολογισμών.

Σύγκριση των παρατηρούμενων συντελεστών πίεσης για K'_2 με υπολογισμούς βασισμένους σε υπολογισμούς του μερικού μοριακού όγκου είναι δύσκολο λόγω της μεγάλης απόκλισης μεταξύ των παρατηρούμενων $\Delta\bar{V}(K'_2)$ αξιών $\Delta\bar{V}(K'_2)$ (Disteché και Disteché) = $-10.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta\bar{V}(K'_2)$ (Culberson και Pytkowicz) = $-15.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) και αβεβαιότητα γύρω από την καλύτερη τιμή για να πάρει για $\bar{V}^*_{\text{CO}_3}$ (βλέπε Millero και Berner, 1972). Εντούτοις από τους υπολογισμούς που

έγιναν από τον Duedall, (1972) για τον μερικό μοριακό όγκο σε θαλασσινό νερό του Na_2CO_3 και K_2CO_3 οι Millero και Berner υπολόγισαν $\bar{V}_{\text{CO}_3}^*$ να είναι $19.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Από τότε που οι τιμές για αυτόν τον υπολογισμό από τους συντελεστές πίεσης K'_2 που αποκτήθηκαν από τη δουλειά των Culberson και Pytkowicz και των Disteché και Disteché αντίστοιχα είναι 19.7 και $24.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, αυτοί έβγαλαν το συμπέρασμα ότι η δουλειά του Culberson και Pytkowicz δίνει τον περισσότερο αξιόπιστο συντελεστή.

9.2.3.7. σχηματισμός ζευγαριών ιόντων (δες επίσης τα κεφάλαια 2 και 3).

Οι συγκεντρώσεις των HCO_3^- και CO_3^{2-} αποκτήθηκαν διαμέσου των εξισώσεων που δίνονται στην παράγραφο 9.2.3.5 είναι οι ολικές συγκεντρώσεις (για παρ. "ελεύθερο" συν μορφές των ζευγαριών των ιόντων). Αυτό είναι:

$$c_{\text{HCO}_3(\text{T})} = c_{\text{HCO}_3(\text{f})} + \sum c_{\text{MHCO}_3}$$

και

$$c_{\text{CO}_3(\text{T})} = c_{\text{CO}_3(\text{f})} + \sum c_{\text{MCO}_3}$$

όπου $c_{\text{HCO}_3(\text{f})}$ και $c_{\text{CO}_3(\text{f})}$ είναι οι συγκεντρώσεις του "ελεύθερου" ενυδατωμένου διανθρακικού και ανθρακικού αντίστοιχα ιόντος και οι το άθροισμα των όρων δηλώνει τα αθροίσματα των συγκεντρώσεων των κατάλληλων ζευγαριών των ιόντων. Ο σχηματισμός ζευγαριών είναι γνωστός να σημειώνεται για πολλά ιόντα, και συμβαίνει ιδιαίτερα μεταξύ των μη πολωμένων "σκληρών" κατιόντων, έχοντας ένα αδρανές αέριο με ηλεκτρονική ζωή τέτοια σαν Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} τα σκληρά ανιόντα σαν CO_3^{2-} και SO_4^{2-} (δες κεφάλαιο 3). Αυτό είναι ένα αποδεκτό φαινομενικό σε φυσικά υδάτινα συστήματα (Gamels et al., 1961; Garrels and Thompson, 1962; Garrels και Christ, 1965; Thompson, 1966; Thompson και Ross, 1966; Pytkowicz και Koster, 1969; Kester και Pytkowicz, 1968, 1969, 1970; Berner, 1965, 1971; Butler και Huston, 1970; Hawley, 1973; Pytkowicz και Howley, 1974; Dyrssen και Hansson, 1973) και η προέλευση του είναι η αρχική αιτία για την εξάρτηση των φαινομενικών σταθερών όχι μόνο στην ιονική ισχύ του διαλύματος, αλλά επίσης στην ιονική σύσταση.

Η ενεργότητα του CO_3^{2-} μπορεί να γραφτεί :

$$a_{\text{CO}_3} = c_{\text{CO}_3(\text{T})} \gamma_{\text{CO}_3(\text{T})} = c_{\text{CO}_3(\text{f})} \cdot \gamma_{\text{CO}_3(\text{f})}$$

και ως εκ τούτου,

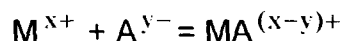
$$\gamma_{\text{CO}_3(\text{T})} = \frac{c_{\text{CO}_3(\text{f})} \cdot \gamma_{\text{CO}_3(\text{f})}}{c_{\text{CO}_3(\text{T})}}$$

όπου το σύμβολο (f) δείχνει το ελεύθερο ιόν. Παρόμοιες εκφράσεις εφαρμόζουν στα διανθρακικά και θειικά ιόντα. Αυτό συμβαίνει όταν, όπως φαίνεται πιθανόν, όταν ο συντελεστής ενεργότητας του ελεύθερου ιόντος εξαρτάται κυρίως από την ιονική ισχύ και όχι στην σύσταση (δες παραπάνω αναφορές), ο συνολικός συντελεστής ενεργότητας μπορεί να είναι αρκετά μικρός, ιδιαίτερα εάν $c_{\text{CO}_3(\text{f})} \ll c_{\text{CO}_3(\text{T})}$. Επιπλέον από τότε που η αναλογία βασίζεται πάνω στη σύσταση του διαλύματος ιδιαίτερα στις συγκεντρώσεις των σχηματισμένων ζευγαριών κατιόντων, και το $\gamma_{\text{CO}_3(\text{T})}$ και κάθε φαινομενική σταθερά η οποία σχετίζεται με την αντίστοιχη θερμοδυναμική σταθερά διαμέσου του $\gamma_{\text{CO}_3(\text{T})}$ θα είναι εκθετικά εξαρτώμενη (δες παράγραφο 9.2.3.3).

Ο σχηματισμός ζευγαριού επίσης επηρεάζει τις διάφορες φυσικές ιδιότητες τέτοιες σαν την υπερηχητική απορρόφηση (Fisher, 1965, 1967, 1972) και το φάσμα Raman των διαλυμάτων (Daly et al., 1972), και αυτό παράγει περισσότερα ή λιγότερα ευθέως σε άλλες προοπτικές της χημείας των φυσικών νερών τέτοιες σαν την ανόργανη διαλυτότητα. Η ποσοτική μελέτη του προσδιορισμού σε φυσικά διαλύματα είναι ουσιώδης σαν οι τιμές για τις διάφορες φαινομενικές σταθερές για να χρησιμοποιηθούν σε σύνδεση με ασυνήθιστα διαλύματα (νερό πόρων και υψηλής αλατοειδής διαλύματα) πρόκειται να προβλεφθούν. Αυτή η κατανόηση είναι ακόμη μακριά από την συμπλήρωση παρόλο που τα τελευταία 20 χρόνια έχει δει μεγάλη πρόοδο και ένας αριθμός προσπαθειών έχει γίνει για να δημιουργήσει μοντέλα για το θαλασσινό νερό στα όρια του προσδιορισμού πιθανόν να είναι παρόν (δες κεφ. 2 και 3 και επίσης Garrels και Thompson, 1969; Kester και Pytkowicz, 1969; Berner, 1971; Van Breeman, 1972; Hawley, 1973; Lafon, 1970; Ben-Yaakov και Goldhaber, 1973), και για να φροντίσει για τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Τα κύρια ζευγάρια του ενδιαφέροντος είναι σ' αυτή την παράγραφο εκείνα τα οποία έχουν σχηματιστεί μεταξύ των κατιόντων Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} και των ανιόντων HCO_3^- και CO_3^{2-} . Επιπρόσθετα για το σκοπό της πληρότητας των ζευγαριών των θειϊκών ιόντων στα ζεύγη NaSO_4^- , MgSO_4^0 και CaSO_4^0 να τα λάβουμε υπόψη.

Το ζευγάρι ιόντων εξισορροπημένο με :



μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας είτε τα θερμοδυναμικά ή τις φαινομενικές σταθερές ($K_{\text{MA(TD)}}$ και K'_{ML} αντίστοιχα), ως εκ τούτου :

$$K_{\text{MA(TD)}} = \frac{\alpha_{\text{MA}}}{\alpha_{\text{M}} \cdot \alpha_{\text{A}}} = K'_{\text{ML}} \frac{\gamma_{\text{MA}}}{\gamma_{\text{M(f)}} \cdot \gamma_{\text{A(f)}}}$$

όπου

$$K'_{\text{ML}} = \frac{c_{\text{MA}}}{c_{\text{M(f)}} \cdot c_{\text{A(f)}}}$$

το κατάλληλο σύμβολο (f) δείχνει ξανά ότι η ποσότητα αναφέρεται σε "ελεύθερα" ιόντα. Καθώς με τις σταθερές ιονισμού του ανθρακικού οξέος πιο φαινομενικό είναι από τις θερμοδυναμικές σταθερές για τη χρήση, παρά την εξάρτηση από την ιονική ισχύ παρά του ότι σχετίζονται ευθέως με τις συγκεντρώσεις.

Μια εξέταση των συνολικών των συντελεστών ενεργότητας $\gamma_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ και $\gamma_{\text{CO}_3(\text{T})}$ στη σύσταση διαλύματος έγινε από τον Gorrels et al., (1961). Αυτοί εξέφρασαν το συντελεστή ενεργότητας $\gamma_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ με :

$$\gamma_{\text{HCO}_3(\text{T})} = \frac{K_{\text{I(TD)}} \cdot \alpha_{\text{CO}_2} - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha_{\text{H}} \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})}}$$

όπου $K_{\text{I(TD)}}$ είναι η πρώτη θερμοδυναμική σταθεράς ιονισμού του ανθρακικού οξέος. Οι διαλεγμένες πειραματικές συνθήκες επέτρεψαν τον έλεγχο των α_{CO_2} , $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ και $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ και υποθέτοντας ότι το pH συσχετιζόταν με την ενεργότητα α_{H} από την εξίσωση (9.31), $\gamma_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ από όπου αποκτήθηκαν οι τιμές. Παρεμβολή

αυτών και των τιμών για $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$, $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ και $K_{2(\text{T})}$ (η δεύτερη θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού του ανθρακικού οξέος σε :

$$\frac{\gamma_{\text{CO}_3(\text{T})}}{\gamma_{\text{HCO}_3(\text{T})}} = \frac{K_{2(\text{T})} \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})}}{\alpha_{\text{H}} \cdot c_{\text{CO}_3(\text{T})}}$$

Ικανές τιμές για το $\gamma_{\text{CO}_3(\text{T})}$ για να αποκτηθούν σχεδιάστηκαν και αποκτήθηκαν από τους συντελεστές ενεργότητας συναρτήσεως της ιονικής ισχύος για διαλύματα ηλεκτρολυτών, τα οποία περιέχουν NaCl, MgCl₂ και NaCl +MgCl₂ σε μοριακή αναλογία 10:1 (αυτό το θαλασσινό νερό) καθώς επίσης και από τους προηγούμενους υπολογισμούς για τα διαλύματα NaHCO₃, KHCO₃, Na₂CO₃ και K₂CO₃ (από τους Walker et al., 1927) και για θαλασσινό νερό (Sverdrup et al., 1942). Ένα σχέδιο των Debye – Huckel δόθηκε επίσης και η συμφωνία μεταξύ αυτού και το $\gamma_{\text{HCO}_3(\text{T})}$ και το $\gamma_{\text{CO}_3(\text{T})}$ ανταποκρίνεται για διαλύματα που περιέχουν KHCO₃ και K₂CO₃ όταν τα κύρια κατιόντα αλλά εκτός του K⁺ ήταν απών έδειξαν ότι ούτε τα HCO₃⁻ ούτε τα CO₃²⁻ σχημάτισαν ζευγάρια ιόντων με το K⁺. Οι χαμηλές τιμές για εκείνους τους συντελεστές ενεργότητας από την παρουσία του Na⁺ και ιδιαίτερα, Mg²⁺ ήταν συνεπής με την σύμπτωση των ζευγαριών που δίνουν τα NaCO₃⁻ και MgCO₃⁰. Τα αποτελέσματα από αυτή και άλλες έρευνες (Greenwald, 1941 Davies, 1962) χρησιμοποιήθηκαν από τους Gorrels και Thompson, 1962) για να κάνουν ένα σετ θερμοδυναμικό ζευγάρι ιόντων σταθερών ιονισμών για το κύριο θεϊκό ιόν, τα διανθρακικά και ανθρακικά ζευγάρια σε θαλασσινό νερό. Συνδυάζοντας αυτά με τις εκτιμήσεις των ανεξάρτητων συντελεστών ενεργοτήτων (εννοώ τη μέθοδο αλατιού) και υποθέτοντας ότι οι συντελεστές ενεργότητας των αφόρτιστα ζευγαριών ήταν αρκετά όμοια με εκείνα των ουδέτερων μορίων (δες εν τούτοις Kester, 1969) και εκείνα τα οποία ήσαν χωριστά αφόρτιστα ζευγάρια ήταν ίσα με εκείνα τα διανθρακικά αυτοί έκαναν ένα μοντέλο για τη συμπεριφορά στα όρια του θαλασσινού νερού των αναλογιών των ιόντων Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻ και CO₃²⁻ παριλαμβανόμενα σε ζευγάρια (βλέπε τιμές ξαναυπολογισμένες από Whitfield, στο κεφάλ. 2, πίνακ. 2.3.8). Τα συμπεράσματά τους σχετίζονται με το επιφανειακό νερό των 19‰ χλωριότητας σε 25⁰C. Αδυναμίες στην προσέγγιση είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των συντελεστών

ενεργότητας των μονών ειδών ιόντων. Τα φορτισμένα ζευγάρια και τα αφόρτιστα ζευγάρια (δες παραπάνω και Pytkowicz και Hawley, 1974). Τα αποτελέσματα μιάς εργασίας αργότερα βγήκαν από αυτό το μοντέλο και θα έπρεπε να θεωρηθούν σαν μάλλον οι πρώτοι καλοί υπολογισμοί. Αυτοί προτείνουν ότι τα ιόντα Mg^{2+} είναι δυνατά ζευγαρωμένα παρόλο που λίγα από τα ιόντα συμμετέχουν. Τα πιο πολλά ανθρακικά ιόντα, γύρω στο 1/2 θειϊκού ιόντος και 1/3 του διανθρακικού ήταν περιορισμένα να ακολουθήσουν αυτό το δρόμο.

Επόμενες έρευνες συμφωνούν με τα γενικά χαρακτηριστικά της εικόνας, παρόλο που προς το παρόν υπάρχουν διαφορές μεταξύ των προτεινόμενων τιμών για μερικούς συνδυασμούς σταθερών, και αναπόφευκτα αυτό πρέπει να αντανakλά σε διαφορές σε αποδόσεις προτεινόμενων κατανομών. Μερική από την αργότερη δουλειά έχει επεκταθεί καταλαμβάνοντας με εξετάσεις στην επιρροή της θερμοκρασίας και της πίεσης σε κάποια ισορροπία. Αυτή η παράσταση πρέπει να είναι καλοδεχούμενη, όχι μόνο γιατί αυτή επιτρέπει θερμοδυναμικές παραμέτρους τέτοιες σαν την κατάλληλη ενθαλπία και τις μεταβολές στους μερικούς μοριακούς όγκους για να υπολογιστεί, αλλά επίσης επειδή είναι πιθανόν να κάνει τις μετρήσεις σύνδεσης των σταθερών περισσότερο εφαρμόσιμες.

Σχηματισμός ζευγαριού θειϊκού ιόντος. Ο Pytkowicz και οι συνεργάτες του (Kester και Pytkowicz, 1968, 1969, 1970; Pytkowicz και Kester, 1969) έχουν υπολογίσει το αποτέλεσμα της θερμοκρασίας στον φαινομενικό σχηματισμό των σταθερών των $NaSO_4^-$ και $MgSO_4^0$ σε τεχνικό θαλασσινό νερό το αποτέλεσμα της ιονικής ισχύος (για παρ. η διορθωμένη ιονική ισχύς για ζευγάρια) των $0.608 K'_{NaSO_4}$ ($25^{\circ}C$) (Kester και Pytkowicz, 1969) και K'_{NaSO_4} ($2.5^{\circ}C$) (Kester και Pytkowicz, 1970) υπολογίσθηκαν από μια ποντενσιομετρική μέθοδο στην οποία η συγκέντρωση Na^+ από το διάλυμα του test συγκρίθηκε με εκείνο του στάνταρ στο οποίο κανένα ζευγάρι δεν υπάρχει. Πρόσθεση του συγκεντρωμένου διαλύματος $NaCl$ στο στάνταρ γινόταν μέχρι το test και το στάνταρ έδωσαν την ίδια ένδειξη με ένα ευαίσθητο ηλεκτρόδιο νατρίου. Κάτω από αυτές τις καταστάσεις (υποτέθηκε) έγινε υπόθεση ότι :

$$c_{\text{Na}(f)(\text{test})} = \frac{\gamma_{\text{Na}(\text{std})}}{\gamma_{\text{Na}(f)(\text{test})}} \cdot c_{\text{Na}(\text{std})}$$

Η αναλογία των συντελεστών ενεργότητας υπολογίστηκε από την απλή μέθοδο του άλατος και από τους υπολογισμούς της $c_{\text{Na}(f)(\text{test})}$ και μια γνώση των ολικών (για παρ. τα ζευγαρωμένα συν τα μη ζευγαρωμένα) ιόντων Na^+ στο Test του διαλύματος, η K'_{NaSO_4} θα μπορούσε να υπολογιστεί. Μετρήσεις του K'_{NaSO_4} σε 1.5°C και σε 500 και 1000 ατμόσφαιρες έγιναν κάνοντας χρήση στοιχείου παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην εξέταση της εξαρτώμενης πίεσης του pH (9.2.3.1) αλλά στην οποία η μεμβράνη ήταν ιόντα Na^+ ευαίσθητου γυαλιού. Το K'_{MgSO_4} προσδιορίστηκε σε ένα παρόμοιο τρόπο σε 25°C και μια ατμόσφαιρα (Kester και Pytkowicz, 1968) και σε 1.5°C και μια ατμόσφαιρα (Kester και Rytkowicz, 1970). Η αστάθεια του ευαίσθητου ηλεκτροδίου Mg^{2+} σε υψηλές πιέσεις προλάμβανε το πειραματικό προσδιορισμό των συντελεστών της πίεσης K'_{MgSO_4} . Αυτό υπολογίστηκε (Kester και Pytkowicz, 1970) από θεωρητικές τιμές για την μεταβολή στο μερικό μοριακό όγκο συσχετισμένο με τη διαδικασία ζευγαρώματος παρόλο την εγκυρότητα του υπολογισμού που διερωτήθηκε από το Millero, (1971a). Η K'_{CaSO_4} (25°C) επίσης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας μια ποντεσιομετρική μέθοδο και ένα ευαίσθητο ηλεκτρόδιο Ca^{2+} (Kester και Pytkowicz, 1969). Η αστάθεια του ηλεκτροδίου σε 2°C εμπόδισε τον απευθείας προσδιορισμό του συντελεστή της θερμοκρασίας. Αυτή υπέθεσαν να είναι η ίδια σαν αυτή του ζευγαριού MgSO_4 . Ο συντελεστής της πίεσης επίσης υπέθεσαν να είναι ο ίδιος με αυτόν του K'_{MgSO_4} .

Τα κύρια (αποτελέσματα) συμπεράσματα που αποκτήθηκαν από τον Pytkowicz και τον Kester και τροποποίηση που προτάθηκε από το Millero, (1971a) στη βάση των θεωρητικών υπολογισμών του αποτελέσματος της πίεσης συμπεριλαμβάνονται στην περίληψη στον πίνακα 9.13 (βλέπε επίσης Pytkowicz, 1972a).

Πίνακας 9.13

Το αποτέλεσμα της θερμοκρασίας και πίεσης σε ειδικεύση θειϊκού άλατος* σε θαλασσινό νερό (Millero 1971a).

$T (^{\circ}\text{C})$	P (atm)	%Free SO_4^{2-}	% NaSO_4^{\ominus}	% MgSO_4^{\ominus}	% CaSO_4^{\ominus}
25	1	39.0	38.0	19.0	4.0
2	1	28.0	47.0	21.0	4.0
2	1000	39.0	32.0	24.0	5.0
		42.0†	35.0†	19.0†	4.0†

* Δίνεται σαν % συνολικού θειϊκού άλατος καθώς δίνονται τα είδη. Αποτελέσματα σε 25⁰ και 2⁰ (1atm) πάρθηκαν από τον Kester και Pytkowicz, (1970).

† Υπολογισμένο από τον Millero (1971a).

Ο σχηματισμός ζευγαριού του θειϊκού άλατος σε αλατότητα του αλατιού κοντά στο 34‰ είναι εξώθερμη και συνεπώς ο λογαριασμός ζευγαρώματος αυξάνει με μείωση της θερμοκρασίας (οι προβλέψεις που έγιναν από τον Lafon, 1970). Ο σχηματισμός σταθερών του NaSO_4^{\ominus} , MgSO_4^{\ominus} και CaSO_4^{\ominus} μειώνεται με αύξηση της πίεσης (θετική μεταβολή του μερικού μοριακού όγκου συνοδευόμενη από σχηματισμό ζευγαριού). Τα αποτελέσματα σε σχέση με το αποτέλεσμα της πίεσης στο σχηματισμό ζευγαριού MgSO_4^{\ominus} και CaSO_4^{\ominus} βασίζονται σε θεωρητικές υποθέσεις και πειραματικούς προσδιορισμούς είναι επιθυμητές (Millero, 1971a; Pytkowicz, 1972a).

Διτανθρακικός και ανθρακικός σχηματισμός ζευγαριού. Μια πρόσφατη έρευνα όσον αφορά το ζευγάρωμα ιόντων του HCO_3^- και CO_3^{2-} σε διαλύματα έχοντας ιονική ισχύ σε θαλασσινό νερό, έχει γίνει από τον Hawley, (1973), ο οποίος βάσισε τη μέθοδό του στην εκθετική εξάρτηση των σταθερών του φαινομενικού ιονισμού του ανθρακικού οξέος (δες Pytkowicz και Hawley, 1974). Αυτός έδειξε ότι η παρατηρούμενη τιμή του K'_I ($\equiv K'_{II}$) * σχετίζεται με τις διάφορες σταθερές του ιονικού συσχετισμού από :

*το σύμβολο K'_{II} έχει κρατηθεί σαν απόθεμα για τις φαινομενικές σταθερές τύπου Lyman υπολογισμένες σε νερό έχοντας τη σχετική ιονική σύσταση για θαλασσινό νερό.

$$\frac{K_1'}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{CO}_2(\text{T})}} = \frac{K_{(\text{TD})} \cdot k}{\gamma_{\text{HCO}_3(\text{f})}} [1 + K_{\text{NaHCO}_3}' \cdot c_{\text{Na}(\text{f})} + K_{\text{MgHCO}_3}' \cdot c_{\text{Mg}(\text{f})} + K_{\text{CaHCO}_3}' \cdot c_{\text{Ca}(\text{f})}] \quad (9.128)$$

όπου $\gamma_{\text{HCO}_3(\text{f})}$ είναι ο συντελεστής ενεργότητας του ελεύθερου ιόντος HCO_3^- και το k σχετίζεται με το pH και του ιονική ισχύ του ιόντος υδρογόνου α_{H} από :

$$X = k \cdot \alpha_{\text{H}}$$

όπου $\text{pH} = -\log X$

(Pytkowicz, 1968; Hawley, 1973). Το $K_{(\text{TD})}$ είναι ανεξάρτητο από την ιονική ισχύ και k και $\gamma_{\text{HCO}_3(\text{f})}$ έχει υποτεθεί να είναι έτσι. Στην εξίσωση (9,128), K_{NaHCO_3}' είναι μια προσεγγιστική σταθερά στοιχειομετρικού ιόντος και η $c_{\text{Na}(\text{f})}$ κτλ. είναι οι ελεύθερες (μη σχηματισμένες) συγκεντρώσεις των κατιόντων. Υπολογισμός του K_1' από μια πορεία ποτενσιομετρική τιτλοδότηση προσέφερε για ένα αριθμό διαλυμάτων διαφορετικής ιονικής σύστασης αλλά κάθε τι ιονική ισχύος ίση με το θαλασσινό νερό έδωσε τη δυνατότητα σε μια σειρά στιγμιαίων εξισώσεων του τύπου της εξίσωσης (9.128) να αποκτηθούν. Διάλυμα αυτού του σετ έδωσε τη δυνατότητα στις σταθεράς ανεξάρτητου ιονικού συνδέσμου να αποκτηθούν.

Μια επέκταση αυτής της προσέγγισης στον υπολογισμό των σταθερών ιονισμού του ανθρακικού ιόντος έκανε χρήση της εξίσωσης :

$$\frac{K_1' \cdot K_2'}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{CO}_2(\text{T})}} = \frac{k^2 \cdot K_{1(\text{TD})} \cdot K_{2(\text{TD})}}{\gamma_{\text{CO}_3(\text{f})}} [1 + K_{\text{NaCO}_3}' \cdot c_{\text{Na}(\text{f})} + K_{\text{MgCO}_3}' \cdot c_{\text{Mg}(\text{f})} + K_{\text{CaCO}_3}' \cdot c_{\text{Ca}(\text{f})}] \quad (9.129)$$

όπου $\gamma_{\text{CO}_3(\text{f})}$ είναι ο συντελεστής ενεργότητας του ελεύθερου ιόντος CO_3^{2-} και είναι σταδιακά ανεξάρτητο από την σύσταση του διαλύματος με σταθερά ιονική ισχύ. Τα K_1' και K_2' είναι συνάρτηση της σύστασης διαλύματος, και ένα σετ των στιγμιαίων εξισώσεων του τύπου της εξίσωσης (9.129) γενικεύτηκε από τον υπολογισμό $K_1' \cdot K_2'$ για έναν αριθμό διαλυμάτων για την ίδια φαινομενική ιονική ισχύ (από το θαλασσινό νερό) αλλά διαφορετικής ιονικής ισχύος. Διάλυμα του σετ των εξισώσεων έδωσε τη

δυνατότητα να υπολογιστούν οι τιμές για τις ανεξάρτητες σταθερές ιονισμού του ανθρακικού ιόντος. Μια ικανοποιητική λύση θα μπορούσε να αποκτηθεί μόνο υποθέτοντας ότι, επιπροσθέτως στα ενδεικνυόμενα ζευγάρια στην (9.129), οι τριπλοί συσχετισμοί $Mg_2CO_3^{2+}$, $MgCaCO_3^{2+}$ και πιθανότατα το $Ca_2CO_3^{2+}$ σχηματίστηκαν.

Σταθερές συζεύξης σε 25°C βρέθηκαν από τον Hawley και περιλαμβάνονται περιληπτικά στον πίνακα 9.14 μαζί με τις τιμές που αποκτήθηκαν από άλλους ερευνητές (Garrels και Thompson, 1962; Kester και Pytkowicz, 1969; Butler και Huston, 1970; Hansson, 1972). Ο Pytkowicz και Hawley, (1974) χρησιμοποίησαν τις σταθερές για τα διανθρακικά και ανθρακικά ιόντα σε συνδυασμό με (i) με τη σύζευξη των σταθερών του θειικού άλατος για τα ιόντα Na^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} , βρέθηκε από τον Pytkowicz και Kester, (1969) και Kester και Pytkowicz, (1968, 1969), (ii) σχετική σταθερή σύζευξη του θειικού καλίου βασισμένο στους υπολογισμούς Garrel και Thompson των συντελεστών της ιονικής ισχύος και του σταθερού θερμοδυναμικού συσχετισμού και (iii) με τη σταθερά σύζευξη του μαγνησίου και φθοριούχου ασβεστίου που αναφέρθηκε σαν παρ. από τον Elquist (1970). Κατά αυτόν τον τρόπο αυτοί απέκτησαν την κατανομή των ειδών θαλασσινού νερού και δίνονται στον πίνακα 9.15 (δες επίσης Hawley, 1973).

Πίνακας 9.14

Στοιχειομετρικές συζεύξεις σταθερών για τα κυρίως χημικά είδη σε θαλασσινό νερό για 34‰ διαλυτότητας αλατιού σε 25°C (Pytkowicz και Hawley, 1974)

Ιόντα	(1)	(2)	(3)	(4)
Ionic strength	0.72	0.66	0.5	1.0
$NaHCO_3^0$	0.280	0.26	0.39	0.21
$MgHCO_3^+$	1.62	5.22	—	1.04
$CaHCO_3^+$	1.96	5.10	—	1.04
$NaCO_3^-$	4.25	4.16	1.38	1.86
$MgCO_3^0$	112	160	—	32.5
$Mg_2CO_3^{2+}$	387	—	—	—
$CaCO_3^0$	162	78	—	32.5
$MgCaCO_3^{2+}$	1040	—	—	—

(1) Pytkowicz and Hawley (1974)

(2) Garrels and Thompson (1962)

(3) Butler and Huston (1970)

Η κατανομή των κατιόντων διαφέρει ελαφρώς μόνο από ένα προσδιορισμό που προτάθηκε από τον Kester και τον Pytkowicz, (1969). Η κατανομή των ανιόντων διαφέρει σημαντικά από την προηγούμενη ταξινόμηση σε πίνακα, εν μέρει γιατί ο Kester και ο Pytkowicz δεν έλαβαν υπόψη των το σχηματισμό των τριπλών συζεύξεων. Η κατανομή φαίνεται στον πίνακα 9.15 διαφέρει πιο πολύ από αυτή που προτάθηκε από τους Garrels και Thompson και αντανακλά το γεγονός ότι ο προσδιορισμός από τον Hawley των σταθερών των διτανθρακικών και ανθρακικών συζεύξεων δείχνει την σύζευξη ασβεστίου να είναι πιο σημαντική σχετικά με αυτή του μαγνησίου από ότι πιστεύτηκε να είναι από τον Garrels και Thompson.

Πίνακας 9.15

Είδη σε θαλασσινό νερό αλατότητας 34‰ σε 25⁰C (Pytkowicz και Hawley, 1974).

	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
Total molality	0.4822	0.05489	0.01063	0.01062
% Free Metal	97.70	89.11	88.35	100.00
% MSO ₄	2.25	10.35	10.87	
% MHCO ₃	0.05	9.24	0.29	
% MCO ₃	0.01	0.17	0.41	
% Mg ₂ CO ₃		0.03		
% MgCaCO ₃		0.01	0.07	
% MF		0.07	0.02	
	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	F ⁻
Total molality	0.02906	0.00214	0.000171	0.000080
% Free anion	39.19	81.33	7.99	51.04
% NaX	37.29	10.73	15.99	
% MgX	19.55	6.44	43.86	46.94
% CaX	3.97	1.50	20.96	2.02
% Mg ₂ CO ₃			7.39	
% MgCaCO ₃			3.82	

Καθώς μπορεί να είναι αναμενόμενο, μια καλή μοιρασιά περιλαμβάνεται του μαγνησίου και του ασβεστίου του θαλασσινού νερού στην ιονική σύζευξη, αλλά λίγο από το κάλλιο (περιλαμβάνεται) από τα ανιόντα, περισσότερο από το 90% του ανθρακικού συμμετέχει σε ζευγάρια ή τριπλό σχηματισμό των ιόντων και γύρω στο

60% του θειικού αλατιού είναι συζευγμένο. Μόνο γύρω στα 20% του διτανθρακικού σχηματίζει ζευγάρια ιόντων.

Παρόλο που τα πιο πολλά ζευγαρωμένα ανθρακικά ιόντα και τα διτανθρακικά σε θαλασσινό νερό είναι συζευγμένα με τα κύρια ιόντα Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} , θα έπρεπε να εκτιμηθεί ότι άλλα παρόντα ιόντα σε πιο χαμηλότερες συγκεντρώσεις επίσης συμμετέχουν στο σχηματισμό ζευγαριών ανθρακικών (για παρ. PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CuCO_3^0 , ZnCO_3^0 δες παρ. κεφ. 3 και επίσης Stum και Bilinski, 1972; Zirino και Healy, 1970; Zirino και Yamamoto, 1972).

Σχηματισμός ζευγαριού βορικού οξέος. Το βορικό οξύ είναι γνωστό ότι συμμετέχει σε σχηματισμό ζευγαριών ιόντων (Sillen και Martell, 1964; Kester και Byrne, 1972; Oyrssen και Hansson, 1973) και πρόσφατα Byrne και Kester, (1974) έχουν υπολογίσει το σχηματισμό των σταθερών για τα είδη $\text{NaB}(\text{OH})_4^0$, $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$ και $\text{MgB}(\text{OH})_4^+$ (0.57, 13.0 και 8.0 αντίστοιχα σε 25°C και ιονική ισχύ 0.68). Περίπου το 44% του ιόντος βορικού οξέος σε θαλασσινό νερό περιπλέκεται κατά αυτόν τον τρόπο.

9.2.4. Καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου και διάλυση

Τα ανώτερα στρώματα των πιο πολλών ωκεανών του κόσμου είναι κορεσμένα ή υπερκορεσμένα όσον αφορά το CaCO_3 όπου συχνά τα χαμηλότερα στρώματα (παρακάτω ca 300m στον πιο πολύ του Ατλαντικού και κεντρικού Ειρηνικού και 200-1000m στο Βόρειο Ειρηνικό - δες παρ. Pytkowicz, 1956b, 1970) είναι ακόρεστα. Συχνά, ιζήματα βρέθηκαν πάνω από ένα συγκεκριμένο βάθος - Το αντισταθμιστικό βάθος, είναι σχετικά πλούσιο σε ασβεστοειδή υλικά. Κάτω από αυτό τον ορίζοντα υπάρχει μια δραματική μείωση στο περιεχόμενο σε CaCO_3 . Καθαρά αυτά τα χαρακτηριστικά λαμβάνουν τα προβλήματα από τη διάλυση CaCO_3 και τη μεταφορά. Έτσι οι κύριες συνθήκες καθίζησης του CaCO_3 και της διάλυσης ρυθμίζονται εξαιτίας της ανοχής του ανθρακικού ιόντος στην καθίζηση και τη διάλυση στην ευκινησία του ιόντος Ca^{2+} κατά τη διάρκεια της διαγέννησης μετά την

απόθεση η αρχή του αντισταθμιστικού βάθους και η μεταφορά του Ca στους ωκεανούς.

Μετακίνησης του διαλυμένου CaCO_3 συμβαίνει σε ανταπόδοση της βιολογικής απαίτησης του ανθρακικού ασβεστίου το οποίο χρησιμοποιείται από τους οργανισμούς και έτσι οδηγεί στην αποσύνθεση των ερειπίων του ασβεστίου. Επιπροσθέτως, υπάρχει η πιθανότητα της χημικής καθίζησης όταν βέβαιες συνθήκες (θερμοδυναμική και κινητική) είναι ικανοποιητικές. Αυτές είναι ότι το νερό θα έπρεπε τουλάχιστον να είναι κορεσμένο όσον αφορά το CaCO_3 και ο ρυθμός της παραγωγής και της αύξησης των πυρήνων της ανθρακικής αποσύνθεσης είναι επαρκείς. Είναι πιθανό ότι τέτοιος σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου συμβαίνει σε έναν αριθμό περιορισμένων περιοχών (για παρ. όχθες της Μπαχάμα), αλλά παρόλο που εδώ η ρηχότητα των όχθων και η προσβασιμότητα των προϋπαρχόντων πυρήνων και μορίων σκόνης κάνουν ετερογενή καθίζηση διαμέσου του πιθανού σχηματισμού, δεν είναι βέβαιο ότι, η βελόνα αποσύνθεσης του αραγωνίτη έχει σαν αποτέλεσμα την ανόργανη καθίζηση από τότε που ο υπολογισμός της ομογενούς πυρηνοποίησης είναι πιθανόν να είναι τόσο χαμηλός (δες Berner, 1971).

Η λήψη του CaCO_3 από το θαλασσινό νερό έρχεται σαν συμπέρασμα από την γήινη συνεισφορά των (πετρών) βράχων που περιέχουν ασβέστιο και από την προσβολή του θαλασσινού νερού στα ιζήματα (Gieskes, 1974; Edmond, 1974) και πιθανόν επίσης σε ασβεστοειδή τεστ και σκόνες μορίων CaCO_3 καθώς αυτές πέφτουν διαμέσου της στήλης νερού (Pytkowicz, 1973b). Εδώ επίσης οι κινητικοί παράγοντες μπορεί να είναι σημαντικοί (δες επίσης Edmond, 1974).

Από τότε που το σύστημα θαλασσινού νερού / ανθρακικού ασβεστίου είναι στενά συνδεδεμένα με το πιο γενικό σύστημα άνθρακος, η προσθήκη ή η μετακίνηση του CaCO_3 συνοδεύεται από αλλαγές στην αλκαλικότητα και στο ΣCO_2 . Η αλλαγή στην ανθρακική αλκαλικότητα σχετίζεται με τα διαλυμένα μόρια του CaCO_3 , Δc_{Ca} με την $\Delta\text{CA} = 2 \times \Delta c_{\text{Ca}}$ και την αντίστοιχη αλλαγή στο ΣCO_2 είναι η $\Delta(\Sigma\text{CO}_2) = \Delta c_{\text{Ca}}$. Το ανθρακικό ιόν το οποίο μπαίνει στο διάλυμα επίσης θα γίνει μέρος του γενικού ανθρακικού – διανθρακικού συστήματος, αλλά είναι γεγονός ότι από τότε που στο θαλασσινό νερό οι στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις του Ca^{2+} , HCO_3^- και CO_3^{2-} είναι γύρω στο 10^{-2} , 20×10^{-4} και $2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ αντίστοιχα, μικρές λήψεις του CaCO_3 μπορεί επίσης να προκαλέσουν αλλαγές αρκετών εκατοντάδων

στην επί τοις % στο $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$ αλλά μόνο λίγο τοις % σε $c_{\text{Ca}(\text{T})}$ και $c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$. Στην πραγματικότητα η αναλογία $c_{\text{Ca}(\text{T})}$ / περιεκτικότητα σε χλώριο του θαλασσινού νερού δεν ποικίλει πιο πολύ από 1%.

9.2.4.1 Διάλυμα ανθρακικού ασβεστίου στερεάς ισορροπίας.

Οι θερμοδυναμικές απαιτήσεις για την ισορροπία στο διάλυμα είναι :

$$\mu_{\text{CaCO}_3(\text{s})} = \mu_{\text{Ca}} + \mu_{\text{CO}_3}$$

όπου $\mu_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ είναι το χημικό δυναμικό του στερεού ανθρακικού ιόντος και το μ_{Ca} και μ_{CO_3} είναι εκείνα τα ιόντα του ασβεστίου και ανθρακικού ιόντος στο διάλυμα αντίστοιχα. Τα χημικά δυναμικά του διαλυμένου Ca^{2+} και CO_3^{2-} δίνεται από :

$$\mu_{\text{Ca}} = \mu_{\text{Ca}}^{\circ}(\text{P}, \text{T}) + \text{RT} \ln a_{\text{Ca}}$$

$$\mu_{\text{CO}_3} = \mu_{\text{CO}_3}^{\circ}(\text{P}, \text{T}) + \text{RT} \ln a_{\text{CO}_3}$$

αντίστοιχα, $\mu_{\text{Ca}}^{\circ}(\text{P}, \text{T})$ και $\mu_{\text{CO}_3}^{\circ}(\text{P}, \text{T})$ είναι τα σταθερά χημικά δυναμικά. Συνδυασμός αυτών των 3 εκφράσεων οδηγεί σε :

$$\exp \frac{\mu_{\text{CaCO}_3(\text{s})} - (\mu_{\text{Ca}}^{\circ} + \mu_{\text{CO}_3}^{\circ})}{\text{RT}} = a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{CO}_3} = K_{\text{CaCO}_3}$$

όπου K_{CaCO_3} είναι η ενεργότητα του γινομένου διαλυτότητας. Η τιμή για $\mu_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ (και ως εκ τούτου, του K_{CaCO_3}) εξαρτάται από την κρυσταλλική τροποποίηση του CaCO_3 . Φυσικό ανθρακικό ασβέστιο δείχνει τρεις τροποποιήσεις, του αραγωνίτη σε ασβεσίτη. Από αυτές ο βατερίτης δεν είναι επαρκώς επεκταμένος για να είναι γενικού ενδιαφέροντος. Από άλλους τύπους ο αραγωνίτης είναι μετασταθής όσον αφορά τον ασβεσίτη σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες και συνεπώς έχει ένα ψηλότερο χημικό δυναμικό και, ως εκ τούτου, μια ψηλότερη σταθερά γινομένου διαλυτότητας. Η θερμοδυναμική (ενεργότητα) σταθερά διαλυτότητας του ασβεσίτη και αραγωνίτη (K_{calc} και K_{arag}) σε 25°C είναι γύρω στα 4.0×10^{-9} και 6.3×10^{-9}

αντίστοιχα (Berner, 1971). Η σταθερά των γινομένων διαλυτότητας και των δύο μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Γιατί το ενδιαφέρον είναι γενικά εστιασμένο σε συγκεντρώσεις από ότι σε ενεργότητες, χρήση κοινά γίνεται της φαινομενικής (στοιχειομετρικής) σταθεράς των γινομένων διαλυτικότητας των K'_{calc} και K'_{arag} (Pytkowicz, 1969a,b). Αυτά σχετίζονται με τις αντίστοιχες θερμοδυναμικές ποιότητες

$$\text{από} \quad K'_{\text{Ασβεστίτη}} = [c_{Ca(T)} \cdot c_{CO_3(T)}]_{calc} = \frac{K_{calc}}{\gamma_{Ca(T)} \cdot \gamma_{CO_3(T)}}$$

$$\text{και} \quad K'_{\text{Αραγωνίτη}} = [c_{Ca(T)} \cdot c_{CO_3(T)}]_{arag} = \frac{K_{arag}}{\gamma_{Ca(T)} \cdot \gamma_{CO_3(T)}}$$

όπου $c_{Ca(T)}$ και $c_{CO_3(T)}$ είναι οι ολικές συγκεντρώσεις των ιόντων με τους κατάλληλους τύπους, των στερεών μορφών και $\gamma_{Ca(T)}$ και $\gamma_{CO_3(T)}$ είναι οι συντελεστές στοιχειομετρικών ενεργοτήτων.

