

P7 2000-0326

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΤΕΙ / Μ

Τ.Ε.Ι. ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ  
ΣΧΟΛΗ: Σ.Τ.Ε.Γ.  
ΤΜΗΜΑ: ΙΧΘΥΟΚΟΜΙΑΣ - ΑΛΙΕΙΑΣ

## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Θ Ε Μ Α :

ΥΔΑΤΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΘΑΛΑΣΣΩΝ -  
ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑΣ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ : ΞΕΝΟΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ

ΤΟΥ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ  
ΓΚΟΥΤΣΟΥΛΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΤΕΙ / Μ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 1995

Τ.Ε.Ι. ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ -  
Αριθ Έισαγωγής 571

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΤΕΙ / Μ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
1.0 Γενικά	3
1.1 Χρόνος παραμονής των στοιχείων στη θάλασσα	4
1.2 Σύνθεση θαλάσσιου ύδατος	7
1.3 Συντελεστές ενεργότητας ιόντων στο θαλασσινό νερό	10
1.4 Καταβύθιση $\text{CaCO}_3$	11
1.5 Απόθεση δολομίτη	17
2.1 Αντιδράσεις οξείδωσης	22
2.2 Μερική οξείδωση του άνθρακα	22
3.1 Λίμνες (γενικά)	27
3.2 Κινήσεις λιμναίων υδάτων	28
3.3 Φυσικοί και χημικοί παράμετροι λιμναίων υδάτων (γενικά)	30
3.4 Περίληψη - Εισαγωγή Λιμνοθάλασσας Μεσολογγίου	30
3.5 Υλικά και Μέθοδοι	33
3.6 Αποτελέσματα - Συζητήσεις	35


  
 ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ  
 Κ. ΞΕΝΟΣ

## ΓΕΝΙΚΑ

Οι Ωκεανοί είναι λεκάνες στην επιφάνεια της στερεάς γης που περιέχουν αλμυρό νερό. Ως γνωστό είναι πέντε και εκτός απ' αυτούς υπάρχουν μικρότερες περιοχές με αλμυρό νερό που ονομάζουμε θάλασσες, για παράδειγμα Μεσόγειος Θάλασσα, Μαύρη Θάλασσα κ.α., που περικλείονται από ξηρά ή συμπλέγματα νησιών. Ο όρος Ωκεανός και θάλασσα χρησιμοποιείται στο κείμενό μας χωρίς ουσιαστική διάκριση.

Το μεγαλύτερο μέρος της υδρογείου καλύπτεται από θάλασσα (71%) συγκρινόμενο με την ξηρά (29%). Σε σχέση με το σύνολο των Ωκεανών καλύπτουν:

- Ειρηνικός 46%
- Ατλαντικός 23%
- Ινδικός 20%
- Υπόλοιποι 11%

Το μέσο βάθος των Ωκεανών είναι περίπου 4.000 μ., ενώ των θαλασσών 1.200 μ. βάθος ή μικρότερο. Σε σύγκριση με το ύψος των βουνών της ξηράς οι Ωκεανοί έχουν μεγαλύτερο βάθος. Μόνο 11% της επιφάνειας της ξηράς βρίσκεται σε υψόμετρο πάνω από 2.000 μ., ενώ 84% του θαλάσσιου πυθμένα έχει βάθος μεγαλύτερο των 2.000 μ. Τα μέγιστα είναι αντίστοιχα 8.840 μ. (όρος Everest) και 11.524 μ. (Mindanao, Trench, Δυτικός Ειρηνικός).

Παρ' όλο που τα μέσα βάθη των Ωκεανών είναι πολύ μεγαλύτερα από τα μέσα ύψη της ξηράς, το ανάγλυφο του θαλάσσιου πυθμένα είναι πολύ πιο ήπιο από αυτό της ξηράς, γιατί τα βάθη των Ωκεανών είναι μικρά, συγκρινόμενα με τις οριζόντιες διαστάσεις των Ωκεανών, που κυμαίνονται από 5.000 km - 15.000 km. Οι σημερινές γνώσεις για τα

βάθη των Ωκεανών και την μορφολογία του πυθμένα βασίζονται σε συγκέντρωση στοιχείων που έγιναν ηχοβολιστικά στα τελευταία 40 χρόνια. Οι πρώτες μετρήσεις γίνονταν ρίχνοντας βαρίδια στη θάλασσα, μετρώντας το σχοινί μέχρι να φθάσει τον πυθμένα. Από το 1920 χρησιμοποιούνται ηχοβολιστικά που στις μέρες μας έχουν ποικίλες εφαρμογές, όπως ιχθυοανιχνευτικά.

Η φυσική και χημική συμπεριφορά του νερού των θαλασσών περιγράφεται μέσω των φυσικών μεγεθών θερμοκρασίας, πίεσης και αλατότητας, καθώς και μέσω της απόκλισης του νερού αυτού από το φυσικό νερό, στη συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων - ουσιών, στο περιεχόμενο σε αιωρούμενα σωματίδια καθώς και μέσω της κινητικής τους κατάστασης.

## 1.1 ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

Όπως ειπώθηκε το νερό των Ωκεανών είναι αλμυρό και οφείλεται στα στέρεα υλικά που είναι διαλυμένα μέσα στο θαλασσινό νερό. Η προμήθεια των θαλασσών σε χημικά συστατικά έγινε και συνεχίζει να γίνεται με την διάβρωση - αποσάθρωση της ξηράς και μεταφορά των στοιχείων που την συνθέτουν στη θάλασσα με το δίκτυο χειμάρων - ποταμών. Μέρος των υλικών είναι στερεά αιωρούμενα και μέρος τους διαλυμένα στο νερό. Τα στερεά υλικά μεταφερόμενα από τα νερά των ποταμών αποτίθενται κάπου πλησίον των εκβολών, τα διαλυμένα συστατικά έχουν διαφορετική τύχη μέσα στο θαλάσσιο νερό. Εκτιμήσεις ανεβάζουν το συνολικό ποσό των διαλυμένων συστατικών που μεταφέρουν τα ποτάμια στη θάλασσα σε  $3 \times 10^{12}$  kg το χρόνο.

Μερικοί ποταμοί αποθέτουν συστατικά κατά την μετακίνησή τους σε πολύ γρηγορότερο χρόνο από άλλους. Ο χρόνος παραμονής  $T_{R,O}$

των ουσιών στο θαλασσινό νερό ορίζεται ως ο λόγος του  $A_o$ , που είναι η ολική ποσότητα των ουσιών στο θαλασσινό νερό, προς  $dA_{R,O}/dt$ , άρα το  $T_{R,O}$  δίνεται από τη σχέση:

$$T_{R,O} = \frac{A_o}{dA_{R,O}/dt} \quad (1)$$

Το  $A_o$  για ένα ορισμένο συστατικό είναι ίσο με το γινόμενο συγκέντρωσής του επί τη μάζα των Ωκεανών.  $dA_{R,O}/dt$  είναι ίσο με το γινόμενο συγκέντρωσης του συστατικού μέσα στο μέσο όρο ποταμίσιου νερού επί την ετήσια ροή του νερού των ποταμών στους ωκεανούς. Η ολική μάζα του  $Ca^{+2}$  στους ωκεανούς είναι περίπου ίση με:

$$(A_o)_{Ca^{2+}} \cong 412 \text{ mg/kg} \times \frac{1}{1000} \text{ g/mg} \times 10^{21} \text{ kg} \approx 5,8 \times 10^{20} \text{ g.}$$

ενώ η συγκέντρωση των  $Ca^{+2}$  στο μέσο όρο ποταμίσιου νερού είναι περίπου ίση με 15 mg/kg :

$$(dA_{R,O}/dt)_{Ca^{2+}} \approx 15 \text{ mg/kg} \times \frac{1}{1000} \text{ g/mg} \times 4,6 \times 10^{16} \text{ kg/yr} \approx 6,9 \times 10^{14} \text{ g/yr}$$

και τέλος

$$(T_{R,O})_{Ca^{2+}} \approx \frac{5,8 \times 10^{20}}{6,9 \times 10^{14} \text{ g/yr}} \approx 0,8 \times 10^6 \text{ yr}$$