Αξιόλογες τιμές για K'_{calc} και K'_{arag} είναι ζωτικά για πολλές προοπτικές στην έρευνα της ανθρακικής διαλυτότητας και πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για να προσδιορίσουν αυτά σε συνάρτηση της αλατότητας, της θερμοκρασίας και της πίεσης (Wattenberg, 1933; 1936 Wattenberg και Timmerman, 1936; Smith, 1940; Hindman, 1943; Kramer, 1958; Mac Intyre, 1965; Braker και Takahashi, 1966). Η πιο πολύ από την πρόσφατη δουλειά έχει εξετασθεί κριτικά από τους Edmond και Gieskes, (1970) (δες επίσης Li et al., 1969; Ben -Yaakov και Goldhaber, 1973; Ingle et al., 1973).

Μετρήσεις της σταθεράς των γινομένων διαλυτότητας που έγιναν σε φυσικό θαλασσινό νερό υπόκειται σε πιθανό ρίσκο των αβεβαιοτήτων προερχόμενες από αλλαγές στην επιφάνεια του στερεού σαν αποτέλεσμα της αλλαγής του ιόντος ασβεστίου με άλλα κατιόντα, ιδιαιτέρως του ιόντος Mg^{2+} , του θαλασσινού νερού. Αρκετές έρευνες έχουν αποσπάσει την προσοχή σ' αυτή την πιθανότητα (δες παρ. Berner, 1966, 1971; Pytkowicz και Fouler, 1967; Pytkowicz et al., 1967; Pytkowicz 1968, 1969a) και έχει υποστηριχτεί ότι αυτή η συμπεριφορά μπορεί να προκαλέσει διαλυτότητα η οποία είναι καλά καθορισμένη στη θερμοδυναμική αίσθηση. Η υστέρηση της διαλυτότητας μπορεί να είναι φαινομενικής, Το γινόμενο διαλυτότητας

προσδιορίστηκε από την προσέγγιση του υποακόρεστου που είναι διαφορετικό από αυτό που προσδιορίστηκε από την προσέγγιση στην υπέρκορη κατάσταση. Εντούτοις η υστέρησης δεν ανακαλύφθηκε από τον MacIntyre (1965). Εν τούτοις τα αποτελέσματα που αποκτήθηκαν από τον MacIntyre πιθανόν είναι τα πιο αξιόπιστα από αυτά που είναι διαθέσιμα μέχρι το 1973 (δες παρ. Edmond και Gieskes, 1970), η απόλυτή τους εφαρμογή στις συνθήκες οι οποίες αποκτούνται στο θαλασσίνο νερό έχει αμφισβητηθεί (μελετηθεί) (Ben-Yaakon και Goldhaber, 1973 - δες παρακάτω).

Πάνω από μια περιοχή ιονικής ισχύος σαν εκείνη του νερού του ωκεανού K'_{calc} και K'_{arag} αυξάνει με την αύξηση της αλατότητας (εν μέρει λόγω των μη ειδικού τύπου αλληλεπιδράσεων, Debye-Huckel αλλά κυρίως λόγω του σχηματισμού ζευγαριού ιόντος), και στη διαλυτότητα του νερού του ωκεανού υπάρχουν μερικά 100 φορές μεγαλύτερα από τις αντίστοιχες τιμές για διαλύματα με αποσταγμένο νερό. Σχέδια των παρεχόμενων πληροφοριών που έχουν δοθεί από τους Hamond και Gieskes, (1970) για ασβεστίτη και αραγωνίτη έδειξαν ότι υπήρξε αιτιολογική διαφωνία μεταξύ των μετρήσεων που έγιναν από τον Hindman, 1943) και εκείνους που έγιναν από τον MacIntyre αλλά, σχετικά με αυτές, οι πιο πρόσφατοι προσδιορισμοί που έγιναν από τους Wattenberg και Timmerman, (1936) έδειξαν έναν φαινομενικό συστηματικό λάθος που πιθανά αποδίδεται στα ηλεκτρόδια κινυδρόνης, ηλεκτρόδια που χρησιμοποίησαν στην δουλειά τους (Edmond και Gieskes, 1970).

Οι Edmond και Gieskes συμπεριλαμβάνοντας τον ασβεστίτη και αραγωνίτη δίνονται από :

$$K'_{Ασβεστίτη} = (0.1614 + 0.02892 \times Cl\% - 0.0063t) \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

$$K'_{Αραγωνίτη} = (0.5115 + 0.02892 \times Cl\% - 0.0063t) \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

όπου t είναι η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) για την περιοχή χλωριότητας 15-25‰ και η περιοχή θερμοκρασίας 0-40 $^{\circ}\text{C}$. Παρόμοιες σχέσεις έχουν επίσης προταθεί από τον Li et al., και άλλους, (1969). Εντούτοις, σε πιο πρόσφατο προσδιορισμό (Ingle et al., 1973) προτείνουν ότι και η τιμή για το $K'_{Ασβεστίτη}$ και του συντελεστή θερμοκρασίας είναι λιγότερη από ότι η παραπάνω έκφραση υπονοεί (δες παρακάτω).

Η αυστηρή εγκυρότητα των εφαρμοσμένων βέβαιων εργαστηριακών προσδιορισμών του $K'_{\text{Ασβεσάτη}}$ και του $K'_{\text{Αραγωνίτη}}$ σε συστήματα φυσικού νερού έχουν μελετηθεί και ερευνηθεί από τους Ben-Yaakon και Goldhaber (1973). Η βάση της κριτικής τους ήταν ότι οι φαινομενικές σταθερές είναι συνάρτηση και της ιονικής ισχύος και της σύστασης του διαλύματος. Συνεπώς οι πειραματικοί προσδιορισμοί των φαινομενικών σταθερών θα έπρεπε μόνο να εφαρμόζονται σε μέσα στα οποία έχουν μια σύσταση και μία ιονική ισχύ παρόμοια με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των σταθερών. Τώρα, για λόγους πειραματικής ευκολίας ο MacIntyre έκανε μέρος της έρευνας του χρησιμοποιώντας μερικές πιέσεις του διοξειδίου του άνθρακα μιας ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα ότι η συγκέντρωση ασβεστίου και ιδιαίτερα η ανθρακική αλκαλικότητα συγκρίθηκε υπερτιμώμενα με εκείνες του φυσικού θαλασσινού νερού. Οι Ben-Yaakon και Goldhaber θεώρησαν ότι αυτές οι μεταβολές της σύστασης επηρεάζουν το $K'_{\text{Ασβεσάτη}}$, K'_{II} και K'_2 (το τελευταίο από τα δύο χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό της διαλυτότητας του προϊόντος) ότι η διόρθωση χρειάζεται πριν τα αποτελέσματα του MacIntyre εφαρμοστούν σε θαλασσινό νερό. Μια διαδικασία διόρθωσης βασισμένη στο μοντέλο του Garrels και Thompson, (1962) έδειξαν μια τιμή για το $K'_{\text{Ασβεσάτη}}$ (εφαρμόσιμη σε θαλασσινό νερό των 19 Cl‰ σε 25°C) του $5.2 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ γύρω στα 6.3% κάτω από ότι δόθηκε από τον MacIntyre. Εντούτοις, ο Ingle et al. έχουν αποδείξει ότι, κάνοντας αυτή τη διόρθωση, οι Ben-Yaakon και Goldhaber δεν έλαβαν υπόψη τους το γεγονός ότι μερική δουλειά του MacIntyres έγινε σε χλωριότητα 18 Cl‰.

Οι προσδιορισμοί από τον Ingle et al., (1973) έγιναν στο φως των προηγούμενων ερευνών, και ιδιαίτερη φροντίδα έγινε για να μειώσουν τις πηγές αβεβαιότητας προερχόμενες από τη πρόσθεση του στερεού (αναλυτικά ο βαθμός του ανθρακικού ασβεστίου και Ισλανδικός σχιστόλιθος) από μια διαδικασία πλουσίματος και υπερηχητικής μεταχείρισης σκόπευε να μετακινήσει την ειδική παραμόρφωση. Η ισορροπία βρήκε προσέγγιση στον ακόρεστο και στον υπέρκορο. Διότι ακριβής γνώση της δεύτερης σταθεράς ιονισμού του ανθρακικού οξέος είναι σημαντική εάν οι αξιόλογες τιμές για $K'_{\text{Ασβεσάτη}}$ πρόκειται να αποκτηθούν, αυτές οι εργασίες βασίστηκαν στις μετρήσεις τους πάνω στον υπολογισμό του K'_2 που έγινε

από τον Mehrbach κλπ. (1973). Σύμφωνα με τον Ingle et al. η τιμή του $K'_{\text{Ασβεστίτη}}$ σε 25°C είναι $(4.59 \pm 0.05) \times 10^{-7} \text{ mol}^2 (\text{Kg θαλασσινού νερού})^{-2}$ με ένα συντελεστή θερμοκρασίας του $-0.0108 \times 10^{-7} (\text{°C})^{-1}$ μεταξύ 2 και 25°C. Οι μέσοι όροι των τιμών που αναφέρθηκαν από τον Ingle et al. δίνονται στον πίνακα 9.16 και σύμφωνα με αυτούς, η $K'_{\text{Ασβεστίτη}}$ σε μια ατμοσφαιρική πίεση δίνεται από :

$$K'_{\text{calc}} = (1.390 - 3.096 \times 10^{-3}t) \times S \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ Kg}^{-2}$$

όπου t είναι η θερμοκρασία (°C) και S είναι η αλατότητα (‰)

Πίνακας 9.16

Το φαινομενικό γινόμενο διαλυτότητας του ασβεστίτη σε θαλασσινό νερό αλατότητας 35‰.
(από Ingle et al., 1973).

Θερμοκρασία (°C)	$K'_{\text{calc}} \times 10^7 (\text{mol}^2 (\text{Kg θαλασσινού νερού})^{-2})$
2	4.83
13	4.75
25	4.59

Η εξάρτηση του φαινομενικού γινομένου διαλυτότητας του ασβεστίτη και αραγωνίτη πάνω στην πίεση που είχε εξεταστεί από τον Pytkowicz και Connors, (1964) (Ο αραγωνίτη Ιλίτης, 6 και 21°C), Ο Pytkowicz et al., (1967) (Aragonite oobites, 2°C), οι Pytkowicz και Fowler, (1967), (ασβεστίτης Foraminifera 21°C) και Hawley και Pytkowicz, (1969), (αραγωνίτης Ιλίτης 2°C). Η πρωταρχική έρευνα από τους Pytkowicz και Connors βασίστηκε σε μια αποσυμπύεση της τεχνικής στην οποία ο αραγωνίτης - Ιλίτης εξισώθηκαν με τη διάλυση σε υψηλές πιέσεις, το σύστημα αποσυμπιεσμένο και το pH μετρημένο. Θεωρήθηκε ότι ο ρυθμός της πυρηνοποίησης του υπέρκορου αποσυμπιεσμένου διαλύματος ήταν αρκετά χαμηλή για να μην ακυρωθούν τα αποτελέσματα. Εντούτοις, οι Edmond και Gieskes, (1970) θεώρησαν ότι οι ελαφρά χαμηλότερες τιμές για K'_{arag} σε υψηλές πιέσεις που αποκτήθηκαν από τους Pytkowicz και Connors συγκρίθηκαν με προσδιορισμούς αργότερα που έγιναν από την σχολή του Pytkowicz υπονοεί ότι ίσως έχει υπάρξει

κάποια καθίζηση ξανά. Μετέπειτες έρευνες του $K'_{\text{Αραγωνίτη}}$ και του $K'_{\text{Ασβεστίτη}}$ σε υψηλές πιέσεις ($(K'_{\text{Αραγωνίτη}})_P$ και $(K'_{\text{Ασβεστίτη}})_P$) που έγιναν από τον Pytkowicz και τους συνεργάτες του βασίστηκαν σε μετρήσεις επιτόπιες (in situ) του pH σε ένα κύτταρο υψηλής πίεσης. Για τον αραγωνίτη ο συντελεστής πίεσης οριζόμενος εδώ σαν αναλογία του φαινομενικού γενομένου διαλυτότητας σε πίεση P σε αυτή εκείνη με μια ατμόσφαιρα – δες επίσης Pytkowicz, (1968) – δίνεται από :

$$\frac{(K'_{\text{arag}})_P}{(K'_{\text{arag}})_1} = \frac{(c_{\text{Ca(T)}})_P \cdot (c_{\text{CO}_3(\text{T})})_P}{(c_{\text{Ca(T}})_1 \cdot (c_{\text{CO}_3(\text{T})})_1} \quad (9.130)$$

όταν οι συγκεντρώσεις ασβεστίου και διτανθρακικού ιόντος αλλάξουν μόνο ελαφρώς κατά τη διάρκεια της εξισορρόπησης ενώ οι αλλαγές του ανθρακικού ιόντος έχουν γίνει αρκετές φορές, η έκφραση στο (9.130) όταν συγκρίθηκαν με εκείνη για τη δεύτερη φαινομενική σταθερά ιονισμού για το ανθρακικό οξύ ($K'_2 = \alpha_H \cdot c_{\text{CO}_3(\text{T})} \cdot c_{\text{HCO}_3(\text{T})}$) δίνει, μια καλή προσέγγιση,

$$\frac{(K'_{\text{arag}})_P}{(K'_{\text{arag}})_1} = \frac{(K'_2)_P \cdot (\alpha_H)_1}{(K'_2)_1 \cdot (\alpha_H)_P}$$

Μια παρόμοια έκφραση ισχύει για τον ασβεστίτη. Κάτι πιο πολύπλοκες εκφράσεις χρειάστηκαν για τον συντελεστή της πίεσης όταν το βορικό ιόν υπήρχε στο θαλασσινό νερό (Hanley και Pytkowicz, 1969). Οι κατάλληλες τιμές για $(K'_2)_P$ πάρθηκαν από την εργασία του Gulberson et al., (1967).

Οι συντελεστές της πίεσης για τον ασβεστίτη και τον αραγωνίτη του φαινομενικού γενομένου διαλυτότητας δίνεται στον πίνακα 9.17 και επίσης στο σχήμα (Edmond και Gieskes, 1970) το οποίο δείχνει τον λογάριθμο του λόγου να είναι μια γραμμική συνάρτηση της εφαρμόσιμης πίεσης μέχρι 1000 atm. Μερική υστέρηση σημειώθηκε στη χαλάρωση της πίεσης, πιθανόν λόγω της μερικής μεταβολής της επιφάνειας του μορίου. Εντούτοις, πρακτικά, κατεβαίνοντας τα τεστ εμπειρίας μόνο μια προοδευτική πίεση αυξάνει.

τους Edmond και Geiskes για να περιγράψουν καλύτερα τα παρεχόμενα δεδομένα τα οποία είναι :

$$\Delta \bar{V}_{\text{calc}} = -(35.4 - 0.23t) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

και

$$\Delta \bar{V}_{\text{arag}} = -(32.8 - 0.23t) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

όπου t είναι η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$). Ο υπολογισμός της εξαρτημένης θερμοκρασίας βασίζεται σε πειράματα της σχολής του Pytkowicz για τον αραγωγίτη σε 2 και 22°C και υποτίθεται να εκφράζει επίσης τον ασβεστίτη.

Στην ανάλυσή τους για τα παρεχόμενα δεδομένα, ο Li και οι λοιποί (1967) έδωσε $\Delta \bar{V}$ να είναι $-29.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $-27.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ για τον ασβεστίτη και τον αραγωνίτη αντίστοιχα, και θεώρησαν τους συντελεστές της θερμοκρασίας της $\Delta \bar{V}$ να είναι ασήμαντες.

Στις παραπάνω σχέσεις το $\Delta \bar{V}_{\text{calc}}$ θα περιμέναμε να ανταποκρίνεται στο $\bar{V}_{\text{CaCO}_3}^* - V_{\text{Ασβεστίτη}}$ όπου $V_{\text{Ασβεστίτη}}$ είναι ο μοριακός όγκος του ασβεστίτη ($36.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ – Weast, (1965)) και $\bar{V}_{\text{CaCO}_3}^*$ είναι ο μερικός μοριακός όγκος του CaCO_3 σε θαλασσινό νερό. Ένας προσδιορισμός του $\bar{V}_{\text{CaCO}_3}^*$ από τον Duedall, (1972) έδωσε μια τιμή $-6.5 \pm 1.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ το οποίο, όταν συγκρίθηκε με τον μοριακό όγκο του ασβεστίτη, οδηγεί σε μια προβλεπόμενη τιμή για $\Delta \bar{V}$ του $-43.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ σε 20°C . Οι Millero και Berner, (1972) υπολόγισαν αυτή την ποσότητα βασισμένοι σε ένα μοντέλο ζευγαριού ιόντος να είναι $-39.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ για τον ασβεστίτη και $-36.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ για τον αραγωγίτη (και τα 2 σε 25°C). Σύμφωνα με την εξίσωση του Edmond και Gieskes η οποία εκφράστηκε παραπάνω, οι τιμές για $\Delta \bar{V}_{\text{Ασβεστίτη}}$ εξήχθηκαν από τις μετρήσεις της ομάδας του Pytkowicz και είναι $-30.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ σε 20°C και $-29.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ σε 25°C . Μια ικανοποιητική εξήγηση της διαφοράς των $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ μεταξύ των προβλεπόμενων και παρατηρούμενων τιμών δεν είναι αμέσως φαινομενικής. Η αρκετά στενή συμφωνία των υπολογισμών των Millero και Berner και του μετρητή του Duedall βασίστηκε στις εκτιμήσεις που συνεπάγονται ότι η υπόθεση των υπολογισμών που έγιναν από τους Millero και Berner είναι βάσιμες. Οι

Millero και Berner πρότειναν ότι η παρατηρούμενη τιμή του $\Delta \bar{V}_{\text{Ασβεστίτη}}$ μπορεί να είναι λάθος, και ο Duedall πρότεινε την πιθανότητα ότι η σωστή χημική ισορροπία δεν έφτανε τα πειράματα της ομάδας Pytkowicz. Από αυτή την άποψη αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε μια αριθμητικά μικρότερη μεταβολή του όγκου από ότι η ισορροπία $\Delta \bar{V}_{\text{Ασβεστίτη}}$. Υπολογισμοί που έγιναν από τον Bradshaw, (1973) για την μεταβολή του συζευγμένου όγκου με τη διάλυση από το θαλασσινό νερό του ασβεστίτη και αραγωγίτη συμφωνούν με τις μετρήσεις του Duedall. Κατά την άποψη του Bradshaw μια πιθανή εξήγηση της διαφοράς μεταξύ των Millero και Berner, (1972), των υπολογισμών των Duedall, (1972) και Bradshaw, (1973) στη μεταβολή του μερικού μοριακού όγκου και εκείνη που αποδόθηκε από τους Edmond και Gieskes, (1970) από τις μετρήσεις της ομάδας Pytkowicz είναι ότι οι "θεωρητικοί" υπολογισμοί ανταποκρίνονται σε καθαρές φάσεις ενώ οι μετρήσεις του Pytkowicz και Fowler, για παράδειγμα, βασίστηκαν σε φυσικά δείγματα μέσα από τις επιφάνειες των οποίων τα ιόντα Mg^{2+} μπορεί να έχουν ενσωματωθεί.

Οποιαδήποτε εξήγηση της διαφοράς μεταξύ των παρατηρουμένων και προβλεπομένων τιμών, οι υπονοήσεις του βάθους των κατανομών CaCO_3 (δες αργότ.) είναι σημαντικές και επιπλέον χρειάζεται έρευνα.

Στις κύριες πειραματικές έρευνες των γινομένων διαλυτότητας αφορούσε τον καθαρό ασβεστίτη ή αραγωνίτη και πρέπει να είναι στη μνήμη μας ότι συχνά η στερεά φάση είναι σε επαφή με το νερό και μπορεί να είχε ενσωματωθεί σημαντικό ποσό από το μαγνήσιο. Η εξάρτηση του γινομένου διαλυτότητας στο περιεχόμενο του μαγνησίου από τον ασβεστίτη δεν είναι ακόμα εξ ολοκλήρου κατανοητή, αλλά φαίνεται πιθανό ότι μεγάλο ποσοστό του ασβεστίτη μαγνησίου έχει υψηλότερες διαλυτότητες από ότι του αραγωγίτη (Chave et al., 1962).

9.2.4.2 Κινητικοί παράγοντες σύζευξης με τη διάλυση CaCO_3 και την καθίζηση.

Τα πιο πολλά από τα ανθρακικά μόρια τα οποία πέφτουν διαμέσου της στήλης νερού είναι σκελετικά τέστ, και μόνο σε αρκετές περιορισμένες περιοχές, σαν αυτές στις όχθες στις Μπαχάμες (Smith, 1940; Cloud, 1962a,b), όπου οι άφθονοι πυρήνες και τα ίχνη των κρυστάλλων υπάρχουν και κάνουν τη χημική καθίζηση να συμβεί.

Εάν ή όχι χημική καθίζηση συμβαίνει από ένα υπερκορεσμένο διάλυμα με ένα εκτιμώσιμο ρυθμό, και παρόλο που ο τύπος ο οποίος εμφανίζεται πρώτος (ασβεστίτης και αραγωνίτης), βασίζεται πάνω σε κινητικούς παρά σε θερμοδυναμικούς παράγοντες. Αυτοί έχουν καθοριστεί από περιβαλλοντικές συνθήκες, τέτοιες σαν το βαθμό υπερκορεσμού, τις συγκεντρώσεις από άλλα ιόντα (ιδιαίτερως Mg^{2+}) (Pytkowicz, 1965a, 1973a), τη φύση και το ποσό του οργανικού οξέος στο νερό και τη θερμοκρασία. Γενικά ο ρυθμός της πυρηνοποίησης είναι αρκετά μικρός και ο Pytkowicz, (1965a) εκτίμησε ότι στο βαθμό του υπερκορεσμού που υπάρχει στην επιφάνεια του ωκεάνιου νερού κάπου 10^5 χρόνια θα ήταν αρκετά για να συμβεί μια ιζηματοποίηση, παρόλο που ο Berned, (1972) θεωρεί ότι αυτοί οι εργαστηριακοί υπολογισμοί δεν είναι πιθανό να αντανakλούν τις συνθήκες στο φυσικό περιβάλλον. Όταν η καθίζηση συμβαίνει, ο μεταβλητός αραγωνίτης είναι, βέβαια ο τύπος που εμφανίζεται πρώτος.

Το μαγνήσιο εμφανώς επιβραδύνει τον ρυθμό για την κρυσταλοποίηση του ασβεστίτη από τα διαλύματα, με τον ρυθμό της αύξησης του αραγωνίτη λιγότερο επηρεασμένο (Smallwood, 1972). Μια παρόμοια επιρροή από τα ιόντα Mg^{2+} σημειώνεται σε διαλύματα τεχνητού θαλασσινού νερού. (Kitano και Hood, 1962; Chave και Suess, 1970). Άλλα ανόργανα υλικά συμπεριλαμβάνονται στις φωσφορικές ενώσεις (Simkiss, 1964; Pytkowicz, 1973a). Επίσης επηρεάζουν τους σχετικούς ρυθμούς της κρυσταλλοποίησης του ασβεστίτη και αραγωνίτη.

Είναι γνωστό ότι τα οργανικά υλικά μπορεί να επηρεάζουν τον πολύμορφο σχηματισμό (Kitano και Hood, 1965) και ότι πολλές ουσίες (για παρ. στερεονικό οξύ και την αλβαμίνη) απορροφούνται από τον ασβεστίτη και τον αραγωνίτη (Suess, 1970). Είναι πιθανό ότι τέτοια ρόφηση στην αύξηση θα ασχοληθεί με τον ρυθμό κρυσταλλοποίησης. Ο Smallwood, (1972) έδειξε ότι σε ελεγχόμενα πειράματα χρησιμοποιώντας διαλύματα χαμηλής ιονικής ισχύος, το λεύκωμα αλβουμίνη επιβράδυνε την αύξηση των κρυστάλλων του αραγωνίτη αλλά ήταν χωρίς αξιόλογη επιρροή στο μέγεθος του ασβεστίτη. Το χονδροειδές θειικό άλας, το αλγινικό νάτριο και η πρόσθεση όγκου επιβράδυναν το μέγλωμα καθώς και τον πολυμορφισμό και η προσθήκη άγαρ εμπόδιζε το σχηματισμό των κρυστάλλων άμμου. Οι Kitano et al., (1970) έχουν περιγράψει το αποτέλεσμα μιας ευρείας περιοχής προσθετικών στην κρυσταλλική μορφή της κρυσταλλοποίησης των ανθρακικών από πλούσια διαλύματα $CaCO_3$ και ο Pytkowicz, (1973a) έχει δείξει ότι το στεατικό οξύ είναι χωρίς

αποτέλεσμα στο ρυθμό της κρυσταλλοποίησης. Το κιτρικό οξύ, όταν είναι παρόν σε υψηλή συγκέντρωση, είχε ένα παρεμποδιστικό αποτέλεσμα παρόμοιο με εκείνο του μαγνησίου. Αυτό το αποτέλεσμα δεν αποδόθηκε στην συμπλοκοποίηση των ιόντων ασβεστίου.

Η πιθανότητα ότι τα οργανικά προσθετικά επιβραδύνουν τον κρυσταλλικό σχηματισμό με την ρόφηση σε περιοχές ανάπτυξης υποστηρίχθηκε από τα αποτελέσματα που αποκτήθηκαν από τους Chave και Guess, (1970) οι οποίοι έδειξαν ότι καθώς η καθίζηση συνέβηκε η οργανική ύλη μετακινήθηκε από το διάλυμα μαζί με το ίζημα και η ταχεία καθίζηση του CaCO_3 δεν συμβαίνει μέχρι η πολλή οργανική ύλη να έχει μετακινηθεί. Αυτό είναι επίσης συνεχές με την παρατήρηση ότι ο ρυθμός της προσρόφησης του οργανικού υλικού πάνω σε επιφάνειες ανθρακικών ιόντων είναι γρηγορότερη από ότι η εναπόθεση του CaCO_3 στην ίδια επιφάνεια (Chave and Suess, 1967). Στην απουσία των οργανικών προσθετικών ο ρυθμός της πυρηνοποίησης σε ελεύθερο από άμμο (φιλτραρισμένη) τεχνητού θαλασσινού νερού επηρεάζεται από το βαθμό του υπερκορεσμού.

Η διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου είναι επίσης μια κινητική διευθετημένη διαδικασία, παρόλο που οι μηχανισμοί οι οποίοι ισχύουν στους ωκεανούς δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητοί. Ο ρυθμός ίσως είναι μια συνάρτηση όχι μόνο της κινητικής προσβολής των ιόντων (τέτοια σαν το H_3O^+) άμεσα προσβάσιμη στην επιφάνεια, και πιθανόν επίσης του ρυθμού διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων κάτω από τα μεγάλα χημικά δυναμικά τα οποία πρέπει να εκτιμηθούν στην περιοχή των διαχωριστικών στρωμάτων (παρ' όλα αυτάδες παρ. 9.2.4.4). Στο γεγονός κατά το οποίο οργανικά στρώματα είναι παρόντα, διάχυση μεταξύ αυτών πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη. Κατά τη διάρκεια της περιόδου της προσβολής εάν η διάχυση έχει ρυθμό ελεγχόμενης διαδικασίας, οι περιβαλλοντικές συνθήκες (pH και ιονικές συγκεντρώσεις) άμεσα προσβάσιμες στην επιφάνεια του διαλυμένου μορίου και χωρίς το διαχωριστικό στρώμα θα διαφέρει από εκείνα του κύριου όγκου του διαλύματος. Το πάχος του διαχωριστικού στρώματος και ως εκ τούτου, ο ρυθμός της προσβολής θα εξαρτάται από το σχήμα και το μέγεθος του μορίου στον υπολογισμό της αναταραχής στο θαλασσινό νερό, αυτό θα ήταν μεγαλύτερο για τα αποδομημένα από ότι για τα κανονικά μόρια. Περιορισμοί της προσβολής από ειδικά απορροφημένα είδη και ο εφοδιασμός των φαινομενικών διαχωρισμού μπορεί να

περιπλέξουν περαιτέρω την ερμηνεία των γεγονότων στην επιφάνεια συνεπαφής. (δες επίσης παρ. 9.2.4.4).

Παρόμοια, αλλά λίγο πιο δύσκολα προβλήματα του διαλύματος του ανθρακικού ασβεστίου και η εναπόθεση υπάρχουν για τις αντιδράσεις που παίρνουν μέρος στα διαλυμένα με παρουσία ιζήματος. Ο ρυθμός αυτών των αντιδράσεων είναι σχεδόν βέβαια ελεγχόμενης μεταφοράς, παρόλο που λίγα είναι γνωστά για τους λεπτομερείς μηχανισμούς, η μικρή κλίση της συγκέντρωσης η οποία υπάρχει και οι σχετικοί συντελεστές διάχυσης. Οι συνολικές διαδικασίες οι οποίες συμβαίνουν σε πλούσια ανθρακικά ιζήματα σε σχέση με το θαλασσινό νερό είναι περίπλοκα, καθώς έδειξαν οι παρατηρήσεις από τον Pytkowicz, (1971b) σε γεγονότα τα οποία συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης του θαλασσινού νερού με τα απόβλητα της παραλίας των Μπαχάμες. Αυτά τα απόβλητα περιείχαν αραγωνίτη και ασβεστίτη υψηλό και χαμηλό μαγνήσιο. Τα επιφανειακά κοντά στην ακτή νερά ήταν υπερκορεσμένα σε σχέση με τον αραγωνίτη και το καθαρό ασβεστίτη αλλά αντιθέτως από αυτό δεν υπήρχε καμία μαρτυρία εναπόθεσης του ανθρακικού ασβεστίου ή στερεοποίησης (τύπος βράχου ακτής) τουλάχιστο σε βάθος του 1m της ζώνης εσωτερικής παλίρροιας και 0.3m στη ζώνη της εξωτερικής παλίρροιας αρκετών παραλιών. Η απουσία εναπόθεσης CaCO_3 αποδόθηκε στα προστατευτικά οργανικά στρώματα τα οποία επικαλύπτουν τα μόρια. Το πορώδες νερό των πιο πολλών άμμων κάτω από λίγες ίντσες των ζωνών εσωτερικής παλίρροιας είχαν ίδιο pH, αλκαλικότητα και τιμές των κορεσμένων ανθρακικών με εκείνα τα νερά των παρακείμενων στην ακτή νερών, αλλά κάτω από αυτό το επίπεδο το χαμηλό pH και η ψηλότερη αλκαλικότητα υπονοούσε ότι η βιοξείδωση του οργανικού υλικού, είχε οδηγήσει στην παραγωγή του CO_2 . Κάτω από αυτές τις συνθήκες των υψηλών P_{CO_2} και το χαμηλό pH, η συγκέντρωση των ανθρακικών ήταν καταπιεστικά επαρκή για να κάνει το νερό υποκορεσμένο σε σχέση με το κλάσμα του υψηλού ασβεστίτη μαγνησίου των αποβλήτων οδηγώντας στην διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου σε μια αυξημένη αλκαλικότητα.

9.2.4.3. Εξηγήσεις βάθους ανθρακικού ασβεστίτη.

Μια εμπιστευτική μέτρηση του βαθμού του κορεσμού σε θαλασσινό νερό όσον αφορά το ανθρακικό ασβέστιο είναι η αναλογία του παρατηρούμενου

στοιχειομετρικού ιονικού προϊόντος ($c_{Ca(T)} \cdot c_{CO_3(T)}$) με το αντίστοιχο φαινομενικό γινόμενο διαλυτότητας. Εντούτοις, εάν ο βαθμός κορεσμού του ασβεστίτη είναι $\Omega_{\text{Ασβεστίτη}}$ και για το παρατηρούμενο ιονικό προϊόν IP, τότε :

$$\Omega_{\text{Ασβεστίτη}} = \frac{c_{Ca(T)} \cdot c_{CO_3(T)}}{[c_{Ca(T)} \cdot c_{CO_3(T)}]_{\text{calc}}} = \frac{IP}{K'_{\text{calc}}}$$

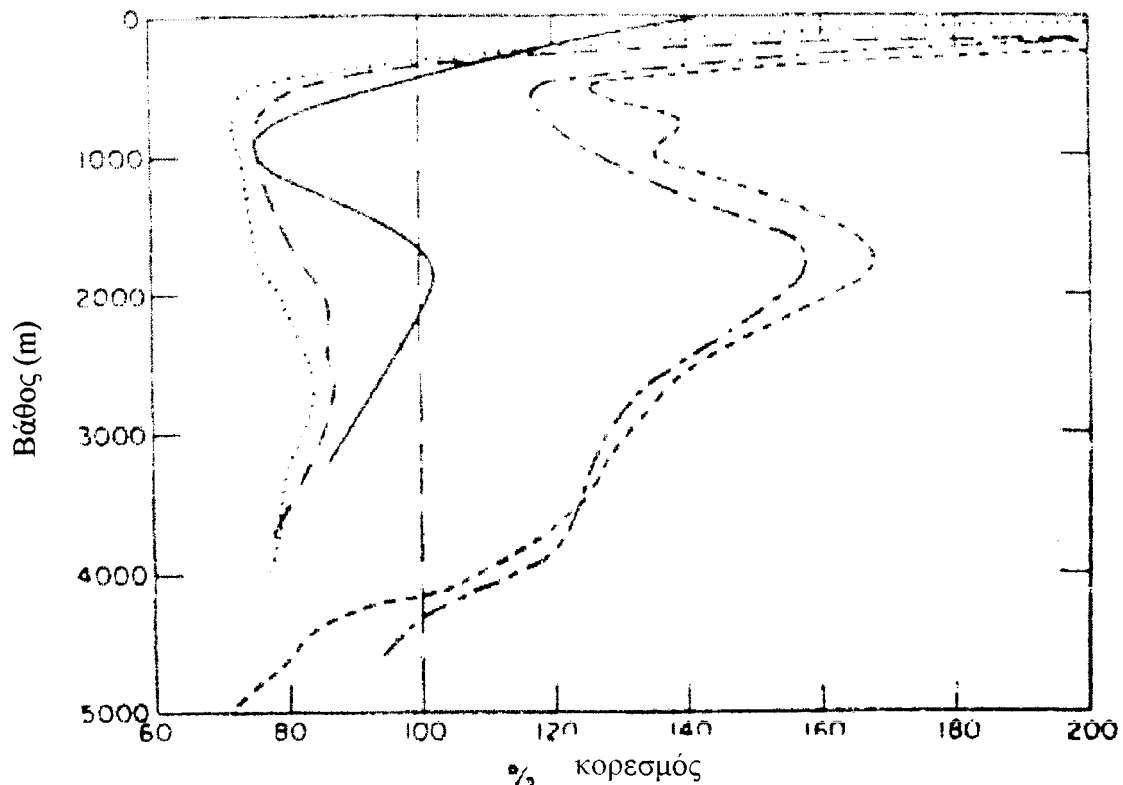
Μια παρόμοια έκφραση ισχύει για το αραγωνίτη. Χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση, $c_{CO_3(T)}$ είναι το ιόν της ανθρακικής συγκέντρωσης υπολογισμένο για παράδειγμα από την φαινομενική σταθερά της μεθόδου που έχουν περιγραφεί σε προηγούμενους παραγράφους, και $K'_{\text{Ασβεστίτη}}$ είναι η τιμή για τη συγκέντρωση του στοιχειομετρικού γινομένου διαλυτότητας κατάλληλη σε ένα ιδιαίτερο βάθος (πίεση). Το ανθρακικό σύστημα μπορεί επίσης να χειριστεί χωρίς σχεδιάσμα αποτελούμενο από τη θερμοδυναμική σταθερά για τον ιονισμό του ανθρακικού οξέος και την ενεργότητα του προϊόντος για τον ασβεστίτη κάνοντας χρήση των ανεξάρτητων και στοιχειομετρικών συντελεστών ενεργότητας ($\gamma_{i(l)}$ και $\gamma_{i(T)}$) που αποκτήθηκαν καθώς περιγράφηκαν από τον Berner, (1971). Κατά αυτόν τον τρόπο το προϊόν της ιονικής ενεργότητας $a_{Ca} \cdot a_{CO_3}$ (= IAP) μπορεί να υπολογιστεί και ο ρυθμός αξιολόγησης αυτού με το γινόμενο διαλυτότητας της ενεργότητας του ασβεστίτη (K_{calc}) είναι εντελώς ίσο με το Ω_{calc} .

Άλλοι μέθοδοι που καθιστούν αρμόδιο το βαθμό κορεσμού σε σχέση με το $CaCO_3$ μερικές φορές χρησιμοποιείται. Η ποσότητα ΔS , ο αριθμός των μορίων ανθρακικού ασβεστίου το οποίο πρέπει να διαλυθεί ή να πάθει καθίζηση με σκοπό τον κορεσμό, έχει κάποια αξία (δες Rytkowicz, 1968 για μια διάλυση σαν αυτή και άλλων προοπτικών του ανθρακικού ασβεστίου / προβλήματα θαλασσινού νερού).

Μια τιμή για το Ω ίση με τη μονάδα δείχνει κορεσμό. Τιμές μικρότερες ή μεγαλύτερες από την μονάδα δείχνουν υποκορεσμό ή υπερκορεσμό αντίστοιχα. Κάτω από ίσες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, $K'_{\text{Αραγωνίτη}} > K'_{\text{Ασβεστίτη}}$ και ως εκ τούτου, ο βαθμός του κορεσμού σε σχέση με τον ασβεστίτη θα είναι μεγαλύτερος από εκείνον του αραγωνίτη. Για αυτό το λόγο κάποια νερά μπορούν να κορεστούν όσον αφορά τον ασβεστίτη αλλά όχι για το αραγωνίτη. Αυτή είναι μια γενική συμφωνία ότι τα πιο πολλά ωκεανικά επιφανειακά νερά είναι υπέρκορεσμένα όσον

αφορά το CaCO_3 (Pytkowicz, 1965a, 1968, 1970, 1972b; Berner, 1963, 1971; Li et al., 1969; Edmond and Gieskes, 1970; Pytkowicz και Fowler, 1967; Ben-Yaakov και Kaplan, 1971; Ben-Yaakov et al., 1974; Ingle et al., 1973), η καθίζηση επιβραδύνθηκε λόγω των παραγόντων που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Εν τούτοις, εσωτερική σύγκριση των υπολογισμών του $\Omega_{\text{Ασβεστίτη}}$ από διαφορετικούς σταθμούς είναι συχνά δύσκολο λόγω της εξάρτησης του ανθρακικού προφίλ στις υπολογισμένες τιμές για το γινόμενο διαλυτότητας του ασβεστίτη σε επιφανειακή πίεση και τον συντελεστή πίεσης των γινομένων διαλυτότητας, και την ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των βασισμένων στο μέτρο κορεσμού και της επί του πλοίου ανάλυσης βασισμένη στην κατανομή κορεσμού δεν έχει ακόμη πραγματοποιηθεί (Ben-Yaakov et al., 1974). Ένας αριθμός δημοσιευμένων κατατομών μπορεί να χρειάζεται επανάληψη καθώς πιο ραφιναρισμένες τιμές για τα σταθερά παρέχεται.

Προσφάτως ο Ingle και οι άλλοι (1973) έχουν υπολογίσει κατανομές βάθους κορεσμού βυθισμένους σε αποτελέσματα που αποκτήθηκαν στο YALOC-69 (Wyatt et al., 1970) και Circe (Edmond, 1970) κάνει κρουαζιέρα χρησιμοποιώντας στον πρόσφατο προσδιορισμό των τιμών $K'_{\text{Ασβεστίτη}}$ και K_2 που προσδιορίστηκαν από τον Mehrbach κλπ (1973). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών τους συγκεντρώνονται στην εικ. 9.9 μαζί με μια κατανομή για τον ανατολικό Ειρηνικό της Νότιας Καλιφόρνιας (Ben-Yaakov και Kaplan, 1971) που αποκτήθηκαν με τα μέσα μίας κορεσμετρικής μεθόδου. Παρόλο που οι κατανομές έγιναν από τον Ben-Yaakov και τον Kaplan θα έπρεπε να είναι συγκρινόμενες με εκείνες που αποκτήθηκαν από τις άλλες κατανομές του Ειρηνικού (παρ. YALOC-69) αυτή δείχνει ένα πιο ικανοποιητικό μέγιστο γύρω στα 2000m και ένα κάπως μικρότερο κορεσμό στα επιφανειακά νερά. Είναι φαινομενικό από την εικ. 9.9 ότι, παρόλο τους γενικούς τύπους των κατανομών είναι όμοιες και για τον σταθμό στον Ατλαντικό και τον Ειρηνικό, υπάρχει ένας μεγαλύτερος βαθμός κορεσμού στον Ατλαντικό, και μόνο κάτω από 4200m το νερό πέφτει σε αποκερεσμό. Και στους δύο ωκεανούς η πτώση του κορεσμού κάτω από τα πρώτα 100 μέτρα συμπίπτει με την αύξηση του ΣCO_2 και την πτώση του pH που προκλήθηκε από την οξειδωση του οργανικού υλικού η πτώση του Ω με το βάθος σε μεγαλύτερα βάθη είναι μια συνέπεια του αποτελέσματος της πίεσης και της θερμοκρασίας στην εξισορροπία των σταθερών υπηρετώντας το σύστημα (δες επίσης τη συζήτηση του Edmond, (1974)).