Η τιμή του  $T_{R,O}$  από τα άλλα κύρια ανιόντα και κατιόντα του πίνακα 1-1 κυμαίνεται μεταξύ του  $10^5$  yr για  $HCO_3^-$  μέχρι  $10^8$  yr για  $Cl^-$  και  $Br^-$ . Αν συμπεριλάβουμε όμως τα λιγότερο σημαντικά συστατικά του ωκεάνιου νερού από τον πίνακα 1-2 ο χρόνος παραμονής φτάνει

Table 1-1

The Concentration and Mean Residence Time of the Major Constituents of Ocean Water

Constituent	Average Chlorinity	Average Concentration in Ocean Water of Salinity 35 ‰		Concentration in Average River Water	Residence Time in Oceans <sup>d</sup>
	Ratio <sup>a</sup>	(mg/kg) <sup>b</sup>	(mmol/kg)	(mg/kg) <sup>c</sup>	
Sodium	0.5561 <sup>a</sup>	10,760	468.0	6.9	$4.8 \times 10^7$
Magnesium	0.06679 <sup>a</sup>	1,294	53.2	3.9	$1.0 \times 10^7$
Calcium	0.02127 <sup>a</sup>	412	10.2	15.0	$8.5 \times 10^5$
Potassium	0.0206 <sup>a</sup>	399	10.2	2.1	$5.9 \times 10^6$
Strontium	0.00041 <sup>a</sup>	7.9	0.090		$4 \times 10^6$
Chloride	1.0000	19,350	545.0	8.1	$7.3 \times 10^7$
Sulfate	0.1400	2,712	28.2	10.6	$7.9 \times 10^6$
Bicarbonate	0.00749	145	2.38	55.9	$8.0 \times 10^4$
Bromide	0.003473	67	0.84		$1 \times 10^8$
Boron	0.000240	4.6	0.39		$1 \times 10^7$
Fluoride	0.000067	1.3	0.068		$5 \times 10^5$

<sup>a</sup>Data from Pytkowicz and Kester (1971).<sup>b</sup>(mg/kg),  $\equiv$  (chlorinity ratio),  $\times 19,350$ .<sup>c</sup>Data from Gibbs (1972).<sup>d</sup>See text for residence time computations.<sup>e</sup>Mean of two averages.

Table 2  
 Minor Constituents of Ocean Water<sup>a</sup>

Constituent	Concentration <sup>b</sup> ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ in ocean water of salinity 35‰)	$\log T_{R,0}$ (yr)
Ag	0.008	5
Al	2	2
Ar	4	
As	3	5
Au	0.005	5
Ba	20 (4-28) <sup>c</sup>	4.5
Be	0.006	(2)
Bi	0.02	
Cd	0.1 (0.07-0.7)	4.7
Ce	0.001	
Co	0.05	4.5
Cr	0.3 (0.04-2.5)	3
Cs	0.4	5.8
Cu	0.3 (0.1-12.3) <sup>d</sup>	4
Dy	0.0009	
Er	0.0009	
Eu	0.0001	
F	1300	5.7
Fe	2 (0.1-60)	2
Ga	0.03	4
Gd	0.0007	
Ge	0.06	
He	0.0072	
Hf	<0.008	
Hg	0.02	5
Ho	0.0002	
I	60	6
In	$1 \times 10^{-4}$	
Kr	0.21	
La	0.0034	
Li	180	6.3
Lu	0.0001	
Mn	0.2 (0.05-0.88) <sup>e</sup>	4
Mo	10	5

Table-2 (continued)

Constituent	Concentration <sup>b</sup> ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ in ocean water of salinity 35‰)	$\log \tau_{R,0}$ (yr)
N	$1.5 \times 10^4$	6.3
Nb	0.015	
Nd	0.0028	
Ne	0.12	
Ni	0.6	4
P	60	4
Pa	$2 \times 10^{-10}$	
Pb	0.03	(2.6)
Pr	0.0006	
Ra	$1 \times 10^{-3}$	6.6
Rb	120	6.4
Sb	0.33	4
Sc	$6 \times 10^{-4}$	4.6
Sc	0.09	4
Si	2900 (100-5000)	3.8
Sm	0.0004	
Sn	0.01	
Ta	<0.0025	
Tb	0.0001	
Th	0.0015	(2)
Ti	1	4
Tl	0.01	
Tm	0.0002	
U	3.3	6.4
V	2.5 (0.2-4)	5
W	0.004	
Xe	0.047	
Y	0.001	
Yb	0.0008	
Zn	3 (0.2-15) <sup>d</sup>	4
Zr	0.03	

<sup>a</sup>After Turekian, 1969; Brewer, 1975; and others.

<sup>b</sup>Numbers in parentheses denote concentration ranges.

<sup>c</sup>Wolgemuth, 1970; Wolgemuth and Broecker, 1970.

<sup>d</sup>Slowey and Hood, 1971.

<sup>e</sup>Boyle et al., 1977.



μέχρι  $10^2$  yr, περίοδος η οποία είναι μικρότερη του χρόνου ανάμιξης των ωκεανών.

Αν και η εξίσωση  $T_{R,O}$  είναι μαθηματικώς καλά ορισμένη, όταν αυτή χρησιμοποιείται για να ερμηνεύσει την ταχύτητα μετακίνησης των συστατικών του θαλάσσιου ύδατος, απαιτεί προσοχή. Στην στατική κατάσταση η ταχύτητα των αποθέσεων διαλυμένων αλάτων από τους ποταμούς είναι ισοροπημένη με την έξοδό τους από τους ωκεανούς.

$$\frac{dA_{R,O}}{dt} = \frac{dA_{O,S}}{dt} \quad (2)$$

Πριν απ' όλα η  $T_{R,O}S$  είναι μικρή συγκρινόμενη με την ηλικία της γης, η εξίσωση (2) είναι αξιόπιστη, όταν οι δύο ταχύτητες είναι μέσοι όροι τιμών που αναφέρονται σε αρκετούς χρόνους παραμονής. Βέβαια οι περισσότερες από τις τιμές του  $T_{R,O}$  είναι μακρινές συγκρινόμενες με τη διάρκεια κατά την οποία το σύστημα έχει παρατηρηθεί και υπάρχει κάθε λόγος να πιστεύεται ότι και οι δύο ταχύτητες απόθεσης των ποταμών και μετακίνησης των αλάτων από τους ωκεανούς, έχουν επηρεαστεί από τις μεγάλες κλιματολογικές διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια περασμένων εκατομμυρίων χρόνων και πιο πρόσφατα από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Η υπόθεση ότι η εξίσωση (2) είναι ακριβής παραμένει και σήμερα, όμως είναι σίγουρα ανακριβής και σε κάθε περίπτωση απαιτεί υποστήριξη, η οποία βασίζεται σε απ' ευθείας παρατήρηση και των δύο ταχυτήτων για όλα τα συστατικά των ωκεάνιων υδάτων.

Τιμές από  $T_{R,O}$  για στοιχεία προμηθευόμενα στους ωκεανούς σαν διαλελυμένα συστατικά από ποταμίσια νερά και όχι ανακυκλωμένα διαμέσω της ατμόσφαιρας είναι σπουδαίοι παράμετροι για μετρήσεις απόκρισης του νερού της συγκέντρωσής τους μέσα στους ωκεανούς για

τις αλλαγές στις ταχύτητες προμήθειάς τους. Για ιόντα όπως  $\text{Cl}^-$  και  $\text{Na}^+$  τα οποία κυκλικά απομακρύνονται μέσω της ατμόσφαιρας και επιστρέφουν μέσω των ποταμών η ερμηνεία για τις τιμές του  $T_{R,O}$ , όπως αυτό υπολογίστηκε είναι δύσκολη. Εάν η ολική ποσότητα του  $\text{Cl}^-$  μέσα στους ωκεανούς ήταν σταθερή και εάν  $\text{Cl}^-$  επιτρέπεται να αφήσει τους ωκεανούς μόνο διαμέσου της ατμόσφαιρας, τότε η υπολογισμένη τιμή  $7,3 \times 10^7$  yr για  $(T_{R,O})_{\text{Cl}^-}$  θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να μετρηθεί ο απαιτούμενος χρόνος για όλα τα  $\text{Cl}^-$  να κάνουν τον κύκλο ωκεανός - ατμόσφαιρα - ποτάμι - ωκεανός. Ευτυχώς αυτό δεν είναι εντελώς σωστό, αλλά εκτιμήσεις της ταχύτητας απόθεσης του  $\text{Cl}^-$  στους ωκεανούς από τη ροή των ποταμών πρέπει να διορθωθεί και για την ανακύκλωση από την ατμόσφαιρα. Αν γίνει αυτό, τότε οι χαρακτηριστικοί χρόνοι για το  $\text{Cl}^-$  και το  $\text{Na}^+$  είναι αρκετές φορές μεγαλύτεροι από αυτές που φαίνονται στον πίνακα 5-1.