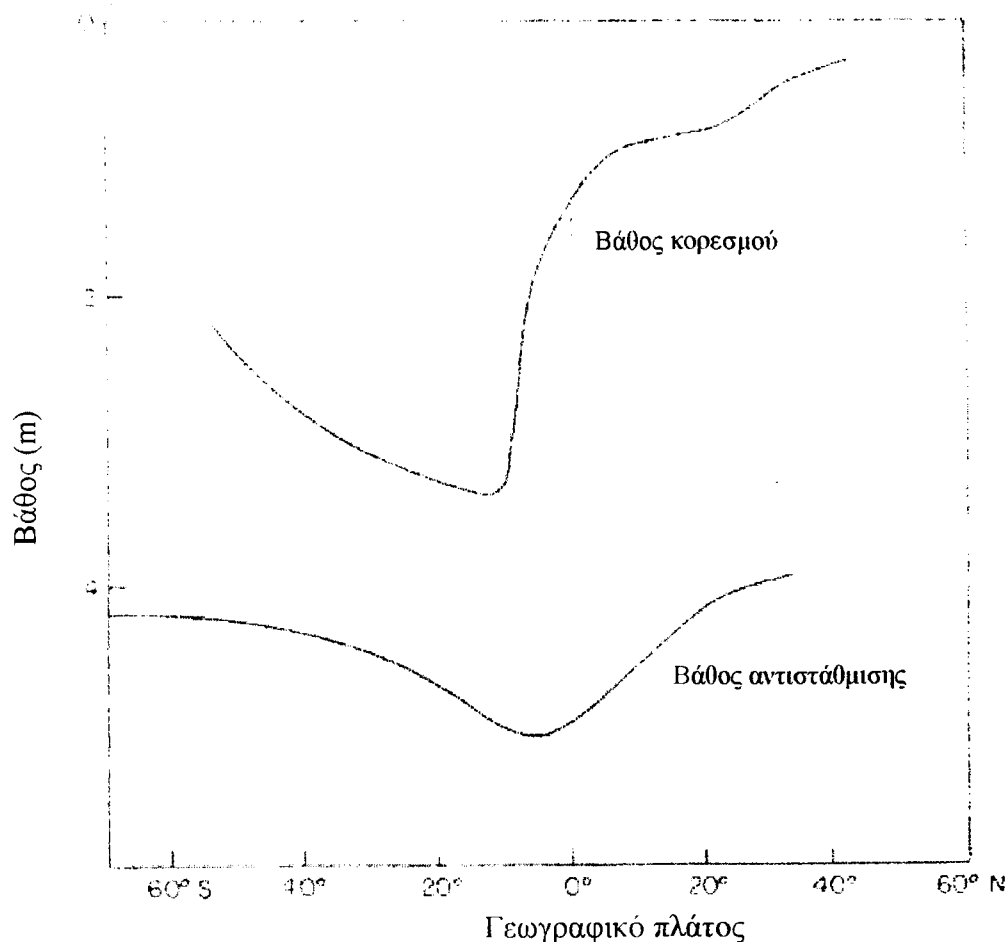


Εικ. 9.9. Τις % κεκορεσμός όσον αφορά το ασβέστιο ενάντια στο βάθος. ---, YALOC-69 stn.121; ·····, YALOC-69 stn.127; —, Ben-Yaakov and Kaplan (1971); -·-·-, "Circe" stn.223; ----, "Circe" stn.246 (Ingle et al., 1973).

9.2.4.4. Ο κορεσμός του ανθρακικού ιόντος και αντισταθμιστικό βάθος.

Το βάθος στο οποίο το νερό μόλις εκορίστηκε όσον αφορά το CaCO_3 (υπερκορεσμός και υποκορεσμός υπάρχει αντίστοιχα πάνω και κάτω από αυτό) είναι το βάθος κορεσμού. Το αντισταθμιστικό (ή εξαφανιζόμενο) βάθος ανταποκρίνεται στην οριζόντια όπου μια απότομη μείωση στην κατακάθυση του CaCO_3 συμβαίνει. Και τα δύο αυτά βάθη εξαρτώνται από την τοποθεσία και την μορφή του CaCO_3 που μελετήθηκε αλλά το αντισταθμιστικό βάθος συνήθως εξαπλώνεται σε 2000m ή παρακάτω από το βάθος κορεσμού (εικ. 9.10). Εν τούτοις, ιζηματικό ασβεστολιθικό υλικό υπάρχει σε βάθος στο οποίο το ολικό ωκεάνιο νερό είναι κορεστό. Έχει διαπιστωθεί εδώ και αρκετό καιρό ότι οι ασβεστολιθικές καθιζήσεις απαντούν σε μεγάλο βάθος (Murray και Hjort, 1912; δες επίσης Arrhenius, 1963; Turekian, 1965). Η συνύπαρξη ακόρεστου νερού και ασβεστολιθικού υλικού υποδηλώνει ότι κινητικοί παρά θερμοδυναμικοί παράγοντες προσδιορίζουν το αντισταθμιστικό παρόλο που άλλες πιθανότητες έχουν ληφθεί

υπόψη (δες την άποψη του Pytkowicz, 1968 και επίσης του Li et al., 1969 και Edmond, 1974). Μια χαμηλή αξιολόγηση διάλυσης θα έπρεπε να αναμένεται σαν αποτέλεσμα από την αργή διαχυτική μεταφορά του υλικού διαμέσου του διαχωριστικού στρώματος το οποίο περιτριγυρίζει τα αποικοδομημένα μόρια με το προστατευτικό οργανικό κάλυμμα τα οποία εμποδίζουν και την μετακίνηση και διάλυση, το εμποδιστικό αποτέλεσμα των ειδικά απορροφημένων ειδών σαν το PO_4^{3-} ιόντα (Morse και Berner, 1972) η αργή αντικατάσταση των κορεσμένων στρωμάτων ανθρακικού ασβεστίου που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των ιζημάτων ή της μερικής προστασίας του ασβεστολιθικού υλικού από το θαμμένο αδρανές υλικό.



Εικ. 9.10. Το αντισταθμιστικό ανθρακικό βάθος (Lisitsin και Petelin, 1967) και το βάθος κεκορεσμού (Hawley και Pytkowicz, 1969) στον ωκεανό (Pytkowicz, 1970).

Κάπως πάνω από το αντισταθμιστικό βάθος είναι η λυσοκλίνη (στα γύρω 4000m βάθους σε τροπικά στη δυτική πλευρά του Ανατολικού Ειρηνικού). Αυτή είναι μια σημαντική ζώνη από ένα κινητικό σημείο θέσης, από αυτή τη σημειωμένη περιοχή βάθους στο οποίο υπάρχει μια κάθετη αύξηση στον ρυθμό της διάλυσης του ανθρακικού ασβεστίου (Berger, 1967, 1968, 1970, 1971). Από αυτή τη θέση η λυσοκλίνη δεν συζεύγνεται πάντα με το όριο των μεγαλύτερων μαζών του νερού, η αύξηση στον ρυθμό της διάλυσης είναι απίθανο να συνδέεται με μια αλλαγή του τύπου της μάζας. Η θέση του αντισταθμιστικού βάθους είναι σχεδόν βέβαια συνδυασμένη με αυτή της λυσοκλίνης και τα κινητικά όρια φάσης, αντιστοιχούν στο βάθος στο οποίο ο ρυθμός της καθιζήσεως ισούται με αυτόν της διάλυσης.

Ποικίλες προσπάθειες έχουν γίνει για να αναγνωρίσουν τους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια ανθρακικού ασβεστίου μπαίνουν στο διάλυμα (Heath και Gulberson, 1970; Pond et al., 1971; Berner, 1971; Morse και Berner, 1972). Η γνώση αυτού του ρυθμού θα ήταν χρήσιμη στην ερμηνεία της κατανομής της αλκαλικότητας και θα βοηθούσε να αποφασίσουμε εάν οι παρατηρούμενες αυξήσεις της αλκαλικότητας με το αντανakλούμενο βάθος στις ιδιότητες των νερών της πηγής των βαθιών μαζών ή εάν αυτά είχαν συνέπειες στην αντίληψη της επιτόπιας λήψης του ανθρακικού ασβεστίου (Pytkowicz, 1968). Πληροφορίες πάνω στην κατανομή του μοριακού μεγέθους σαν μια συνάρτηση του βάθους θα μπορούσε να είναι χρήσιμη σ' αυτή την προοπτική / εκτίμηση, αλλά στην απουσία αυτών των πληροφοριών ο Pond et al., (1971) προσπάθησαν να υπολογίσουν τον ρυθμό της διάλυσης των σφαιρικών μορίων καθώς αυτά κατασταλάζουν. Αυτοί συμπέραναν ότι μια σημαδιακή διάλυση, ιδιαίτερα των μικρών με λεπτό κέλυφος Foraminifera ήταν πιθανόν να συμβεί και ότι μόνο τα μεγάλα με χοντρό κέλυφος είδη θα μπορούσαν να φτάσουν σε βάθος κάτω ca 3500m. Εν τούτοις οι έρευνες του Berger, (1970) στο ρυθμό της διάλυσης των Foraminifera σαν συνάρτηση βάθους δείχνει ότι μικρή διάχυση συμβαίνει πάνω σε δείγματα με λεπτό κέλυφος σε βάθος ριχότερο από 2500m για περιόδους τόσο μικρές όσο οι 4 μήνες, και οι Morse και Berner, (1972) θεωρούν ότι η διάχυση δεν έχει περιορισμένο παράγοντα ρυθμών που να επηρεάζει την ρυθμιστική προσβολή τουλάχιστο στο ανώτερο μέρος της στήλης του νερού. Από την μεριά των παρατηρήσεων του Berger, (1967, 68, 70, 71), εκείνες του Peterson, (1966) χρησιμοποιώντας αιωρούμενες σφαίρες ασβεστίου σε διάφορα βάθη και εκείνων του Bramlette, (1961)

πάνω σε σχοινί στον Ειρηνικό, φαίνεται καθαρά ότι συμβαίνει μερική διάλυση σε όλα τα ρηχά βάθη, αλλά ο ρυθμός αυξάνει γρήγορα στη ζώνη της λυσοκλίνης πάνω από το αντισταθμιστικό βάθος. Εμφανώς κάποια κρίσιμη αλλαγή στην σχέση διάλυσης – στερεού συμβαίνει σε αυτή τη ζώνη και κάνει πιο γρήγορη την πιθανή προσβολή.

Μια γενική κινητική άποψη των γεγονότων κάτω από τη λυσοκλίνη μπορεί να αποκτηθεί από την εστιασμένη προσοχή όχι πάνω στην αξιολόγηση της ενσώρευσης του ασβεστίτη μέσα στα ιζήματα, αλλά μάλλον πάνω στην επί τοις % αναλογία των ανθεκτικών κλασματικών ασβεστολιθικών μορίων που δεν διαλύονται (Heath και Culberson, 1970). Υιοθετώντας ένα απλό μοντέλο, στο οποίο ο ρυθμός της διάλυσης παραδεχόμεθα να είναι μηδέν πάνω από το κορεσμένο βάθος, πολύ χαμηλό μεταξύ του κορεσμένου βάθους και της λυσοκλίνης και να αυξάνει γραμμικά με το βάθος κάτω από τη λυσοκλίνη, οι Heath και Culberson, ήταν ικανοί να δείξουν ότι μια πολύ γρήγορη πτώση της επί τοις εκατό αναλογίας του απομείναντος διαλυμένου ασβεστίτη μπορούσε να συμβεί σε ένα ορισμένο βάθος (αντίστοιχο με το αντισταθμιστικό βάθος). Αυτό το γενικό συμπέρασμα δεν θα ήταν αναμενόμενο να είναι πολύ ευαίσθητο στο τρόπο με τον οποίο ο ρυθμός διάλυσης εξαρτόταν από το βάθος κάτω από τη λυσοκλίνη.

Η φύση και ο μηχανισμός της αύξησης του ρυθμού κάτω από τη λυσοκλίνη δεν ήταν ικανοποιητική, αλλά πρόσφατα πειράματα των Morse και Berner, (1972) έδωσαν πληροφορίες οι οποίες οδηγούν σ' αυτή την άποψη του προβλήματος. Εργαστηριακές μελέτες των ρυθμών της διάλυσης στο θαλασσινό νερό και του δείγματος σε αντιδραστήρα του ασβεστίτη και του θαλασσινού ανθρακικού ιζήματος έγιναν κάτω από συνθήκες της σταθεράς P_{CO_2} και του pH. Για κάθε πείραμα η παράμετρος ΔpH καθορίζεται από τη σχέση :

$$\Delta pH = \overline{pH} - pH$$

θα μπορούσε να υπολογιστεί όπου το \overline{pH} ήταν το pH του κορεσμένου διαλύματος ασβεστίτη. Έχοντας την ίδια P_{CO_2} και $c_{Ca(T)}$ τιμές σαν εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν σε πείραμα, και το pH είχε μια μόνιμη διατηρημένη τιμή. Οι Morse και Berner, ήταν ικανοί να δείξουν ότι υπήρχε μια αναφερόμενη αύξηση στον ρυθμό της διάλυσης όταν όπου ΔpH ήταν 0.14 έως 0.16. Κάνοντας χρήση των τιμών του ΔpH υπολογισμένες από τους Berner και Wilde, (1972), για ένα κάθετο τμήμα σε

ένα σταθμό χρησιμοποιήθηκαν από τους Peterson, (1966) και Berger, (1967) οι Morse και Berner έδειξαν ότι όταν τα εργαστηριακά τους αποτελέσματα εκφράστηκαν στα όρια του ισοδύναμου βάθους και ο ρυθμός τρόπου βάθους της διάλυσης ήταν σχεδόν παρόμοιος με εκείνον που δόθηκε από τα πειραματικά πεδία. Κατά την άποψή τους μερική αλλαγή στο μηχανισμό της διάλυσης περιλαμβάνοντας την επιφάνεια του μορίου συμβαίνει όταν το ΔpH φτάσει μια κρίσιμη τιμή. Πιθανόν αυτό να σχετίζεται με τη μετακίνηση από τη μερική επιφάνεια ενεργητική αναστολή. Οι Morse και Berner θεώρησαν ότι τα PO_4^{3-} ιόντα συμπεριλαμβάνονται κατά κάποιο τρόπο (δες επίσης Morse, 1974a,b; Morse και Berner, 1974).

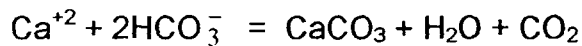
Πρόσφατα ο Edmond, (1974) έχει συζητήσει στοιχεία που επιδεικνύουν το αντισταθμιστικό βάθος. Αυτός θεωρεί ότι η μη σύμπτωση του κορεσμού και του αντισταθμιστικού βάθους προεξοφλούν το θερμοδυναμικό μοντέλο. (Li et al., 1969) και στη θέση του κινητικού μοντέλου που είχε αναπτυχθεί από τον Berner, αυτός προτιμά ένα σταθερό μοντέλο με το οποίο η περισσότερη διάλυση συμβαίνει στην επιφάνεια του ιζήματος ή κοντά σ' αυτή, ως αποτέλεσμα της κίνησης του υπερκείμενου νερού (βλ. Takahashi, 1974).

Παρακάτω θα συζητήσουμε προβλήματα σε σχέση με τη κατανομή στους ωκεανούς του ασβεστίου και του ανθρακικού ιόντος που συνδέονται με τα αιωρούμενα σωματίδια στο νερό (πιο αναλ. δες Pytkowicz, 1967, 1968, 1973b).

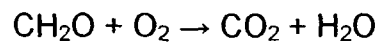
Βασικά το Ca και το CO_3^{2-} κατανέμονται σύμφωνα με τους δύο κλειστούς φυσικούς κύκλους, που περιγράφονται εν συντομία στην εικόνα 9.11. Το Ca προέρχεται από χερσαίες πηγές (κουτί A) μέσω της διάβρωσης απ' τον καιρό και λιγότερο από ηφαιστιογενείς βράχους και περνά (διαδρομή 1) στα ανώτερα στρώματα της θάλασσας (κουτί B), όπου ενώνεται με το Ca που απελευθερώνεται από βαθύτερα στρώματα με ανάβλυση και οριζόντια κίνηση και γίνεται διαθέσιμο για οργανισμούς που φτιάχνουν τα σκελετικά τους στοιχεία μ' αυτό (πχ κοκκολιθοφορά). Όταν αυτοί οι οργανισμοί πεθάνουν, το Ca μέσω των σκελετικών τους στοιχείων, ακολουθεί την διαδρομή 2. Απ' το υλικό αυτό, ένα μέρος που θα ενσωματωθεί (διαδρομή 3) στο ίζημα (κουτί 6) ενώ ένα άλλο θα διαλυθεί σε ανώτερα του ιζήματος νερά. (διαδρ. 4) απ' όπου μέσω ρευμάτων φαινομενικών και ανάβλυσης μπορεί να επανέλθουν στα ανώτερα στρώματα (διαδρ. 5).

Σαν αποτέλεσμα της ωκεάνιας αναστροφής, νερά με υψηλό περιεχόμενο σε Ca ανεβαίνουν προς την επιφάνεια (διαδρ. 5) όπου λόγω της χαμηλής υδροστατικής πίεσης της υψηλότερης θερμοκρασίας και της υψηλής συγκέντρωσης CO_3 ($c_{\text{CO}_3(T)}$) αναπτύσσεται κατάσταση υπερκορεσμού. Μακροπρόθεσμα, δε, ποσότητες CaCO_3 θα επανέλθουν στην επίδραση των καιρικών συνθηκών μέσω τεκτονικών αλλαγών και μεταμορφικής δραστηριότητας.

Ένας ιδανικός κύκλος $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ παριστάνεται στην εικόνα 9.11(b). Αυτό δείχνει ότι το CO_2 περνά στην επιφάνεια της θάλασσας με μηχανισμούς μεταφοράς απ' τη ξηρά ως όξινο HCO_3^- ανθρακικό άλας ή απευθείας από την ατμόσφαιρα. Μέσα σε κάθε ζώνη της θάλασσας γίνονται ανταλλαγές ανάμεσα σε διάφορες πηγές άνθρακα (οργανικό άνθρακα, διαλυμένο CO_2 , HCO_3^- και CO_3^{2-}) και σύμφωνα με φυσικές και βιολογικές διαδικασίες. Έτσι η χρησιμοποίηση του CaCO_3 για τον σχηματισμό των σκελετών, από τους οργανισμούς, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή CO_2 :



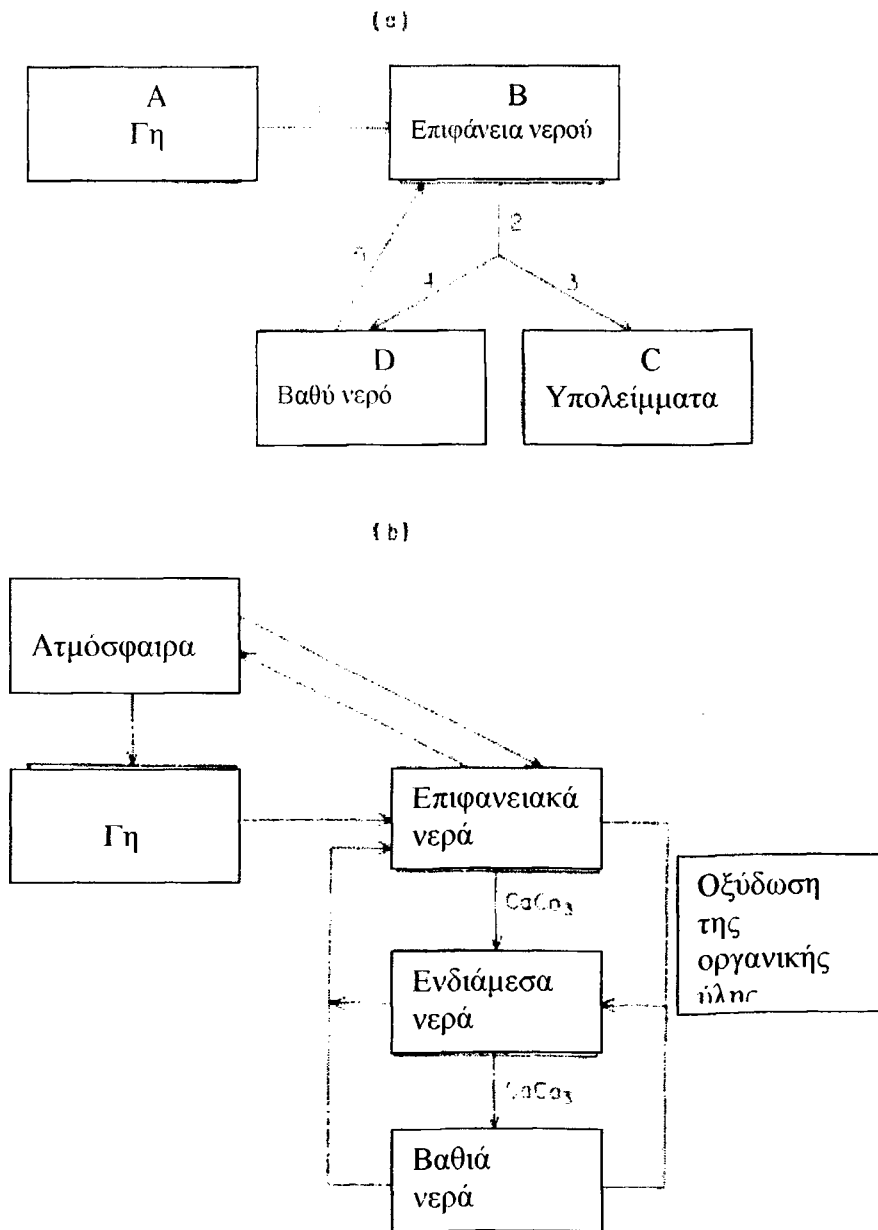
και το απελευθερούμενο CO_2 μπορεί να χρησιμοποιείται στην φωτοσύνθεση, να διαφεύγει στην ατμόσφαιρα ή να παραμένει διαλυμένο στο νερό. Το αιωρούμενο CaCO_3 μεταφέρει CO_3^{2-} στα ενδιάμεσα και βαθύτερα στρώματα, και εφόσον κάτω από την ευφωτική ζώνη και κυρίως στην ενδιάμεση ζώνη, σαν οργανικά σωματίδια που επίσης βυθίζονται στην υδάτινη στήλη, οξειδώνονται προς CO_2 σύμφωνα με την αντίδραση :



δημιουργούνται συνθήκες ευνοϊκές προς την διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου. Η διάλυση του CaCO_3 είναι πιο έντονη σε βαθιά νερά. Περίπου το 50%, του CO_2 που προέρχεται από οξείδωση, παράγεται εκεί. Το υπόλοιπο παράγεται στα ενδιάμεσα στρώματα και ξαναγυρνά στην επιφάνεια με φαινόμενα ανάβλυσης (Advection) και οριζόντιας μεταφοράς βαθιά ρεύματα που πάνε προς την επιφάνεια.

Αυτοί οι δύο κύκλοι, συμπίπτουν στο βαθμό που κάποιες διαδρομές είναι κοινές και για τους δύο. (πχ η μεταφορά CaCO_3 από οργανισμούς που το χρησιμοποιούν ως δομικό στοιχείο του σκελετού τους, ανταποκρίνεται τόσο στην

μεταφορά Ca όσο και του CO₂) και μια πιο αναλυτική παρουσίασή τους γίνεται στην εικόνα 9.12. Σ' αυτήν, οι τιμές που δίνονται για τον υπολογισμό των διαφόρων μετατροπών είναι σε μονάδες 10¹⁴ gC / έτος ενώ τα μεγέθη των πηγών του Ca και CO₂ είναι σε μονάδες των 10²⁰ gC. Είναι δε, γεγονός ότι αυτός ο κύκλος συνδυάζεται και με άλλους όπως του O₂ και των θρεπτικών συστατικών που χρησιμοποιούνται στην εφωτική ζώνη και απελευθερώνονται στις χαμηλότερες ζώνες όπου γίνεται η οξείδωση και η αποικοδόμηση.



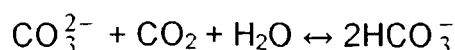
Εικ. 9.11. Απλοποιημένοι κύκλοι Ca και CO₂. (α) Ca; (β) CO₂ (δες κείμενο).

Είναι φανερό λοιπόν πως και το CO₂ και το Ca “μπαίνουν” σ’ ένα πολύπλοκο και αλληλοσυμπληρούμενο σύστημα. Τμήματα του όλου συστήματος μπορεί να βασίζονται σε μια θερμοδυναμική ισορροπία (πχ τα βασικά ιόντα του CO₂ - HCO₃⁻ - CO₃²⁻) ενώ άλλα όχι. (πχ θυμηθείτε τον υπερκορεσμό των επιφανειακών νερών σε CaCO₃, την ποικίλη κατανομή του CaCO₃ στους ωκεανούς, και την παραμονή του CaCO₃ στα ιζήματα, όταν το υπερκείμενο νερό είναι ακόρεστο σε CaCO₃). Σύμφωνα με τον Rytkowicz, (1973b) ο πολύπλοκος κύκλος της εικ. 9.12 ήταν περίπου σε μια σταθερή κατάσταση, πριν ο άνθρωπος με τις διάφορες επεμβάσεις και δραστηριότητές του τον διαταράξει.

Επίσης η σταθερότητα του pH των ωκεανών είναι αποτέλεσμα κυρίως των σταθερών ιδιοτήτων του κλίματος, των βιογενών και χημικών αντιδράσεων των στοιχείων του κύκλου παρά απλών αλληλοεπιδράσεων της θερμοδυναμικής ισορροπίας του θαλασσινού νερού. Ο κύκλος αυτός, επίσης, δεν είναι μια καθαρά αποδεδειγμένη κατάσταση αλλά βγαίνει από συμπεράσματα και λογικές υποθέσεις. Ωστόσο είναι πολύ χρήσιμος γιατί δείχνει μαζί πολλές πλευρές της γεωχημείας του CO₃²⁻ ιόντος (που αλλιώς θα ήταν απομονωμένες) και προάγει μια πλατιά βάση από την οποία περαιτέρω έρευνες για άλλα πιθανά μονοπάτια και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ποικίλων βιογενών χημικών και μεταλλολογικών αντιδράσεων, μπορεί να γίνουν.

9.2.4.5. Η επίδραση του CO₂ πάνω στην διάλυση του CaCO₃

Πρόσφατα, γίνεται λόγος ότι η προοδευτική εισροή του CO₂ απ’ την επιφάνεια των νερών της θάλασσας, σαν αποτέλεσμα της αυξανόμενης παραγωγής του απ’ τη βιομηχανία και τα παράγωγά της, θα οδηγήσει στην άρση του υπερκορεσμού της θάλασσας σε CaCO₃ σύμφωνα με την αντίδραση :

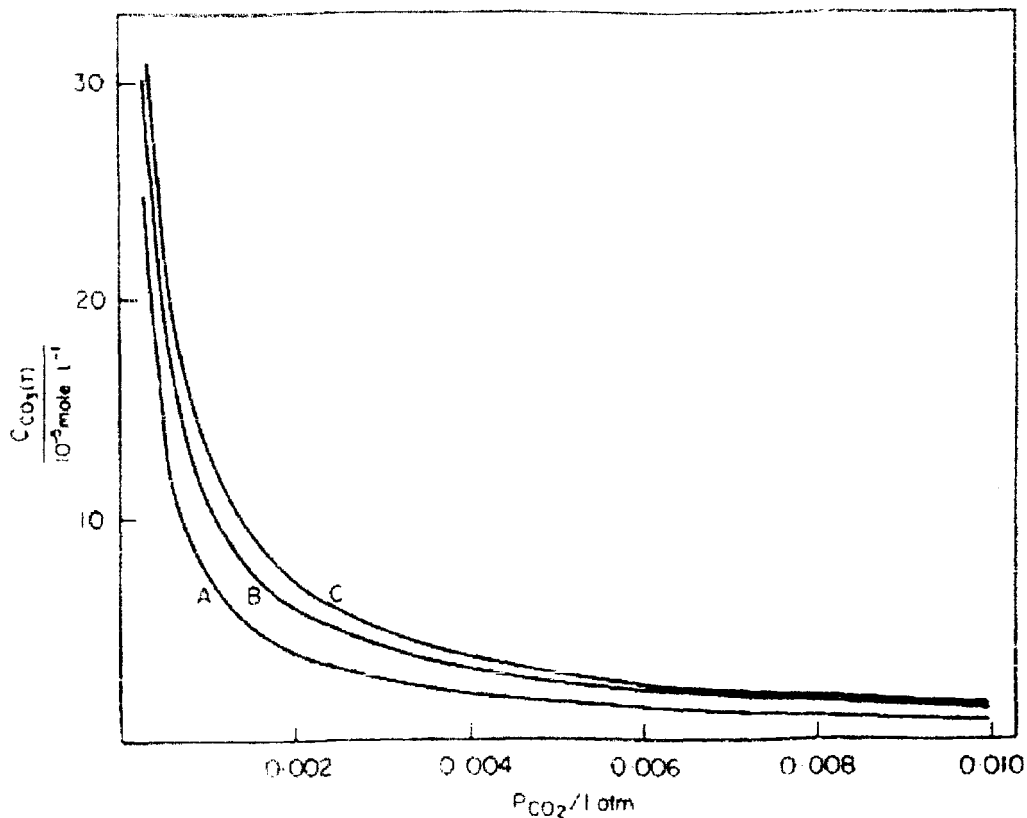


Σύμφωνα με τον Broecker, όταν η συγκέντρωση του CO₃²⁻ (T) ιόντος έχει μειωθεί κάτω απ’ τα 6 x 10⁻⁵ mol/lit, η διάλυση του αραγωνίτη είναι ικανή να συμβεί. Όταν η

συγκέντρωση των CO_3^{2-} ιόντων πέσει κάτω από $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ θ' αρχίσει η προσβολή στον ασβεστίτη. Το συμπέρασμα ότι εάν η παρούσα κατάσταση συνεχιστεί (σχετικά δηλ. με τις εκπομπές CO_2), τότε δεν θα υπάρχει πλέον υπερκορεσμός σε CaCO_3 , θα ίσχυε αν η ισορροπία της πιο πάνω αντίδρασης, στρεφόταν συνέχεια προς τα δεξιά, αν δηλ. όλο το επιπρόσθετο CO_2 αντιδρούσε με το ανθρακικό ιόν CO_3^{2-} . Στην πραγματικότητα πρόκειται για μια χημική ισορροπία που η σταθερά της είναι $K'_r = K'_{II} / K'_2$ και το πρόβλημα μπορεί ν' αναλυθεί εξετάζοντας την ανεξαρτησία της $c_{\text{CO}_3(\text{T})}$ πάνω στην P_{CO_2} . Αυτό μπορεί να γίνει κάνοντας την υπόθεση ότι η ολική αλκαλικότητα παραμένει σταθερή διαμέσου του επιπρόσθετου CO_2 , παρόλο που τα συμπεράσματα που βγαίνουν μ' αυτό τον τρόπο, διαφέρουν στο ελάχιστο από εκείνα που βγαίνουν αν υποτεθεί ότι η ανθρακική αλκαλικότητα (ή η αλκαλικότητα που οφείλεται στα ανθρακικά) παραμένει σταθερή και η P_{CO_2} και η $c_{\text{CO}_3^{2-}(\text{T})}$ σχετίζονται μέσω της εξίσωσης (9.97).

Η εφαρμογή της σχέσης P_{CO_2} και $c_{\text{CO}_3^{2-}(\text{T})}$ (Εικόνα 913) δείχνει ότι στους 25°C (πχ για τα τροπικά νερά, που εδώ μας ενδιαφέρουν πιο πολύ) για διάφορες ανθρακικές αλκαλικότητες, η συγκέντρωση του ανθρακικού ιόντος δεν θα πέσει κάτω απ' την κρίσιμη τιμή (Critical value) αν η μερική πίεση του CO_2 (P_{CO_2}) στο νερό δεν είναι $3000 \times 10^{-6} \text{ Atm}$ ή περισσότερη. Συνεπώς η ατμοσφαιρική μερική πίεση του CO_2 πρέπει τουλάχιστον να είναι παρόμοιου μεγέθους. Ο Whitfield, (1974b,c) έφτασε σε παρόμοιο συμπέρασμα ενώ πρόσφατα στοιχεία έδειξαν ότι μια βιολογική καταστροφή στα τροπικά νερά γ' αυτό το λόγο, δεν πρόκειται να γίνει στο άμεσο μέλλον. Υπάρχει η πιθανότητα, ότι επειδή ο συντελεστής διαλυτότητας του CO_2 εξαρτάται απ' την θερμοκρασία, και το K'_r μπορεί στις αρχές του επόμενου αιώνα, η συγκέντρωση του αραγωνίτη να φτάσει σε σημείο κορεσμού. (Whitfield, 1974b,c). Γι' αυτό το θέμα υπάρχουν πολλές διαφορετικές απόψεις.

Ο Whitfield έχει κάνει μια εκτίμηση, ότι το pH στα επιφανειακά στρώματα των ωκεανών και στο έτος 2010. θ' αλλάξει κάτι λιγότερο από 0.1 μονάδες (προς το βασικότερο), αν ληφθούν υπόψη απαισιόδοξα δεδομένα για : i) Την ολική εκπομπή CO_2 , ii) Το ποσοστό του ολικού CO_2 που εισέρχεται στο νερό. Ο Dyrssen, (1974) συμφωνεί με την πιο πάνω εκτίμηση.



Εικόνα 9.13.

9.3 ΤΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ CO₂

Το ατμοσφαιρικό CO₂ φτάνει τα 320ppm (συνολικά ποσά ca. 0.0068×10^{20} gC) και σύμφωνα με τα δεδομένα του Σικάγο παρουσιάζει έναν $\alpha\text{-}\delta^{13}\text{C}$ εμπλουτισμό γύρω στο -7‰. Αυτά είναι προσεγγιστικά νούμερα εφόσον το CO₂ ανταλλάσσεται ανάμεσα σε διάφορες πηγές στη φύση και παράγεται επίσης σε βιομηχανικές περιοχές. Κατά συνέπεια, η ατμοσφαιρική του συγκέντρωση, και ισοτοπική του σύνθεση παρουσιάζει προσωρινές και τοπικές διακυμάνσεις. Παρόλο που η ατμόσφαιρα δεν αποτελεί σε μέγεθος την μεγαλύτερη πηγή CO₂ ο ρόλος της στον κύκλο του CO₂ είναι μεγάλος. Το περισσότερο απ' το υπάρχον CO₂ πρέπει να έχει περάσει μέσα από αυτή. Οι αλλαγές που συμβαίνουν στην συγκέντρωση του CO₂ μπορούν να παρατηρηθούν σε μικρές ή μεγάλες χρονικές κλίμακες. Τέτοιες παρατηρήσεις είναι χρήσιμες για την εκτίμηση της σχέσης ανάμεσα στο CO₂ της ατμόσφαιρας και αυτού της θάλασσας.

Οι χρονικές κλίμακες της μίξης των ατμοσφαιρικών στρωμάτων είναι μικρές εν συγκρίσει με αυτές των αναστροφών που συμβαίνουν στη θάλασσα (μείξη θαλασσίων στρωμάτων). Ωστόσο, το γεγονός ότι το ατμοσφαιρικό CO₂ εξαρτάται απ' την γεωγραφική θέση και το υψόμετρο, δείχνει ότι κάτι ισοδύναμο στα όρια της ανάμειξης υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Για τις ανταλλαγές του CO₂ μέσα στην ατμόσφαιρα αλλά και ανάμεσα σ' αυτή και άλλες πηγές, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα όπως πχ στην εικόνα 9.14.

Όσον αφορά τους χρόνους ανταλλαγής του CO₂ ανάμεσα στα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας αλλά και ανάμεσα στην τροπόσφαιρα, την βιόσφαιρα και τη θάλασσα, φαίνονται στον πίνακα 9.18.

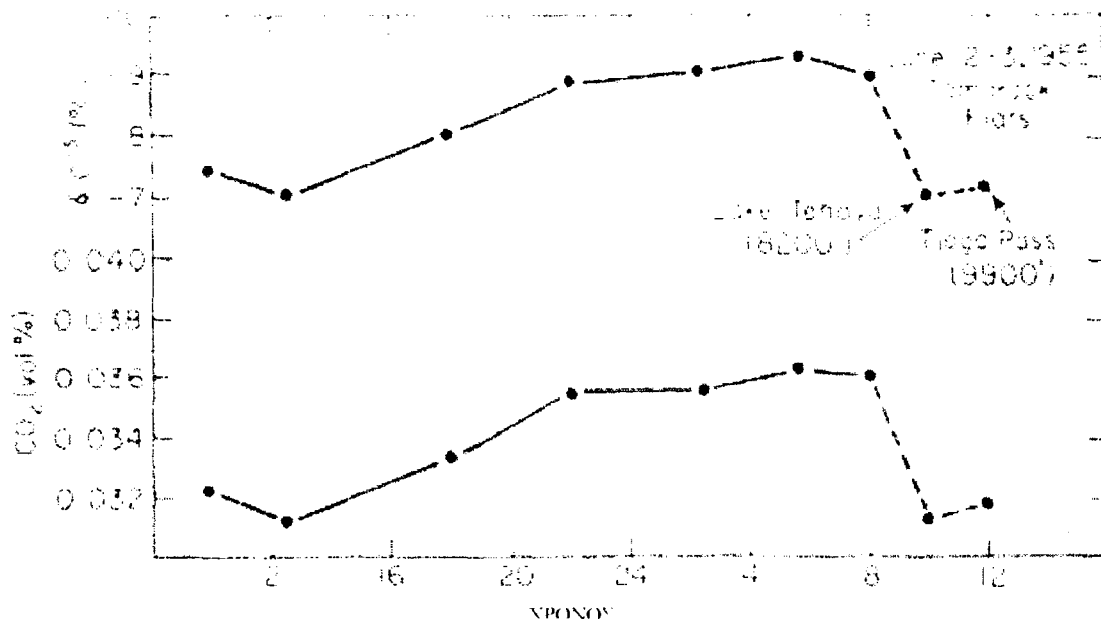
Τα νούμερα είναι προσεγγιστικά, ενώ ο χρόνος ανταλλαγής στρατόσφαιρα – τροπόσφαιρα ίσως δεν είναι σταθερός.

Πίνακας 9.18

Αλλαγές στρατόσφαιρας (χρόνια)	
άνω στρατόσφαιρα – κάτω στρατόσφαιρα	2.3
κάτω στρατόσφαιρα – τροπόσφαιρα	2.1
στρατόσφαιρα – τροπόσφαιρα	4.0
Αλλαγές τροπόσφαιρας (χρόνια)	
τροπόσφαιρα N-S	4.4
τροπόσφαιρα – ωκεανός	9.3
τροπόσφαιρα N-ωκεανός N	10.7
τροπόσφαιρα S- ωκεανός S	8.0
τροπόσφαιρα – βιόσφαιρα N	5.8
τροπόσφαιρα – βιόσφαιρα (ολικά)	8.9

9.3.1 Διακυμάνσεις μικρής διάρκειας

Οι ημερήσιες διακυμάνσεις του CO₂ είναι ένα καθιερωμένο φαινόμενο για τις πιο πολλές χερσαίες περιοχές, ιδιαίτερα όταν ο σταθμός δειγματοληψίας είναι κοντά σε μια σημαντική πηγή CO₂. Η αναλογία του CO₂ εξαρτάται από την γεωγραφική θέση του σταθμού, την εποχή, τις συνθήκες καιρού, και ανέμου, το ύψος του δείγματος απ' το έδαφος, και τον τύπο της βλάστησης που καλύπτει την περιοχή. Μερικές κατανομές της ημερήσιας αναλογίας CO₂ σε επίπεδο του εδάφους



Εικόνα 9.16

Η ημερήσια αναλογία, που μπορεί να φτάσει και τα 100 ppm, επηρεάζεται πολύ από την βλάστηση και μειώνεται όταν ο αέρας προέρχεται από πάνω απ' τη θάλασσα ή πάνω από έρημο - χωρίς βλάστηση - εδάφη. Τα δ¹³C δεδομένα δείχνουν ότι κοντά στο έδαφος, το τοπικό περιβάλλον παίζει μεγάλο ρόλο, στην συγκέντρωση του CO₂.

Σε περιοχές με πλούσια βλάστηση το CO₂ αυξάνεται από 320 ppm το μεσημέρι στα 400 ppm την νύκτα. Οι αλλαγές αυτές είναι διαφορετικές ανάλογα τον τύπο της περιοχής πχ είναι πιο έντονες στα τροπικά δάση και πολύ λιγότερο στα βουνά και πάνω απ' τη θάλασσα. Οι βίαιες κινήσεις του αέρα (turbulence), κατά την διάρκεια της ημέρας, προκαλούν ανάμειξη με την ελεύθερη ατμόσφαιρα και είναι υπεύθυνες για τις ελάχιστες τιμές των 309-317 ppm και των α-δ¹³C τιμή στο -7‰ που ελήφθησαν από πολλούς σταθμούς περιλαμβάνοντας μια λήψη αέρα απευθείας από τον Ειρηνικό. Επίσης νωρίς την άνοιξη πιο συχνά έχουμε τις μικρότερες ημερήσιες διακυμάνσεις λόγω απουσίας της φωτοσύνθεσης, ενώ το Φθινόπωρο παρατηρήθηκαν η μέγιστη και ελάχιστη τιμή, την νύκτα και την ημέρα αντίστοιχα. Όταν οι ημερήσιες διακυμάνσεις οφείλονται στην αναπνοή των φυτών το CO₂ μειώνεται όσο μεγαλώνει το υψόμετρο.

Πάνω απ' την Σκανδιναβία, σημαντικές αλλαγές στο CO₂ επισημάνθηκαν στο ύψος 3 Km, ενώ στα 1000m η διακύμανση ήταν 308-320 ppm (δεκαετία '50). Η αναλογία αυξάνει προς το έδαφος όπως και η εποχιακή διακύμανση με ελάχιστες τιμές το καλοκαίρι και μέγιστες τον χειμώνα. Ακόμη και στον Νότιο Πόλο υπάρχει μια μικρή εποχιακή διακύμανση γύρω στα 2 ppm (Brown και Keeling '65).

Η ανάλυση δειγμάτων από τ' ανώτερα σημεία της τροπόσφαιρας και τα χαμηλότερα της στρατόσφαιρας, στο βόρειο ημισφαίριο δείχνουν εποχιακές διακυμάνσεις που μειώνονται όσο αναβαίνουμε ψηλότερα. Σε ύψος 2Km και στην ανώτερη τροπόσφαιρα, παρατηρήθηκε χρονικό διάστημα 25-30 ημερών μεταξύ των διακυμάνσεων. Επίσης η εποχιακή διακύμανση στην στρατόσφαιρα είναι πολύ λιγότερη απ' ότι στην ανώτερη τροπόσφαιρα.