## 1.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΥΔΑΤΟΣ

Η σημαντικότερη πηγή για τα περισσότερα συστατικά του θαλάσσιου νερού είναι οι αποθέσεις των διαλυμένων αλάτων των ποταμών. Γι' αυτά τα συστατικά η σχέση  $dA_{R,O}/dt$  είναι μια επαρκής μέτρηση του συνολικού αριθμού προσφοράς. Μερικά συστατικά όμως φαίνονται στους ωκεανούς απορροφόμενα από πηλούς και άλλα ορυκτά, από τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα. Μερικά συστατικά προφανώς προστίθενται στους ωκεανούς σε σημαντικές ποσότητες κατά τη διάρκεια αντιδράσεων του θαλασσινού νερού με ωκεανικά ηφαιστώδη πετρώματα τόσο σε θερμοκρασίες κοντά στους  $0^\circ\text{C}$  ή σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Για τέτοια συστατικά ο συνολικός ρυθμός προσφοράς είναι μεγαλύτερος των αποθέσεων των

ποταμών και ο πραγματικός χρόνος παραμονής αυτών των συστατικών στους ωκεανούς είναι μικρότερος από  $T_{R,O}$ .

Παρ' όλες τις αβεβαιότητες στα στοιχεία και παρ' όλες τις ερωτήσεις και τα προβλήματα που περικλείουν την χρήση των τιμών το  $T_{R,O}$  σαν μετρήσεις του χρόνου παραμονής διαλελυμένων συστατικών στους ωκεανούς, οι τιμές του  $T_{R,O}$  στους πίνακες 1-1, 1-2 και 1-3 είναι χρήσιμοι οδηγοί.

Οι υπολογιζόμενες τιμές του  $T_{R,O}$  καλύπτουν περίπου 6 τάξεις μεγέθους από  $10^2$  ως  $10^8$  yr. Αβεβαιότητες στους ωκεανικούς χρόνους παραμονής εξ αιτίας των παραγόντων που είδαμε παραπάνω, συνήθως δεν ξεπερνούν μια τάξη μεγέθους. Η διαφορά της τιμής του  $T_{R,O}$  του  $Be^{+2}$  και αυτής του  $Na^{+}$  είναι σίγουρα σημαντική. Η διαφορά μεταξύ  $(T_{R,O})_{K^{+}}$  και  $(T_{R,O})_{Mg^{2+}}$  είναι σχεδόν ασήμαντη.

Πίνακας 1-3 τιμές του  $\log_{10} T_{R,O}$  (yr).

Καθώς ο χρόνος παραμονής όλων των διαλελυμένων συστατικών του θαλάσσιου νερού είναι ένα μικρό κλάσμα της ηλικίας της γης, οι ωκεανοί είναι ένα προσωρινό "σπίτι" παρά ένα συνεχώς αυξανόμενο "ρεζερβουάρ" για τα διαλυμένα άλατα του θαλάσσιου νερού. Αυτό είναι αλήθεια επίσης και για το υλικό που φτάνει στις κοιλάδες των ωκεανών από ποταμούς, αέρα και από ηφαιστιακές εκρήξεις. Ο όγκος του θαλάσσιου νερού σήμερα είναι  $1,4 \times 10^{24} \text{ cm}^3$ .

Ο όγκος του θαλασσινού νερού αντικαθίσταται από απομεινάρια του αέρα με πυκνότητα  $1,8 \text{ g/cm}^3$  τα οποία "παραδίνονται" με ένα εκτιμώμενο ρυθμό  $2 \times 10^6 \text{ g/yr}$  σε χρόνο

$$\Delta_t \approx \frac{2,5 \times 10^{24} \text{ g}}{2 \times 10^{16} \text{ g/yr}} = 120 \text{ million yr}$$

Table 3-3  
 Values of  $\log_{10} \tau_{R.O.} (\text{yr})^*$

H 4.5																He	
Li 6.3	Be (2)											B 7.0	C 4.9	N 6.3	O 4.5	F 5.7	Ne
Na 7.7	Mg 7.0											Al 2.	Si 3.8	P 4	S 6.9	Cl 7.9	Ar
K 6.7	Ca 5.9	Sc 4.6	Ti 4	V 5	Cr 3	Mn 4	Fe 2	Co 4.5	Ni 4	Cu 4	Zn 4	Ga 4	Ge 4	As 5	Se 4	Br 8	Kr
Rb 6.4	Sr 6.6	Y	Zr 5	Nb	Mo 5	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 5	Cd 4.7	In	Sn	Sb 4	Te	I 6	Xe
Cs 5.8	Ba 4.5	La 6.3	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 5	Hg 5	Tl 1	Pb (26)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra 6.6	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th (2)	Pa	U 6.4											

\*For sources of data see Tables 5-1 and 5-2.

Η περίπτωση που ο χρόνος όπου γεμίζουν οι ωκεανοί είναι τόσο μικρός έχει αντικατασταθεί με την ανακάλυψη του γεγονότος ότι το έδαφος της θάλασσας απλώνεται, το οποίο αποδεικνύει την ανανέωση των κοιλάδων του ωκεανού πάνω σε αυτή την χρονική κλίμακα. Το επίπεδο των απομεινारीών στους ωκεανούς, τα οποία αποτίθενται στον πυθμένα και στην συνέχεια μετακινούνται κάθε 200 εκατομμύρια χρόνια, έχουν προφανώς σημασία για την πιο σύγχρονη χημεία των ωκεανών.

Ο χρόνος πρόσμιξης των πρώτων επιφανειακών 100 m νερού των ωκεανών είναι 100 χρόνια. Η μίξη βαθιού νερού των ωκεανών γίνεται σε μια χρονική κλίμακα περίπου 1000 χρόνων. Υλικά συστατικά με χρόνο παραμονής μικρότερο των 1000 χρόνων, μπορούμε να πούμε ότι είναι ετερογενώς κατανεμημένα στους ωκεανούς. Συστατικά με χρόνο παραμονής πολύ μεγαλύτερο από 1000 χρόνια έχουν την τάση να είναι διασκορπισμένα ομογενώς. Αυτό είναι σίγουρα αλήθεια για τα κύρια διαλελυμένα συστατικά που φαίνονται στον πίνακα 5-1.

Όμως μια τιμή  $T_{R,O}$  που είναι πάνω από 1000 χρόνια δεν είναι υποχρεωτικά και εγγύηση ομογένειας. Ο φώσφορος ( $T_{R,O} = 10^{4,1}$  yr), η σιλικόνη ( $T_{R,O} = 10^{3,8}$  yr), νιτρώδη ( $T = 10^{6,3}$  yr) και πολλά άλλα μικρά συστατικά του θαλάσσιου νερού είναι ετερογενώς κατανεμημένα λόγω της έντονης βιολογικής δραστηριότητας μέσα στους ωκεανούς. Η συγκέντρωση αυτών των συστατικών είναι μικρότερη στα νερά της επιφάνειας, όπου ενσωματώνονται μέσα σε οργανισμούς και αυξάνεται στα βαθύτερα νερά όπου αποκαθίστανται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των οργανισμών αυτών και γίνονται πολύπλοκα από την φυσική μεταφορά των μαζών στους ωκεανούς. Ο χρόνος παραμονής όλων αυτών των συστατικών όσον αφορά την κυκλοφορία τους μέσα στη θαλάσσια βιόσφαιρα, είναι φυσικά πολύ μικρότερη από το χρόνο παραμονής σε σχέση με την τελική τους αποχώρηση από τους ωκεανούς.