Στις εποχιακές αλλαγές θα πρέπει να ληφθεί υπόψη μια ετήσια (και μακροπρόθεσμη) αύξηση της τάξεως των 0.7 ppm/έτος. Στην εικόνα 9.18 φαίνεται η συγκέντρωση του CO₂, για κάθε μήνα, σε σχέση με το γεωγραφικό πλάτος (παράλληλοι του ισημερινού) : από τους Bolin και Keeling). Αυτοί οι επιστήμονες εξήγησαν τις παρατηρήσεις τους σύμφωνα μ' ένα μοντέλο στο οποίο υπάρχει μια πηγή CO₂ στους τροπικούς, μια βιομηχανική πηγή, στους μέσους παράλληλους του Β. ημισφαιρίου και στους πόλους άλλη μια πηγή. Συμπέραναν λοιπόν ότι γύρω στους 1.5×10^{10} τόνοι CO₂ απορροφώνται από την βλάστηση του Βορείου ημισφαιρίου, βόρεια του 45⁰N κατά την διάρκεια του Καλοκαιριού.

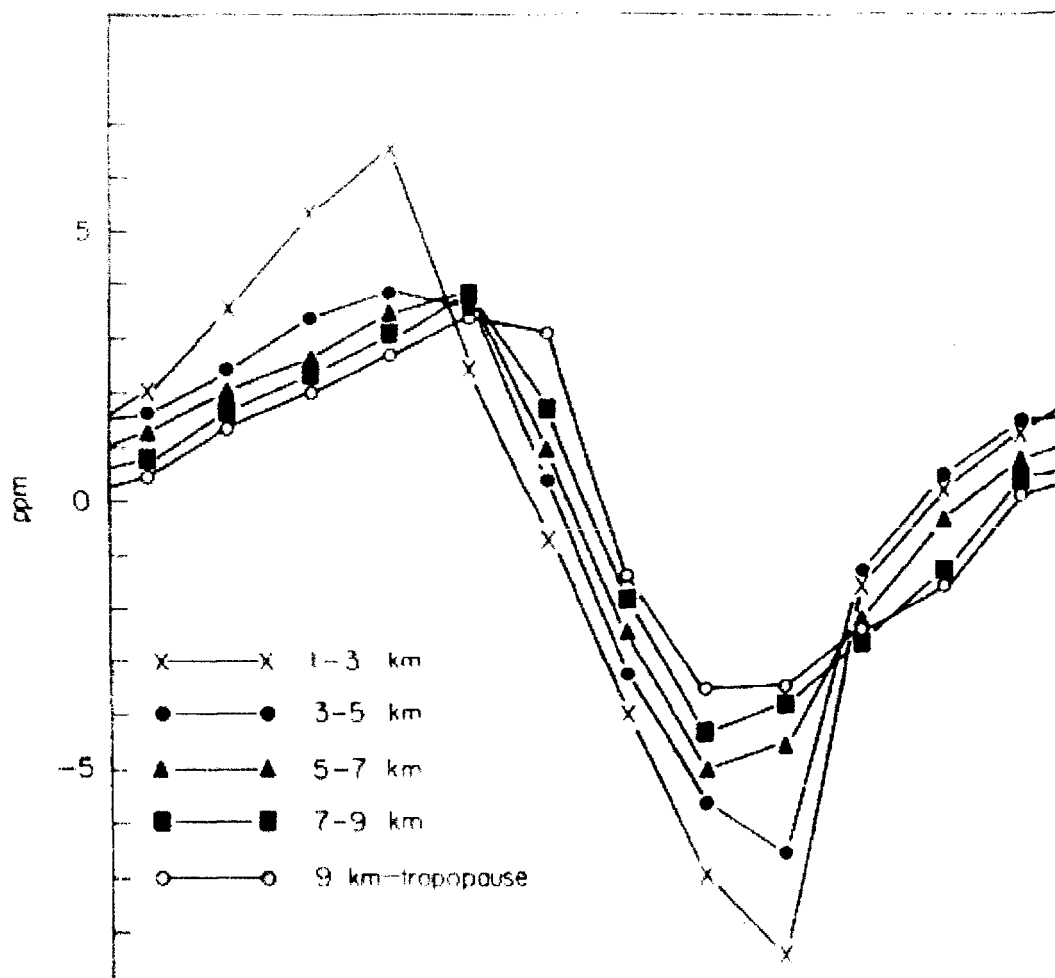
Ο Postma, (1964) εκτίμησε την μεταφορά του CO₂ απ' την θάλασσα στην ατμόσφαιρα και συμπέρανε πως αυτή γίνεται κυρίως κοντά στον ισημερινό.

Επίσης η προοδευτική αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ (απ' τις βιομηχανίες) θα περιορίσει την διαφυγή CO₂ απ' τη θάλασσα, και μια αύξηση στα 25% θα περιορίζε δραματικά την διαφυγή CO₂ από τη θάλασσα στα ψηλά γεωγραφικά πλάτη. Ενώ μια αύξηση στο 60% θα ήταν αρκετή για τον περιορισμό αυτής της διαφυγής και απ' την ισημερινή ζώνη.

9.3.2 ΜΑΚΡΟΡΟΣΘΕΣΜΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ

Επιπρόσθετα της ημερήσιας και εποχιακής μεταβολής στο περιεχόμενο στην ατμόσφαιρα CO₂ υπάρχει και μια μακροπρόθεσμη αύξηση. Αυτή η αύξηση και η πιθανή της σχέση με την αυξανόμενη χρήση του πετρελαίου και των παραγόμενων του

έχουν μελετηθεί από πολλούς παλιούς ερευνητές. (Callendar, '38-'58; Bray '59; Slocum '55).



Εικόνα 9.17

Ο Callendar εκτίμησε ότι ανάμεσα στο 1860 και το 1930, το ατμοσφαιρικό CO₂ αυξήθηκε κατά 10% λόγω της βιομηχανίας. Ο Fonselius et al., (1956) συμπέρανε πως το περισσότερο CO₂ που προέρχεται με τη καύση των καυσίμων είχε παραμείνει στην ατμόσφαιρα.

Ωστόσο, αποτελέσματα πιο εμπειριστατωμένων και πρόσφατων ερευνών, έδειξαν πως παρόλη την αυξανόμενη εκπομπή CO₂ στην ατμόσφαιρα, πολύ απ' αυτό απορροφάται και σε άλλους χώρους – ως τους χαρακτηρίσουμε "ανοικτές δεξαμενές CO₂" όπως είναι και η ατμόσφαιρα - .

Πολλές είναι οι πιθανές αιτίες γι' αυτή την μακροπρόθεσμη αύξηση. Η κυριότερη φυσικά, είναι η αυξημένη χρήση των πετρελαιοειδών καυσίμων. Αλλαγές ακόμη μέσα στην βιόσφαιρα και στο έδαφος λόγω της καταστροφής των δασών ή των αλλαγών στην αγροτική πρακτική (Hatchinson, '54) καθώς και μια σταδιακή προσαρμογή της μέσης θερμοκρασίας της θάλασσας (αύξηση $T_i \rightarrow$ μείωση διαλυτότητας) ίσως να παίζουν κάποιο ρόλο, αν και δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί το ποσοστό συμμετοχής τους. Ας σημειωθεί επίσης ότι το CO_2 που παράγεται απ' τις βιομηχανίες είναι $40 \times 10^{14} \text{ gC/year} \gg$ πολύ μεγαλύτερο από το πρωτογενές.

Ο Brannon et al., '57 υπολόγισε ότι η παραγωγή του CO_2 από την καύση των πετρελαιοειδών καυσίμων ήταν γεωμετρική απ' το 1860 έως το 1910, ενώ μετά το 1910 ξέφυγε ελαφρώς της γεωμετρικής αύξησης. Μ' αυτές τις εκτιμήσεις, το συνολικό συσσωρευμένο CO_2 το 1957 ήταν περίπου το 14% του συνολικού CO_2 της ατμόσφαιρας. Νούμερα που χρησιμοποιήθηκαν από τον Revelle και τον Suess, (1957) και βασίστηκαν σε εκτιμήσεις των Ηνωμένων Εθνών, ήταν σε πλήρη εναρμόνιση με τ' αποτελέσματα μελετών του Brannon et al. και προβλέπουν για τα έτη 2000 έως 2009 το CO_2 που θα παραχθεί από "τεχνητές" πηγές θα είναι το 20% του ολικού CO_2 που θα υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με τους Arnold και Anderson, (1957) το "βιομηχανικό" CO_2 έχει αυξηθεί γεωμετρικά με μια ημι-περίοδο (half-time) 17 χρόνων έως το 1910 και 40 χρόνων από την χρονιά αυτή και μετά.

Ο Fergusson, (1958) συνδύασε αυτές τις περιόδους και έβγαλε ημιπερίοδο 28 χρόνια για το χρονικό διάστημα μέχρι το 1954, και παρουσίασε τον ετήσιο ρυθμό παραγωγής CO_2 : $C_{\text{πειράματα}} (\mu t)$ όπου μ είναι $0.025 \text{ χρόνος}^{-1}$ και t είναι ο χρόνος σε έτη, από το 1850. Με αυτό μηδέν ($t=0$), το C έχει τιμή $0.024\% \text{ χρόνια}^{-1}$. Ο Broeket et al., ('71) εκτίμησαν ότι το CO_2 η ετήσια αύξηση 4.5% τα παραγόμενα CO_2 τα έτη '58-'66 συνεχίστηκε και τα επόμενα έτη και θα συνεχίσει και στο μέλλον. Έτσι εκτίμησαν μια συνολική παραγωγή το έτος 2016 της τάξεως των $210 \times 10^{16} \text{ g}$ μερικά 7πλάσια από εκείνη που ήσαν το 1960, ενώ ο ρυθμός παραγωγής CO_2 το 2016 θα είναι 4πλάσιος αυτού που ήταν το 1960.

Ο ρυθμός απελευθέρωσης του ανενεργού CO_2 στην ατμόσφαιρα, σαν αποτέλεσμα της βιομηχανικής δραστηριότητας, έχει σοβαρές συνέπειες για την συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού άνθρακα ^{14}C . Πάνω σ' αυτό το θέμα έκαναν μελέτες οι Baxter και Walton, (1970). Αυτοί έλαβαν υπόψη τους την εκτιμώμενη παραγωγή : λιγνίτη, πετρελαίου, φυσικού αερίου, βενζίνης, φυσικής βενζίνης,

κάρβουνου και την αποσύνθεση του ασβεστόλιθου κατά τη διάρκεια της κατασκευής του τσιμέντου, και έκαναν υποθέσεις για το περιεχόμενο άνθρακα των διαφόρων καυσίμων και για τις αναλογίες αυτού του άνθρακα που μετατρέπεται σε CO₂ κατά την καύση. Τα συμπεράσματά τους που κατά βάση συμφωνούν μ' αυτά των Revelle και Suess, συνοψίζονται στην εικόνα 9.21. Σύμφωνα μ' αυτές τις εκτιμήσεις ο ρυθμός παραγωγής του CO₂ το 1969 ήταν διπλάσιος από αυτόν του 1954, και η ολική παραγωγή του CO₂ απ' τα πετρελαιοειδή καύσιμα, απ' το 1860 (πριν απ' την εποχή εκείνη η βιομηχανική παραγωγή ήταν ασήμαντη) έως το 1969, φτάνει το 22% του κανονικού ποσοστού στην ατμόσφαιρα. Οι Baxter και Walton υπολογίζουν την ετήσια πρόσθετη παραγωγή CO₂ περίπου ίση με 0.05 εκρ(0.03t) όπου t είναι ο χρόνος σε έτη που έχουν περάσει απ' το 1880.

Ο Keeling, (1973b) υπολόγισε το συσσωρευμένο CO₂ που προστέθηκε στη φύση λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας μέχρι το 1970 σε $1.12 \pm 0.14 \times 10^{17}$ gC (ca. 18% του περιεχομένου στην ατμόσφαιρα, CO₂ την προ-βιομηχανική εποχή).

Αν δεχτούμε ότι η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού CO₂ πριν την βιομηχανική έκρηξη ήταν το 1860 γύρω στα 290 ppm ενώ το 1970 ήταν 320 ppm, τότε η επί τοις εκατό αύξηση ήταν 10%. Ο Bolin και ο Bischof επισημαίνουν το γεγονός ότι ο ρυθμός αύξησης του CO₂ παραμένει 0.7 ppm/χρόνο τις δύο τελευταίες δεκαετίες, παρόλο που ο ρυθμός της βιομηχανικής εκπομπής του, έχει αυξηθεί κατά 50% στην ίδια περίοδο. Αυτό δείχνει πως πλέον παραμένει λιγότερο CO₂ στην ατμόσφαιρα απ' ότι τη 10ετία του '50. Έτσι απ' το εκπεμπόμενο CO₂ έως το '69 μόνο το 8% παρέμεινε στην ατμόσφαιρα. Αυτό, δύσκολα θα μπορούσε ν' αποδοθεί στην απορρόφηση του επιπρόσθετου CO₂ από τα φυτά. Παρόλο που ο ρυθμός αύξησης πολλών φυτών αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης του εξωτερικού CO₂, δεν μπορούν να αγνοηθούν και άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στην αύξησή τους (νερό, θρεπτικά εδάφους κλπ). Συνεπώς το CO₂ δεν μπορεί να είναι ευθέως ανάλογο με την αύξηση των φυτών. Σύμφωνα με τους Bolin και Bischof, το πολύ το 1/4 του απορροφημένου CO₂ εισέρχεται στην βιόσφαιρα και τουλάχιστον το 50% του εμπλεκόμενου βιομηχανικά CO₂ εισέρχεται στη θάλασσα. Είναι πιθανόν ότι η αναντιστοιχεία της μερικής πίεσης του CO₂ με την βιομηχανική εκπομπή του, είναι αποτέλεσμα της σχετικά σταθερής θερμοκρασίας των επιφανειακών στρωμάτων της θάλασσας.

Με τη χρήση των πετρελαιοειδών καυσίμων, μέχρι το 2000, το CO₂ αναμένεται ν' αυξηθεί στην ατμόσφαιρα, κατά 16% πάνω απ' το σημερινό επίπεδο (βλέπε χρονολογία έκδοσης του βιβλίου), αν υποθέσουμε ότι οι δραστηριότητες που θέλουν τα πετρελαιοειδή καύσιμα, να μείνουν σταθερές στα σημερινά επίπεδα. Σύμφωνα λοιπόν με μια άποψη αν το επίπεδο του CO₂ ξεπεράσει πάρα πολύ την πιο πάνω εκτίμηση, τότε θα υπάρξουν δυσάρεστες επιπτώσεις στο κλίμα, εξαιτίας του ρυθμιστικού ρόλου του CO₂ πάνω στο γήινη φύση.

Η μειωμένη "αντανάκλαση" της ακτινοβολίας πίσω προς το διάλυμα, (που σημαίνει ότι περισσότερη ενέργεια απορροφάται απ' την ατμόσφαιρα της γης) λόγω και της απορρόφησης του υπέρυθρου απ' το CO₂ (που αυξάνεται), θα οδηγήσει στην αύξηση του μέσου όρου της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της γης. Αυτό μπορεί να έχει με την σειρά του σοβαρές συνέπειες: Λιώσιμο των πάγων στους πόλους, αύξηση της μέσης στάθμης της θάλασσας, σημαντική διαταραχή στην κυκλοφορία των νερών των ωκεανών που σαν αποτέλεσμα θα έχει την στρωματοποίηση και κατά συνέπεια την μείωση της κυκλοφορίας των θρεπτικών υλικών. Πιθανώς η υψηλότερη θερμοκρασία να οδηγήσει στην υψηλότερη εξάτμιση και άρα στην αύξηση των νεφώσεων και της κατακρήμνισης (από τις βροχές). Οι αυξημένες νεφώσεις θα αυξήσουν την αντανάκλαση της ακτινοβολίας και έτσι σε κάποιο βαθμό θ' αντισταθμίσουν της αύξησης της θερμοκρασίας. Το υψηλότερο περιεχόμενο σε CO₂ και η αύξηση της της κατακρήμνισης, θ' αυξήσουν τον ρυθμό επίδρασης του καιρού – των καιρικών συνθηκών - στο περιβάλλον. Επιπτώσεις απ' την είσοδο CO₂ στη θάλασσα θα υπάρξουν στο υδάτινο περιβάλλον μια και θ' αλλάξουν οι συγκεντρώσεις των H⁺, HCO₃⁻ και CO₃²⁻. Η προσοχή μας γι' αυτές τις συνέπειες πρέπει να είναι αυξημένη, λόγω των γεωμετρικών ρυθμών εξέλιξης του φαινομένου. Ωστόσο είναι ενθαρρυντικό ότι ο Broecker et al., (1971) δεν μπόρεσαν να εξακριβώσουν σημαντικές κλιματικές αλλαγές έως το 1960. Η πρόβλεψη, ότι η είσοδος CO₂ στη θάλασσα, θα οδηγήσει στην απώλεια του υπερκορεσμού του CaCO₃ (Calcium Carbonate), στο κοντινό μέλλον, δεν είναι γενικά αποδεκτή τουλάχιστον για τα τροπικά νερά, και έχει συζητηθεί στην παράγραφο 9.2.4.5.

Το γεγονός ότι οι φυσικές πλουτοπαραγωγικές πηγές είναι περιορισμένες σημαίνει ότι η εκμετάλλευσή τους με γεωμετρικούς ρυθμούς, δεν μπορεί να συνεχιστεί αόριστα, ενώ ο συνδυασμός της έλλειψής τους μαζί με οικονομικούς

παράγοντες και κοινωνικές πιέσεις θα οδηγήσει στην μείωση της χρήσης των πετρελαιοειδών καυσίμων.

9.4 ΑΝΤΑΛΛΑΓΕΣ ΤΟΥ CO₂ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΦΥΣΙΚΕΣ “ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ” ΤΟΥ

Πρώτα απ’ όλα να πούμε ότι το σύστημα ανταλλαγής CO₂ ανάμεσα στις διάφορες φυσικές δεξαμενές του (ατμόσφαιρα, βιόσφαιρα, τα φυτικά → οργανικό συστατικό του εδάφους και η θάλασσα) υπήρχε και πριν αρχίσει η βιομηχανική εκπομπή του. Απ’ την στιγμή όμως που άρχισε αυτή η παραγωγή CO₂ λόγω της βιομηχανικής δραστηριότητας, η ισορροπία του συστήματος άρχισε να διαταράσσεται.

Έτσι παρατηρείται μια αύξηση της εισόδου του CO₂ στην θάλασσα που αυξάνει την ΣCO₂ στους ωκεανούς. Ωστόσο οι ιδιότητες της ισορροπίας των ανθρακικών ιόντων είναι τέτοιες που ακόμη και αν είχαμε ολοκληρωτική ανατροπή στην ισορροπία ατμόσφαιρας – θάλασσας η ανάλογη αύξηση της μερικής πίεσης του CO₂ θα ήταν πολύ μεγαλύτερη απ’ την προκαλούμενη αύξηση στην ΣCO₂ (δες παρακάτω). Εκτός αυτού ο προβλεπόμενος ρυθμός προσέγγισης σε μια ισορροπία με την θάλασσα, εξαρτάται και απ’ την στρωματική δομή της τελευταίας.

Στην πραγματικότητα το CO₂ που ανταλλάσσεται διαμέσου της βιόσφαιρας είναι τεράστιο σε σύγκριση με αυτό που προκύπτει λόγω της βιομηχανίας (Keeling, 1973). Ωστόσο, δεν είναι ακόμη γνωστό πως η βιόσφαιρα αντιδρά σε μια ατμοσφαιρική αύξηση του CO₂.

Η εκπομπή του ανενεργού CO₂ των καυσίμων έχει επιδράσεις στις δραστηριότητες του ¹⁴C στις διάφορες φυσικές δεξαμενές. Άμεσα φαινομενική είναι η μείωση εκείνων που γίνονται στην ατμόσφαιρα. Λιγότερη φαινομενική είναι η επίδραση της δραστηριότητας πάνω στον άνθρακα ¹⁴C των επιφανειακών στρωμάτων της θάλασσας. Η είσοδος CO₂ στη θάλασσα απορυθμίζει την ισορροπία ανάμεσα στον ¹⁴C της θάλασσας και τον ¹⁴C της ατμόσφαιρας, έτσι που ¹⁴C περνά απ’ την θάλασσα στην ατμόσφαιρα.

Για την μελέτη τέτοιων προβλημάτων αναπτύσσονται μοντέλα, που πρέπει να είναι ρεαλιστικά και να περιλαμβάνουν όλους τους συντελεστές των πιθανών ανταλλαγών C το κλάσμα του CO₂ που παραμένει στην ατμόσφαιρα, την ποσοστιαία μείωση της δραστηριότητας του ¹⁴C σαν συνέπεια της παραγωγής CO₂

την αναλογία $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ στην ατμόσφαιρα και τη θάλασσα, την κατανομή του άνθρακα στη θάλασσα.

Τα μοντέλα που δείχνουν οι εικόνες 9.22 διαφέρουν σημαντικά σε πολυπλοκότητα. Το απλό μοντέλο (α) όπου δεν λαμβάνονται υπόψη τα βαθύτερα νερά της θάλασσας, είναι ανεπαρκές για τις προβλέψεις για το ατμοσφαιρικό CO_2 . Ωστόσο υπάρχει μια προσέγγιση της πραγματικότητας με το να γίνει αποδεκτή η ύπαρξη ενός ορίου ανάμειξης, που ορίζεται απ' το θερμοκλινές, έτσι ώστε να δώσει ένα ανώτερο (ανακατωμένο) στρώμα βάθους 75 μέτρα, που περιέχει ένα συνολικό ποσό ανόργανου (άνθρακα), περίπου ίσο μ' αυτό της ατμόσφαιρας, και ένα χαμηλότερο στρώμα που περιέχει 50 φορές τον άνθρακα της ατμόσφαιρας. Στην περίπτωση λοιπόν που το ανώτερο στρώμα είναι μικρό ή η ανταλλαγή με το χαμηλότερο στρώμα είναι πολύ αργή, η προβλεπόμενη αναλογία της συσσώρευσης CO_2 στην ατμόσφαιρα θα είναι πολύ μεγάλη.

Μεγαλύτερη πολυπλοκότητα θα υπάρξει αν ληφθούν υπόψη: συμπεράσματα για την βιόσφαιρα και τα φυτικά (C) η εμφάνιση του CO_2 από βαθιά νερά ώστε να επιτρέπει κάποια άμεση ανταλλαγή CO_2 μεταξύ βαθιών υδάτινων μαζών και ατμόσφαιρας (d), η ύπαρξη ενδιάμεσου στρώματος που δεν είναι κάθετα καλά-ανακατεμένο (e), ή η υιοθέτηση πιο κατανοητών παγκόσμιων μοντέλων (F) και (g) που προσπαθούν να είναι πιο συγκεκριμένα σε σχέση με τις γεωγραφικές περιοχές και τις υδάτινες μάζες.

Ο ρυθμός της άμεσης μεταφοράς απ' τη φυσική δεξαμενή i στην j είναι : $k_{ij}N_i$ όπου k_{ij} είναι ο συντελεστής αναλογίας, αντίστροφος του μέσου χρόνου παραμονής (τ_{ij}) και N_i είναι το μέτρο της συγκέντρωσης του άμεσα μεταφερόμενου CO_2 στη δεξαμενή i .

Η λήψη του CO_2 απ' την βιόσφαιρα, δεν είναι μια απλή διαδικασία και δεν μπορεί ν' αποδοθεί με απλούς νόμους. Για την μεταφορά από την θάλασσα στην ατμόσφαιρα, ο ρυθμός δεν είναι ανάλογος του συνολικού ανόργανου άνθρακα της θάλασσας, αλλά του παρόντος ποσού CO_2 του επιπλέον H_2CO_3 . Όταν υπάρχει ένας μόνο τρόπος διαφυγής του CO_2 (υδατικό) από τη δεξαμενή ο χρόνος παραμονής έχει μια απλή σημασία. Όταν όμως υπάρχουν πάνω από ένας, τρόποι (διαδρομές) διαφυγής του CO_2 από μια δεξαμενή, η συνολική αναλογία μεταφοράς βγαίνει απ' το άθροισμα κάθε διαδρομής ξεχωριστά ($k_{ij}N_i + k_{ij}N_i + \dots$) και τ_i είναι μέσος όρος του

Για την πλήρη περιγραφή, ωστόσο, του κύκλου του CO₂ χρειάζονται μοντέλα πιο περίπλοκα απ' αυτά της εικόνας 9.22 που να αναγνωρίζουν και την πιθανότητα αργής μείξης ανάμεσα στην στρατόσφαιρα και την τροπόσφαιρα και επίσης εσωτερικά αυτών των ζωνών (εσω-ημισφαιρική μείξη). Επίσης πρέπει να δοθεί προσοχή και στην απόθεση οργανικού υλικού απ' την επιφάνεια στα βαθύτερα νερά και η οξειδωσή του σε CO₂ καθώς και στις διεσπαρμένες μορφές του CO₂ στη θάλασσα.

9.4.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ ΣΕ ΑΛΛΑΓΕΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ CO₂

Η ρυθμιστική ικανότητα της θάλασσας σε μία αύξηση της συγκέντρωσης του ατμοσφ. CO₂ περιγράφεται απ' την παρακάτω εξίσωση :

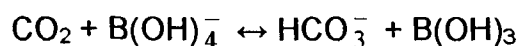
$$\frac{\delta P_{CO_2}}{P_{CO_2}} = \epsilon \frac{\delta \Sigma CO_2}{\Sigma CO_2}$$

όπου δP_{CO_2} είναι η μεταβολή στην ισορροπημένη τιμή της P_{CO_2} η οποία ακολουθεί την απόθεση στην ατμόσφαιρα επιπλέον CO₂ η $\delta \Sigma CO_2$ είναι η αύξηση της ΣCO_2 και ϵ είναι ο ρυθμιστικός παράγοντας.

Με την υπόθεση ότι η ολική αλκαλικότητα παραμένει σταθερή (αλλά αγνοώντας την συμβολή των αλάτων του βορικού οξέως), οι Bolin και Erikson υπολόγισαν το ϵ σε 12.5. Εφόσον το CO₂ που μπαίνει στη θάλασσα παίρνει μέρος όχι μόνο στην ισορροπία :



αλλά και στην



θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η συμβολή των βορικών αλάτων στην αλκαλικότητα. Όταν αυτό γίνει (Broecker, '71 και Keeling '73a) το ϵ βγαίνει μικρότερο (ca. 9-10). Ο Keeling ('73a) σημειώνει πως το ϵ εξαρτάται απ' το ΣCO_2 και θα έχει μια προοδευτική αύξηση καθώς το CO₂ που παίρνει η θάλασσα αυξάνεται. Παρόλο που το ϵ επίσης εξαρτάται και από τις υδάτινες μάζες, το μέγεθος του ϵ δείχνει ότι μια

σχετικά μεγάλη αύξηση στην μερική πίεση του CO₂ ισορροπείται από την πολύ μικρότερη αύξηση στον ολικό ανόργανο άνθρακα του νερού. Αν το ΔP_{CO₂} είναι το μέγεθος μιας στιγμιαίας έκχυσης CO₂ στην ατμόσφαιρα και ΔP_{CO₂(e)} είναι το ποσό αυτού που πρέπει να μεταφερθεί για να επανέλθει η ισορροπία τότε :

$$\frac{\Delta P_{CO_2(e)}}{\Delta P_{CO_2}} = \frac{1}{1 + \epsilon r}$$

όπου r είναι η αναλογία του ολικού CO₂ της ατμόσφαιρας προς αυτού των υδάτων. Αν υποθεθεί ότι το ανώτερο υδάτινο στρώμα περιέχει CO₂ ίσο περίπου με της ατμόσφαιρας και η μεταφορά στο ανώτερο στρώμα λαμβάνεται μόνο υπόψη, και για ένα 11% αρχική ατμοσφαιρική αύξηση, η ισορροπία θα αποκατασταθεί όταν σχεδόν το 1/10 έχει περάσει στη θάλασσα. Αν ήταν να αναπτυχθεί ισορροπία ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και όλη την θάλασσα, (που περιέχει 50 φορές περισσότερο Carbon CO₂, απ' την ατμόσφαιρα), τότε γύρω στα 4/5 της αύξησης, θα περνούσαν στη θάλασσα, και η προκληθείσα αύξηση της P_{CO₂} θα ήταν μόνο 2%. Έτσι, παρόλο που η σημαντική ικανότητα της θάλασσας να ρυθμίζει μια αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ είναι εκτιμητή, αν ο ρυθμός εγκατάστασης της ισορροπίας μεταξύ του επιφανειακού στρώματος και των βαθύτερων νερών είναι αργός (χρονική κλίμακα αιώνων), τότε ακόμη και μια γρήγορη εξισορρόπηση ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και το επιφανειακό στρώμα δεν θα μειώσει την αύξηση στην ατμόσφαιρα του CO₂.

Στο απώτερο μέλλον, η αλκαλικότητα δεν αναμένεται να παραμείνει σταθερή, με την προοδευτική πρόσθεση CO₂.

9.4.2 ΧΡΟΝΟΙ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι χρόνοι παραμονής στην δεξαμενή (με τον όρο δεξαμενή εννοείται ένα ιδιαίτερο περιβάλλον το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως απομονωμένο από τα αντίστοιχα γειτονικά που έχουν εκτιμηθεί είναι ευαίσθητοι στο μοντέλο που χρησιμοποιείται για να ερμηνευθούν τα δεδομένα. Για τους υπολογισμούς ο Craig, (1957) χρησιμοποίησε την σταθερά ισορροπίας ανάμεσα στο ρυθμό εισαγωγής του ραδιοάνθρακα στην ατμόσφαιρα από φυσική παραγωγή μαζί

με την ανάπτυξη από τις φυσικές δεξαμενές (όπως τη θάλασσα και τη βιόσφαιρα) και την απώλειά του προς την ατμόσφαιρα από φυσική απομάκρυνση και αποσύνθεση. Ο υπολογισμός τιμής του τ_{as} (ο χρόνος ανταλλαγής μεταξύ αέρα – θαλάσσια) που παρουσιάστηκε, έγινε σε μια χρονική διάρκεια 6 χρόνια. Η χρήση ενός διαφορετικού μοντέλου στο οποίο προτάθηκε η άμεση επαφή ατμόσφαιρας και βαθιών νερών σε υψηλά πλάτη από τον Craig (1963) απαιτούσε το τ_{as} να είναι περίπου 15 χρόνια.

Άλλες μέθοδοι υπολογισμού του χρόνου παραμονής χρησιμοποίησαν το φαινομενικό του Suess (Brannon et al., 1957; Revelle and Suess, 1957; Fergusson, 1958; Bolin and Eriksson, 1959; Keeling, 1973a) και τη διάχυση του ραδιοάνθρακα που παρήχθη από πυρηνικές εκρήξεις (Rafter and Fergusson 1958a,b; Nydal, 1967, 1968; Munnich and Roether, 1967; Walton et al., 1970). Οι υπολογισμοί του Keeling το (1973), είναι μια πιο ακριβής ανάπτυξη της προσέγγισης που αρχικά χρησιμοποιήθηκε από τον Bolin και τον Eriksson. Σε αυτή μια προσπάθεια έγινε να χρησιμοποιηθεί ένα μοντέλο ωκεανού με δύο στρώματα για να συσχετίσει το φαινομενικό του Suess και την αύξηση του αδρανούς ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε σχέση (α) με το χρόνο παραμονής στο διαχωριστικό στρώμα του αέρα και της θάλασσας, (β) το χρόνο παραμονής στο διαχωριστικό στρώμα με τα βαθιά νερά, (γ) τις ακατάλληλες τιμές για τον παράγοντα απόσβεσης, (δ) ο όγκος του στρώματος ανάμιξης και ο παράγων ανάπτυξης της βιόσφαιρας. Οι υπολογισμοί του Keeling οι οποίοι είναι απαραίτητοι γι' αυτούς που ενδιαφέρονται για την ανταλλαγή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) θα πρέπει να συμβουλευτείται για λεπτομέρειες αλλά θα πρέπει να σημειωθούν τα ακόλουθα: Οι χρόνοι μεταφοράς για τις ανταλλαγές ανάμεσα στο επιφανειακό στρώμα το οποίο έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα και στο στρώμα βαθιών νερών, είναι περίπου 7 και 1500 χρόνων αντίστοιχα και η αναλογία του μεικτού στρώματος του ατμοσφαιρικού άνθρακα περίπου 2:0 (δηλαδή 1.2 στο απλό μοντέλο του ωκεανού με τα δύο στρώματα όπως χρησιμοποιήθηκε από τον Craig, (1957) και των Bolin και Eriksson, (1959)) δεν είναι τόσο αντιφατικά προς τα δεδομένα που μας προσφέρεται. Η μείωση του (ε) είχε μικρή επίδραση στο προβλεπόμενο φαινομενικό του Suess αλλά οδήγησε σε μια μείωση στην προβλεπόμενη ποσοστιαία αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα. Η βιόσφαιρα της γης πιθανόν να παίζει κάποιο ρόλο στην ρύθμιση της αύξησης του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Για

συγκεκριμένους λόγους, ο χρόνος παραμονής του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα αναλογικά προς όλους τους τρόπους φυσικής απώλειας δηλαδή και στην βιόσφαιρα και στο στρώμα της επιφάνειας της θάλασσας είναι πιο σημαντικός από εκείνο που αναφέρεται στην απώλεια μόνο προς την θάλασσα. Σε θεωρητική έρευνα για το φαινομενικό του Suess ο Baxter και ο Walton, (1970) χρησιμοποίησαν ένα μοντέλο στο οποίο η βιόσφαιρα και το επιφανειακό στρώμα της εννοποιήθηκαν σε μια σύνθετη δεξαμενή και χρησιμοποίησαν προηγούμενες μετρήσεις της διάχυσης του άνθρακα-14 που παράγεται από πυρηνικές εκρήξεις (Nydal 1967, 1968; Munnich και Roether, 1967; Walton et al., 1970) με σκοπό να υπολογιστεί ο συντελεστής για την ανταλλαγή μεταξύ της τροπόσφαιρας και του επιφανειακού στρώματος και από της βιόσφαιρας. Αυτός ο συνδυασμός της βιόσφαιρας και του επιφανειακού στρώματός της ταίριαζε στην έρευνά τους καθώς απέφευγε τις δυσκολίες που προέκυπταν ξεχωριστά για την βιόσφαιρα και ξεχωριστά για το επιφανειακό στρώμα. Η καλύτερη τιμή για τον συντελεστή εκτιμήθηκε ότι είναι 0.23 yr^{-1} . Όταν αυτή η τιμή πολλαπλασιάστηκε με τον λόγο της περιεκτικότητας του άνθρακα στην τροπόσφαιρα προς εκείνη της συνολικής ατμόσφαιρας (0.84) αυτό έδωσε ένα συντελεστή ανταλλαγής της ατμόσφαιρας (στρώμα επιφάνειας + βιόσφαιρα) 0.19 yr^{-1} , που αντιστοιχούσε σε ένα χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα 5.3 χρόνια. Ο χρόνος παραμονής αναφορικά με την θάλασσα θα είναι φυσικά μεγαλύτερος από αυτόν.

Οι εκτιμήσεις του ραδιο-άνθρακα στους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την μεταφορά στην θάλασσα, κυμαίνεται από 3 χρόνια περίπου έως 20, και ένας αριθμός μικρότερος από μια δεκαετία χρησιμοποιείται ως τιμή για πολλούς σκοπούς. Αυτή η εκτίμηση δεν βρίσκεται σε ανακολουθία προς τους πειραματικούς καθορισμούς του συντελεστή εισβολής του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε ένα διάλυμα. Όμως η εκτίμηση του ραδιο-άνθρακα είναι μια μέση τιμή εισόδου στην θάλασσα και καθώς ο πραγματικός αριθμός εισόδου του διοξειδίου του άνθρακα στην θάλασσα είναι μια εξάρτηση από (α) της θερμοκρασίας της διαταραχής και (β) της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή. Το πάχος του οριακού στρώματος μέσω του οποίου μπορεί να συμβεί διάδοση και ο ρυθμός της ενυδάτωσης του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα είναι πιθανόν καθοριστικοί παράγοντες (Bolin 1960).

Εξετάζοντας τα δεδομένα, (Craig 1958; Walton et al.;1970), Baxter and Walton, (1970), θεώρησαν ότι αναφορικά προς το μοντέλο με τα δύο στρώματα, ο χρόνος παραμονής του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), στο ανώτερο στρώμα, σε σχέση με τη μεταφορά στα βαθιά νερά, είναι περίπου 17 χρόνια. Προς το παρόν αυτός ο χρόνος παραμονής, δεν είναι γνωστός με βεβαιότητα και παραπέρα μετρήσεις είναι απαραίτητες, καθώς αφομοιώνεται ο άνθρακας-14 (¹⁴C), που παράγεται από βόμβες. Υπάρχουν ενδείξεις ότι αυτός ο χρόνος μεταφοράς, μπορεί να είναι χαμηλός όσο περίπου τα 5 χρόνια. Ο χρόνος παραμονής στα βαθιά νερά αναφορικά προς τη μεταφορά στο ανώτερο στρώμα γενικά θεωρείται ότι είναι της τάξεως των 1000 χρόνων (Craig, 1957,1958; Bolin and Eriksson, 1959; Broecker et al., 1960; Broecker, 1963; Keeling 1973a). Όμως αυτή η εκτίμηση είναι μία μέση τιμή για το ωκεάνιο περιβάλλον και είναι πιθανό ότι ο χρόνος παραμονής στα βαθιά νερά εξαρτάται από την μάζα του νερού ενώ η ερμηνεία των δεδομένων του ράδιο-άνθρακα, εξαρτάται από το μοντέλο που χρησιμοποιείται.

Χρησιμοποιώντας τις ειδικές μετρήσεις από έναν αριθμό διαφορετικών ομάδων (Rafter and Fergusson, 1958 a,b; Fonselius and Ostlund, 1959; Burling and Garner, 1959; Bien et al., 1960; Broecker et al., 1960) οι Broecker et al., καθόρισαν ένα μοντέλο παγκόσμιας κυκλοφορίας, στο οποίο επιχειρήθηκε, να δοθεί έκφραση σε συγκεκριμένες μάζες του νερού. Έτσι, μέσα στους ωκεανούς, υπάρχει ένα ρεύμα παροχής νερού από την Ανταρκτική δια μέσω της νότιας και βόρειας Ατλαντικής επιφάνειας και μια επιστροφή προς τα βαθιά περιβάλλοντα δια μέσω των βαθιών νερών του Ατλαντικού. Ο Ειρηνικός και Ινδικός ωκεανός μπορεί να συνδυαστούν σε ένα σύστημα στο οποίο, τα επιφανειακά και τα υποεπιφανειακά νερά διακρίνονται από ένα στρώμα θερμοκλινούς, στο οποίο υποτίθεται ότι συμβαίνει μικρή μίξη. Και τα νερά της επιφάνειας και τα βαθιά νερά βρίσκονται σε διεργασίες ανταλλαγής, με την δεξαμενή της Ανταρκτικής που είναι κάθετα αναμειγμένη, δια μέσω της οποίας τα νερά του Ατλαντικού και του Ειρηνικού ωκεανού επικοινωνούν. Μαζί με την ατμόσφαιρα, ολόκληρο το σύστημα αποτελείται από 8 δεξαμενές και οι συνθήκες στασιμότητας περιγράφονται από 8 εξισώσεις, μια για κάθε δεξαμενή, στις οποίες ο ρυθμός με τον οποίο ο ράδιο-άνθρακας εισέρχεται σε κάθε δεξαμενή, ισορροπείται από τον ρυθμό της εξόδου, μαζί με τον ρυθμό της αποσύνθεσης του ραδίου στην δεξαμενή. Διορθώσεις έγιναν που επιτρέπουν την εισαγωγή στα επιφανειακά στρώματα του βιομηχανικού διοξειδίου του άνθρακα και του ενεργού άνθρακα, που

προκύπτει από πυρηνικές εκρήξεις. Οι χρόνοι παραμονής του άνθρακα και των διαλυμένων στερεών σε κάθε μία από τις μάζες του νερού, (εικόνα 9.22 (f)) διαφέρει για συγκεκριμένες μάζες διότι ο άνθρακας υπόκειται στην μεταφορά μέσω της ατμόσφαιρας, όπως και στην άμεση μίξη. Ένας αριθμός απλοποιήσεων και υποθέσεων είναι απαραίτητος σε αυτό το μοντέλο. Ειδικότερα υποθέτουμε την ύπαρξη μιας σταθεράς κατάστασης, όπου η δράση στην περιοχή της πηγής κάθε μάζας είναι χαρακτηριστική του νερού που προστίθεται στην μάζα, και ότι η ανάμιξη των μαζών δεν επηρεάζει τη δράση τους και εκείνη των διαλυμάτων των ιζηματογενών ανθρακικών αλάτων ή της οξειδωσης των οργανικών καταλοίπων συντριβής, δεν καταλήγει σε σημαντικές; αλλαγές στην δράση.

9.4.3. ΑΛΛΑΓΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ^{14}C

Η μείωση της δράσης του ^{14}C στις σύγχρονες (αλλά πριν από τις βόμβες) οργανικές ουσίες, είναι ένα φαινομενικό που έχει καθιερωθεί, (Suess, 1955; Hayes et al., 1955; Brannon et al., 1957; Fergusson, 1958; Baxter and Walton, 1970) και το φαινομενικό έχει επίσης σημειωθεί για τα κελύφη οργανισμών, που έχουν αναπτυχθεί σε ρηχούς περιορισμένους κόλπους και εκβολές ποταμών (βλέπε παραδ. Brannon et al., 1957). Το φαινομενικό έχει επίσης αναφερθεί ότι είναι σε κάποιο ποσοστό γεωγραφικό και τείνει να είναι μικρότερο στο νότιο παρά στο βόριο ημισφαίριο. Πιθανόν αυτό σχετίζεται με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση βιομηχανιών στο βόρειο ημισφαίριο και στον πεπερασμένο χρόνο μεταφοράς ανάμεσα στα ημισφαίρια. Τα αποτελέσματα αυτά που υποστηρίζονται από δείγματα δακτυλίων που ελήφθησαν από δέντρα βιομηχανικών περιοχών, (Arnold and Anderson, 1957, επίσης Young and Fairhall 1968; Walton et al., 1970). Ο Fergusson απέδειξε ότι οι δακτύλιοι από δέντρα που αναπτύχθηκαν στη Νέα Ζηλανδία, στο Περού και στην Βόρεια Αμερική, εξάντλησαν τον ^{14}C τον τελευταίο αιώνα και έχουν ένα μέσο όρο του φαινομενικού του Suess περίπου 2%.

Αρκετές εργασίες έχουν προσπαθήσει να εξηγήσουν το μέγεθος του φαινομένου, βάσει ακατάλληλων μικτών μοντέλων (βλέπε το παραπάνω, και επίσης Bolin και Eriksson, 1969; Baxter and Walton, 1970; Keeling 1973a). Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του Baxter and Walton μπορούμε να αναγνωρίσουμε τρεις διακριτές περιόδους εκθετικής ανάπτυξης του φαινομένου του Suess – (i) 1880 έως

1915, κατά την διάρκεια της οποίας, υπάρχει επαναληψιμότητα κάθε 15 χρόνια, και το φαινομενικό σε χρόνο t δίνεται από τον τύπο $S_t = -0.30\exp(0.046t)\%$ όπου t είναι σε χρόνια από το 1880, (ii) 1915 έως 1950 όπου ο χρόνος επανάληψης ήταν 33 χρόνια και $S_t = -1.55\exp(0.021t)\%$ όπου t είναι σε χρόνια έως το 1915, και (iii) 1950 έως 1969 οπότε ο χρόνος επανάληψης ήταν 21 χρόνια και $S_t = -3.10\exp(0.034t)\%$ όπου t είναι σε χρόνια από το 1950.

Η συμφωνία ανάμεσα στο μέγεθος του προβλεπόμενου φαινομένου του Suess, από το μοντέλο του Baxter and Walton και η συμφωνία ανάμεσα σ' αυτό το μοντέλο και στο μοντέλο που παρατηρήθηκε, είναι καλή ιδιαίτερα όταν λαμβάνονται υπόψη άλλα φαινόμενα διαταραχής στο επίπεδο του ατμοσφαιρικού ^{14}C . Προβλέψεις της μελλοντικής τιμής του φαινομένου του Suess, είναι φυσικά επισφαλής και βασίζονται ή ελέγχονται από τη μελλοντική χρήση των καυσίμων. Παρόλα αυτά βάσει των εκτιμήσεων των Ηνωμένων Εθνών για την μελλοντική κατανάλωση καυσίμων (1955), ο Baxter and Walton υπολόγισαν το φαινομενικό ότι θα είναι αντίστοιχο -8.6% , -16.0% και -31.1% το 1980, 2000 και το 2025. Αυτά πιθανόν είναι υποτιμημένες εκτιμήσεις καθώς ο ρυθμός αύξησης της χρήσης των καυσίμων από απολιθώματα, θα εμφανίζεται να είναι μεγαλύτερος από ότι αρχικά θεωρήθηκε (Baxter and Walton, 1970).

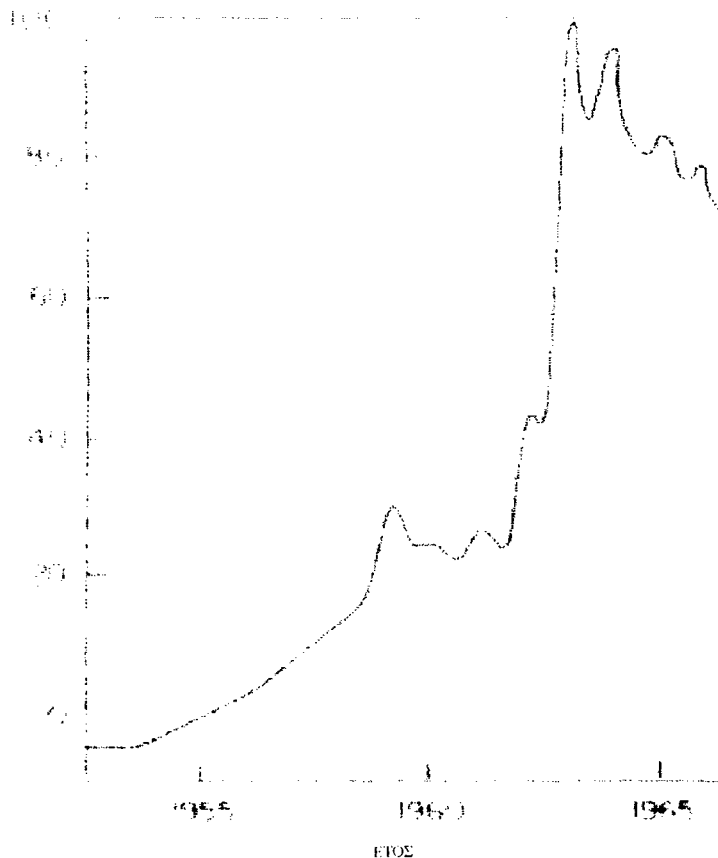
Το φαινομενικό του Suess υπολογίζει μόνο τη διάλυση του φυσικού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) από αδρανή CO_2 από καύσιμα από απολιθώματα. Αθροιστική επίδραση στο φαινομενικό του Suess έχουν οι πυρηνικές εκρήξεις. Πάνω από αυτό το φαινομενικό βρίσκεται και ο συνδυασμός αυτών των δύο αποτελεσμάτων δίνει το χρόνο του ατμοσφαιρικού ^{14}C όπως φαίνεται στην εικόνα 9.23. Κατανομή και αφομοίωση της πυρηνικής προέλευσης τους διοξειδίου του ^{14}C έχει συχνά ερευνηθεί (Broecker and Olsen, 1960; Munnich and Vogel, 1959; Walton et al., 1970; Nydal, 1963, 1967, 1968; Nydal and Lovseth, 1970; Young, 1967; Munnich and Roether, 1967) και έχουμε εκμεταλλευτεί το φαινομενικό της εκτίμησης του χρόνου μεταφοράς του CO_2 μέσα στις ατμοσφαιρικές δεξαμενές και ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και την θάλασσα (Η την θάλασσα με λίγο την βιόσφαιρα). Μερικές από αυτές τις έρευνες έχουν υπογραμμίσει την συχνά υψηλή εκμετάλλευση φύση αυτών των χρόνων μεταφοράς μέσα στην ατμόσφαιρα. Η φιγούρα 9.23 δείχνει ότι σε πρόσφατους χρόνους το φαινομενικό του Suess έχει κατακλυστεί από το φαινομενικό της βόμβας ολοκληρωτικά αλλά με την απουσία μελλοντικών ενέσεων του τεχνητού ^{14}C στην

ατμόσφαιρα, μια χαλάρωση στο φυσικό επίπεδο μαζί με το φαινομενικό του Suess, θα προκύψει καθώς το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) ξανακατανέμεται στις διάφορες δεξαμενές (Nydal, 1968; Nydal and Lovseth, 1970; Munnich and Roether, 1967).

Την περασμένη χιλιετία αξιοσημείωτες αλλαγές στην συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού ¹⁴C συνέβησαν. Αυτό αποδείχτηκε με ανάλυση των δακτυλίων των δέντρων (πχ Dyck, 1965) και ο Baxter and Walton το 1971 έκαναν μια σύντομη λεπτομερειακή εξέταση των αποκλίσεων του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του ¹⁴C τον τελευταίο αιώνα αναλύοντας οίνους, οινοπνεύματα και σπόρους (Διορθώθηκε το φαινομενικό του Suess). Αυτή την περίοδο συνέβησαν διακυμάνσεις στη φυσική συγκέντρωση περίπου 3% και αυτές σχετίστηκαν αρνητικά με την ηλιακή δράση. Θεωρήθηκε ότι καθώς οι φυσικές αλλαγές στο ρυθμό παραγωγής ήταν αμελητέες, για τις ατμοσφαιρικές αλλαγές ο ρυθμός της ανάμειξης στρατόσφαιρας και τροπόσφαιρας, που ήταν ηλιακά ευαίσθητες και ήταν αρχικά υπεύθυνες για τις αλλαγές στον τροποσφαιρικό άνθρακα -14 (¹⁴C). Κατά προσέγγιση η Maximum εισαγωγή του άνθρακα -14 στην τροπόσφαιρα γίνεται κατά την διάρκεια της περιόδου των δύο χρόνων, που ακολουθεί το Maximum της ηλιακής ακτινοβολίας. Η Minimum εισαγωγή από την στρατόσφαιρα, συμβαίνει περίπου 3 χρόνια πριν την Maximum ηλιακή δράση.

Άλλοι παράγοντες που μπορεί να έχουν επιφέρει αλλαγές στην δράση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου το ¹⁴C μπορούν να αναφερθούν σύντομα. Έτσι είναι πιθανό ότι οι προαναφερθέντες αποκλίσεις το ¹⁴C είναι διαμορφώσεις που υπόκεινται σε μια πιο μακροχρόνια κλίμακα (χιλιετία) και μια μεγαλύτερη απόκλιση της τιμής ρεύματος, προκύπτει από αλλαγές στο ρυθμό παραγωγής του φυσικού ¹⁴C. Η αλλαγή στον ρυθμό παραγωγής μπορεί να σχετισθεί με τις αλλαγές στον γεωμαγνητισμό της γης (βλέπε eg Suess, 1973). Επιπλέον καταστροφική ανατροπή της θάλασσας ως αποτέλεσμα μακροχρόνιων περιόδων κρύου (βλέπε eg Worthington, 1954; Broecker et al., 1958; de Vries, 1958) προκαλούσε μια χαμηλή αναφορικά δράση το ¹⁴C στα βαθιά νερά, που θα ανέβαιναν στην επιφάνεια και κατά συνέπεια μια εκ νέου ρύθμιση της ισορροπίας της επιφάνειας της θάλασσας και της ατμόσφαιρας, και θα προέκυπτε μια χαμηλότερη ατμοσφαιρική δράση. Μια προσπάθεια έγινε από των de Vries, να συσχετίσει τις αποκλίσεις της περασμένης ατμοσφαιρικής δράσης με περιόδους έλευσης και απομάκρυνσης των παγετώνων.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ-14
(% ΕΠΙ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ)



Εικόνα 9.23

9.4.4. ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ-14 (^{14}C) ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ (See also Chapter 18).

Το πυρηνικά παραγμένο CO_2 έχει επηρεάσει σημαντικά την δράση των επιφανειακών νερών. Ακόμα και πριν από τις αρχές της δεκαετίας του 1960, υπήρχε μερικό διασκορπισμένο στην επιφάνεια $\Delta^{14}\text{C}$ (Bien et al., 1960, 1963a,b, 1965), πιθανόν γιατί άρχισε να παράγεται διοξείδιο του άνθρακα από πυρηνικές βόμβες. Αυτή την περίοδο οι τιμές της επιφάνειας έτειναν να συγκεντρωθούν περίπου -50‰ , εκτός από χαμηλά γεωγραφικά πλάτη, όπου χαμηλές τιμές περίπου -170‰ παρατηρήθηκαν (βλέπε επίσης Rafter, 1955; Rafter and Fergusson, 1958 a,b; Brodie and Burling, 1958; Garner, 1958; Burling and Garner, 1959). Χαμηλές τιμές από δείγματα επιφανειακών νερών που πάρθηκαν από την ανταρκτική νότια του Ατλαντικού έχουν επίσης αναφερθεί από τον Broecker και άλλους (1960), και είναι πιθανόν πιο χαρακτηριστική στα βαθιά νερά. Πιο πρόσφατη συλλογή δεδομένων του $\Delta^{14}\text{C}$ για τα επιφανειακά νερά δόθηκε από τον Nydal και Lovseth, (1970) και

συμπεριλάμβαναν μετρήσεις που έγιναν από αυτούς και από άλλους (Munnich and Roetner, 1967; Bien and Suess, 1967), κατά τη διάρκεια μιας περιόδου, κατά την οποία πυρηνικά παραγόμενος ^{14}C δόθηκε στην ατμόσφαιρα από την θάλασσα, (βλέπε επίσης Young and Fairhall, 1968; Fairhall και άλλοι 1970, 1971; Rafter and O' Brien, 1970). Όσον αφορά τα νεώτερα δεδομένα μια ανοδική τάση στις αξίες του $\Delta^{14}\text{C}$ για το νερό, είναι φαινομενική και η κορύφωση των τιμών του $\Delta^{14}\text{C}$ πιθανόν επιτεύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960. Ένα προφίλ του ραδιο-άνθρακα δόθηκε σε συνδυασμό με την GEOSECS έξω από την ακτή του Ειρηνικού την Καλιφόρνια τον Σεπτέμβριο του 1969, (Ostlund and Niskin, 1970) που επίσης απέδειξαν ότι υπάρχει μια αξιοσημείωτη άνοδος του ^{14}C που παρήχθη από βόμβες καθώς οι τιμές των επιφανειακών νερών για τον $\Delta^{14}\text{C}$ ήταν περίπου +270‰. Περίπου 400m η τιμή ήταν -100‰ και κάτω από τα 1000m η τιμή ήταν -225‰.

Σύμφωνα με τον Fairhall, (1973a, βλέπε επίσης Fairhall και άλλοι 1972; Nydal και Lovseth, 1970) η απώλεια του ^{14}C από τα επιφανειακά στρώματα συμβαίνει ταχύτερα από ότι είχε προβλεφθεί από τα μοντέλα κουτιά για την κατανομή του ^{14}C στον ωκεανό, στα περισσότερα από τα οποία δίνεται ένας χρόνος παραμονής στο μεικτό επιφανειακό στρώμα, 10 χρόνια ή περισσότερο. Αρκετός ^{14}C που έχει παραχθεί από βόμβες έχει εισχωρήσει στην κεντρική θερμοκλινή όπου η συγκέντρωσή της μειώνεται εκθετικά με το βάθος και ο χρόνος παραμονής στο μεικτό στρώμα μπορεί να είναι λιγότερος από 5 χρόνια, πολύ λιγότερος από ότι είχε προηγουμένως προβλεφθεί. Ο ρυθμός διάχυσης του CO_2 που έχει παραχθεί από βόμβα, μέσα από την θερμοκλινή θα εξαρτηθεί από την σταθερότητα αυτού του στρώματος, προς την κάθετη μίξη. Η σταθερότητα θα είναι υψηλότερη στις πιο ζεστές περιοχές του Ισημερινού στα νερά σε υψηλότερα γεωγραφικά πλάτη.

Δείγματα από βαθιά νερά του Ειρηνικού που εξετάστηκαν από τον Bien και άλλους (1963a,b) ποικίλουν από -190 έως -250‰ και έδειξαν μια προοδευτική αύξηση, της φαινομενικής ηλικίας από τα νότια προς τα βόρεια, που κατά την διάρκεια της εργασίας τους υποτέθηκε ότι αντιστοιχούσε σε μιά κίνηση των νερών, περίπου από $0.06 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ με διεύθυνση προς τα βόρεια. Η φαινομενική ηλικία του ραδιο-άνθρακα πιθανόν επηρεάστηκε από την οξείδωση των οργανικών καταλοίπων, που έπεφταν από πάνω καθώς η κίνηση προς τα βόρεια συνοδεύονταν με μια μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, αλλά ο Graig το (1969) συνέστησε την προσοχή σε πιά σοβαρούς περιορισμούς, που συνδέονται με τις προσεγγίσεις του

κλειστού συστήματος, και την εκτίμηση του ρυθμού και της διεύθυνσης της κίνησης και της ηλικίας των μαζών του νερού, από μετρήσεις της ειδικής δράσης του ^{14}C . Σύμφωνα με την άποψη του Craig, οι σταθμοί με τα δείγματα που επιλέχθηκαν από τον Bien και άλλους, ήταν τόσο σχετική η θέση τους προς το σχέδιο της κυκλοφορίας των βαθιών νερών που ακόμη και αν όλες οι άλλες υποθέσεις που υπογράμμιζαν το μοντέλο είχαν ισχύ, δεν είναι σωστό να ταυτοποιήσουμε τις διαφορές στις ηλικίες του ^{14}C , όπως ο χρόνος που πάρθηκαν τα νερά για να μετακινηθούν άμεσα, ανάμεσα στους δύο σταθμούς. Επιπλέον ο Craig, εξέτασε και τους δύο, την κάθετη και την οριζόντια μεταφορά στα βαθιά νερά, όσων αφορά το μοντέλο της οριζόντιας διάχυσης. Έχει αποδείξει ότι παρά την μεγάλη κλίμακα των τιμών του $\Delta^{14}\text{C}$ (ca 60‰) που βρέθηκε από τον Bien και άλλους για τον Ειρηνικό, η τέλεια συγκέντρωση ^{14}C είναι μέσα στα όρια της ακρίβειας των μετρήσεων, σχεδόν ανεξάρτητο και από το βάθος (κάτω από 1.5 km) και από το γεωγραφικό πλάτος (ανάμεσα 60°S και 50°N). Αυτή η σταθερότητα προκύπτει διότι η σχετική ισότητα για τον ρυθμό παραγωγής του ^{14}C , στα βαθιά νερά μέσω μερικής μεταφοράς και τον ρυθμό της ραδιενεργής αποσύνθεσης και η απουσία της κλίσης του ^{14}C , σημαίνει ότι δεν υπάρχει κάθετη ροή διάχυσης του ράδιο-άνθρακα. Οι οριζόντιες αλλαγές του $\Delta^{14}\text{C}$ στα βαθιά νερά θεωρήθηκαν από τον Craig ότι αντανακλούν αλλαγές στο SCO_2 . Ο σταθερός άνθρακας διαχέεται προς τα κάτω από το maximum SCO_2 (Section 9.6) και διαλύει την ειδική δράση του άνθρακα στα βαθιά νερά. Γι' αυτό το λόγο είναι λάθος να υποθέτουμε ότι οι αλλαγές της ειδικής δράσης στα βαθιά νερά, μπορεί να ερμηνευθούν σε σχέση με τον χρόνο ροής σε ένα κλειστό σύστημα.

Σύμφωνα με τον Bien και άλλους τα δείγματα από τα βαθιά νερά του Ινδικού Ωκεανού, ήταν ελάχιστο πιο ενεργά από εκείνα του Ειρηνικού, στο ίδιο γεωγραφικό πλάτος και τα νερά χαμηλής δράσης (υψηλή φαινομενική ηλικία) βρέθηκαν στο 10°S σε βάθος 400m, και ήταν πιθανόν αντιπροσωπευτικά μιας εισροής του νερού του Ινδικού Ωκεανού του βορειοδυτικού μέσου όπου υπάρχει μια σχετικά μικρή δράση.

Μια λεπτομερής μελέτη της κατανομής του ράδιο-άνθρακα στον Ατλαντικό πριν το 1960, έγινε από τον Broecker και άλλους (1960), που εξέτασε 135 δείγματα που συμπεριλάμβαναν βαθιά και επιφανειακά νερά, που πάρθηκαν από τις κύριες μάζες του νερού. Η χαμηλότερη επιφανειακή δράση εκείνης της εποχής, ($\Delta^{14}\text{C}$, -120‰), βρέθηκε σε ένα δείγμα που πάρθηκε νότια της Ανταρκτικής σύγκλισης, όπου το νερό χαμηλής δράσης, που σηκώνεται από κάτω, πιθανόν ξαναβυθίζεται πριν να

επιτευχθεί μια σταθερά όσων αφορά την μεταφορά του ατμοσφαιρικού άνθρακα. Πολύ δραστηριότητα των δειγμάτων των επιφανειακών νερών εκείνης της εποχής ερμηνεύθηκαν σε σχέση με τις γνωστές κινήσεις του νερού. Έτσι το ρεύμα των Falkland έφερνε νερό με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα άνθρακα-14, ($\Delta^{14}\text{C}$, -78‰), προς τα βόρεια από το πέρασμα του Drake και εκεί συναντά το ρεύμα της Βραζιλίας όπου έχει τιμή του $\Delta^{14}\text{C}$, -39‰, και δημιουργήθηκε νερό μέσης δράσης. Οι μέσες τιμές του $\Delta^{14}\text{C}$, για τα δείγματα της επιφάνειας του νότιου Ατλαντικού, ήταν περίπου -57‰ ενώ για τα αντίστοιχα του βόρειου Ατλαντικού ήταν περίπου -49‰. Η Καραϊβική η οποία έλκει νερά και από τον βόρειο και νότιο Ατλαντικό έχει μια μέση τιμή. Τα υψηλότερα βόρεια γεωγραφικά πλάτη ερευνήθηκαν από τον Fonselius και τον Ostlund, (1959) την ίδια περίπου εποχή και έδειξαν τιμές του $\Delta^{14}\text{C}$ περίπου -35‰.

Ο πυρήνας κάθε μιάς από τις μάζες των βαθιών νερών του Ατλαντικού, εξετάσθηκαν από τον Broecker και άλλους το (1960) και έδειξαν μια σταθερή απόκλιση στις τιμές του $\Delta^{14}\text{C}$ ελαφρά μεγαλύτερες από το λάθος στην μέτρηση και καθώς φαινομενικές διαφορές παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις διάφορες μάζες, συμπέραναν ότι η κυκλοφορία ανάμεσα σε κάθε μάζα ήταν πιθανόν γρήγορη σχετικά με τον χρόνο παραμονής μέσα σε κάθε μάζα. Τα βαθιά νερά σε υψηλά γεωγραφικά πλάτη του νότιου ημισφαιρίου είχαν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα -14 απ' ό τι εκείνα του βόρειου ημισφαιρίου και τα βαθύτερα νερά της ανατολικής λεκάνης του ατλαντικού έδειξαν τιμή του $\Delta^{14}\text{C}$ περίπου 27‰ χαμηλότερη από εκείνη της δυτικής λεκάνης. Η χαμηλότερη δράση που βρέθηκε στο Ατλαντικό σύστημα ($\Delta^{14}\text{C}$, -144‰) ήταν στα βαθύτερα νερά της Ανταρκτικής, παρά από τον νοτιοδυτικό Ατλαντικό. Μερικές αφύσικα χαμηλές τιμές (ca. -350‰) από νερά από την επιφάνεια και κοντά στην επιφάνεια, κάτω από την παγωμένη Ανταρκτική, έδειξαν μόνο αργή οριζόντια και κάθετη ανταλλαγή των νερών.

Η περιεκτικότητα του άνθρακα-14 στην Μαύρη θάλασσα (Ostlund, 1969), στην Μεσόγειο θάλασσα, (Ostlund, 1969; Broecker and Gerard, 1969), και στην Καραϊβική θάλασσα (Szabo, 1967) έχουν ερευνηθεί και ο Broecker και Gerard, έχουν ερμηνεύσει αυτά τα αποτελέσματα από την Μεσόγειο, όσον αφορά το μοντέλο στο οποίο υπάρχει ανταλλαγή του CO_2 ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και στα επιφανειακά νερά, και ανάμεσα στα επιφανειακά και μέσα νερά. Τα μέσα νερά, είναι σε επαφή με την Ανατολική και με την Δυτική λεκάνη, των οποίων τα νερά δεν είναι

σε άμεση επαφή. Η δυτική λεκάνη προμηθεύει νερό την Τυρινιακή λεκάνη η οποία είναι σε επαφή με τα μέσα νερά. Αυτές οι μετρήσεις έγιναν στα τέλη της δεκαετίας του 1950, πριν να γίνει αισθητή η παρουσία στο νερό του άνθρακα-14 που έχει παραχθεί από βόμβες. Η δράση του άνθρακα-14 στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου, ήταν κοντινή με εκείνη των επιφανειακών νερών του προσκείμενου Βόρειου Ατλαντικού

Η δράση του άνθρακα-14 των θαλάσσιων οργανισμών αντανakλά εκείνο το περιβάλλον στο οποίο αναπτύχθηκαν (Broecker, 1963). Για τα δείγματα που πάρθηκαν πριν από τις πρόσφατες αυξήσεις του τεχνικά παραγόμενου ^{14}C και που προέρχονται από ζεστά επιφανειακά νερά, θα περιμέναμε να είχαν αξίες του $\Delta^{14}\text{C}$ περίπου -55‰, ενώ εκείνα από πιο κρύες περιοχές όπου τα βαθιά νερά έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα ^{14}C και δείχνουν υψηλές φαινομενικές ηλικίες. Τα δείγματα που πάρθηκαν από υφάλμυρα νερά κοντά σε παραλίες ή κοντά στις εκβολές μεγάλων ποταμών, μπορεί να δείξουν άτακτη δράση ^{14}C , σε σχέση με την πραγματική τους ηλικία, εάν το ποσό του ανενεργού ανθρακικού άλατος που προέρχεται από την στερεά είναι υψηλό. Για δείγματα που πάρθηκαν κατά την διάρκεια της αύξησης της δράσης του ατμοσφαιρικού άνθρακα-14, αυτές οι γενικεύσεις χρειάζονται τροποποίηση.

9.5 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ CO_2 ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΓΗ

9.5.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

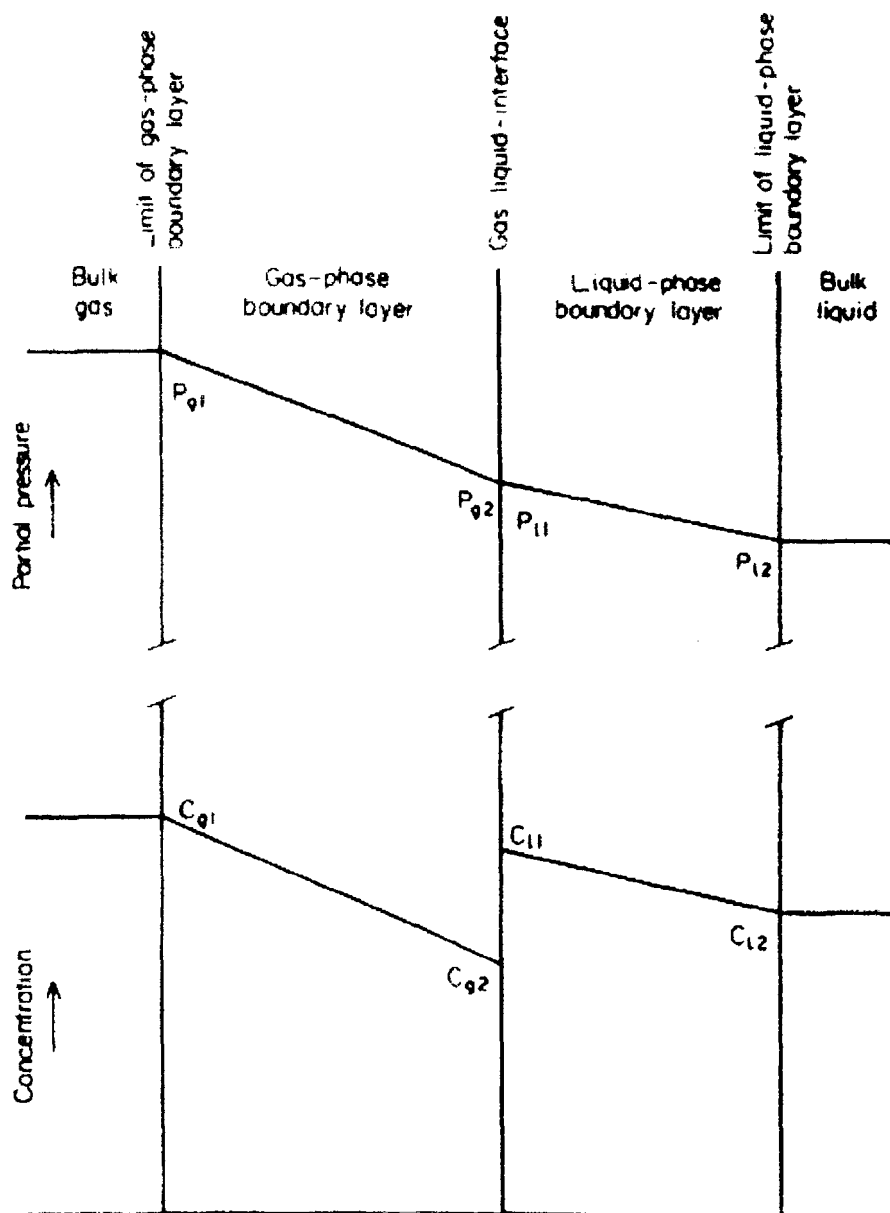
Το πέρασμα του CO_2 και άλλων ατμοσφαιρικών αερίων, ανάμεσα στον αέρα και στην θάλασσα, είναι μια δυναμική αμφίδρομη διαδικασία, ακόμη και όταν υπάρχει ισορροπία ανάμεσα στα ατμοσφαιρικά και διαλυμένα αέρια. Πουθενά στην επιφάνεια της θάλασσας δεν υπάρχει μακροχρόνια ισορροπία ανάμεσα στο διαλυμένο CO_2 και στην μερική του πίεση στην ατμόσφαιρα. Ανισορροπίες προκύπτουν από παράγοντες όπως τα πλούσια σε νερά σε CO_2 από την κατανάλωση του CO_2 κατά την διάρκεια της φωτοσύνθεσης και από αλλαγές στην θερμοκρασία του νερού. Το σύστημα ανταποκρίνεται με την αύξηση της καθαρής ροής του CO_2 , προς την μια διεύθυνση ή την άλλη μέσα στο ενδιάμεσο στρώμα, αν και αυτή η ροή είναι σχετικά μικρή συγκρινόμενη με την καθαρή ροή σε κάθε

διεύθυνση. Η γνώση αυτής της ροής είναι σημαντική καθώς ο ρυθμός εισαγωγής του CO₂ στην θάλασσα μας βοηθάει να ορίσουμε τον χρόνο της ατμοσφαιρικής του ζωής και τον αριθμό συσσώρευσης του στην ατμόσφαιρα. Και άλλα υλικά συμμετέχουν στην μεταφορά αέρος θάλασσας και το πρόβλημα είναι γενικού ενδιαφέροντος και έχει περιβαλλοντικό απόηχο. Υποθετικά η θάλασσα είναι μια μεγάλη λεκάνη συλλογής πολλών ουσιών (SO₂, NO₂, βιομηχανικά διαλυτικά αέρια, εντομοκτόνα Liss, 1972, 1973; Liss and Slater, 1974) τα οποία διαφορετικά θα συσσωρεύονταν πιο γρήγορα στην ατμόσφαιρα. Το πρόβλημα είναι σημαντικό για την μεταφορά των αερίων σε πολλές βιομηχανικές διαδικασίες και επίσης στο βιολογικό σύστημα.

Ακόμα είναι δύσκολο να κατανοήσουμε και να υπολογίσουμε το ρυθμό μεταφοράς σε οποιαδήποτε κατεύθυνση, αλλά είναι φανερό ότι απλή εικόνα αερίου υγρού ενδιάμεσου ως απλή επιφάνεια, που χωρίζεται σε δύο φάσεις, η κάθε μία καλά αναμειγμένη, είναι ανεπαρκής και ότι οι περιοχές του ενδιάμεσου διαφέρουν σημαντικά από τις φάσεις του όγκου. Τα σύγχρονα πιο συνηθισμένα στην χρήση μοντέλα (βλ. eg Liss and Slater, 1974; Hoover, 1966; Hoover and Berk-Shire, 1969; Quinn and Otto, 1971; Broecker and Peng, 1974) είναι παραλλαγές εκείνου που προτάθηκε από τους Lewis and Whitman, (1924). Αυτό κυρίως θεωρεί ότι τα γειτονικά στρώματα, υπάρχουν και στις δύο πλευρές του ενδιάμεσου (εικ. 9.24). Πάνω και κάτω από αυτά τα στρώματα, κάθε φάση γρήγορα αναμιγνύεται, από δίνες και στροβιλισμούς. Μεταφορά ανάμεσα στα στρώματα υποθέτουμε ότι υπάρχει, από μια πιο αργή διαδικασία μοριακής εξάπλωση. Αν και η εικόνα των δύο στρωμάτων μας δίνει ένα μοντέλο για να εργαστούμε πάνω στο οποίο μπορούμε να θέσουμε θεωρητικές πραγματεύσεις. Η πραγματική φυσική κατάσταση συνήθως δεν είναι τόσο εύθραυστη, όσο υπονοείται από το μοντέλο. Είναι απίθανο για παράδειγμα να έχει το γειτονικό στρώμα υγρού ένα ενιαίο καλά ορισμένο πάχος και έχει προταθεί (Quinn and Otto, 1971) ότι η εξάτμιση των διαλυτικών στην επιφάνεια, μπορεί να περιπλέξει την απλή εικόνα από την θερμοκρασία και την πυκνότητα. Άλλα μοντέλα έχουν προταθεί (Higbie, 1935; Danckwerts, 1970; Kishinevski, 1955; Dobbins, 1964) αλλά δεν θα μας απασχολήσουνε εδώ.

Για να έχουμε μια συνολική εικόνα, θα ασχοληθούμε με δύο άλλα πιθανά εμπόδια στην μεταφορά. Έστω και μόνο ένα κλάσμα από αυτά τα μόρια που χτυπούν την επιφάνεια μπορεί να πετύχει να εισχωρήσει σ' αυτή. Δεν ξέρουμε

επίσης αν το επιφανειακό λεπτό στρώμα μόλυνσης έχει σχέση με την μεταφορά. Η σταθερά μεταφοράς ενός μη αντιδρών είδους μέσα σε δύο εξανιδικευμένα γειτονικά στρώματα μπορεί να συζητηθεί στην αναφερόμενη εικ. 9.24. Αυτή δείχνει ότι ενώ η συγκέντρωση χρησιμοποιείται ως παράμετρος υπάρχει χημικά μια διακοπή συγκέντρωσης στην ενδιάμεση ζώνη. Αν η πίεση χρησιμοποιείται ως παράμετρος, οι μερικές πιέσεις των αερίων και των διαλυμένων μορφών των ουσιών που μετακινούνται θα είναι η ίδια και στην ενδιάμεση ζώνη.



Εικόνα 9.24

Σε μια σταθερά η μονοδιάστατη ροή J είναι η ίδια και στα δύο στρώματα. Εάν D_g και D_1 είναι οι συντελεστές διάδοσης των αερίων και υγρών στρωμάτων αντίστοιχα, η ροή στο στρώμα των αερίων δίνεται από τον νόμο του Fick όπως :

$$j = -D_g \frac{dc_g}{dz} \quad (9.131)$$

ή αν η συγκέντρωση είναι γραμμική:

$$j = \frac{D_g}{\delta_g} \cdot [c_{g1} - c_{g2}] \quad (9.132)$$

όπου c_{g1} και c_{g2} είναι η συγκέντρωση των μετακινούμενων ειδών στο ανώτερο και κατώτερο όριο του γειτονικού στρώματος των αερίων αντίστοιχα και δ_g είναι η πυκνότητα του στρώματος. Για την υγρή φάση του γειτονικού στρώματος η αντίστοιχη ισότητα είναι :

$$j = -D_1 \frac{dc_1}{dz} \quad (9.133)$$

και

$$j = \frac{D_1}{\delta_1} \cdot [c_{11} - c_{12}] \quad (9.134)$$

όπου c_{11} και c_{12} είναι η συγκέντρωση στο ανώτερο και κατώτερο όριο του στρώματος και δ_1 είναι η πυκνότητα του στρώματος. Με την προϋπόθεση ότι η ισορροπία ανάμεσα στις αέριες και διαλυμένες μορφές των ειδών διατηρείται στην ενδιάμεση φάση τότε :

$$c_{11} = s c_{g2} \quad (9.135)$$

όπου s είναι η μεταβλητή διαλυτότητας. Συνδυάζοντας (9.132), (9.134) και (9.135) η ροή φαίνεται ότι δίνεται από την ισότητα :

$$j = \frac{(D_g / \delta_g)(D_1 / \delta_1)}{(D_g / \delta_g) + (D_{is} / \delta_1)} \cdot [s c_{g1} - c_{12}] \quad (9.136)$$

$$= Q [s c_{g1} - s_{12}] \quad (9.137)$$

όπου Q είναι η σταθερά του μεικτού ρυθμού για το σύστημα με τα δύο, στρώματα. Το αντίστροφο του Q θεωρείται ως η αντίσταση της μεταφοράς μέσα στο σύστημα και :

$$\frac{1}{Q} = \frac{\delta_1}{D_1} + s \frac{\delta_g}{D_g} \quad (9.138)$$

όπου οι ποσότητες $s \frac{\delta_g}{D_g}$ και $\frac{\delta_1}{D_1}$ είναι οι μετρήσεις της αντίστασης προς μεταφορά που προσφέρεται, από τα δύο ατομικά γειτονικά στρώματα. Όπως είναι φανερό από την φύση του προβλήματος εκτός από τις τυχαίες περιστάσεις αυτές οι δύο ποσότητες είναι παρόμοια μεγέθη, το ένα ή το άλλο από τα οποία, θα ασκεί τον ρυθμό επίδρασης. Οι μεταβλητές διάχυσης για τα μικρά μόρια που μεταναστεύουν μέσα στα συστήματα υγρών είναι της τάξεως των $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ενώ εκείνα της αντίστοιχης αέριας μεταφοράς είναι $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Προφανώς μόνο εάν ο λόγος δ_g / δ_1 έχει μια απίστευτα μεγάλη τιμή ή αν το S είναι τρομερά μεγάλο, τότε το στρώμα με τα αέρια πιθανότατα συνεισφέρει σημαντικά, στην συνολική αντίσταση στην μεταφορά. Γενικότερα φαίνεται πιθανό ότι για την μεταφορά του N_2 , O_2 και CO_2 , η διάχυση μέσα στο στρώμα με τα υγρά είναι σημαντικός παράγοντας (Liss, 1973) και όταν αυτό συμβαίνει $Q \approx Q' (= D_1 / \delta_1)$ και (9.136) μειώνεται στο

$$\begin{aligned} j &= Q' [s c_{g1} - c_{g2}] \\ &= Q' \Delta c_1 \end{aligned} \quad (9.139)$$

όπου Δc_1 είναι η αλλαγή της συγκέντρωσης στην πυκνότητα του γειτονικού στρώματος με τα υγρά. Παρόλα αυτά υπάρχει απόδειξη, (Liss, 1972 Brindlecombe and Spedding, 1972) ότι η αύξηση του SO_2 είναι ιδιαίτερα ταχεία και ότι η διάχυση των αερίων, ελέγχει τουλάχιστον κατά ένα μέρος το ρυθμό. Αυτό είναι πιθανόν συνέπεια της υψηλής διαλυτότητάς του και της υψηλής αντίδρασης του με το νερό. Για την αύξηση της εξάτμισης του νερού από την θάλασσα το κύριο εμπόδιο της μεταφοράς είναι σχεδόν σίγουρο η διάχυση των αερίων, (Liss, 1973) ενώ το γειτονικό στρώμα με τα υγρά δεν παίζει κανένα ρόλο στην διαδικασία.

Μια εξίσωση ισοδύναμη με την (9.139) προέρχεται από τις απλές κινητικές υποθέσεις, που δίνουν πιο άμεση αναγνώριση στην δυναμική αμφίδρομη φύση του

φαινομένου. Εάν υποτεθεί ότι η έξοδος από την κάθε φάση είναι μια διαδικασία πρώτης τάξεως και ότι ο ρυθμός της κάθε μεταφοράς είναι ανάλογος προς τον κύριο όγκο της συγκέντρωσης σ' αυτή την φάση, η καθαρή ροή προς τα κάτω (αέριο – υγρό) είναι :

$$j = k_d \cdot p_g - k_v \cdot c_i \quad (9.140)$$

όπου k_d και k_v είναι οι σταθερές ρυθμού, και p_g και c_i είναι αντίστοιχα η πίεση των μετακινούμενων ειδών στην αέρια φάση και η συγκέντρωσή τους στον όγκο του διαλύματος. Καθώς $c_i = \alpha \cdot P_i$ όπου P_i είναι η μερική πίεση του αερίου στο διάλυμα και α είναι ο παράγοντας κατάλληλης διαλυτότητας τότε :

$$j = k_d \cdot p_g - \alpha \cdot k_v \cdot P_i \quad (9.141)$$

$$j = 0 \quad \text{και} \quad P_g = P_i \quad \text{κατά συνέπεια} \quad k_d = \alpha \cdot k_v \quad \text{και}$$

$$j = k_d \cdot \Delta P \quad (9.142)$$

όπου $\Delta P = p_g - P_i$. Η ισότητα (9.142) είναι ένας τύπος του Bohr, (1899) που εκφράζει την εισβολή αερίων στα υγρά. Εάν προσέξουμε το (9.142) φαίνεται ότι αντιστοιχεί στο (9.136) στο (9.139) και αν δεχτούμε ότι η διάχυση μέσα στο γειτονικό στρώμα του υγρού είναι μια διαδικασία με καθορισμένο ρυθμό, τότε ακολούθως $k_d = (D_1 / \delta_1)_a$. Οι τύποι (9.139) και (9.142), δίνουν ότι οι μεταβλητές μεταφοράς, για την εισβολή και διαφυγή πρέπει να είναι οι ίδιοι τουλάχιστον για τα αδρανή αέρια που συμπεριφέρονται ιδανικά και δεν αντιδρούν με το διάλυμα εκτός από μια απλή διάλυση. Επιπλέον εξαιτίας της ομοιότητας των αναμενόμενων τιμών των μεταβλητών διάχυσης των κυρίων ατμοσφαιρικών συστατικών N_2 και O_2 στο νερό, οι μεταβλητές μεταφοράς εκφράζονται όσων αφορά το Q (αλλά όχι όσων αφορά το k_d) με εκείνα τα συστατικά που μπορούν να διαφέρουν μόνο ελάχιστα και να είναι κοντινά με εκείνα του CO_2 , με την προϋπόθεση ότι το τελευταίο συμπεριφέρεται ως μη αντιδρών αέριο.

Η έννοια ενός λεπτού στρώματος της επιφάνειας με καλά καθορισμένη πυκνότητα, στην οποία η αναταραχή είναι εντελώς απύσχα και στην οποία η μεταφορά είναι απλά με μοριακή διάχυση είναι κατά κάποιο τρόπο τεχνητή. Η

δυσκολία να καθορισθεί ξεχωριστά στα πειράματα μεταφοράς μια πυκνότητα (δ_i) και να προσδοθεί στο στρώμα σημαίνει ότι η πρόβλεψη του ρυθμού εισβολής και διαφυγής δεν είναι πιθανή. Έτσι έχουν περιοριστεί οι περισσότερες διερευνήσεις του θέματος στο να καθορίσουμε την σταθερά διαφυγής και προσφυγής ως μια λειτουργία συνθηκών.