### 1.3 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Η επεξήγηση και η πρόγνωση της διαλυτότητας ενός μεγάλου αριθμού στερεών μέσα στο θαλάσσιο νερό απαιτεί γνώση της ενεργότητας και των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων στο θαλάσσιο νερό. Οι Garrels και Thompson δημιούργησαν ένα ανεξάρτητο μοντέλο για τα μεγαλύτερα διαλελυμένα είδη μέσα στο θαλάσσιο νερό, βασιζόμενο πάνω στην δημιουργία ζευγαριών ιόντων και σε λογικές τιμές απλών συντελεστών ενεργότητας απλών ιόντων. Αν και άλλα μοντέλα έχουν προταθεί (όπως για παράδειγμα Whitfield, 1975), μελέτες από τον Bemer (1965), Platford (1965, a, b), Platford και Dafoe (1965) και Thompson (1966), έχουν επιβεβαιώσει κατά μεγάλο βαθμό την χρησιμότητα του μοντέλου Garrels - Thompson, ενώ Kester και Pytkowitz (1967, 1973), Hawley (1973) και Pistiche (1979) έχουν επεκτείνει και βελτιώσει το μοντέλο. Οι συντελεστές ενεργότητας των απλών ιόντων από αυτές τις πηγές, δίνονται σε περίληψη στον πίνακα 1-4 και διάφορες εκτιμήσεις της κατανομής των συντελεστών ενεργότητας και κυριότερων διαλυτών ιόντων μέσα στο θαλάσσιο νερό φαίνονται στον πίνακα 1-5. Οι συντελεστές ενεργότητας των ουδέτερων στοιχείων είναι πολύ κοντά στη μονάδα, των μονοσθενών ιόντων μεταξύ 0,6 και 0,7 και των δισθενών ιόντων μεταξύ 0,1 και 0,2. Τα μεγαλύτερα κατιόντα και χλωριόντα είναι λίγο - πολύ όχι συνδεδεμένα μεταξύ τους, ενώ τα  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$  είναι μερικώς συνδεδεμένα, ενώ τα  $\text{CO}_3^{-2}$  και  $\text{PO}_4^{-3}$  είναι σε μεγάλο βαθμό παρόντα σαν συστατικά ιονικών ζευγών. Η σταθερότητα των συνδυασμών των δύο ριζών  $\text{CO}_3^{-2}$  και  $\text{PO}_4^{-3}$  συμβάλλει κατά πολύ στην μεγάλη διαλυτότητα ανθρακικών και φωσφορικών ορυκτών στο νερό. Σημαντική αβεβαιότητα ως προς τις

Table 1-4  
Single Ion Activity Coefficients in Seawater\*

<i>Dissolved Species</i>	<i>Activity Coefficients</i>	<i>Source of Data</i>
$\text{NaHCO}_3^0$	1.0-1.13	(1)
$\text{MgCO}_3^0$	1.0-1.13	(1)
$\text{CaCO}_3^0$	1.0-1.13	(1)
$\text{MgSO}_4^0$	1.0-1.13	(1)
$\text{CaSO}_4^0$	1.0-1.13	(1)
$\text{HCO}_3^-$	0.50	(5)
$\text{NaCO}_3^-$	0.68	(1)
$\text{NaSO}_4^-$	0.68	(1)
$\text{KSO}_4^-$	0.68	(1)
$\text{Cl}^-$	0.62	(5)
	0.64	(2)
$\text{SO}_4^{2-}$	0.12	(5)
	0.115	(3)
$\text{CO}_3^{2-}$	0.20	(1)
	0.03	(5)
$\text{Na}^+$	0.69	(5)
	$0.68 \pm 0.01$	(4)
$\text{K}^+$	0.62	(5)
$\text{MgHCO}_3^+$	0.68	(1)
$\text{CaHCO}_3^+$	0.68	(1)
$\text{Ca}^{2+}$	0.22	(5)
$\text{Mg}^{2+}$	0.25	(5)

\*Ionic strength 0.7, chlorinity 19‰, 25°C. (1) Garrels and Christ (1965); (2) Platford (1965a,b); (3) Platford and Daboe (1965); (4) Platford (1965b); (5) Pytkowicz et al., (1975).

παρούσες εκτιμήσεις της συγκέντρωσης μερικών από τους συνδυασμούς του πίνακα 1-5 και αρκετά περισσότερη δουλειά χρειάζεται ειδικά σε θερμοκρασίες κοντά στους 0°C και σε πιέσεις κοντά στην επιφάνεια των ωκεανών για να λυθούν αντικρουόμενες απόψεις μεταξύ διαφόρων προσφάτων υπολογισμών. Όμως το μοντέλο των Garrels - Thompson (1962) έχει αντέξει σε αρκετά μεγάλο και σημαντικό έλεγχο και υπόσχεται να παραμείνει μια πολύ σημαντική "μυλόπετρα" μέσα στην ιστορία της χημικής ωκεανογραφίας.

#### 1.4 ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ $\text{CaCO}_3$

Το παρόν ανθρακικό απόθεμα από τους ωκεανούς αποτελείται εξ ολοκλήρου από ασβεστίτη, αραγονίτη και πολύ μικρές ποσότητες δολομίτη. Αν και ο σιδερίτης και ο αλκερίτης είναι σημαντικά συστατικά καταβυθιζόμενων βράχων που συνδέονται με δημιουργία σιδήρου, τα ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου έχουν επιβληθεί ορυκτολογικά των ανθρακικών αποθέσεων για τα τελευταία 2 εκατομμύρια χρόνια και μόνο ένα μικρό κλάσμα απόθεσης δολομίτη στις αποθέσεις του  $\text{CaCO}_3$  ξεχωρίζει τους σημερινούς ωκεανούς από τους προκατόχους τους.

Οι οργανισμοί είναι υπεύθυνοι για την σχεδόν ολοκληρωτική εμφάνιση του ανθρακικού ασβεστίου στους ωκεανούς σήμερα. Η προέλευση ορισμένων λασπωδών βελόνων αραγονίτη έχει αμφισβητηθεί εκτενώς. Φαίνεται πιθανόν ότι μερικά από αυτά και άλλα μάλλον μικρότερα ανθρακικά αποθέματα έχουν εμφανισθεί ανοργανικά.

Η σύνδεσή τους με οργανικά στοιχεία και η έλλειψη αποφασιστικών κριτηρίων για να ξεχωρισθεί ο αραγονίτης που έχει



Table 1-5

Speciation of the Major Ions in Seawater<sup>a</sup>

<i>Ion</i>	<i>Source of Data</i>	<i>% Free</i>	<i>% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pair</i>	<i>% HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pair</i>	<i>% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pair</i>
Ca <sup>2+</sup>	(1)	91	8	1	0.2
	(2)	88	11	0.6	0.1
Mg <sup>2+</sup>	(1)	87	11	1	0.3
	(2)	89	10	0.6	0.1
Na <sup>+</sup>	(1)	99	1.2	0.01	—
	(2)	97.7	2.2	0.03	—
K <sup>+</sup>	(1)	99	1	—	—
	(2)	98.8	1.2	—	—

<i>Ion</i>	<i>Source of Data</i>	<i>% Free</i>	<i>% Ca<sup>2+</sup> pair</i>	<i>% Mg<sup>2+</sup> pair</i>	<i>% Na<sup>+</sup> pair</i>	<i>% K<sup>+</sup> pair</i>
Cl <sup>-</sup>	(1)	100	—	—	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(1)	54	3	21.5	21	0.5
	(2)	39	4	19	37	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(1)	69	4	19	8	—
	(2)	64	3	16	8	—
	(3)	81.3	1.5	6.5	10.7	—
	(4)	84.7	0.25	1.3	13.4	0.25
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(1)	9	7	67	17	—
	(2)	10	6	72	12	—
	(3)	8.0	21.0	43.9	16.0	—
	(4)	18	20.2	46.8	14.5	0.2
F <sup>-</sup>	(5)	48-50	2	47-49	1	—

<sup>a</sup>Salinity 35‰ at 25°C and 1 Atm. (1) Garrels and Thompson (1962); (2) Pytkowicz and Kester (1971); (3) Hawley (1973); (4) Disteché (1974); (5) Goldberg (1975).