Η έκφραση των αποτελεσμάτων όσων αφορά το Q' -γενική έννοια του πιστονιού- (ή το k_d) μας βοηθάει να αποφύγουμε την διάκριση ανάμεσα στο D και στο δ_i . Παρόλα αυτά παρά τις αβεβαιότητες που σχετίζονται με το μοντέλο του στατικού στρώματος Broecker and Peng, (1974), το θεωρούν χρήσιμο για την ερμηνεία των διαδικασιών μεταφοράς, ανάμεσα στα αέρια και τα υγρά. Πειράματα στο εργαστήριο (για παραδ. Kanwisher, 1963a,b; Broecker and Peng, 1974), δείχνουν ότι η πυκνότητα του λεπτού στρώματος είναι περίπου 50-300 μm και μειώνεται με την αύξηση της ανάδευσης. Η πυκνότητα υπολογίζεται για το επιφανειακό στρώμα του Ωκεανού με βάση, (i) την σταθερά κατανομή του $^{14}\text{CO}_2$, (ii) Την διάχυση του $^{14}\text{CO}_2$ που προέρχεται από πυρηνική ενέργεια, (iii) την μεγέθυνση της απώλειας ραδονίου μέσω της επιφάνειας της θάλασσας, (Broecker and Peng, 1974), δείχνει τιμές περίπου 40 μm . Ο χρόνος παραμονής του αερίου στην ατμόσφαιρα όσων αφορά την μεταφορά στο μεικτό στρώμα, δίνεται από τους τύπους:

$$\tau_{as} = \frac{k \cdot p_g}{(D_1 / \delta_1) \cdot p_g \cdot \alpha} = \frac{k \cdot \delta_i}{D_1 \cdot \alpha}$$

όπου k συσχετίζει την μερική πίεση της επιφάνειας της θάλασσας ενός αερίου, προς το συνολικό ποσό το οποίο αυτό βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Οι χαμηλές τιμές του (α) για παράδειγμα το O_2 , N_2 , H_2 , Ar κτλ, δείχνουν ότι έχουν χρόνους ατμοσφαιρικής ζωής ca. 300 χρόνια. Πιο ευδιάλυτα αέρια όπως το CO_2 και το SO_2 έχουν πιο μικρούς χρόνους ατμοσφαιρικής ζωής, (ca. μία δεκαετία για CO_2 και ακόμα λιγότερο για SO_2), ακόμα και αν αγνοήσουμε την πιθανότητα αύξησης της ενυδάτωσης. Ο χρόνος παραμονής ενός συστατικού στοιχείου στο μεικτό στρώμα όσων αφορά την μεταφορά στην ατμόσφαιρα (τ_{sa}) δίνεται από την ισότητα :

$$\tau_{sa} (\text{ανταλλαγή αερίου}) = \frac{h \delta_i}{D_i}$$

όπου h είναι η πυκνότητα που υποθέτουμε για το μεικτό στρώμα (ca. 80m, Broecker and Peng, 1974). Για τα μη αντιδρώντα αέρια το τ_{sa} είναι περίπου ένας μήνας, αλλά για το CO_2 αυτή η τιμή χρειάζεται πιο περισσότερο προσδιορισμό. Έτσι, ο ένας μήνας αναφέρεται όσον αφορά τον χρόνο παραμονής στην ανταλλαγή αερίου του διαλυμένου CO_2 και δεν λαμβάνει υπόψη την ανταλλαγή με τα διαλυμένα ανθρακικά άλατα και τα διττανθρακικά, μέσα στην θάλασσα. Όταν λαμβάνουμε υπόψη μας την ανταλλαγή του συνολικού άνθρακα ο χρόνος παραμονής της ισοτρόπου ισορροπίας υπολογίζεται ότι είναι περίπου 12 χρόνια. Ο Broecker και ο Peng έχουν επίσης δείξει ότι ο χρόνος της χημικής ισορροπίας – ο χρόνος που απαιτείται για το CO_2 που περιέχεται στο μεικτό στρώμα της θάλασσας για να ισορροπήσει με την αύξηση του ατμοσφαιρικού p_{CO_2} μέσω της αντίδρασης :



δίνεται κατά προσέγγιση από τον τύπο :

$$\tau_{sa} (\text{χημική ισορροπία}) = \tau_{sa} (\text{ανταλλαγή αερίου}) \frac{c_{\text{CO}_3(\text{T})}}{c_{\text{CO}_2(\text{T})}}$$

είναι περίπου 1.5 χρόνια.

9.5.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ – ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΟΥΣ ΡΥΘΜΟΥΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ

Για την αύξηση των αντιδρώντων αερίων όπως του CO_2 ή του SO_2 , από ιζηματογενή διαλύματα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι επιπλέον παράγοντες. Το CO_2 αντιδρά μέσω της ενυδάτωσης και δίνει στον ιονισμό, HCO_3^- και CO_3^{2-} και μπορούμε να δούμε δύο ακραίες περιπτώσεις. Η πρώτη μπορεί να προκύψει εάν ο ρυθμός ενυδάτωσης ήταν τόσο αργός ώστε το CO_2 περνούσε μέσα (Section 9.2.2.2) από το γειτονικό στρώμα της υγρής φάσης, πριν να γίνει αντίδραση. Εάν αυτό συνέβαινε το CO_2 θα συμπεριφερόταν προς την διαδικασία αύξησης ως αδρανές αέριο. Στο άλλο άκρο θα φθάναμε αν ο ρυθμός ενυδάτωσης ήταν αρκετά ταχύς για να ισορροπηθούν τα ανθρακικά άλατα, σε όλα τα σημεία κατά την διάρκεια του περάσματος μέσα από το επιφανειακό λεπτό στρώμα. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα την εγκαθίδρυση της κλίσης της συγκέντρωσης όχι μόνο για το διαλυμένο CO_2 , αλλά

επίσης και άλλων στοιχείων της ισορροπίας. Καθώς ο καθαρός ρυθμός μεταφοράς είναι το ποσό του ατομικού ρυθμού μεταφοράς καθενός στοιχείου που περιέχει άνθρακα με την δική του κλίση συγκέντρωσης και ο ρυθμός αύξησης σχετίζεται με το εάν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του CO₂ ήταν αργές. Μια μέση πιο γενική κατάσταση θα προέκυπτε αν η αντίδραση ενυδάτωσης είναι αρκετά γρήγορη ώστε να συμβούν μερικές αντιδράσεις του διαλυμένου αερίου κατά την διάρκεια του περάσματος του, αλλά ακόμη δεν είναι αρκετά γρήγορη για να ισορροπήσει μέσα στο λεπτό στρώμα.

Η σημασία του ρυθμού ενυδάτωσης στην αύξηση της συνολικής ροής του CO₂, εξαρτάται όχι μόνο από το μέγεθος της σταθεράς του ρυθμού, αλλά επίσης από την πυκνότητα του γειτονικού στρώματος, όπως και από το pH του διαλύματος. Για ένα ικανοποιητικά λεπτό επιφανειακό στρώμα, μικρή αντίδραση θα προκύψει κατά την διάρκεια της μεταφοράς ακόμα και αν οι ρυθμοί ενυδάτωσης και αφυδάτωσης είναι υψηλοί. Στις πολύ χαμηλές τιμές του pH οι ρυθμοί ενυδάτωσης και αφυδάτωσης, έχουν μικρή επίδραση στον ρυθμό εισβολής εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης του CO₃²⁻ και HCO₃⁻. Παρόλα αυτά για το pH των οργανικών νερών, λιγότερο από 1%, το ΣCO₂ υπάρχει ως διαλυμένο αέριο, και με την προϋπόθεση ότι το επιφανειακό λεπτό στρώμα δεν είναι υπερβολικά λεπτό, υπάρχει η πιθανότητα ο ρυθμός ενυδάτωσης να αυξήσει σημαντικά τους ρυθμούς εισβολής και διαφυγής.

Θεωρητική εξέταση του προβλήματος όσον αφορά το μοντέλο του γειτονικού στρώματος, έχει γίνει από τον Bolin, (1960), Hoover, (1966), Hoover και Berkshire, (1969) και Quinn και Otto, (1971). Από αυτές μόνο εκείνη του Quinn και Otto, λαμβάνει υπόψη την ανάγκη να διατηρηθεί η ουδετερότητα των ηλεκτρονίων σε όλα τα σημεία του λεπτού στρώματος. Το αποτέλεσμα αυτής της αναστολής είναι ότι το pH δεν είναι σταθερό στο λεπτό στρώμα και αυτό το μοντέλο οδηγεί σε προβλέψεις που διαφέρουν κάπως, από εκείνες τις οποίες υπάρχει η υπόθεση του σταθερού pH.

Ο Quinn και ο Otto υπολογίζουν ένα ανώτερο όριο της επιπρόσθετης αύξησης της ροής του CO₂ με συνέπεια την χημική ισορροπία σε όλα τα σημεία του λεπτού στρώματος. Για την ανάλυσή τους χρησιμοποιούνται δύο παράμετροι χωρίς διαστάσεις. Ο πρώτος, θα ορίζεται από την εξίσωση :

$$\theta = \frac{c_{\text{CO}_2(0)} - c_{\text{CO}_2(b)}}{c_{\text{CO}_2(b)}} \quad (9.143)$$

(στην οποία η συνεισφορά θ και b αναφέρεται αντίστοιχα στις συγκεντρώσεις της επιφάνειας και του κυρίου όγκου του CO_2) και μπορεί να θεωρηθεί ως η δύναμη που ενεργεί πίσω από τη μεταφορά. Η δεύτερη παράμετρος ήταν η αύξηση της ροής η οποία συμβαίνει εάν CO_2 χωρίς αέρα διαφύγει στην επιφάνεια. Διαφορετικές προβλέψεις προκύπτουν από το σταθερό pH και από τα μοντέλα που είναι ηλεκτρονικά ουδέτερα. Για το μοντέλο με το σταθερό pH η αύξηση είναι γραμμική του (θ) και κατά συνέπεια η ίδια αύξηση προκύπτει για την κινητήρια δύναμη.

Ο Quinn και ο Otto δεν μπόρεσαν να δώσουν μια απλή αναλυτική λύση που να αγκαλιάζει την ενδιάμεση πιο γενική κατάσταση όταν η ενυδάτωση αν και υπολογίσιμη είναι μόνο μερικά ολοκληρωμένη κατά την διάρκεια του περάσματος του CO_2 μέσα από το λεπτό στρώμα. Παρόλα αυτά η αριθμητική εξέταση που δίνεται από αυτούς απέδειξε ότι με την προϋπόθεση ότι το επιφανειακό στρώμα ήταν λεπτό ($< 400\mu\text{m}$) οι προβλέψεις των μοντέλων με σταθερό pH και ουδέτερα ηλεκτρόνια συμφωνούσαν καθώς το ποσό της αντίδρασης στο λεπτό στρώμα θα ήταν ανεπαρκές για τις διαφορές ανάμεσα στα δύο μοντέλα. Επιπλέον για τα πολύ λεπτά στρώματα ο ρυθμός ανταλλαγής, δεν θα έπρεπε να επηρεάζεται από τους ρυθμούς ενυδάτωσης και αφυδάτωσης.

9.5.3. ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΥΠΑΙΘΡΟ

Οι σκοποί των διάφορων ερευνών σ' αυτό το χώρο είναι ποικίλλοι, αλλά κυρίως αφορούν τον καθορισμό της μεταβλητής μεταφοράς του Bohg, ως λειτουργία διαφόρων παραγόντων (για παραδ. η ταχύτητα του ανέμου). Η σύγκριση αυτής της μεταβλητής του CO_2 με εκείνες της μεταφοράς άλλων αερίων, (N_2 , O_2 , SO_2 , Rn , H_2O), η έρευνα της πιθανής αύξησης του CO_2 κάτω από συνθήκες όπου οι ρυθμοί ενυδάτωσης και αφυδάτωσης μπορεί να είναι κρίσιμοι, η σύγκριση της αύξησης των αριθμών που αναμένουμε από τον γνωστό χρόνο ζωής του ατμοσφαιρικού CO_2 όπως αυτός καθορίζεται από το δεδομένο του $^{14}\text{CO}_2$ (τμήμα 9.4).

Ο συσχετισμός των αποτελεσμάτων διαφόρων εργασιών δεν είναι εύκολος, διότι υπάρχει δυσκολία να ελέγξουμε τις συνθήκες ή ακόμη και να γνωρίζουμε την τιμή που μεταβιβάζεται στις διάφορες μεταβλητές. Ειδικότερα δεν υπάρχει τρόπος να μετρήσουμε άμεσα την πυκνότητα του λεπτού στρώματος και όπως υποδεικνύουν ο Quinn και ο Otto, (1971), αυτή η πυκνότητα είναι απλά μια σχετική

παράμετρος η οποία μπορεί να έχει μικρή σχέση με την πραγματική φυσική κατάσταση. Η ανταλλαγή φαίνεται ότι είναι μιας πρώτης τάξεως διαδικασία. Αυτό επαληθεύεται από τον Sugiura και άλλους (1963), οι οποίοι εξέτασαν σε πειράματα στο εργαστήριο το ρυθμό απώλειας του $^{14}\text{CO}_2$ από την ατμόσφαιρα σε χημική ισορροπία με ένα ανακινημένο διάλυμα των νερών της θάλασσας. Όπως θα μπορούσαμε να αναμένουμε η αύξηση του ρυθμού δεν ήταν άμεσα εξαρτώμενη από την ταχύτητα του αναδευτήρα, αλλά από την παρέκταση του γραφικού διαγράμματος των αποτελεσμάτων. Όσον αφορά την ταχύτητα του αναδευτήρα σε μηδενική ταχύτητα μπόρεσαν να υπολογίσουν την αύξηση του ρυθμού και την μεταβλητή ανταλλαγής μέσα στα νερά της θάλασσας, 20°C του $0.316 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, με μια λογική συμφωνία της τιμής που καθορίστηκε νωρίτερα από τον Bohr, (1899) (βλ. πίνακα 9.19), η σταθερά ανταλλαγής ήταν ανεπηρέαστη από την χλωριότητα της τάξεως του 12-18‰, αλλά αύξανε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οι εκτιμήσεις στο πεδίο, των ρυθμών εισόδου και διαφυγής πάρθηκαν από πειράματα στα οποία ο αέρας είτε ελαφρά ελλιπής, είτε εμπλουτισμένος σε CO_2 σχετικό με την μερική του πίεση στα νερά της θάλασσας και ο αέρας κυκλοφορούσε πάνω από το νερό χρησιμοποιώντας ένα στέγαστρο που επέπλεε στην επιφάνεια και το περιεχόμενο του CO_2 στον αέρα φαινόταν από ένας υπέρυθρο αέριο αναλυτή. Οι τιμές της σταθεράς της ανταλλαγής που αποκτήθηκαν με αυτόν τον τρόπο, ήταν κάπως υψηλότερες από εκείνες που αποκτήθηκαν από μελέτες στο εργαστήριο με μηδενική ταχύτητα του αναδευτήρα, αλλά ήταν συγκρίσιμες με τις τιμές που αποκτήθηκαν από μια παρόμοια μέθοδο του Park και του Hood, (1963) στην οποία η αύξηση του $^{14}\text{CO}_2$ από την κυκλοφορία του αερίου που κυκλοφορούσε μέσα σε ένα θόλο που επέπλεε επακολούθησε (πίνακας 9.19).

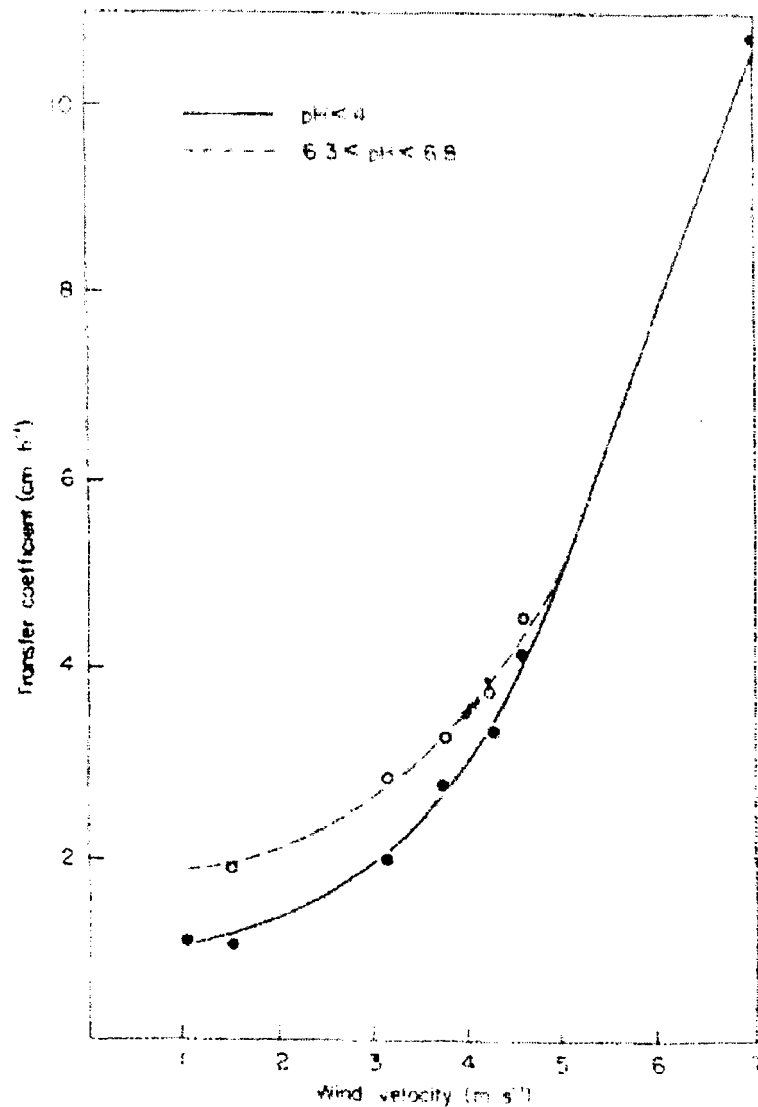
Όλοι οι μελετητές συμφώνησαν ότι η αύξηση στην διάτμηση της επιφάνειας συνεπαγόταν είτε από την αύξηση στην ταχύτητα του αέρα, (σε πειράματα του αέρα σε τούνελ είτε από την αύξηση της αναταραχής σε ανταλλαγή που διευκολυνόταν από το νερό, (Hanya and Ishiwatari, 1961; Sugiura et al., 1963; Kanwisher, 1963a,b; Hoover and Berkshire, 1969; Liss, 1973), και υπάρχει μια σχετική εξάρτηση από το τετράγωνο της ταχύτητας του αέρα. Αυτό ερμηνεύεται συχνά όσον αφορά την μείωση της πυκνότητας του λεπτού στρώματος και είναι σημαντικό ότι μόνο σε χαμηλές ταχύτητες του αέρα, (που ανταποκρίνονται σε μεγαλύτερες πυκνότητες του λεπτού στρώματος) και φανερώνεται από ένα αυξημένο ρυθμό της ανταλλαγής του

Πίνακας 9.19

	αριθμός πειράματων	αριθμός πεδίων
Πεδίο πειράματος 1 (εισροή)	0.014	0.014
Πεδίο περιράματος 2 (εισροή)	0.021	0.021
Πεδίο πειράματος 3 (διαφυγή)	0.0315	0.0315
Wishi (1999)	0.0060	0.0060
Hecker (1974)	0.00075	0.00075
Miyake and Hanayama	0.00045	0.00045
Geyer and Zuber (1934)	0.15	0.15
Sugita et al (1963)	0.0070	0.0070
Hoover and Berkshire (1969)	0.0032	0.0032
Liss (1973)	0.034	0.034
7 χρόνια μέση ατμοσφαιρική διάρκεια	0.0125	0.0125

CO₂ που αποδίδεται στην αντίδρασή του με το νερό. Χρησιμοποιώντας το ¹⁴CO₂ ως ιχνευτή, ο Hoover and Berkshire, (1969) απέδειξαν ότι τα διαλύματα του pH<4 (όπου το CO₂ συμπεριφέρεται ως αδρανές αέριο), ο ρυθμός μεταφοράς ήταν χαμηλότερος από εκείνον που βρέθηκε όταν το διάλυμα του pH ήταν ανάμεσα στο 6.3 και 6.8 μόνο στις χαμηλότερες ταχύτητες του αέρα. Σε υψηλότερες ταχύτητες του αέρα ο ρυθμός μεταφοράς ήταν ανεξάρτητος από το pH (βλ. εικόνα 9.25). Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν γίνει από τον Liss, (1973). Η έρευνά του ήταν μια ταυτόχρονη σύγκλιση της σταθεράς ανταλλαγής του O₂, CO₂ και H₂O. Κάτω από συνθήκες τις οποίες η αντίδραση της αυξημένης ροής του CO₂ δεν θα αναμενόταν, (διαλύματα σε χαμηλό pH ή υψηλές ταχύτητες του αέρα). Ο λόγος των σταθερών ανταλλαγής για το CO₂ και το O₂ ήταν σχεδόν μονάδα, αλλά οι συνθήκες για σχετικά ήρεμα νερά και για αξίες του pH μεγαλύτερες από το 5 υπήρξε μια αξιοσημείωτη αύξηση του ρυθμού ανταλλαγής του CO₂, σχετικά με εκείνο το O₂. Θα έπρεπε επίσης να σημειωθεί ότι σε όλα τα πειράματα του Liss η συμπεριφορά ανταλλαγής του υδρατμού ήταν ριζικά διαφορετική από εκείνη των σταθερών αερίων. Η σταθερά ανταλλαγής για τον υδρατμό ήταν πάντα αρκετές εκατοντάδες αναδιπλώσεις μεγαλύτερες από εκείνη για το CO₂ και το O₂. Επιπλέον το σπάσιμο της επιφάνειας του νερού στην δεξαμενή που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία του Liss παρήγαγε

μια πολύ μικρότερη επαύξηση του ρυθμού ανταλλαγής του νερού, από εκείνο του οξυγόνου. Αυτές οι παρατηρήσεις που υποστηρίζουν την άποψη ότι οι ανταλλαγές του οξυγόνου και του CO₂ ελέγχονται από γεγονότα στο στρώμα της επιφάνειας του νερού, ενώ η ανταλλαγή του υδρατμού ελέγχεται τουλάχιστον μερικώς από γεγονότα στην αέρια φάση. Από πολλές απόψεις η συμπεριφορά του SO₂ μοιάζει πιο πολύ με εκείνη του υδρατμού απ' ό,τι των κυρίων ατμοσφαιρικών αερίων, ίσως εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς του και αυτό το αποτέλεσμα ενισχύεται από την αύξηση της αντίδρασης παρόμοια με εκείνη που δείχνεται από το CO₂ κάτω από υψηλές συνθήκες του pH. Η αντίδραση της αύξησης του SO₂ συγκαλύπτεται κάπως όταν το διάλυμα του pH είναι πολύ χαμηλό (Liss, 1972; Brindlecomb and Spedding, 1972; Spedding, 1972).



Εικόνα 9.25

Ο μέσος χρόνος ζωής των μορίων του CO₂ είναι περίπου 7 χρόνια. Εάν για να συγκρίνουμε την σταθερά ανταλλαγής του CO₂ στο εργαστήριο και στο πεδίο, υποθέτουμε ότι η αποκλειστική διαδρομή στην οποία το CO₂ χάνεται από την ατμόσφαιρα είναι διάλυμα στην θάλασσα, τότε αυτός ο χρόνος ζωής συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού πάνω από την επιφάνεια του ωκεανού περίπου $1.77 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ (Sugiura et al., 1963). Λαμβάνοντας το P_{CO_2} στην επιφάνεια του ωκεανού περίπου 300ppm. Αυτός ο αυξημένος ρυθμός συμβάλλει σε μια σταθερά ανταλλαγής περίπου $0.013 \text{ mol cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Αυτή η τιμή μπορεί να συγκριθεί με τις τιμές που παρατηρήθηκαν στα πειράματα και δίνονται στον πίνακα 9.19. Ολοφάνερα ένας άμεσος ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής της τάξεως αρκετών χρόνων, δεν είναι ασυμβίβαστος με τις παρατηρημένες σταθερές ανταλλαγής και με την άποψη ότι η θάλασσα είναι η κύρια δεξαμενή του ατμοσφαιρικού CO₂. Παρόλα αυτά ο ρυθμός εισόδου στην επιφάνεια της θάλασσας πιθανόν ποικίλλει αρκετά όσον αφορά τις συνθήκες κατά τόπους. Φαίνεται απίθανο ότι κάτω από πιο φυσικές συνθήκες το γειτονικό στρώμα της επιφάνειας στη θάλασσα είναι αρκετά πυκνό για την αντίδραση της αύξησης του CO₂ για να φανερωθεί, εκτός εάν η αντίδραση του διαλυμένου CO₂ αυξάνεται από καταλυτική ενέργεια εκείνων των διαλυμένων υλικών. Η πιθανότητα ότι ο ρυθμός ανταλλαγής του CO₂ μπορεί να αυξάνεται επιπλέον από καταλυτικά ενεργά υλικά, προτάθηκε από τον Kopwisher, (1963a,b) ο οποίος ερεύνησε το αποτέλεσμα της πρόσθεσης του ανυδρίτη ανθρακικού οξέος στο ρυθμό αύξησης του CO₂ από ανακατεμένο διάλυμα. Αν και αυτός δεν μπορούσε να ανιχνεύσει οποιοδήποτε αποτέλεσμα στο ρυθμό εκτός και αν είναι πιθανό ότι τα διαλύματα του ήταν αρκετά ανακατεμένα για να φανερωθεί το αποτέλεσμα, καθώς πιο πρόσφατη εργασία του Berger and Libby, (1969) απέδειξε ότι ο ρυθμός αύξησης μπορεί να αυξηθεί σχεδόν όσο 20 αναδιπλώσεις προσθέτοντας ανυδρίτη CO₂.

Άλλα αποτελέσματα που μπορεί να επηρεάσουν τον ρυθμό μεταφοράς μπορούμε να σημειώσουμε εδώ. Σύμφωνα με τον Kanwisher, (1963a) μικρές φυσαλίδες σχηματίστηκαν κάτω από συνθήκες αναταραχής και μπορεί να βοήθησαν στην μεταφορά. Ο Hoover, (1966) βρήκε ότι η αύξηση λεπτών στρωμάτων από άγλη που συνέβηκε κατά την διάρκεια πειραμάτων στο εργαστήριο επιβράδυναν την διαδικασία μεταφοράς. Τέτοια λεπτά στρώματα δεν θεωρούνται ότι υπάρχουν κάτω από φυσικές συνθήκες εκτός και αν υπάρχουν προφυλαγμένα παράκτια νερά. Ο

Hoover, επίσης σημείωσε ότι όταν η θερμοκρασία του νερού στην δεξαμενή που αυτός χρησιμοποίησε, ήταν κάτω από το ατμοσφαιρικό σημείο δρόσου υπήρξε μια μείωση στο ρυθμό μεταφοράς του CO₂. Υποθέτουμε ότι η συμπύκνωση του νερού λαμβάνει χώρα στην ενδιάμεση επιφάνεια των υψηλότερων υγρασιών αλλά δεν είναι φανερό πως αυτές επιδρούν στην ανταλλαγή του CO₂.

Οι λιπαντικές μεμβράνες λαδιού στην επιφάνεια της θάλασσας, εάν δεν είναι ασυνήθιστα πυκνές δεν φαίνεται να επηρεάζουν την μεταφορά των ατμοσφαιρικών αερίων.

9.6. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ

Η ρυθμιστική ικανότητα των νερών της θάλασσας είναι ασήμαντη για να εμποδίσει μερικές αλλαγές του pH και για τα επιφανειακά νερά του ανοικτού ωκεανού οι τιμές εκτείνονται περίπου από 7.8 σε 8.4. Διαφορές επίσης εμφανίζονται σε συγκεκριμένη αλκαλικότητα (ca. 0.119-0.130 meq·l⁻¹ (Cl‰)⁻¹, ΣCO₂ (ca. 1.95-2.20 mmol·l⁻¹) και P_{CO₂} (λιγότερο από 250 σε περισσότερο από 450 × 10⁻⁶ atm). Αυτή η τελευταία ποσότητα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε εκείνες τις φυσικοχημικές και βιολογικές διαδικασίες οι οποίες επηρεάζουν το ανθρακικό σύστημα. Αυτές οι διακυμάνσεις θα πρέπει να θεωρούνται σχετικές μόνο εάν παίρνονται υπόψη ενδιάμεσα και βαθύτερα νερά (και ιδιαίτερα ανοξικά και πόρινα νερά) με πολύ μεγαλύτερες διακυμάνσεις.

Εξαιτίας της εξάρτησης της θερμοκρασίας και της πίεσης η ισορροπία των ανθρακικών αλάτων επιτυγχάνεται με μερικές ρυθμίσεις των σχετικών τιμών για c_{HCO₃}(T), c_{CO₃}(T), pH και P_{CO₂} και συνοδεύει την αλλαγή της θερμοκρασίας με το βάθος, ακόμα και όταν δεν υπάρχει ανταλλαγή υλικών. Όταν προκύπτει ανταλλαγή υλικών, συνήθως είναι CO₂ η απώλεια του ανθρακικού ασβεστίου ή πρόσληψη η οποία χρειάζεται για να ληφθεί υπόψη. Η απώλεια του CO₂ είτε από εισαγωγή στην ατμόσφαιρα είτε από αύξηση της φωτοσύνθεσης οδηγεί σε μια αύξηση του pH και σε μια μείωση του P_{CO₂} και του ΣCO₂ και η παραγωγή του CO₂ από αναπνοή ή από οξείδωση των οργανικών καταλοίπων έχει αντίστροφο αποτέλεσμα. Η αύξηση ή η απώλεια του ανθρακικού ασβεστίου επηρεάζει όχι μόνο το ΣCO₂, αλλά επίσης την

αλκαλικότητα των ανθρακικών αλάτων και τις σχετικές ποσότητες των HCO_3^- , CO_3^{2-} και H^+ . Η βιολογική απόσυρση του ανθρακικού ασβεστίου από το διάλυμα είναι συνηθισμένη σε πολλά επιφανειακά νερά και περιστατικά προκύπτει υπόθεση ανόργανων ανθρακικών αλάτων αν και είναι πιο συνηθισμένη η απόθεσή τους σε ένα βιολογικό μηχανισμό. (e.g test formation). Η διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου λαμβάνει χώρα σε δοκιμές μέσα στην κολώνα του νερού. Τελικά η κυκλοφορία στον ωκεανό και η οριζοντία μεταφορά επιστρέφει το ανθρακικό ασβέστιο (και το CO_2) με εμπλουτισμένα νερά στην επιφάνεια.

Η ανάμιξη υδάτινων μαζών διαφορετικής ανθρακικής αλκαλικότητας, διερχόμενα και οι θερμοκρασίες του ΣCO_2 θα προκύψει μια μάζα που θα έχει ενδιάμεσες τιμές γι' αυτές τις ποσότητες, αλλά η αλληλεξάρτηση του συμπλέγματος $\text{C}_{\text{HCO}_3(\text{T})}$, $\text{C}_{\text{CO}_3(\text{T})}$, ΣCO_2 και η θερμοκρασία δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις στα ατομικά στοιχεία είναι καινούργιες παραγόμενες υδάτινες μάζες, αλλά άσχετες με απλό τρόπο σε εκείνες των πρώτων μαζών (βλ. e.g. Mook and Koene, 1974).

Σε μια τοπική κλίμακα οι ποικιλίες προκύπτουν από την παρουσία του pH που επηρεάζει τα υλικά. Υφάλμυρα νερά και νερά στις εκβολές των ποταμών, νερά από την παλίρροια και νερά στα λιμάνια, ρηχά νερά κοντά στις μαρίνες και πόρινα νερά, νερά που μολύνονται από βιομηχανίες, μπορεί να δίνουν τιμές που διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του ανοικτού ωκεανού.

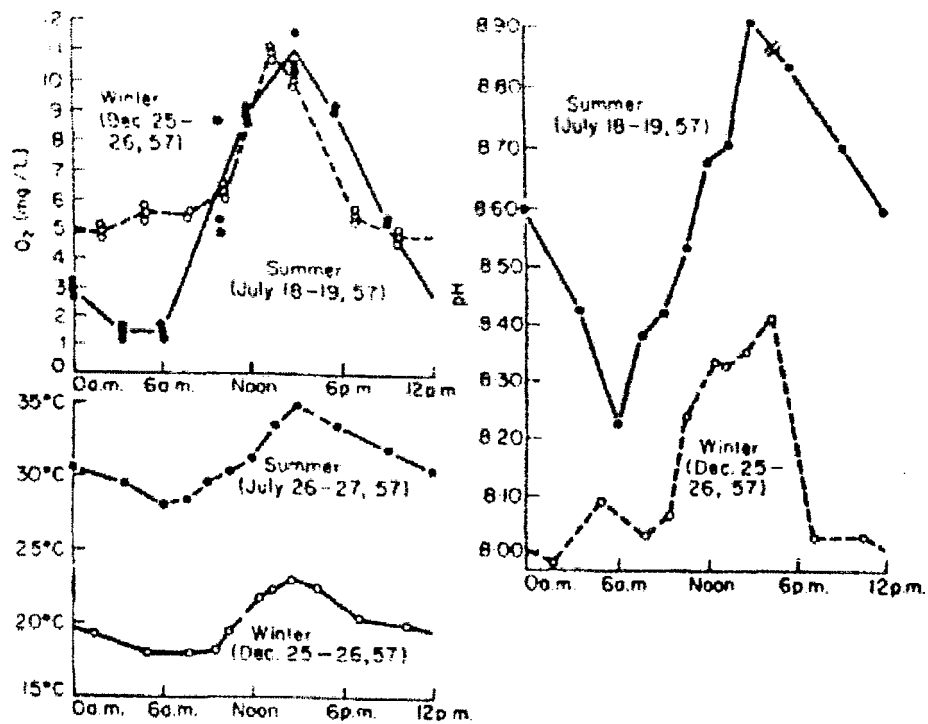
9.6.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΚΑΙ ΡΗΧΑ ΝΕΡΑ

Οι τιμές του pH για τα επιφανειακά νερά των ανοικτών ωκεανών φαίνεται από την εικόνα 9.26a, η οποία είναι παρμένη από μια εργασία του Postma, (1964). Αν και ο κύριος όγκος των μετρήσεων είναι στις αναμενόμενες τιμές, υπάρχει μια αρκετή διασκόρπιση που μπορεί να προκύπτει μερικώς από λάθη στις μετρήσεις και αυτό υπογραμμίζει τις δυσκολίες που έχουν σχέση με την χρήση του pH ως παράμετρος για παρατήρηση, όταν οι τιμές του ανθρακικού συστήματος υπολογίζονται και δίνεται έμφαση στην ανάγκη εκμετάλλευσης της ακρίβειας των μετρήσεων οι οποίες είναι τώρα στη διάθεσή μας. Παρόλα αυτά μερικοί ιδιαίτεροι προσδιορισμοί δείχνουν μια τροπή του συστήματος, (βλ. την ανώτερη καμπύλη της εικ. 9.26b, που επίσης έχει παρθεί από την εργασία του Postwan και έχει συνταχθεί

από τον ίδιο από δεδομένα του Ob και Vityaz). Άλλοι προσδιορισμοί του pH στα επιφανειακά νερά των ωκεανών διαφέρουν λίγο από εκείνα που δείχνονται στην εικ.9.26. Γι' αυτό στη θάλασσα ανάμεσα στις Φιλιππίνες και την Ιαπωνία η τιμή είναι 8.1–8.3 (Akiyama et al., 1966, 1968), και το επιφανειακό pH (σε 25°C), που σημειώθηκε στο σταθμό του Ειρηνικού GEOSECS ήταν περίπου 8.15 (Takahashi et al., 1970). Επιφανειακά νερά πάνω το ρήγμα στις New Hebrides έχει pH περίπου 8.3 (Rotschi, 1965). Συνηθισμένη τιμή pH των επιφανειακών νερών έδειξε ο Keeling, (1973a) κοντά στο 8.2 (βλ. επίσης Alwgren et al., 1974a).

Ημερήσιες διαφοροποιήσεις του pH του διαλυμένου CO₂ του ΣCO₂ και συχνά του διαλυμένου οξυγόνου σημειώθηκε σε αρκετές περιπτώσεις. Κατά την διάρκεια των ωρών της ημέρας η φωτοσύνθεση οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου CO₂, σε ένα minimum αργά το απόγευμα και αυτό συνοδεύεται από μια αύξηση στο pH, (Schmalz and Swanson, 1969). Κατά την διάρκεια των ωρών της νύκτας οι διαδικασίες αναπνοής κυριαρχούν και η συγκέντρωση του διαλυμένου CO₂ στο νερό αυξάνεται και το pH πέφτει. Σύμφωνα με τον Schmalz και τον Swanson, η ημερήσια διακύμανση του pH μπορεί να είναι 0.15 μονάδες και η υψηλή συγκέντρωση του CO₂ στις ώρες της νύκτας μπορεί να οδηγήσουν σε μια διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου. Κατά την διάρκεια των ωρών της ημέρας μπορεί να προκύψει υπερκορεσμός. Τα ημερήσια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και προηγουμένως από τον Park et al., (1958) για συγκεκριμένους κόλπους του Τέξας με ρηχά νερά. Αξιοσημείωτες διακυμάνσεις του pH του διαλυμένου οξυγόνου και της θερμοκρασίας, έχουν σημειωθεί και οι ανώτερες τιμές προκύπτουν το απόγευμα (εικ. 9.27). Το φαινομενικό αυτό παρατηρείται πιο πολύ το καλοκαίρι παρά το Χειμώνα.

Έξω από τις ακτές στις Μπαχάμες μερικές ημερήσιες αλλαγές στο P_{CO₂} σχετίζονται με τις κινήσεις της παλίρροιας που έχουν αναφερθεί από τον Broecker και τον Takahashi, (1966) αν και συνήθως η διακύμανση ήταν μικρότερη από 30ppm. Σ' αυτή την περιοχή μερική απελευθέρωση του CO₂ πρέπει να αναμένεται, καθώς εναποτίθεται ανθρακικό ασβέστιο. Στην πραγματικότητα οι μετρήσεις του P_{CO₂} που έγιναν από τον Broecker και τον Takahashi για τα νερά δυτικά της νήσου Άνδρος υποδήλωναν ότι η εισβολή στην ατμόσφαιρα και πιθανόν η αύξηση της



Εικόνα 9.27

Εποχιακά φαινόμενα είναι συνηθισμένα. Έτσι σε ένα μικρό σώμα νερού ο σχηματισμός στρωμάτων μπορεί να αναπτύσσεται κατά την διάρκεια της εποχής του καλοκαιριού και θα έχει ως αποτέλεσμα μια μείωση της κυκλοφορίας και μια αξιοσημείωτη κλίση του pH. Για τα νερά στις μαρίνες που εξετάστηκαν από τον Orr, (1947), το pH στην επιφάνεια τον Ιούνιο αύξανε από την φωτοσύνθεση σχεδόν σε ca. 9.9, ενώ στα κατώτερα στρώματα όπου υπάρχει έλλειψη οξυγόνου περίπου στα 3m το pH ήταν περίπου 7.4. Το P_{CO_2} των νερών της λιμνοθάλασσας του Izembek στην χερσόνησο της Αλάσκας υπόκειται επίσης σε εποχιακές επιρροές, και ο Gordon et al., (1971) απέδειξαν την ύπαρξη εποχιακών στο P_{CO_2} , στα επιφανειακά νερά στο βόρειο Ειρηνικό. Μια αύξηση στο P_{CO_2} (περίπου 18×10^{-6} atm) κατά την διάρκεια της περιόδου Μάρτιος έως Απρίλιος αποδίδονται στο ζέσταμα των επιφανειακών νερών κατά την Άνοιξη και μια αύξηση 60×10^{-6} atm ανάμεσα στον Οκτώβρη του (1968) και Μάρτιο (1969) πιθανόν ήταν ένας συνδυασμός των φαινομενικών της κατάπαυσης της βιοσυνθετικής δραστηριότητας και η ορμητική

εκδήλωση των καταιγίδων προκάλεσαν κάθετη ανάμειξη των επιφανειακών νερών με τα κατώτερα στρώματα πλούσιο σε CO₂.

Δεν μπορούν να αποδοθούν όλες οι ημερήσιες αλλαγές στο ανθρακικό σύστημα στην φωτοσύνθεση και στην αναπνοή και η μικρού χρονικού διαστήματος διακυμάνσεις του P_{CO₂} στα νερά του Ατλαντικού που σημειώθηκαν από τον Tokahashi το (1961), ήταν μόνο σπάνια του τύπου που αναμενόταν για την δραστηριότητα της φωτοσύνθεσης (εικ. 9.28). η πιο συνηθισμένη παρατήρηση, (εικ. 9.29) ήταν το maximum του φωτός της ημέρας πιο φαινομενικό στα επιφανειακά νερά από ότι στα νερά από 5 ή 10m βάθος και η υπόνοια ότι τα φυσικοχημικά φαινόμενα που σχετίζονται με την θερμοκρασία μερικές φορές υπερτερούν των βιολογικών παραγόντων όσον αφορά την ημερήσια διακύμανση.

Οι μάζες με τα ρηχά νερά τείνουν να έχουν δική τους ιδιαιτερότητα που εξαρτάται από τοπικές, κλιματολογικές και κυκλοφοριακές συνθήκες. Οι ακτές στις Μπαχάμες, είναι ένα ιδιαίτερο παράδειγμα και είναι μια από τις λίγες θαλάσσιες περιοχές στις οποίες η πτώση του ανθρακικού ασβεστίου πιθανόν ανόργανη και συμβαίνει στο παρόν. Μια άλλη τέτοια περιοχή είναι ο Περσικός κόλπος, (βλ. Wells and Illing, 1964). Πάνω από την ακτή στις Μπαχάμες δυτικά της νήσου Άνδρος το μέσο βάθος του νερού είναι περίπου 4-5m και η ετήσια θερμοκρασία διακύμανσης του νερού είναι 20-30°C.

Τα επιφανειακά νερά των ανοικτών ωκεανών εισρέουν στην όχθη και κατά την διάρκεια της περιόδου, παραμονής - (που υπολογίζονταν από μετρήσεις που βασίζονται στην αύξηση του ¹⁴C που παράγεται από βόμβες, περίπου στις 250 μέρες αμέσως δυτικά της νήσου Άνδρου αλλά μόνο περίπου 10 μέρες ή λιγότερο, καθώς πλησιάζουμε στο νησί Bimini, (Broecker and Takahashi, 1966) - βρέθηκε ότι η αλατότητα αυξάνεται περίπου 42‰ ως αποτέλεσμα της απώλειας της εξάτμισης. Αυτή η απώλεια περίπου 120cm H₂O y⁻¹, αν και σημειώθηκαν παρεκκλίσεις από την σχεδόν γραμμική σχέση, χρόνου, παραμονής και αλατότητας μετά από περιόδους έντονης βροχόπτωσης. Εμφανώς, οι φυσικοχημικές συνθήκες του νερού πέρα από τις ακτές διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των ωκεανικών νερών και αυτή η διαφορά αντανakλάται στο P_{CO₂}, ΣCO₂ και στις τιμές της αλκαλικότητας των νερών πέρα από τις ακτές και το γεγονός ότι το ανθρακικό ασβέστιο εναποτίθεται. Έτσι ενώ το P_{CO₂} και το ΣCO₂, από την θάλασσα πέρα από την περίμετρο της ακτής ήταν

1.20 mmol·l⁻¹. Υπήρχε επίσης μια μείωση στην αλκαλικότητα (2.38–1.60 meq·l⁻¹). Κάπως υψηλότερες τιμές του P_{CO₂} αναφέρθηκαν από Cloud (το 1962a,b), αλλά πάρθηκαν από αυτόν έμμεσα και όσον αφορά την αποδεικνυόμενη αξιοπιστία της άμεσης μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε από τον Broecker και τον Takahashi και το γεγονός ότι οι μετρήσεις τους του P_{CO₂} ήταν σε συμφωνία με εκείνες που έγιναν νωρίτερα από τους (Smith, 1941; Seibold, 1962), και φαίνεται πιθανό ότι οι μετρήσεις του Broecker και του Takahashi είναι σωστές.

Αν και το P_{CO₂} στα νερά πέρα από τις ακτές είναι υψηλότερο από εκείνο των επιφανειακών ωκεανικών νερών δεν είναι αφύσικα υψηλή και φυσικά αυξάνεται μόνο σε ένα επίπεδο, έτσι ώστε ο ρυθμός εισόδου από την επιφάνεια μπορεί να συμβαδίσει με τον ρυθμό της εναπόθεσης των ανθρακικών αλάτων. Παρόλα αυτά υπήρχε δυσκολία στο να υπολογιστεί η ποσότητα του CO₂. Καθώς το νερό διασχίζει την όχθη ο ανόργανος άνθρακας χάνεται από καθίζηση των ανθρακικών αλάτων και από απώλεια του CO₂. Εδώ εφαρμόζεται σχέση :

$$\Delta(\Sigma\text{CO}_2) = \Delta\text{CaCO}_3 + \Delta\text{CO}_2$$

για τα συστήματα επαναφοράς στο κανονικό της αλατότητας. Σύμφωνα με τον Broecker και τον Takahashi, κάθε μόριο του ανθρακικού άλατος που παθαίνει καθίζηση συνοδεύεται από απώλεια από το σύστημα περίπου 0.6 mol του CO₂. Η απώλεια του CO₂ πρέπει να συμπεριληφθεί είτε από διαφυγή στην ατμόσφαιρα, είτε από αύξηση της βιοσύνθεσης. Δεν υπάρχουν αποδείξεις γι' αυτό αλλά μόνο περίπου ένα μισό της απώλειας του CO₂ όσον αφορά τη διαφυγή μέσα από την επιφάνεια.

Δεν υπάρχει ως τώρα ομοφωνία ως προς το μηχανισμό της καθίζησης του ανθρακικού άλατος. Ενστικτωδώς ελκόμαστε από ένα ανόργανο μηχανισμό καθώς απαιτεί το minimum της υπόθεσης. Το διάλυμα είναι ήδη αφύσικα υπερκορεσμένο στα ρηχά νερά, όπου θα έπρεπε να υπάρχουν άφθονοι πυρήνες και οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες του καλοκαιριού θα έπρεπε να ενθαρρύνουν αυτές τις διαδικασίες που έχουν μια ικανή ενέργεια ενεργοποίησης. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η κινητική της καθίζησης ακολουθήθηκε από έναν δεύτερο τάξεως νόμο (Broecker and Takahashi, 1966). Ο ρυθμός της απόθεσης ήταν αναλογικός προς τον βαθμό του υπερκορεσμού και η καθίζηση μείωσε την παραγωγή περίπου 1.0×10^{-8} , στις

ηπίνεμες περιοχές της νήσου Άνδρου. Αυτή η τιμή αντιστοιχεί σε ένα υπερκορεσμό περίπου 15%.

Η καθίζηση του CaCO_3 αποδόθηκε σε βιογενετικές διαδικασίες από τον Lowenstam και τον Epstein, (1957). Θεώρησαν ότι η θερμοκρασία καθίζησης των ανθρακικών αλάτων $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ήταν πολύ υψηλές μετρήσεις γι' αυτούς, για να έχουν προκληθεί από ισοτοπικό ισοζύγιο με το νερό και πρότειναν ότι στις οργανικές διαδικασίες που συμπεριλαμβάνονταν άλλοι, πρέπει να ήταν υπεύθυνα αυτά. Παρόλα αυτά εάν όπως ο Cloud, (1962a), έχει προτείνει η χημική καθίζηση συμβαίνει κυρίως κατά την διάρκεια του καλοκαιριού όταν η θερμοκρασία του νερού φθάνει τους $28\text{-}30^\circ\text{C}$, η ισοτοπική σύνθεση της λάσπης από αραγονίτη θα μπορούσε να αποδοθεί κυρίως σε ένα ανόργανο μηχανισμό. Αν η διαδικασία είναι καθαρά ανόργανη είναι πιθανό ότι είναι ομογενής καθώς όπως ο Berner, το (1971) είχε επιχειρηματολογήσει ο ρυθμός πυρήνωσης των νερών αυτής της σύνθεσης είναι πολύ χαμηλός.

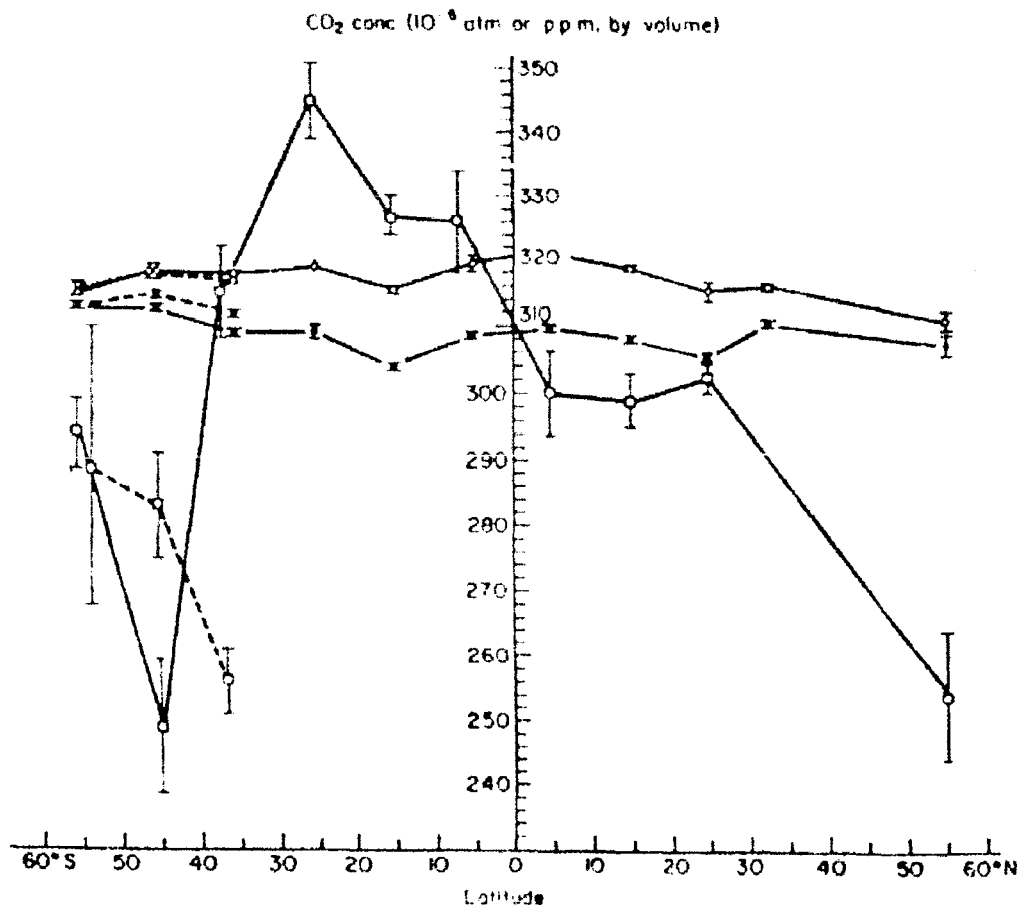
Και στην κοίτη στις Μπαχάμες και στον Περσικό Κόλπο σε περιοχές ιζηματοαπόθεσης το φαινομενικό της άσπρης σκόνης – μια διατάραξη στα νερά που προκαλείται από αιωρούμενες αραγονιτικές βελόνες συναντάται. Πιθανές εξηγήσεις είναι 1^{ov} η αιώρηση των ιζημάτων και 2^{ov} η χημική χαλάρωση θερμοδυναμικά λόγω ασταθή υπερκορεσμού από ξαφνικά μεγάλης κλίμακας καθίζηση (βλ. Cloud, 1962a,b; Wells and Illing, 1964), η ορμητική εκδήλωση της διαδικασίας καταλύεται από κάποια φωτοσυνθετική διαδικασία. Ενδείξεις μας πείθουν για την πρώτη υπόθεση (Broecker and Takahashi, 1966). Μια ξαφνική σχετικά μεγάλης κλίμακας καθίζηση θα πρέπει να συνοδεύεται από απελευθέρωση του CO_2 στο νερό. Καθώς η μεταφορά του στην ατμόσφαιρα είναι μια αργή διαδικασία, θα πρέπει να υπάρχει μια αξιοσημείωτη αύξηση στο P_{CO_2} του νερού, (περίπου $70 \times 10^{-6} \text{ atm}$) και μια μείωση του pH (περίπου 0-7 μονάδες pH), τέτοιες αλλαγές δεν έχουν αναφερθεί. Επιπλέον ο Broecker και ο Takahashi έχουν δείξει ότι το οργανικό περιεχόμενο του αιωρούμενου υλικού είναι λιγότερο από ότι περιμένουμε εάν υπάρχει βιογενετική διαδικασία και η δράση του ^{14}C της αιώρησης, ήταν πιο χαρακτηριστική στα ιζήματα του βυθού από ότι στα νερά που έχουν εμπλουτισθεί από ^{14}C από βόμβες.

Ωκεανικές έρευνες του P_{CO_2} . Αρκετές ωκεανικές έρευνες έγιναν κατά την διάρκεια της περασμένης περίπου δεκαετίας και εκμεταλεύτηκαν τις άλλες μεθόδους για τον ορισμό του P_{CO_2} (βλ. Takahashi, 1961; Ibert, 1963; Hood et al., 1963; Keeling et al., 1965; Keeling and Waterman, 1968; Kelley, 1970; Kelley and Hood, 1970a,b,c; Kelley et al., 1971) και από την συσσωρευμένη γνώση μία εικόνα της παγκόσμιας κατανομής των τιμών των επιφανειακών νερών του P_{CO_2} φαίνεται, (Keeling, 1968). Θερμοκρασία P_{CO_2} και P_{CO_2} σε ίχνη που βρήκε ο Takahashi, (1961) σε μια κρουαζιέρα στον Ατλαντικό (απέναντι στον πίνακα 9.30) και τα ίχνη του σκάφους φαίνονται στην εικόνα 9.34. Στην αποστολή Lusiad (στην οποία περισσότερες από 14000 ατμοσφαιρικές και 12000 ωκεανικές μετρήσεις έγιναν) φαίνονται στα σχήματα 9.31 έως 9.33 (Keeling and Waterman, 1968).

Ένα κοινό χαρακτηριστικό σ' αυτές τις παρατηρήσεις και σε άλλες (Akiyama, 1966, 1968, 1969a,b; Miyake and Sugimura, 1968; Gordon et al., 1971; Lyakhin, 1971), είναι γενική ανισότητα ανάμεσα στην μερική πίεση του CO_2 στην ατμόσφαιρα και εκείνης της θάλασσας. Επιπλέον είναι φανερό ότι ενώ στις οριζόντιες κλίσεις του p_{CO_2} είναι γενικά μικρές και η κλίμακα και η κλίση του P_{CO_2} είναι συχνά έντονες και μπορούμε να αναγνωρίσουμε ξεκάθαρες πηγές του CO_2 . Το P_{CO_2} για τον Ατλαντικό φαίνεται στην εικ. 9.30 περίπου 100ppm, και του Ειρηνικού από την αποστολή του Lusiad είναι περίπου 68×10^{-6} atm με ένα minimum του P_{CO_2} 252×10^{-6} atm στους 175°E.

Πιθανόν να καταλάβουμε πολλές απόψεις του ωκεανικού P_{CO_2} και της κατανομής του όσον αφορά την κυκλοφορία των γνωστών νερών, (βλ. Keeling and Waterman, 1968; Keeling, 1968). Για παράδειγμα στον Ειρηνικό (εικ. 9.31) η πτώση του P_{CO_2} η οποία συμβαίνει στην Ανατολική διεύθυνση στους 175°E εξηγείται τουλάχιστον μερικώς από μια προοδευτική ψύξη του νερού που κινείται προς τα βόρεια και προς τα ανατολικά κάτω από την επίδραση του ρεύματος Kuroshio. Η μείωση του P_{CO_2} ήταν μικρότερη από αυτή που περιμέναμε όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, (όπως υποδηλώνεται από τους πίνακες του Harvey, 1955), και η διαφορά αποδίδεται μερικώς στην αύξηση του CO_2 από την ατμόσφαιρα. Η διαφορά ανάμεσα στο παρατηρημένο και στην προβλεπόμενη

μείωση του P_{CO_2} δεν είναι αντιφατική με τον πιθανό ρυθμό εισαγωγής του CO_2 από την ατμόσφαιρα και το ρυθμό της κίνησης των νερών. Παρόλα αυτά η βιολογική δράση μπορεί να παίξει ένα ρόλο.

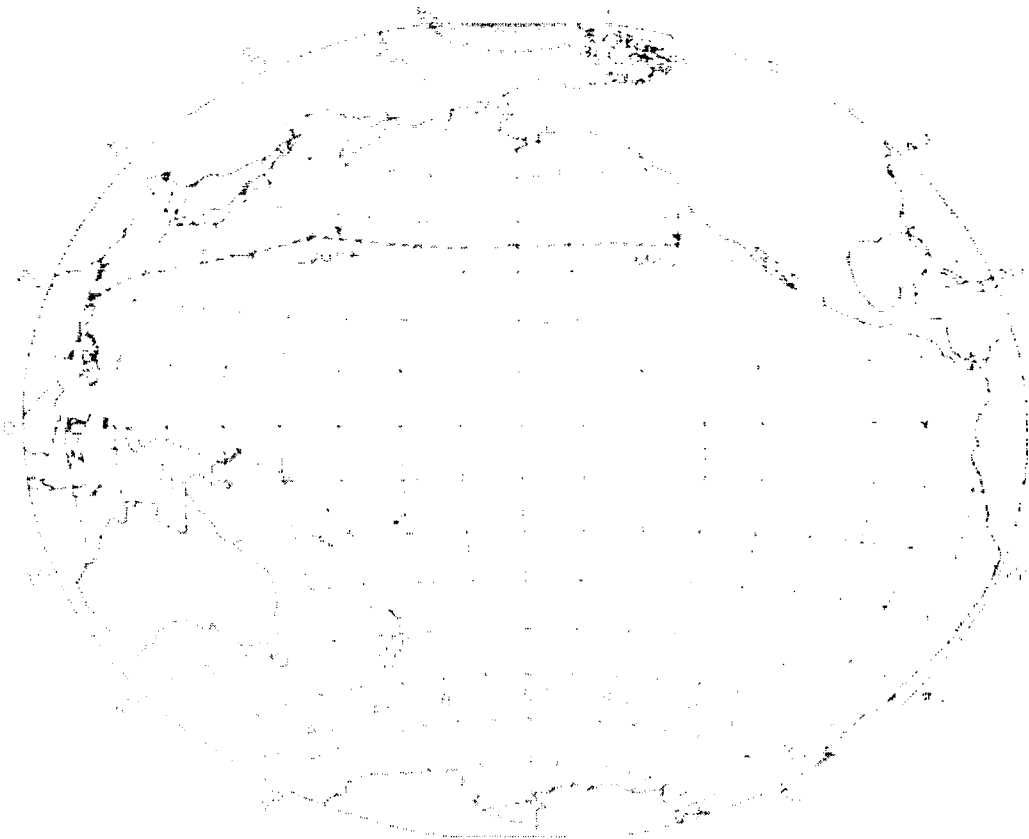


Εικόνα 9.30

Η μερική πίεση του CO_2 στα επιφανειακά νερά και συγκέντρωση του CO_2 στον αέρα πάνω στο Βόρειο και Νότιο Ατλαντικό ωκεανό

Ο Park et al., το (1967) επίσης παρατήρησαν χαμηλές τιμές του P_{CO_2} στον κεντρικό Βόρειο Ειρηνικό, όταν διέσχιζαν ανάμεσα στην Χαβάη και στην Aleutians. Παρατηρήθηκαν υψηλές χλωροφυλλικές ουσίες και χαμηλά περιεχόμενα φυτών όπου το P_{CO_2} ήταν χαμηλό, και συμπέραναν ότι η βιολογική δράση συνεισφέρει σημαντικά στην ρύθμιση του P_{CO_2} και πρότειναν ότι το φαινομενικό μπορεί να είναι εποχιακό.

Στον ισημερινό Ινδικό ωκεανό η κατανομή της μερικής πίεσης του CO₂ στα επιφανειακά νερά εξαρτάται από την εποχή, και υψηλό P_{CO₂} μπορεί να προκαλείται από βορειοανατολικούς μουσώνες όταν ένα προς τα ανατολικά ρέον υπόγειο ρεύμα είναι παρών. Κατά την διάρκεια του νοτιοδυτικού μουσώνα η υψηλή πίεση του P_{CO₂} και τα υπόγεια ρεύματα ήταν απόντα. Υψηλό P_{CO₂} κατά την διάρκεια του βορειοανατολικού μουσώνα θεωρήθηκε ότι συνδέεται με την κατακόρυφη ανάμειξη

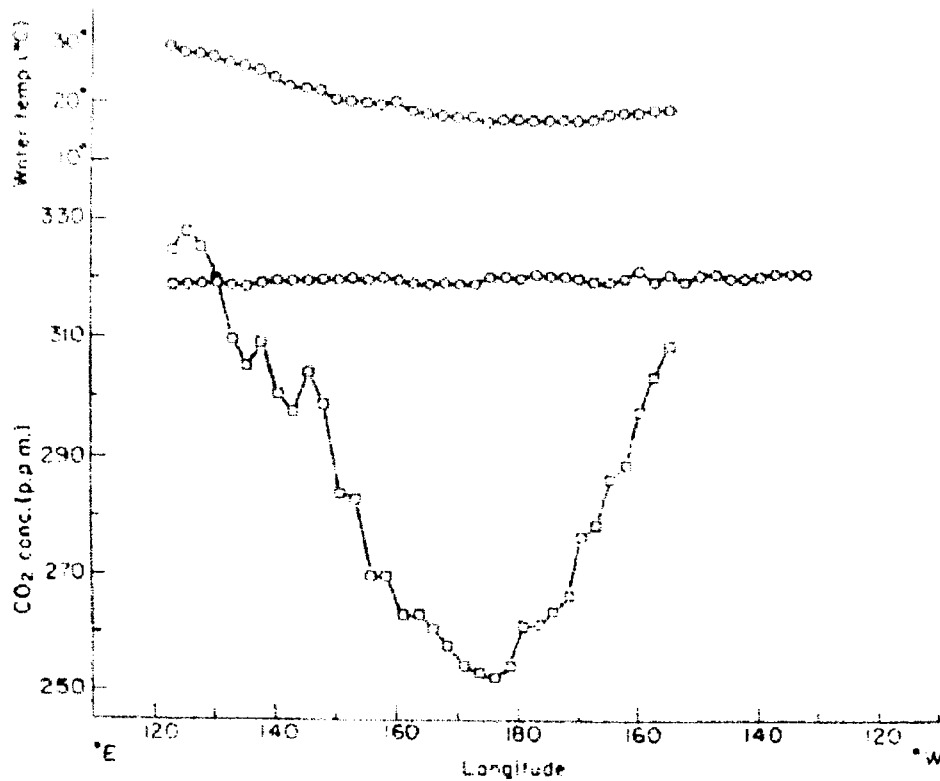


Εικόνα 9.31a

Μερική πίεση του CO₂ στα επιφανειακά νερά στον Ατλαντικό ωκεανό από Μάιο-Ιούνιο 1962

ανάμεσα στο CO₂, ρεύματος του βάθους και τα επιφανειακά νερά. Το γεγονός ότι η μετάβαση από την υψηλή στη χαμηλή P_{CO₂} είναι τόσο γρήγορη, στην ανταλλαγή του CO₂ με την ατμόσφαιρα είναι μια ένδειξη που υποστηρίζει την υπόθεση της κατακόρυφης ανάμειξης. Παρόμοια κατακόρυφη ανάμειξη από υπόγεια ρεύματα πιθανόν συμβαίνει σε υψηλή μερική πίεση του CO₂ που παρατηρείται στον

ισημερινό Ατλαντικό από τον Keeling και τον Waterman, (1968) οι οποίοι θεωρούν ότι υψηλό P_{CO_2} στα επιφανειακά νερά του Ισημερινού είναι απόδειξη της παρουσίας ενός υπόγειου ρεύματος και το αντίθετο.

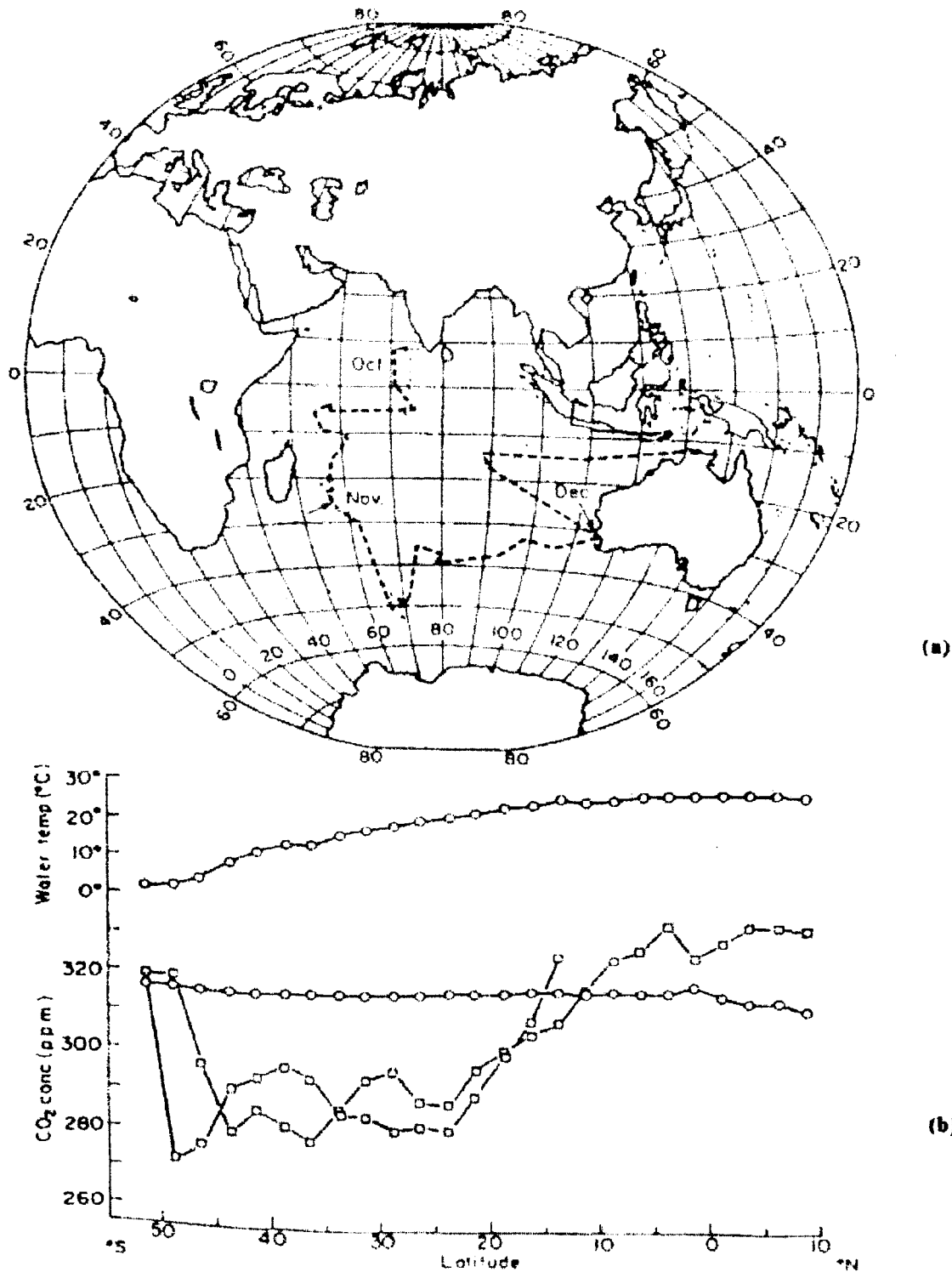


Εικόνα 9.31

Η μερική πίεση του CO_2 στο επιφανειακά νερά () και στην ατμόσφαιρα (ο) κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας

Τα δεδομένα που αποκτήθηκαν από μια σειρά κρουαζιέρων από το Scripps (ινστιτούτο ωκεανογραφίας) έχουν συνδυαστεί από τον Keeling, (1968) με δημοσιευμένα αποτελέσματα από άλλες έρευνες (Krogh, 1904; Buch, 1939a; Takahashi, 1961; Hood et al., 1963; Ibert, 1963; Keeling et al., 1965; Keeling and Waterman, 1968) μαζί με τα αποτελέσματα από την αποστολή Eastpac και Nova. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων δόθηκε με την μορφή σχεδιαγράμματος (βλ. εικ. 9.34 και 9.35) που δείχνει την κατανομή του P_{CO_2} το καλοκαίρι και τα επιφανειακά νερά στους κύριους ωκεανούς. Έχουμε αποκλειστεί από αυτήν την έρευνα οι μάζες των ρηχών νερών με μικρότερο των 100m βάθος και η θάλασσα στους πόλους. Αν

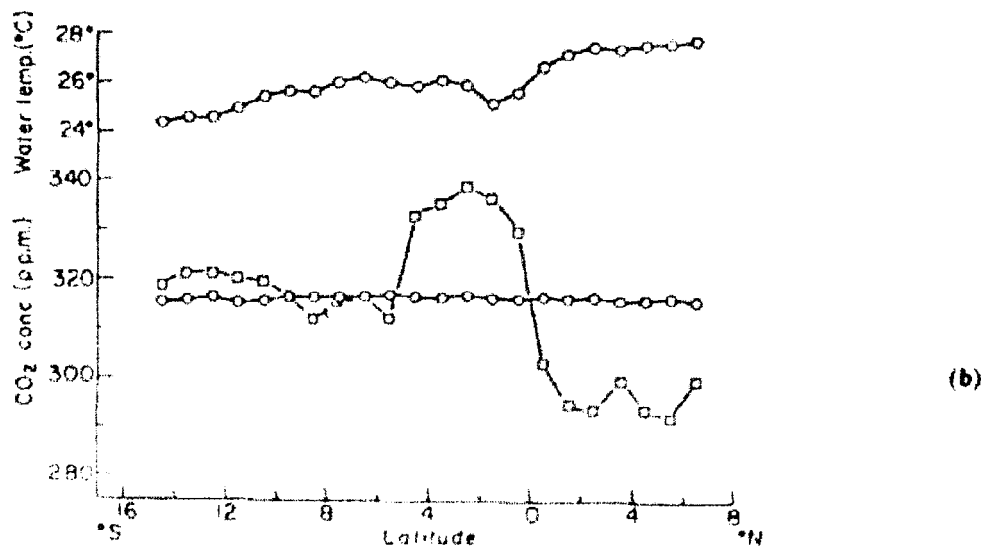
και το σχεδιάγραμμα είναι ανιχνευτικό καθώς βασίζεται μόνο σε πορείες από κρουαζιέρες που φαίνονται στην εικόνα 9.34 και αναφέρεται στις συνθήκες του



Εικόνα 9.32

α. Η μερική πίεση του CO₂ από τον Οκτώβριο-Δεκέμβριο του 1962

β. Η μερική πίεση του CO₂ στη θάλασσα () και στην ατμόσφαιρα κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας (o)



Εικόνα 9.33

α. Η μερική πίεση του CO₂ από τον Ιούνιο-Ιούλιο του 1963

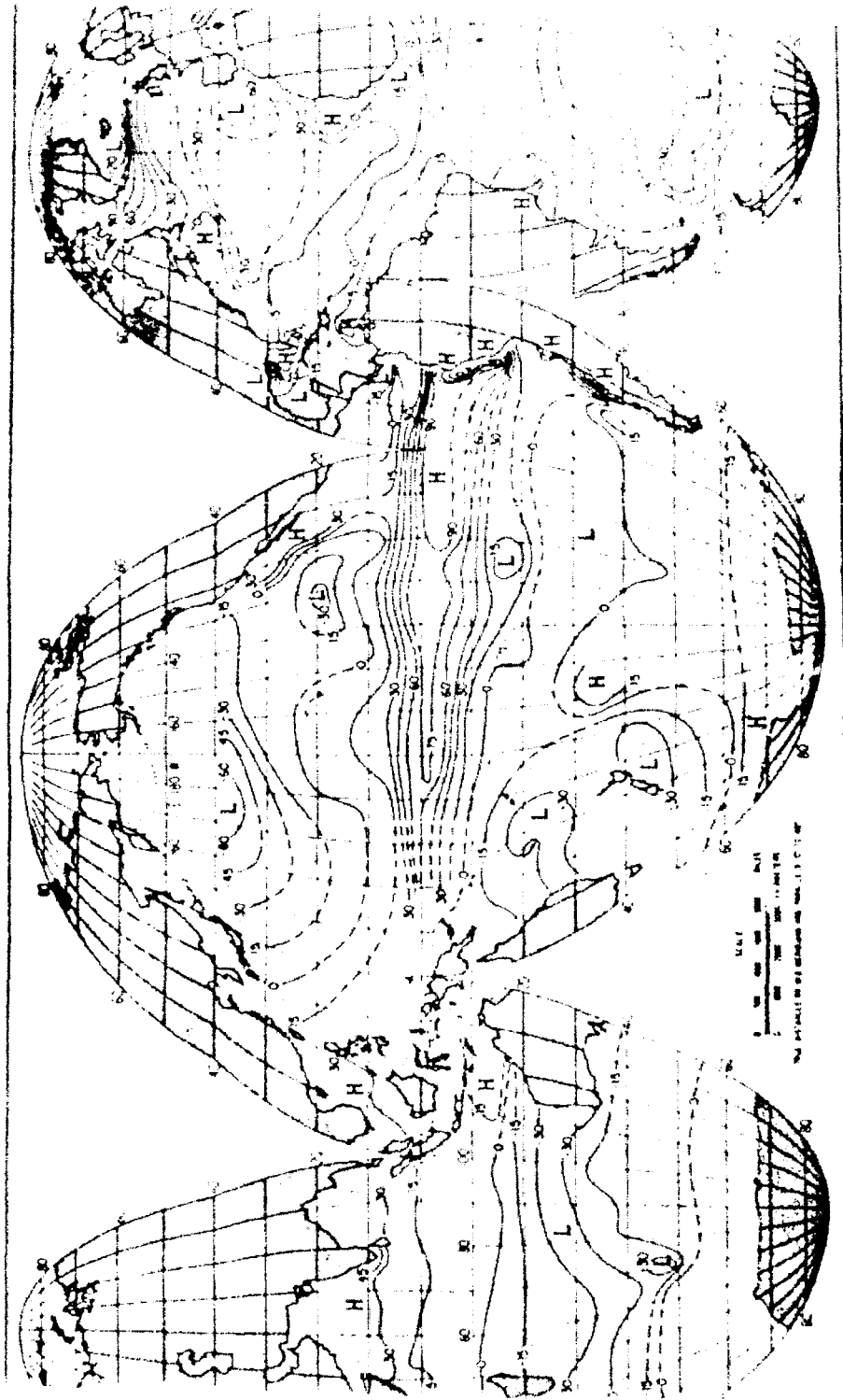
β. Η μερική πίεση του CO₂ στην ατμόσφαιρα () και στην ατμόσφαιρα κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας (ο)

καλοκαιριού είναι ένα σημαντικό στάδιο στην ανάπτυξη της μελέτης του ωεανικού ανθρακικού συστήματος καθώς πετυχαίνει να συστηματοποιήσει χωρίς σοβαρές απώλειες πολλές μετρήσεις και να μας προμηθεύσει με μια παγκόσμια εικόνα το οποίο γενικά αποτελείται από γνωστές μετακινήσεις του νερού και διανομές του φωσφορικού άλατος.

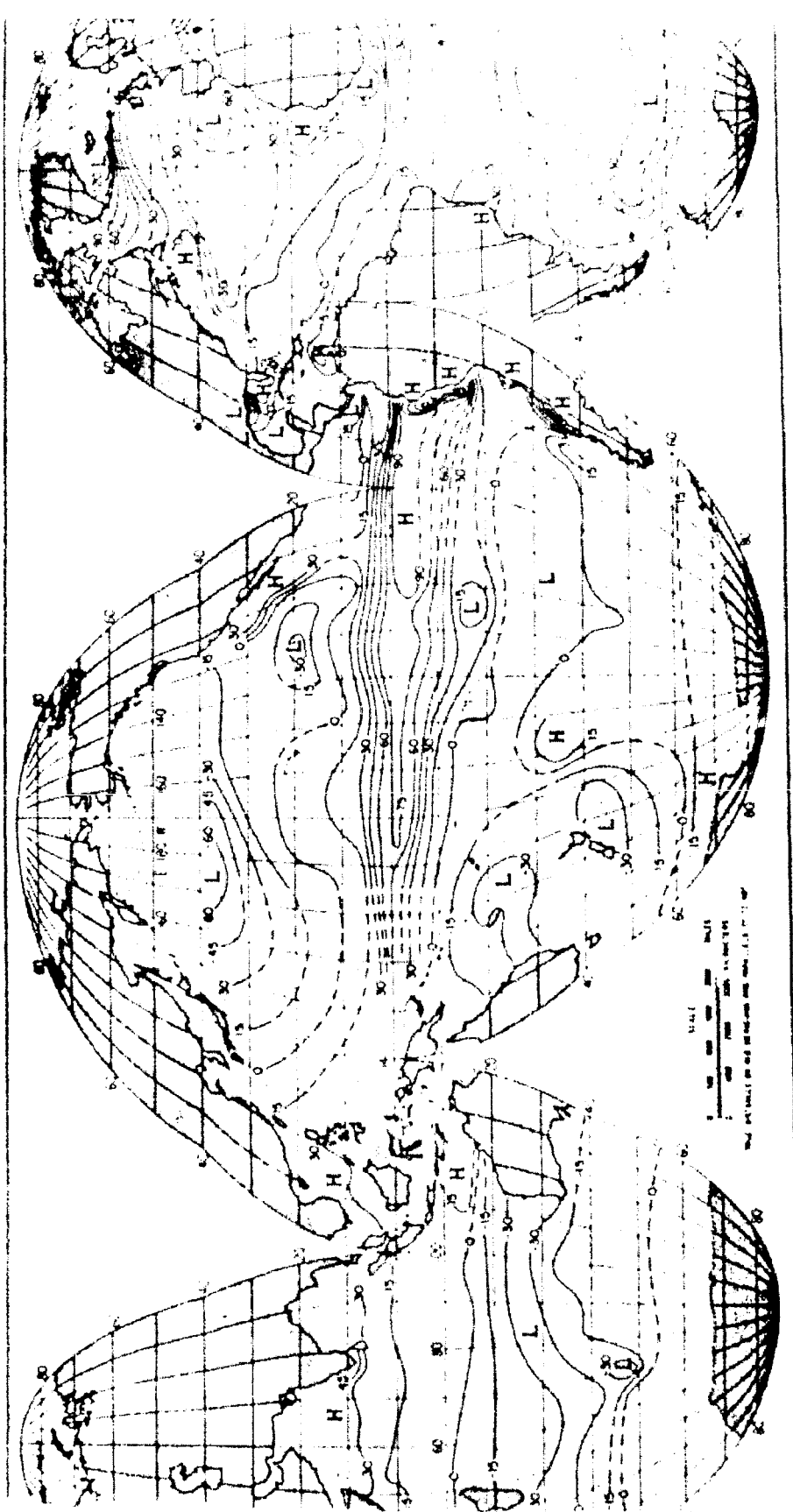
Φαίνεται ότι οι ζώνες με επιφανειακά νερά με υψηλό P_{CO_2} που υπάρχουν στον Ισημερινό Ατλαντικό και Ειρηνικό ωκεανό, αλλά κατά την διάρκεια του βόρειου καλοκαιριού δεν είναι φανερό τέτοιο υψηλό P_{CO_2} στην Ειρηνικό ωκεανό. Η μερική πίεση του CO_2 στο νερό πέφτει προοδευτικά με μια διάθεση προς τα νότια σε $30^{\circ}S$. Στις περιοχές γύρω από τις ακτές πλούσια νερά σε CO_2 υπάρχουν στις επιφάνειες σε περιοχές με χαμηλό P_{CO_2} ($< p_{CO_2}$) υπάρχει στους υποτροπικούς όλων των ωκεανών. Η μερική πίεση του CO_2 στα νερά μερικών περιοχών μπορεί να φθάσει σε τρομερά υψηλές τιμές. Πάνω από 600×10^{-6} atm έχουν αναφερθεί για νερά έξω από την ακτή της Χιλής (Kelley and Hood, 1971c).

Η κατανομή του P_{CO_2} δείχνει μια καλή αντιστοιχία με εκείνη του $PO_4^{3-} - P$ όπως περιγράφεται από τον (Reid, 1962), (βλ. Keeling, 1968). Μερικές σχέσεις ανάμεσα στις δύο κατανομές θα περιμέναμε και στο CO_2 και στο φωσφορικό άλας που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αποσύνθεσης της οργανικής μάζας (Redfield et al., 1963; Postma, 1964). Η βιοσυνθετική αύξηση του CO_2 συνοδεύεται από την απομάκρυνση του φωσφορικού άλατος και άλλων θρεπτικών συστατικών από το νερό, και από την οξειδωση των οργανικών καταλοίπων, συνοδεύεται από την απελευθέρωση φωσφορικού άλατος και την δημιουργία CO_2 . Επειδή το CO_2 απομακρύνεται συνεχώς από τα επιφανειακά νερά με την βιοσύνθεση και μεταφέρεται μέσω της οξειδωσης των βυθισμένων οργανικών υλικών σε βαθύτερα στρώματα. Αυτά τα βαθύτερα στρώματα δείχνουν έναν επικρατών εμπλουτισμό και στο CO_2 και στο φωσφορικό άλας όσον αφορά τα επιφανειακά νερά. Σε περιοχές όπου η κατακόρυφη ανάμειξη των επιφανειακών νερών δείχνει υψηλές τιμές για το ΣCO_2 και $PO_4^{3-} - P$. Εάν οι βιολογικές διαδικασίες απουσιάζουν το φωσφορικό άλας περισσότερο ή λιγότερο διατηρείται αλλά η μοίρα του επιπλέον CO_2 εξαρτάται από

τις συνθήκες. Το P_{CO_2} θα είναι υψηλό γιατί το CO_2 δημιουργείται κάτω από την επιφάνεια οξειδωσης, αλλά θα αυξηθεί εάν ακολουθηθεί από θέρμανση του νερού.



Εικόνα 9.34



Εικόνα 9.35

Η κατανομή του CO₂ στους ωκεανούς του κόσμου

Με αυτό τον τρόπο μπορεί η περιοχή να γίνει μια αποτελεσματική πηγή του CO₂ στην ατμόσφαιρα. (Bolin and Keeling, 1963; Keeling, 1968).

Χαμηλές τιμές του P_{CO_2} (όπως βρέθηκαν από υποτροπικά γυροσκόπια) μπορεί να είναι το αποτέλεσμα είτε υψηλού ρυθμού φωτοσύνθεσης είτε ταχείας ψύξης του νερού. Χρήσιμη σε αρχές που δόθηκαν από τον Keeling, είναι ότι όπου τα επιφανειακά νερά μετακινούνται προς τον Ισημερινό χαμηλές τιμές του P_{CO_2} είναι πιθανόν ως συνέπεια της φωτοσύνθεσης. Όπου η κίνηση είναι προς τους πόλους η ψύξη είναι πιθανόν ο πιο σημαντικός παράγοντας.