βιολογική προέλευση από τον αραγονίτη που έχει ανόργανη προέλευση έχει αφήσει αυτό το ζήτημα κατά ένα μέρος αδιευκρίνιστο. Το νερό του ωκεανού σε περιοχές όπου υπάρχει δημιουργία λάσπης αραγονίτη είναι υπέρκορο ως προς τον ασβεστίτη και τον αραγονίτη. Οι Broecker και Takahashi έχουν αποδείξει για παράδειγμα ότι το νερό των ωκεανών φτάνει στις όχθες της Bahamas με ένα γινόμενο ενεργότητας  $\alpha_{\text{Ca}^{+2}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3} = 1,68 \cdot 10^{-8}$ . Κατά τη διάρκεια παραμονής στις όχθες το  $\text{CaCO}_3$  απομακρύνεται και το προϊόν της ενεργότητας των ιόντων μειώνεται σε τιμές λίγο μεγαλύτερες από  $0,8 \times 10^{-8}$ , τιμή που είναι το γινόμενο διαλυτότητας του αραγονίτη.

Η πλειονότητα των επιφανειακών νερών των ωκεανών είναι κατά κάποιον τρόπο υπέρκορη ως προς τον ασβεστίτη και τον αραγονίτη. Το νερό των βαθύτερων σημείων των ωκεανών είναι κανονικά ακόρεστο ως προς τα ορυκτά αυτά. Αυτή η διαφορά μεταξύ ρηχού και βαθιού νερού, οφείλεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη μείωση της θερμοκρασίας, στην αύξηση της πίεσης και στην προοδευτική οξείδωση των οργανικών υλικών. Το ότι το θαλασσινό νερό είναι ακόρεστο ως προς τον ασβεστίτη, έχει σαν αποτέλεσμα την διάλυση του ασβεστίτη και του αραγονίτη στους βαθύς ωκεανούς. Σαν συνέπεια τα αποθέματα σε μεγάλα τμήματα πυθμένα του Ειρηνικού ωκεανού είναι κατά μία έννοια απαλλαγμένα από άνθρακα. Το επίπεδο στο οποίο η ταχύτητα προσθήκης ανθράκων από την επιφάνεια ισοροπείται από την ταχύτητα της διαλυτότητάς τους, έχει ορισθεί σαν (CCD). Η διάλυση ανθρακικών ορυκτών σε ελαφρώς ακόρεστο θαλάσσιο νερό σε θερμοκρασίες κοντά στους  $20^\circ\text{C}$  είναι σχετικά αργή. Τα αποθέματα του άνθρακα μπορούν γι' αυτό να συσσωρευτούν στους βυθούς, αρκετά κάτω από την επιφάνεια, κατά την οποία το θαλάσσιο νερό γίνεται ακόρεστο ως προς ασβεστίτη. Το βάθος του (CCD) σε μια δεδομένη περιοχή εξαρτάται από το ρυθμό παροχής σε ανθρακικά αποθέματα, την χημική

τους σύνθεση, την μεταλλουργία του, το μέγεθος όπου το νερό γίνεται ακόρεστο ως προς τον ασβεστίτη και τον αραγονίτη.

Σχεδόν το 80% του ανθρακικού ασβεστίου που δημιουργείται στο νερό της επιφάνειας του Ειρηνικού ωκεανού διαλύεται στο βάθος του ωκεανού μετά την καθίζησή του. Γι' αυτό τα ιόντα ασβεστίου που εισχωρούν στους ωκεανούς σαν ένα συστατικό του νερού των ποταμών καταβυθίζονται και ξαναδιαλύονται αρκετές φορές πριν ενσωματωθούν μέσα σε ένα ανθρακικό υλικό, το οποίο αποτίθεται σε θαλάσσιο νερό υπέρκορο ως προς το  $\text{CaCO}_3$  ή πριν αποτεθούν σε μια περιοχή, όπου ο ρυθμός συσσώρευσης του  $\text{CaCO}_3$  ξεπερνά την τιμή του διαλελυμένου  $\text{CaCO}_3$ .

Οι ωκεανοί σαν σύνολο δεν είναι σε θερμοδυναμική ισοροπία με τον ασβεστίτη ή με τις άλλες φάσεις ανθρακικών ορυκτών. Όμως η παρουσία λυζοκλίνης και από το CCD φαίνεται ότι οι ωκεανοί είναι πολύ κοντά σε μια σταθερή κατάσταση, και ότι η υπόθεση ότι το σύστημα βρίσκεται σχεδόν σε μια κατάσταση κορεσμού είναι ουσιαστικά σωστή και έτσι οι ωκεανοί πιθανώς πάντα καταφέρνουν να ισοροπούν τον ανθρακικό μεταβολισμό τους αρκετά γρήγορα για να ακολουθήσουν τον παλμό της Γης.

Η παρούσα ισοροπία ασβεστίου στους ωκεανούς είναι δύσκολο να αξιολογηθεί ποσοτικά. Η αβεβαιότητα στην εισαγωγή ασβεστίου από τους ποταμούς μπορεί να είναι τόσο μεγάλη έως 50% και η αβεβαιότητα στο ρυθμό μετακίνησης του  $\text{CaCO}_3$  στους ωκεανούς είναι τουλάχιστον εξίσου μεγάλη. Ισοζύγια σαν αυτό που υποστηρίζει ο Turekia (1965) σίγουρα δείχνουν ότι η απόθεση στο βυθό των ωκεανών μπορεί να είναι τέτοια που να εξισοροπίζει την παρούσα εισροή, αλλά η χρήση τέτοιων στοιχείων για να γίνουν αναφορές για την απόθεση του ανθρακικού ασβεστίου κατά τη διάρκεια των περιόδων πάγου φαίνεται πολύ πρώιμη. Επίσης φαίνεται αρκετά επικίνδυνο να

χρησιμοποιήσουμε τέτοια στοιχεία για να ορίσουμε τις σχετικές ποσότητες απόθεσης ασβεστίου σε βαθιά και σε ρηχά νερά.

Broecker και Takahashi (1966) έδειξαν ότι στις όχθες της Bahamas το  $\text{CaCO}_3$  συσσωρεύεται σε ένα ρυθμό  $50 \text{ mg/cm}^3 \text{ yr}$ . Ο συνολικός αριθμός εισροής ασβεστίου στους ωκεανούς σήμερα είναι σχεδόν  $7 \times 10^{14} \text{ g/yr}$ . Αυτή η ποσότητα ασβεστίου περιέχεται σε  $18 \times 10^{14} \text{ g CaCO}_3$ . Εάν απλωθεί ομοιογενώς στον πυθμένα των ωκεανών, ο μέσος ρυθμός απόθεσης  $\text{CaCO}_3$  θα ήταν  $0,5 \text{ mg/cm}^3 \text{ yr}$  ή  $0,5 \text{ g/cm}^3$  για κάθε 1000 χρόνια. Μόνο το 1% της συνολικής επιφάνειας των ωκεανών θα απαιτείτο να μετακινήσει ολόκληρο το απόθεμα ασβεστίου με το σημερινό ρυθμό στις Bahamas, 100 περιοχές όπως οι Bahamas θα έπρεπε να μετακινήσουν το σύνολο της εισροής του ασβεστίου από τα ποτάμια. Η ύπαρξη περιοχών με τέτοιο μεγάλο βαθμό μετακίνησης  $\text{CaCO}_3$  τις κάνουν πάρα πολύ σημαντικές για οποιονδήποτε ήθελε να κάνει μια ανάλυση της ύπαρξης του ασβεστίου στους ωκεανούς. Όποιες απόπειρες έχουν γίνει να ξεπεραστεί αυτή η απαίτηση χρησιμοποιώντας την κατανομή στροντίου στα θαλάσσια αποθέματα άνθρακα δεν έχουν βρει επιτυχία λόγω της έλλειψης επαρκών στοιχείων για την μέση συγκέντρωση του στροντίου στο νερό των ποταμών.

Αν και σχετικές αναλογίες ανθρακικών σε βαθιά και ρηχά νερά είναι ακόμα άγνωστες με βεβαιότητα είναι ξεκάθαρο, ότι το ασβέστιο μετακινείται από το νερό των ωκεανών σήμερα κατά μεγάλο βαθμό με τη μορφή ανθρακικών ορυκτών. Ο γύψος και ο ανυδρίτης του καταβυθίζονται σε περιοχές εξάτμισης, σε ποσότητες που είναι σημαντικές για την γεωχημική ύπαρξη θείου και όχι για την ύπαρξη ασβεστίου. Τα πυριτικά άλατα του ασβεστίου είναι σημαντικά σπάνια. Ο Φελψίτης σχηματίζεται στον πυθμένα των ωκεανών κατά κύριο λόγο εξαιτίας αλλαγής της φύσεως από ηφαιστειογενή υλικά. Η συγκέντρωση ασβεστίου στο θαλάσσιο φελψίτη διαφέρει κατά πολύ

αλλά είναι σίγουρα πάντοτε λιγότερη από αυτήν των θολοτικών ηφαιστειογενών υλικών. Γι' αυτό η μορφοποίηση του φελψίτη προϋποθέτει απώλεια  $\text{Ca}^{+2}$  προς το θαλάσσιο νερό παρά απορρόφηση  $\text{Ca}^{+2}$  από το θαλάσσιο νερό. Εάν ακόμα και όλο το ασβέστιο σε αυτούς τους φελψίτες "τραβιόταν" από το νερό του ωκεανού, ο ρυθμός απώλειας θα ήταν ένα μικρό κλάσμα από τον παρόντα ρυθμό που αποτίθεται το ασβέστιο στους ωκεανούς.

Εάν ο ρυθμός συσσώρευσης απομεινारीών τα οποία περιέχουν 50% φελψίτη, είναι 1 mm ανά 1000 χρόνια, ο ρυθμός συσσώρευσης φελψίτη είναι σχεδόν 0,1 g/cm<sup>2</sup> ανά 1000 χρόνια. Από την άλλη πλευρά, αν όλο το ασβέστιο από τους ποταμούς χρησιμοποιείται για την παραγωγή φελψίτη που περιέχει 3% του βάρους του σε ασβέστιο, ο ρυθμός συσσώρευσης του φελψίτη στο συνολικό πυθμένα των ωκεανών θα ήταν:

$$\frac{7 \times 10^{14} \text{ g/yr}}{3,6 \times 10^{18} \text{ cm}^2} \times \frac{1000}{3} \times 1000 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \text{ per } 1000 \text{ yr} = 6 \text{ g/cm}^2 \text{ per } 1000 \text{ yr}$$

δηλαδή περίπου 60 φορές πιο γρήγορα από τον παρόντα ρυθμό συσσώρευσης φελψίτη στον Ειρηνικό ωκεανό.

Μια σημαντική ποσότητα του μοντμοριλονίτη που έρχεται στους ωκεανούς μέσω των ποταμών, φαίνεται ότι είναι μοντμοριλονίτης ασβεστίου. Ο Keller (1963), Carroll και Starkey (1960), Pussel (1970) και Sayles - Mangelsdorf (1976) αναφέρουν ότι το ασβέστιο αντικαθίσταται από νάτριο, κάλιο και μαγνήσιο, όταν αυτά τα υλικά έρχονται σε επαφή με το θαλάσσιο νερό. Ο μοντμοριλονίτης ασβεστίου κυριαρχεί στα πυριτικά ορυκτά του ασβεστίου στους ωκεανούς, ως εκ τούτου ότι είναι ασταθής ως προς τους άλλους τύπους μοντμοριλονίτη στον ωκεανό, θα

απαιτούνται μεγάλες αλλαγές στους λόγους κατιόντων στο θαλάσσιο νερό για να αλλάξει αυτή την κατάσταση.

Η ποσότητα ασβεστίου που ελευθερώνεται στον ωκεανό από τις βασικές διαδικασίες ανταλλαγής είναι σχεδόν 10 με 20% της ποσότητας του διαλυμένου ασβεστίου στο νερό των ποταμών. Ο Kennedy (1965) έχει καθορίσει την δυνατότητα ανταλλαγής κατιόντων από 21 ποταμούς και έχει βρει ότι σχεδόν όλες οι δυνατές τιμές ανταλλαγής ασβεστίου ήταν μεταξύ 10 και 40 meq/100 g. Οι ποταμοί που περιέχουν μεγάλες ποσότητες μοντμοριλονίτη βρέθηκαν να έχουν ένα αναλογικά μεγαλύτερο C.E.C. Εάν πάρουμε την τιμή του C.E.C.  $26 \pm 2$  meq/100 g αποθέσεων για τον ποταμό Μισσισιπή και το θεωρήσουμε αντιπροσωπευτικό των αποθέσεων των ποταμών σαν σύνολο, τότε αυτές οι αποθέσεις θα περιέχουν ετησίως κατιόντα :

$$26 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{15} = 5,2 \times 10^{15} \text{ meq/yr}$$

Παρόμοια τιμή παίρνουμε από τα στοιχεία του Russel (1970) για την ανταλλαγή κατιόντων στη λάσπη του ποταμού Ameca στο Μεξικό, καθώς μπαίνει στον ωκεανό από τον κόλπο Banderas (Drever, 1974).

Δείξαμε ότι το 20% του ασβεστίου που έρχεται στους ωκεανούς από τους ποταμούς παράγεται από την μετατροπή πυριτικών ορυκτών. Ουσιαστικά καθόλου ασβέστιο δεν μετακινείται από το νερό του ωκεανού σαν συστατικό των πυριτικών ορυκτών, αρκετό  $\text{CO}_2$  και  $\text{SO}_3$  πρέπει να διατίθεται συνεχώς για συνδυασμό με ασβέστιο των ποταμών, ώστε να παραχθεί  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{CaSO}_4$  που είναι οι κύριοι φορείς ασβεστίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι ασβεστόλιθοι είναι πάρα πολύ περισσότεροι απ' ότι ο γύψος και το άνυδρο θειϊκό ασβέστιο στα πετρώματα που δημιουργούνται από αποτιθέμενα υλικά. Γι' αυτό το  $\text{CO}_2$  χρησιμοποιείται για να αποσύρει το μεγαλύτερο μέρος του  $\text{Ca}^{+2}$  που

έρχεται στους ωκεανούς από τα ποτάμια. Αντίστροφα τα  $\text{Ca}^{+2}$  στα ποτάμια είναι υπεύθυνο για την απομάκρυνση του  $\text{CO}_2$ , το οποίο εισάγεται στο σύστημα ατμόσφαιρας - ωκεανού από ηφαίστεια και θερμές πηγές. Η ταχύτητα εισαγωγής του  $\text{CO}_2$  είναι τέτοια, ώστε το  $\text{Ca}^{+2}$  να μην επαρκεί για να απορροφήσει όλο το  $\text{CO}_2$ . Το πλεόνασμα  $\text{CO}_2$  μετακινείται με το μαγνήσιο κυρίως σε μορφές διπλών ανθρακικών δολομιτών,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Η απόθεση  $\text{CO}_2$  στο σύστημα ατμόσφαιρας - ωκεανού δεν έχει υπάρξει ποτέ αρκετά μεγάλη για να απαιτήσει όλο το απόθεμα Mg των ωκεανών. Αν και το ασβέστιο είναι παρόν σαν συστατικό ανθρακικών ορυκτών σε βράχους που έχουν δημιουργηθεί από καταβύθιση, το μαγνήσιο υπάρχει σαν συστατικό, τόσο σε ανθρακικά όσο και σε πυριτικά ορυκτά που δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια όλων των φανεροζωϊκών χρόνων και πιθανώς κατά την διάρκεια όλων των χρόνων του Precambrian για την οποία υπάρχουν μετρήσεις αποθέσεων. Αυτό δείχνει ότι το σύστημα ατμόσφαιρας - ωκεανού έχει υπάρξει αρκετά κοντά στο όριο σταθερότητας μεταξύ δολομίτη και ενός ή περισσότερων πυριτικών αλάτων του μαγνησίου. Αντίστροφα δείχνει ότι ο δολομίτης και τα πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου μπορεί να λειτουργούν σαν ρυθμιστές του  $\text{CO}_2$  κατά την διάρκεια του περισσότερου γεωλογικού χρόνου.