Δεν συμπεριλήφθησαν στο σχεδιάγραμμα του Keeling οι τιμές του P_{CO_2} για τα νερά του Βόρειου και Αρκτικού πόλου. Πρόσφατα ένας αριθμός αποστολών μας έδωσε πληροφορίες γι' αυτές τις περιοχές. (Ku et al., 1969; Kelley, 1970; Kinney et al., 1971; Kelley and Hood, 1971a,b,c; Kelley et al., 1971; Park et al., 1967; Gordon et al., 1973). Στις θάλασσες του Barents και Kara σε μια κρουαζιέρα όπου συμπεριλήφθηκαν η βόρεια επέκταση του ρεύματος του κόλπου το κρύο ανατολικό Spitzbergen ρεύμα και οι περιοχές των ποταμών Ob και Yenesei (Kelley, 1970) έδωσαν δεδομένα που δείχνουν ότι κατά την διάρκεια του τέλους του καλοκαιριού και νωρίς το φθινόπωρο εκείνα τα επιφανειακά νερά που δεν επηρεάζονταν άμεσα από την εκροή ποταμών γενικά είχαν χαμηλή μερική πίεση CO_2 σε σχέση με αυτή της ατμόσφαιρας. Αυτή η χαμηλή τιμή περίπου (ca. $230-310 \times 10^{-6}$ atm) επέμενε στα όρια της παγοδέσμης (Kelley and Hood, 1970a). Όμως κοντά στην εκβολή των ποταμών Ob and Yenesei, το P_{CO_2} ήταν γενικά υψηλό όσον αφορά το p_{CO_2} (Kelley, 1970). Παρόμοιος υπερκορεσμός κοντά στις εκβολές ποταμών και σε ποταμόκολπους έχουν βρεθεί σε άλλες περιπτώσεις (Park et al., 1969; Kelley, 1970; Kelley and Hood, 1971a), και όπου η ροή των νερών των ποταμών είναι αρκετά σημαντική, η σχετική αλκαλικότητα μπορεί να περνά από τον ανοικτό ωκεανό, (Park, 1968b; Park et al., 1969) και το υψηλό περιεχόμενο CO_2 στα επιφανειακά νερά μπορεί να προκαλεί την αύξηση των υψηλών τιμών της P_{CO_2} όπως 900×10^{-6} atm αναφέρονται από τα στενά του Jaun de Fuca όπου η επίδραση του νερού από τον ποταμό Frazer, πιθανόν να οφείλεται. (Kelley and Hood, 1971c).

Η μερική πίεση του CO_2 στους αγωγούς ρεύματος των επιφανειακών νερών της θάλασσας Bering κατά την διάρκεια του χειμώνα (Kelley and Hood, 1971b) έδειξαν ότι το νερό ήταν υπερκορεσμένο σε σχέση με την ατμόσφαιρα και οι παρατηρήσεις από το παγωμένο νησί T3 (ca. $78^{\circ}N$, $175^{\circ}W$) από τον Kelley (1968)

υποδηλώνουν ότι το νερό κάτω από τον πάγο ήταν υπερκορεσμένο και η τιμή του P_{CO_2} έδειξε μεγάλες διακυμάνσεις ($330\text{--}400 \times 10^{-6} \text{ atm}$) κατά την διάρκεια δύο εβδομάδων του Ιανουαρίου.

Μέσα και κοντά στην θάλασσα του Bering ένας αριθμός από πηγές και δεξαμενές για το CO_2 έχουν εντοπισθεί (Kelley and Hood, 1971a; Kelley et al., 1971) και έγινε μια σειρά από μετρήσεις προς το τέλος της άνοιξης και στην αρχή του φθινοπώρου κοντά στο Unimak, Awukta and Samala στα περάσματα από τα ανατολικά Αλευτιανά νησιά και έδειξαν μεγάλες διακυμάνσεις της P_{CO_2} στα επιφανειακά νερά. Μέσα από το πέρασμα Awukta η μερική πίεση του CO_2 στο νερό υψώθηκε κάτω από $200 \times 10^{-6} \text{ atm}$ σχεδόν περισσότερο από $500 \times 10^{-6} \text{ atm}$. Αυτή η υψηλή μερική πίεση και εκείνη που παρατηρήθηκε κοντά στο πέρασμα Samala (όπου μερικές πιέσεις $450 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ανιχνεύτηκαν) υποδηλώνει ότι υπήρξε ανάδυση των βαθύτερων νερών που οδηγήθηκαν στην θάλασσα του Bering από τον Ειρηνικό και συνεπώς επέστρεψαν στον Ειρηνικό ως επιφανειακά νερά. Το νερό χαρακτηριζόταν από μια χαμηλή θερμοκρασία και από μια χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου O_2 και από μια υψηλή αλατότητα και περιεχόμενο $NO_3^- - N$. Ο Kelley and Hood (1971c) επέστησαν την προσοχή τους σε παρόμοιες με υψηλό P_{CO_2} περιοχές που σχετίζονταν με τις ακτές της Χιλής και του Περού. Το ρηχό πέρασμα Unimak λαμβάνει από τα βόρεια νερά από τον Ειρηνικό και καθώς αυτό το νερό έχει λιγότερο CO_2 από την αύξηση του αυτοτροφικών φυτών το P_{CO_2} ήταν λιγότερο από εκείνο της ατμόσφαιρας.

Εποχιακές διαφοροποιήσεις που μπορούμε πιθανόν να τις αποδώσουμε σε βιολογική δράση έχουν επίσης σημειωθεί, ιδιαίτερα εκεί όπου δεν είχε δοθεί έμφαση στην κατακόρυφη ανάμειξη και όπου η παραγωγικότητα ήταν υψηλή (πχ η λιμνοθάλασσα του Izembek στην χερσόνησο της Αλάσκας κοντά στο πέρασμα Unimak και επίσης κατά μήκος της νότιας ακτής της Αλάσκας όπου δεν υπήρχε τόσο CO_2 τον Ιούνιο όσο τον Σεπτέμβριο).

Αυτές οι πρόσφατες έρευνες στα βόρεια νερά παρέχουν μια χρήσιμη προσθήκη στην παγκόσμια κατανομή της P_{CO_2} όπως προτείνεται από το διάγραμμα που προετοιμάστηκε από τον Keeling, (1968) (βλ. επίσης Gordon et al., 1973).

9.6.2. ΚΑΘΕΤΕΣ ΤΟΜΕΣ

Κάθετες τομές του ανθρακικού συστήματος και του οξυγόνου δείχνουν την στάσιμη κατάσταση σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία. Η μορφή αυτών των τομών εξαρτάται από την ροή του οργανικού αποθέματος που προέρχεται από τα ανώτερα στρώματα της υδάτινης στήλης, τον ρυθμό οξειδωσής της, το ρυθμό της διάλυσης του ανθρακικού ασβεστίου και των χαρακτηριστικών του, και τους ρυθμούς κυκλοφορίας στις διάφορες υδάτινες μάζες μέσα από τις οποίες περνάει. Κάτω από τα επιφανειακά στρώματα και το ΣCO_2 και το P_{CO_2} πρώτα αυξάνονται με το βάθος και το P_{CO_2} του άνθρακα μερικές φορές δείχνει ένα maximum σε βάθος το οποίο το διαλυμένο οξυγόνο δείχνει ένα minimum στο ίδιο βάθος. Κάτω από αυτό το βάθος και το ΣCO_2 και το P_{CO_2} μπορεί είτε να πέφτει ή να γίνεται περισσότερο ή λιγότερο ή πέφτει προοδευτικά με το βάθος και η συμπεριφορά του εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των υδάτινων μαζών το οποίο διασχίζουν οι τομές. Στο νότιο Ειρηνικό το ΣCO_2 , το maximum και το maximum της ανθρακικής αλκαλικότητας είναι σχεδόν ταυτόσημο με το minimum του οξυγόνου. Στο βόρειο Ειρηνικό το minimum του οξυγόνου είναι περισσότερο από το ΣCO_2 και η ανθρακική αλκαλικότητα είναι στο maximum (βλ. Craig, 1969).

Τα δεδομένα που αποκτήθηκαν από τον (Li et al., 1969) δείχνουν ότι για το βόρειο Ατλαντικό και την Καραϊβική το ΣCO_2 φθάνει περίπου $2.28 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (σε μια αλατότητα 35‰) και σε βάθος 100m και έπειτα αλλάζει μόνο ελάχιστα όσο αυξάνεται το βάθος. Για τον Ειρηνικό ωκεανό το ΣCO_2 στα 1000m, ήταν περίπου $2.45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ και για το βόρειο Ειρηνικό σταθμό το maximum της τιμής του ΣCO_2 ήταν $2.52 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Η κορύφωση της αξίας του P_{CO_2} στον Ατλαντικό ήταν 450×10^{-6} (bar) ενώ στον Ειρηνικό ήταν πολύ υψηλότερο (1044×10^{-6} bar). Τα δεδομένα του Takahashi και άλλων (1970) αποκτήθηκαν το 1969 στο σταθμό GEOSECS ($28^\circ 20' \text{N}$, $121^\circ 41' \text{W}$) για την αλκαλικότητα το ΣCO_2 και το P_{CO_2} φαίνονται στα σχήματα 9.36 a, b και c. Πρωταρχικός σκοπός της μελέτης του GEOSECS ήταν να συγκρίνει τις διαφορετικές μεθόδους λήψης δειγμάτων και της εκτίμησης των διαφόρων παραμέτρων και τα σχήματα 9.36 a και c δείχνουν τις παρατηρήσεις. Το σχήμα

9.36δ δείχνει (in situ) και υπολογίζει το βάθος των δεδομένων pH για το βορειοανατολικό Ειρηνικό (Ben Yaakon et al., 1974). Τα δείγματα που πάρθηκαν από το σταθμό GEOSECS και αναλύθηκαν για οξυγόνο (Graig και Weiss, 1970) δείχνουν μια συγκέντρωση του οξυγόνου maximum (περίπου $5.8 \text{ cm}^3 \text{ (STP) Kg}^{-1}$) και περίπου σε 7m βάθος. Κάτω από αυτό το σημείο η συγκέντρωση πέφτει σε ένα minimum $0.22 \text{ cm}^3 \text{ (STP) Kg}^{-1}$ σε ένα βάθος 700m, και έπειτα αυξάνεται προοδευτικά με το βάθος περίπου $3.2 \text{ cm}^3 \text{ (STP) Kg}^{-1}$ σε 400m.

Γραφικές παραστάσεις παρόμοιες με εκείνες που δόθηκαν στα σχήματα 9.36a, και d έχουν αποκτηθεί οι περιγραφές από άλλους ερευνητές (βλ. Rotschi, 1965; Park, 1965; Edmond και Gieskes, 1970; Weiss και Graig, 1968; Craig, 1969; Culberson και Pytkowicz, 1970) και άλλους συγγραφείς που έχουν σχολιάσει σε κάθετες κλίσεις την αλκαλικότητα που βρέθηκε (Koczy, 1956; Hood et al., 1963; Pytkowicz, 1968). Ο Pytkowicz, (1968) συζήτησε με πολλές λεπτομέρειες τις αλλαγές της αλκαλικότητας που συμβαίνει με την αύξηση του βάθους όσων αφορά την διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου, την ποιότητα των νερών της πηγής και τις κινήσεις των υδάτινων μαζών. Η αύξηση του CaCO_3 δίνεται όχι μόνο από την κάθετη αύξηση της ειδικής αλκαλικότητας αλλά επίσης από τις οριζόντιες κλίσεις καθώς αυτές σχετίζονται με μια αύξηση της αλκαλικότητας ως προς την κατεύθυνση της κίνησης, και επίσης με την ηλικία των υδάτινων μαζών καθώς κρίνεται από το χαμηλό περιεχόμενο οξυγόνου και από το υψηλό $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$. (βλέπε Pytkowicz, 1967, 1968). Μια εξέταση της τομής της αλκαλικότητας στον Ειρηνικό στα τμήματα 43°S και 28°S (Torekian et al., 1971), απέδειξε ότι υπάρχει ένα maximum αλκαλικότητας στα βάθη 2000–3500m και υψηλότερες αλκαλικότητες στα ανατολικά τμήματα της λεκάνης του Ειρηνικού από ότι στα δυτικά τμήματα. Αυτές οι παρατηρήσεις φαίνεται ότι αντιστοιχούν σε μια ροή στην οποία τα νερά με χαμηλή αλκαλικότητα εισχωρούν σε μια άβυσσο μέσα από ένα δυτικό ρεύμα. Η αύξηση του CaCO_3 σ' αυτά τα νερά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αλκαλικότητας και ένα maximum στα ενδιάμεσα βάθη. Η ποσοστιαία ερμηνεία του ανθρακικού συστήματος είναι ότι η φωτοσύνθεση στα ανώτερα στρώματα οδηγεί στην κατανάλωση του διαλυμένου CO_2 και στην γέννηση

οργανικών ιζημάτων. Τα αποσυντεθημένα οργανικά υλικά πέφτουν μέσα από την υδάτινη στήλη και οδηγούνται σε μια κατανάλωση του διαλυμένου O_2 σε μία αύξηση το ΣCO_2 και σε μια ελευθέρωση του φωσφορικού άλατος και άλλων θρεπτικών ουσιών. Η αύξηση της αλκαλικότητας επίσης συνεισφέρει στο ΣCO_2 . Η μερική πίεση του CO_2 στο νερό και το (in situ pH) προσδιορίζεται και από τις τιμές των άλλων στοιχείων του ανθρακικού συστήματος, από την θερμοκρασία και από την κατάλληλη ισορροπία των σταθερών. Αυτές οι σταθερές φυσικά είναι η θερμοκρασία η πίεση και η αλατότητα και από τις υδατινές μάζες μέσα από τις οποίες περνούν.

Επιπλέον δεδομένα τα οποία είναι χρήσιμα στην ερμηνεία των υποεπιφανειακών δραστηριοτήτων μας παρέχονται από την ανάλυση του ^{13}C και του ανόργανου και οργανικού άνθρακος. Η ισοτοπική διύλιση δια κλασματικής αποστάξεως συνοδεύει την αντίδραση του CO_2 (Deuser and Degens, 1967) και επίσης του ανόργανου άνθρακα (Williams and Gordon, 1970; Weber and Woodhead, 1971). Αποτέλεσμα είναι οι διαφορές του $\delta^{13}C$ ανάμεσα στους άνθρακες με διαφορετική καταγωγή και στις τιμές του $\delta^{13}C$ του διυλισμένου ανόργανου άνθρακα. (παρ. Sackett and Moore, 1966), και οι ημερήσιες διακυμάνσεις του $\delta^{13}C$ στα επιφανειακά νερά είναι μερικές φορές ανιχνεύσιμες (Weber and Woodhead, 1971). Η κένωση του ^{13}C παρατηρείται όταν η κλασματοποίηση εξαρτάται από την ατμόσφαιρα, αλλά το $\delta^{13}C$ κυμαίνεται από -20 έως -30% για το πλακτονικό υλικό και οι οργανισμοί των πιο κρύων πολικών νερών δείχνουν μεγαλύτερη κένωση (βλ. Sackett et al., 1965). Οι τιμές το $\delta^{13}C$ για τους ανθρακικούς εκλεκτικούς οργανισμούς είναι γενικά λιγότερο αρνητική. Η τιμή εξαρτάται από τον οργανισμό (βλ. Kroopnick, 1974), αλλά μια τιμή μέσου όρου είναι περίπου $2-0\%$ μερικές φορές (Kroopnick, 1974). Στο ΣCO_2 συνεισφέρουν και η οξειδωση του οργανικού υλικού και η διάλυση του ασβεστώδους υλικού και οι τομές που παρατηρούνται για το $\delta^{13}C$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δώσουν πληροφορίες όσον αφορά αυτές τις πηγές. (See also Deuser και Hont, 1969; Craig, 1954).

Μια ποσοστιαία συζήτηση των παρατηρημένων τομών δίνεται από το μοντέλο της κάθετης μεταφοράς (Craig, 1969, 1970, 1971; Kroopnick et al., 1970; Kroopnick, 1974). Για μια καλά καθορισμένη υδάτινη μάζα (δηλαδή για μια που έχει γραμμική σχέση θερμοκρασίας αλατότητας) η τομή εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις στα ανώτερα και κατώτερα όρια. Ανάμεσα σ' αυτά τα όρια για ένα στατικό σύστημα :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 = K \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - w \frac{\partial c_i}{\partial z} + J - \lambda c_i$$

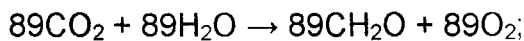
όπου K είναι ο συντελεστής τυρβώδους διάχυσης, w είναι η ταχύτητα οριζόντιας μεταφοράς και J είναι ο ρυθμός παραγωγής του i (πχ ο ρυθμός οξειδωσης του CO_2 στην θέση z). Η ποσότητα λ είναι η σταθερά της ραδιοενεργής αποσύνθεσης (μηδέν για μη-ραδιενεργά είδη). Η γενική λύση της παραπάνω ισότητας μειώνεται σε μια απλοποιημένη ειδική περίπτωση για τους συντηρητικούς ιχνευτές, (για παράδειγμα αλατότητα και θερμοκρασία) και η χρήση της διαθέσιμης θερμοκρασίας και η χρήση των δεδομένων αλατότητας με μειωμένη μορφή της ισότητας που έδωσε στον Craig την δυνατότητα να αποκτήσει μια εκτίμηση της παραμέτρου K/w . Για σταθερούς μη-συντηρητικούς ιχνευτές στους οποίους το $\lambda=0$ (πχ το συνολικό CO_2 και το διαλυμένο οξυγόνο), η γενική ισότητα πάλι περιορίζεται σε μια απλοποιημένη μορφή στην οποία με κατάλληλους συνδυασμούς του οξυγόνου ή των δεδομένων τομής του ΣCO_2 και αποκτήθηκαν εκτιμήσεις του J/w . Από τις τομές της απόλυτης συγκέντρωσης του ραδιοάνθρακα και τις εκτιμήσεις του J/w , μια τιμή ανυσματικής ταχύτητας w . Οι τιμές για τους διάφορους ρυθμούς και τις απόλυτες τιμές K , w και το J είχαν σχέση με εκείνες που αποκτήθηκαν από γεωχημικές αναλύσεις ($K \sim 1.6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $W \sim 5 \text{ m yr}^{-1}$). Ο Craig, επέκτεινε την ανάλυσή του σε μία εξέταση της σχέσης οξυγόνου και CO_2 στα νερά της αβύσσου και είχε φθάσει στο αποτέλεσμα ότι η σχέση που προτάθηκε από τον Redfield et al., (1963) ότι οι αλλαγές στο ρυθμό $\Sigma\text{CO}_2/\text{O}_2$ που προέρχεται από την οξειδωση των οργανικών ιζημάτων θα έπρεπε να είναι 106/138 – δεν είναι γενικά εφαρμόσιμη. Παρόλα αυτά αρκετοί ερευνητές έφτασαν σε αποτελέσματα που τουλάχιστον μια καλή προσέγγιση υποστηρίζει αυτό το ρυθμό (Sugiura, 1964, 1965a,b; Sugiura and Yashimura, 1964; Park, 1965; Li et al., 1969; Culberson and Pytkowicz, 1970). Για να ελέγξουμε την σχέση του Redfield, που χρησιμοποιεί δεδομένα τομής στα οποία είναι απαραίτητο να διορθώσουμε τις παρατηρημένες αλλαγές στο ΣCO_2 ώστε να συνεισφέρουμε από τις μη οξειδωμένες διαδικασίες. Όταν έγιναν οι μετατροπές με την ανάμειξη και τις αλλαγές της αλκαλικότητας με την διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου και το προσχηματισμένο ΣCO_2 και την αλκαλικότητα (τιμές σχετικές προς τις επιφανειακές πηγές του νερού) τα αποτελέσματα που αποκτήθηκαν από τους δύο σταθμούς στον

Ειρηνικό (βλ. Culberson and Pytkowicz, 1970) είχαν σχέση με το μοντέλο που προτάθηκε από τον Redfield et al.

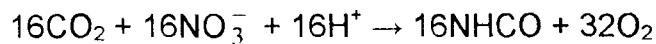
Ο Dyrssen and Gunderson, (1974) ερεύνησαν τις αλλαγές στην αλκαλικότητα και στο ΣCO_2 το οποίο συνέδεε την ταυτόχρονη οξειδωση του οργανικού ιζήματος και την διάλυση του CaCO_3 για τους σταθμούς κοντά στα νησιά της Χαβάης Ελάχιστα τροποποιημένο από τον Richards, (1965) το μοντέλο που θεωρείται ότι μια μονάδα οργανικού ιζήματος ($\text{C:N:P} = 106:16:1$) αποτελείται από 89 υδατάνθρακες, από 16 πεπτιδία ή αμινοξέα και ένα φωσφορικό εστέρα σύμφωνα με τις :



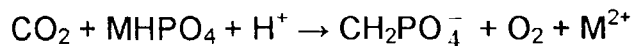
Η αλκαλικότητα του ΣCO_2 , O_2 , NO_3^- και PO_4^{3-} οι αλλαγές τους συνδέονται από τον σχηματισμό οργανικού ιζήματος όπου :



$$\Delta A = 0; \quad \Delta \Sigma\text{CO}_2 = -89u \quad \Delta \text{O}_2 = +89u.$$



$$\Delta A = +16u; \quad \Delta \Sigma\text{CO}_2 = -16u; \quad \Delta \text{O}_2 = +32u; \quad \Delta \text{NO}_3^- = -16u.$$



$$\Delta A = 0; \quad \Delta \Sigma\text{CO}_2 = -u; \quad \Delta \text{O}_2 = +u; \quad \Delta \text{PO}_4^{3-} = -u.$$

γίνονται σημαντικές αλλαγές στην μονάδα u του οργανικού ιζήματος και της παραγωγής του :

$$\Delta A = +16u; \quad \Delta \Sigma\text{CO}_2 = -106u; \quad \Delta \text{O}_2 = +122u; \quad \Delta \text{NO}_3^- = -16u; \quad \Delta \text{PO}_4^{3-} = -u.$$

Η αντιστροφή αυτών των αλλαγών θεωρήθηκε ότι συνοδεύεται από την οξειδωση του οργανικού ιζήματος στην υδάτινη στήλη. Για την αύξηση των η μορίων του ανθρακικού ασβεστίου οι σχετικές αλλαγές είναι :

$$A = -2n; \quad \Delta \Sigma\text{CO}_2 = -n; \quad \Delta c_{\text{Ca}(\text{T})} = -n.$$

Ο Dyrssen and Gunderson μπόρεσαν να αποδείξουν ότι στα βάθη των 1200m υπήρξε σημαντική συμμεταβολή των αλλαγών της αλκαλικότητας του ΣCO_2 του

NO_3^- και του φωσφορικού άλατος όσον αφορά το προτεινόμενο σχήμα οξειδωσης, αλλά οι αλλαγές της αλκαλικότητας και του ΣCO_2 δείχνουν μια σημαντική διάλυση του CaCO_3 . Άλλοι ερευνητές είχαν προηγουμένως σχολιάσει την σχετική συνεισφορά της οξειδωσης του οργανικού ιζήματος και της διάλυσης του CaCO_3 και την αύξηση του ΣCO_2 στα βαθύτερα νερά σε σύγκριση με εκείνων των νερών της επιφανείας. Υποθέτοντας ότι κυρίως στην αλλαγή της αλκαλικότητας συνεισφέρει η διάλυση του CaCO_3 , αλλά και η αύξηση του ανθρακικού άλατος και η διαδικασία της οργανικής οξειδωσης συνεισέφερε στο ΣCO_2 , οι Li et al., (1969) εκτίμησαν από τα δεδομένα που απόκτησαν ότι περίπου το 80% του περισσευούμενου CO_2 στα βαθιά νερά, παράγεται από την οξειδωση του οργανικού ιζήματος.

Χρησιμοποιώντας τις παρατηρήσεις του Almgren et al., (1974c) ότι στην περιοχή του βόρειου Ειρηνικού το $\Delta A / \Delta c_{\text{Ca(T)}}$ η μεσαία τιμή είναι 1.62 ± 0.38 μαζί με τη σχέση :

$$\Delta A / \Delta c_{\text{Ca(T)}} = (16u - 2n) / -n$$

Ο Dyrssen και ο Gunderson εκτίμησαν ότι περίπου το 40% στην αλλαγή του ΣCO_2 προέρχεται από την διάλυση του CaCO_3 . Οι υπολογισμοί που βασίστηκαν στις παρατηρημένες αλλαγές του νιτρικού άλατος δείχνουν ότι το CaCO_3 συνεισφέρει στην αλλαγή του συνολικού CO_2 περίπου κατά 20%.

Ο Kroopnick et al., (1970) χρησιμοποίησαν τις μετρήσεις του άνθρακα-13 που έγιναν στο βόρειο Ειρηνικό από τον σταθμό GEOSECS για να εκτιμήσουν τα σχετικά ποσά του CaCO_3 που προέρχονται από τον οργανικό άνθρακα ο οποίος προέρχεται από το CO_2 στα βαθιά νερά. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο άνθρακας ($\delta^{13}\text{C}$) έπεσε από την επιφανειακή του τιμή περίπου $+2-26\text{‰}$ σε ένα minimum περίπου $-0-45\text{‰}$ στα 900m και έπειτα αυξανόταν περίπου στο μηδέν στα 3800m. Παίρνοντας το $\delta^{13}\text{C}$ για οργανικό ίζημα περίπου -23‰ (Williams and Gordon, 1970) και κάνοντας χρήση της ανάλυσης της οριζόντιας ταχύτητας και της μείωσης της ροής του ιζήματος από την επιφάνεια υπολόγισαν ότι περίπου το 70% του επιπλέον οργανικού άνθρακα στα βαθιά νερά σ' αυτόν το σταθμό προέρχεται από την διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου. Η εκτίμηση που αποκτήθηκε από τον Craig, (1970) για τον νότιο Ειρηνικό δείχνει ότι το 30% προέρχεται από την αύξηση του ανθρακικού άλατος. Η αλκαλικότητα και η τομή του ΣCO_2 που λέει ο Culberson

και ο Pytkowicz, (1970) για τα νερά κοντά στον ανατολικό Ειρηνικό χρησιμοποιήθηκαν από τον Koornick, (1974) σε μια ανάλυση οριζόντιας ταχύτητας για να αποκτηθεί η αλκαλικότητα και οι ρυθμοί παραγωγής του CO₂ και έτσι το ποσοστό του CO₂ που προέρχεται από την «in situ» αύξηση του CaCO₃. Η τιμή που βρέθηκε (10-26%) σχετιζόταν με εκείνη που αποκτήθηκε (20-40%) συγκρίνοντας την «in situ» δ¹³C και του επιπλέον άνθρακα (-14 ως -17.5‰) με εκείνη των επιφανειακών υλικών (-23‰ για τον οργανικό άνθρακα και +2.0‰ για το CaCO₃).

Η έρευνα του Koornick επίσης έδωσε πληροφορίες πάνω στην σχέση του ρυθμού κατανάλωσης του O₂ με το βάθος. Κάτω από ένα χιλιόμετρο περίπου (δηλαδή σε μια γραμμική σχέση της περιοχής αλατότητας και της θερμοκρασίας) σε περισσότερα τμήματα που περιγράφονται μια μείωση στο ρυθμό κατανάλωσης του οξυγόνου με το βάθος ταίριαζε με τα παρατηρημένα δεδομένα αλλά σε όλους τους σταθμούς του οξυγόνου ήταν μη-συντηρητικό. Οι υπολογισμένοι ρυθμοί της κατανάλωσης του οξυγόνου έπεσαν στο 0.029 έως 0.14 μmol Kg⁻¹ yr⁻¹. Ο ρυθμός της παραγωγής το CO₂ του άνθρακα (με την οξείδωση και την διάλυση του ανθρακικού άλατος) ήταν περίπου 0.03 και 0.12 μmol Kg⁻¹ yr⁻¹. Όταν η κλασματοποίηση του CO₂ έγινε με την αύξηση του ανθρακικού άλατος, ο μοριακός ρυθμός του CO₂ έγινε με την οξείδωση από το O₂ 0.5 έως 0.9 (Cf 0-77 – Redfield et al., 1963).

9.6.3. ΑΝΟΞΙΚΑ ΚΑΙ ΠΟΡΙΝΑ ΝΕΡΑ (βλ. κεφ. 15,16)

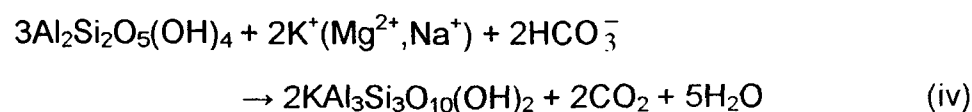
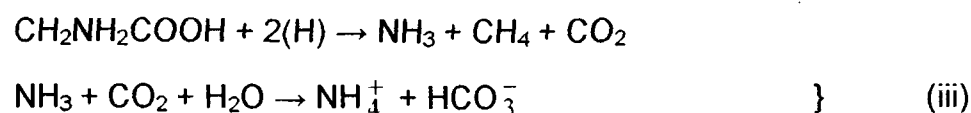
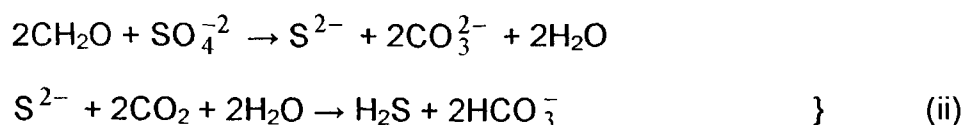
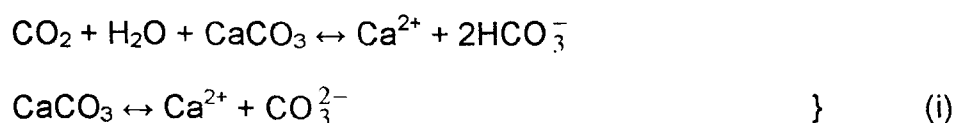
Για φτωχά αεριζόμενα νερά στα οποία τα σχήματα κυκλοφορίας είναι τέτοια ώστε ο ρυθμός διοχέτευσης διαλυμένου O₂ είναι ανεπαρκής όσον αφορά το ρυθμό των οργανικών ιζημάτων αλλά αναπτύσσονται αναερόβιες συνθήκες, (βλ. Μαύρη θάλασσα, λίμνη Nitinat και το χαντάκι Cariaco -βλ. κεφ. 15,16). Παρόμοιες ανοξικές συνθήκες βρέθηκαν σε πολλές αποθέσεις σε μαρίνες όπου υπάρχει μια πρόσθετη επιπλοκή πιθανής αντίδρασης ανάμεσα στις διάφορες στερεές φάσεις με τα πόρινα διαλύματα.

Κάτω από αναερόβιες συνθήκες η μετατροπή από βακτήρια του θειικού άλατος σε σουλφίδιο και τα ποσά του H₂S, NH₃ και CO₂ που παράγεται μπορεί να είναι μεγαλύτερο από εκείνο που βρίσκουμε σε συνηθισμένα νερά της θάλασσας (βλ. πίνακα 9.2 και επίσης Richards, 1965; Siever et al., 1965; Presley and Caplan,

1968; Thorstenson, 1970; Berner et al., 1970; Nissenbaum et al., 1972; Ben-Yaakov, 1973; Almgren et al., 1974d) και η αλκαλικότητα μπορεί να είναι διαφορετική από το νερό που βρίσκεται από πάνω.

Πρέπει να είμαστε προσεκτικοί όταν χειριζόμαστε δείγματα από πόρινο νερό. Το υψηλό περιεχόμενο σε CO₂ σημαίνει συχνά ότι είναι υπερκορεσμένο όσον αφορά την ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα το pH και η αλκαλικότητα βασίζεται στο P_{CO₂} στο νερό σε συγκεκριμένες ακτές στις Βερμούδες έδειξαν τιμή του P_{CO₂} περίπου 2000 · 10⁻⁶ atm (Pytkowicz, 1971b) και υψηλές τιμές το ΣCO₂ σε πολλές άλλες αναλύσεις δείχνουν ότι οι τιμές του P_{CO₂} στα πόρινα νερά υπερβαίνουν το P_{CO₂} γενικότερα. Γι' αυτό αν χρησιμοποιήσουμε άλλες μεθόδους δεν σημαίνει ότι δεν είναι και το «in situ» διάλυμα.

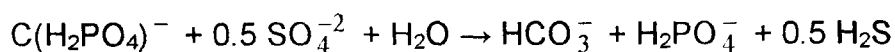
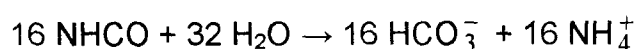
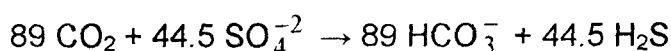
Οι αλλαγές στην αλκαλικότητα συζητήθηκαν από τον Berner et al., (1970) όσον αφορά τις αντιδράσεις :



Δεν χρειάζεται να σχολιάσουμε το ζευγάρι των αντιδράσεων (i) Το ζευγάρι των αντιδράσεων (ii) αντιστοιχεί στην βακτηριακή μείωση του φωσφορικού άλατος κατά την διάρκεια της οξειδωσης των υδατανθράκων και οδήγησε στην δημιουργία σουλφιδίου και H₂S. Η βακτηριακή δημιουργία αμμωνίας και άνθρακα μέσω αμινοξέων (CH₂NH₂COOH) συνοψίζεται από την (iii) και ο σχηματισμός ποιότητας

άλατος από την (iv). Στην αντίδραση (v) βακτηριακά δημιουργημένα οξέα μείωσαν την αλκαλικότητα του ανθρακικού άλατος.

Ο Almgren et al., (1974d) εξήγησαν με τις παρατηρήσεις τους την συνολική αλκαλικότητα το ΣCO_2 , pH, O_2 , το σουλφίδιο, το νιτρικό άλας, την αμμωνία και φωσφορικό άλας στα φιόρδ Byfjordden (στην Σουηδία) όσον αφορά ένα οξικό μηχανισμό που είναι μια μετατροπή του σχήματος με τα οξικά νερά που προτάθηκαν από τους Dyrssen και Gundersen, (1974) (βλ. τμήμα 9.6.2). τα βήματα που ακολούθησαν είναι :

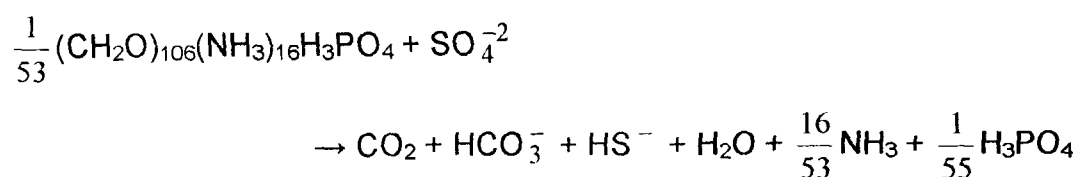


Για την αντίδραση u moles οργανικών υλικών οι αλλαγές είναι :

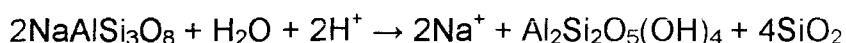
$$\Delta A = +106u; \quad \Delta \Sigma\text{CO}_2 = +106u; \quad \Delta \text{H}_2\text{S} = +45u; \quad \Delta \text{SO}_4^{-2} = -45u;$$

$$\Delta \text{NH}_4^+ = +16u; \quad \Delta \text{PO}_4 = +u$$

Η εξέταση που έγινε από τον Thorstenson ασχολήθηκε αρχικά με την ισορροπία του redox και του pH. Μια διαφορετική προσέγγιση έγινε από τον Ben-Yaakov, (1973). Αυτός σημείωσε ότι παρά το χαμηλό CO_2 στα νερά της θάλασσας (βλ. τμήμα 9.21). Το pH από τα πόρινα νερά είναι συχνά περιορισμένο (περίπου 7.0–8.0) ακόμα και το ΣCO_2 μπορεί να φθάσει το 60mmol kg^{-1} - μερικές 20-30 φορές εκείνων των κανονικών νερών της θάλασσας. Βλ. πίνακα 9.2. Ο Ben-Yaakov υπέθεσε ότι η βακτηριακά βοηθούμενη αντίδραση του φωσφορικού άλατος με το οργανικό υλικό μπορεί να συνοψισθεί από την εξίσωση :



Άλλες διαδικασίες που μπορεί να συμμετέχουν είναι αντιδράσεις με πυριτικά άλατα (Carrels, 1965) π.χ.



Αυτή η τελευταία διαδικασία τείνει να αποθηκεύσει το pH από τα στρώματα του νερού που υπάρχουν από πάνω.

Συχνά ιζηματογενή πόρινα νερά είναι υψηλά υπερκορεσμένα όσον αφορά το CaCO_3 (Berner et al., 1970) ίσως από την απουσία των κατάλληλων πυρήνων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την όλη εργασία συμπερένεται ότι από τα διαλυμένα αέρια στο θαλασσινό νερό κυρίως το CO_2 μαζί με τις ανιοντοβάσεις (κυρίως βορικά ιόντα) κατά Broensted και Lowry είναι υπεύθυνες για τον καθορισμό του pH του νερού. Το ανθρακικό σύστημα μαζί με τις άλλες ισορροπίες καθορίζουν τη διαλυτότητα των ανθρακικών αλάτων από την αυτόλυση των φυτικών και ζωικών οργανισμών καθώς και την αυξημένη ή ελατωμένη πρωτογενή παραγωγή σε ορισμένες περιοχές των θαλασσών.

Η ποσότητα του οργανικού άνθρακα σε ένα θαλασσινό δείγμα είναι ένα μέτρο του συνολικού περιεχομένου άνθρακα στις οργανικές ουσίες. Έτσι η θάλασσα θεωρείται σαν ένας τεράστιος δοκιμαστικός σωλήνας ο οποίος περιέχει ένα πολύ αραιό αιώρημα οργανικών και ανόργανων ουσιών, σε ένα ασθενές αλκαλικό ρυθμιστικό διάλυμα, για αυτό πρέπει να προστατεύεται από τις διάφορες επιβαρύνσεις των ρυπαντων, για να μη προκύψουν αρνητικά αποτελέσματα από τη μόλυνση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	Σελ.	1
ΙΣΟΤΟΠΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΙΣΟΤΟΠΩΝ	Σελ.	7
9.2. Το ανθρακικό σύστημα του θαλασσινού νερού.	Σελ.	11
9.2.1. Γενικά σχόλια	Σελ.	11
9.2.2. Κινητικοί παράγοντες στο ανθρακικό σύστημα.	Σελ.	16
9.2.2.1. Ρυθμός πρόσληψης και απώλειας CO ₂ από υδατικά διαλύματα.	Σελ.	17
9.2.2.2. Ταχύτητες αντιδράσεων που περιλαμβάνουν διαλυμένο CO ₂	Σελ.	18
9.2.3. Ισορροπία στο ανθρακικό σύστημα του θαλασσινού νερού.	Σελ.	20
9.2.3.1. Ιονισμός νερού και ο ορισμός του pH.	Σελ.	20
Ο ορισμός του pH.	Σελ.	23
Μετρήσεις pH	Σελ.	27
9.2.3.2. Αλκαλικότητα, ανθρακική αλκαλικότητα, ΣCO ₂ , P _{CO₂} και p _{CO₂}	Σελ.	31
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ	Σελ.	34
α) Αλκαλικότητα	Σελ.	34
β) Ανθρακική αλκαλικότητα	Σελ.	36
γ) Ολικό CO ₂ , ΣCO ₂ .	Σελ.	37
δ) Μερική πίεση CO ₂ , P _{CO₂}	Σελ.	38
ε) Μερική ατμοσφαιρική πίεση CO ₂ , p _{CO₂}	Σελ.	39
στ) Μέτρηση του κορεσμού σε ανθρακικό.	Σελ.	40
9.2.3.3. Οι σταθερές ισορροπίες του ανθρακικού συστήματος στο θαλασσινό νερό.	Σελ.	42
Η διαλυτότητα του CO ₂ .	Σελ.	43
Η ισορροπία της υδρόλυσης του CO ₂ .	Σελ.	46
Ο ιονισμός του ανθρακικού οξέος.	Σελ.	47
9.2.3.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΦΑΙΝΟΜΕΝΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	Σελ.	52
Προσδιορισμοί από Buch et al.	Σελ.	52

Προσδιορισμοί κατά Lyman, (1956).	Σελ.	55
Προσδιορισμοί κατά Mehrbach et al.	Σελ.	60
Προσδιορισμοί κατά Hansson (1973a,c,d).	Σελ.	61
Επίδραση της ιονικής σύνθεσης στις φαινομενικές σταθερές.	Σελ.	67
9.2.3.5. Εκτίμηση των συστατικών του ανθρακικού συστήματος.	Σελ.	70
9.2.3.6. Αποτελέσματα της πίεσης στην ανθρακική ισορροπία	Σελ.	77
Θερμοδυναμική βάση του αποτελέσματος της πίεσης.	Σελ.	85
9.2.3.7. Σχηματισμός ζευγαριών ιόντων	Σελ.	94
Σχηματισμός ζευγαριού θειϊκού ιόντος.	Σελ.	98
Διτανθρακικός και ανθρακικός σχηματισμός ζευγαριού.	Σελ.	100
Σχηματισμός ζευγαριού βορικού οξέος.	Σελ.	104
9.2.4. Καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου και διάλυση	Σελ.	104
9.2.4.1. Διάλυμα ανθρακικού ασβεστίου στερεάς ισορροπίας.	Σελ.	106
9.2.4.2. Κινητικοί παράγοντες σύζευξης με τη		
διάλυση CaCO_3 και την καθίζηση.	Σελ.	115
9.2.4.3. Εξηγήσεις βάθους ανθρακικού ασβεστίτη.	Σελ.	118
9.2.4.4. Ο κορεσμός του ανθρακικού ιόντος και		
αντισταθμιστικό βάθος.	Σελ.	121
9.2.4.5. Η επίδραση του CO_2 πάνω στην διάλυση του CaCO_3	Σελ.	128
9.3. ΤΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ CO_2 .	Σελ.	131
9.3.1. Διακυμάνσεις μικρής διάρκειας	Σελ.	132
9.3.2. ΜΑΚΡΟΡΟΣΘΕΣΜΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ	Σελ.	135
9.4. ΑΝΤΑΛΛΑΓΕΣ ΤΟΥ CO_2 ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΙΣ		
ΦΥΣΙΚΕΣ "ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ" ΤΟΥ	Σελ.	142
9.4.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΑΣ ΣΕ		
ΑΛΛΑΓΕΣ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ CO_2	Σελ.	146
9.4.2. ΧΡΟΝΟΙ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	Σελ.	147
9.4.3. ΑΛΛΑΓΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΤΟΥ		
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ^{14}C	Σελ.	151
9.4.4. ΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ-14 (^{14}C) ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ.	Σελ.	154
9.5. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ CO_2 ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΓΗ	Σελ.	158
9.5.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	Σελ.	158