## 15 ΑΠΟΘΕΣΗ ΔΟΛΟΜΙΤΗ

Μερικά ανθρακικά σκελετικά αποθέματα αποτελούνται από ασβεστίτη απο περιέχει μεγάλες ποσότητες μαγνησίου. Παρ' όλ' αυτά οι μέσοι πρόσφατοι θαλάσσιοι ασβεστίτες και αραγονίτες περιέχουν λιγότερο από 5 mol%  $\text{MgCO}_3$ . Από τη στιγμή όπου ο λόγος των mol  $\text{Ca}^{+2}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  στο μέσο νερό ποταμών είναι σχεδόν 2, η μετακίνηση

μαγνησίου σαν συστατικό ιζημάτων ασβεστίτη και αραγονίτη, μπορεί να μετρήσει για λιγότερο από 10% της περιεκτικότητας του ποταμίσιου μαγνησίου, γι' αυτό δεν είναι ένας μεγάλος μηχανισμός μετακίνησης από τους ωκεανούς σήμερα.

Η δημιουργία δολομίτη έχει υπάρξει ο μεγαλύτερος μηχανισμός απομάκρυνσης του ανθρακικού μαγνησίου από τους ωκεανούς κατά την διάρκεια του γεωλογικού χρόνου. Όμως μέχρι πάρα πολύ πρόσφατα δεν ήταν γνωστοί καθόλου νέοι σύγχρονοι δολομίτες. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 25 ετών Holocene δολομίτης έχει ανακαλυφθεί σε αρκετές αλμυρές λίμνες και θαλάσσια περιβάλλοντα. Κατά τη διάρκεια της ίδιας περιόδου η φυσικοχημεία του δολομίτη έχει μελετηθεί σε διάφορα εργαστήρια και αρκετά μεγάλος βαθμός της χημείας που προϋποτίθεται για την δημιουργία του πρόσφατου και παλαιού δολομίτη είναι τώρα κατανοητό.

Μελέτες της χημικής σύνθεσης των νερών των σπηλαίων και των υπογείων νερών σε ανθρακικά περιβάλλοντα δείχνουν ότι το γινόμενο διαλυτότητας του δολομίτη στους 25°C είναι σχεδόν  $10^{-17}$  και ότι μια αναθεώρηση προς τα πάνω των παλαιότερων τιμών  $K_D$  απαιτείται. Οι μετρήσεις του Argnouir για την διαλυτότητα του δολομίτη επιβεβαιώνει αυτήν την υπόθεση. Η καλύτερη τιμή για το  $K_D$  στους 25°C είναι  $10^{-16,7}$ . Σε διαλύματα κορεσμένα ως προς τον ασβεστίτη και τον δολομίτη ισχύει:

$$\alpha_{Ca^{2+}} \cdot \alpha_{CO_3^{2-}} = K_C \quad (3)$$

$$\alpha_{Ca^{2+}} \cdot \alpha_{Mg^{2+}} \cdot \alpha_{CO_3^{2-}}^2 = K_D \quad (4)$$

Η εξίσωση (4) διαιρεμένη με την εξίσωση (3):



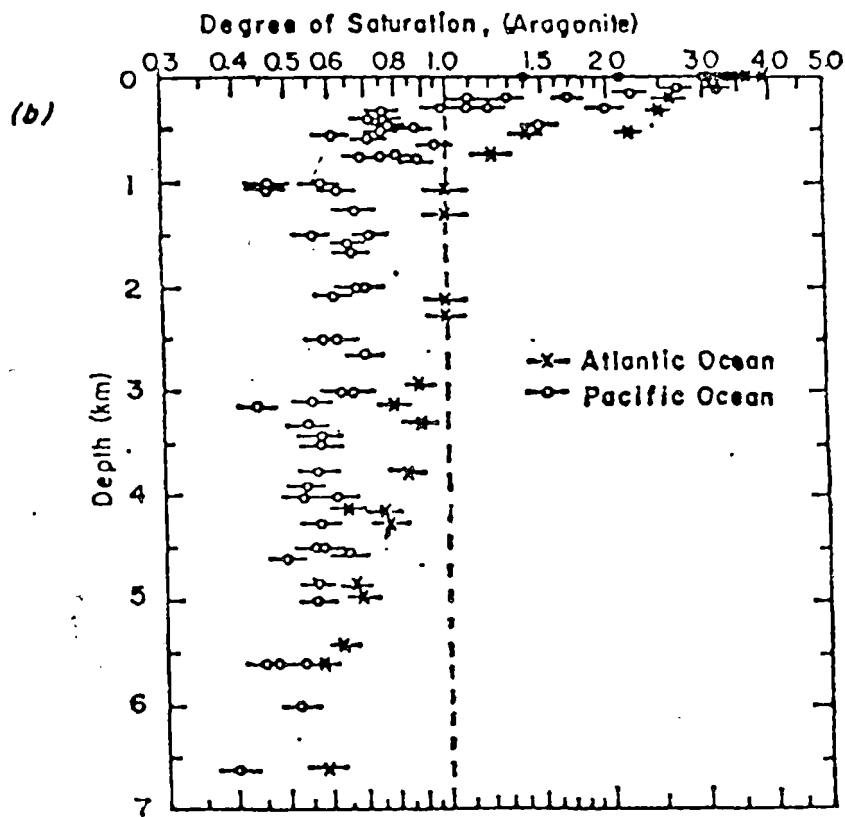
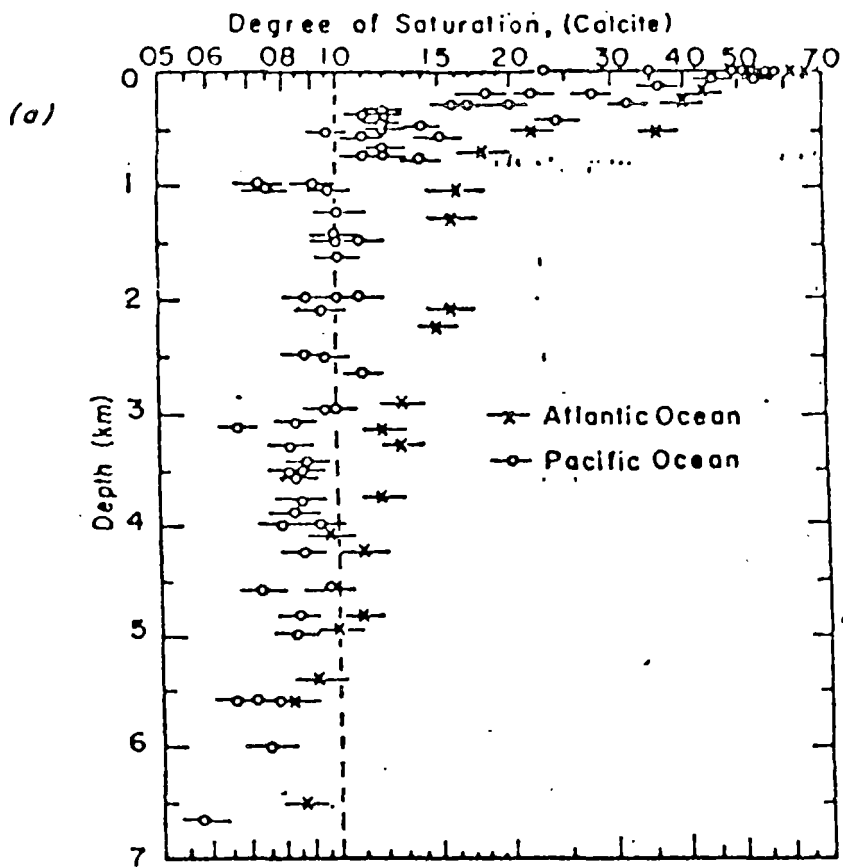


Figure 1-1. Degree of saturation of calcite (a) and aragonite (b) as a function of depth in the Atlantic and Pacific Oceans (after Li et al., 1969). Copyrighted by American Geophysical Union.

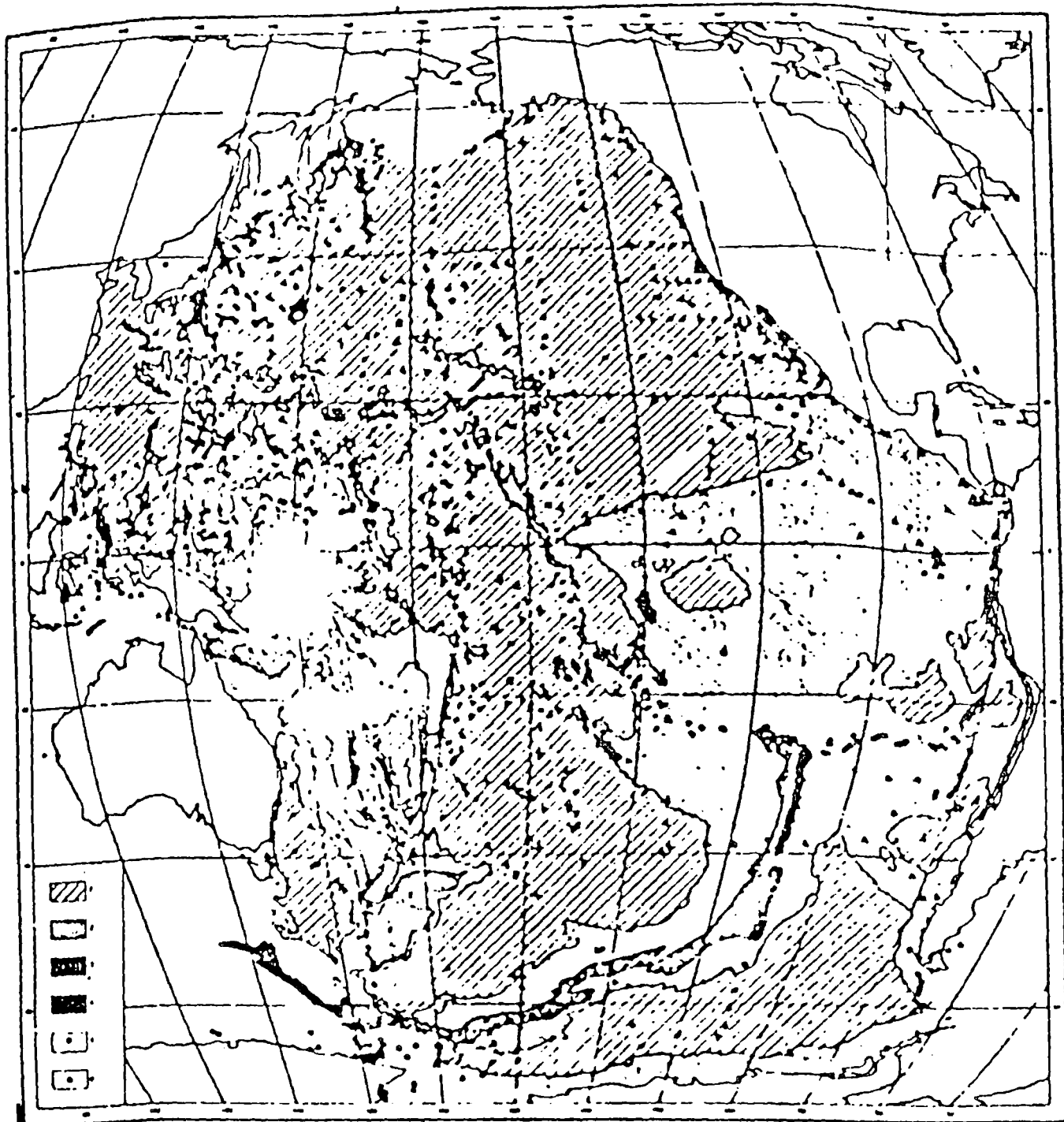


Figure 1-2. The distribution of planktonic foraminiferal tests on the floor of the Pacific Ocean, in specimens per grams of sediment; (1) absent, (2) 100 to 1000, (3) 1000 to 10,000, (4) > 10,000, (5) VITYAZ stations for which there are quantitative data, (6) stations of non-Russian expeditions for which there are no quantitative data (Belyayeva, 1968). Copyrighted by American Geophysical Union.

$$\frac{\alpha_{\text{Mg}^{+2}}}{\alpha_{\text{Ca}^{+2}}} = \frac{K_D}{K^2c} \quad (5)$$

Στους 25°C η  $K^2c$  είναι περίπου  $10^{-16,7}$ . Ο λόγος  $\frac{\alpha_{\text{Mg}^{+2}}}{\alpha_{\text{Ca}^{+2}}}$  όσον αφορά διαλύματα κορεσμένα στα δύο ανθρακικά είναι πολύ κοντά στην μονάδα. Στο θαλάσσιο νερό περίπου το 10% των ιόντων  $\text{Ca}^{+2}$  και  $\text{Mg}^{+2}$  είναι συνδεδεμένα. Οι συντελεστές ενεργότητας των ελεύθερων ιόντων είναι συγκρίσιμοι για αυτό και η τιμή του λόγου  $\frac{\alpha_{\text{Mg}^{+2}}}{\alpha_{\text{Ca}^{+2}}}$  είναι η ίδια με το λόγο των συγκεντρώσεων  $M_{\text{Mg}^{+2}}/M_{\text{Ca}^{+2}}$ .

Στα συμπεράσματα το θαλάσσιο νερό που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια είναι κορεσμένο ή υπέρκορο ως προς τον ασβεστίτη και αρκετά υπέρκορο ως προς τον δολομίτη. Αυτό είναι αλήθεια για το θαλάσσιο νερό του βυθού το οποίο είναι ακόρεστο ως προς τον ασβεστίτη. Οι ωκεανοί σαν σύνολο είναι καθαροί εκτός ισοροπίας ως προς τον δολομίτη.

Πολλοί συγγραφείς έχουν σχολιάσει τις δυσκολίες απόθεσης του δολομίτη κατευθείαν από διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου. Πειράματα σε θερμοκρασία πάνω από 150°C έχουν δείξει ότι ο δολομίτης δημιουργείται πιο εύκολα από την αντικατάσταση του ασβεστίτη παρά από την απ' ευθείας καταβύθιση από διαλύματα. Ακόμα και σε θερμοκρασίες 300°C οι φάσεις ανθρακικού μαγνησίου - ασβεστίου που δημιουργήθηκαν από κατευθείαν απόθεση είναι συχνά μετασταθείς. Γι' αυτό δεν δημιουργεί έκπληξη το γεγονός ότι η δημιουργία δολομίτη από το θαλάσσιο νερό απαιτεί σημαντικό βαθμό υπερκορεσμού και ότι οι σύγχρονοι θαλάσσιοι δολομίτες είναι κατά ένα βαθμό δημιουργημένοι με αντικατάσταση αραγονίτη και ασβεστίτη.

Ο πολύ αργός ρυθμός αύξησης δολομίτη είναι σχεδόν σίγουρο ότι σχετίζεται με το πρόβλημα του να μπουν σε σειρά ιόντα  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  σε διπλούς ανθρακίτες. Ο ασβεστίτης που αποτίθεται από το θαλάσσιο νερό περιέχει επιπλέον  $Mg^{+2}$  σε σταθερή μορφή και οι πρωτοδολομίτες είναι συνήθως μη στοιχειομετρικοί. Η διαλυτότητα μελών  $CaCO_3 - MgCO_3$  που δεν είναι σε σειρά είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή των φάσεων που είναι σε σειρά. Απευθείας καταβύθιση σταθερών φάσεων από το θαλάσσιο νερό είναι δύσκολη και να μπουν σε σειρά οι μετασταθείς φάσεις είναι πολύ αργά.

Σήμερα ο δολομίτης δημιουργείται κατά μεγάλο βαθμό σε περιβάλλοντα ατμοποίησης. Κατά τις αρχικές φάσεις ατμοποίησης ο λόγος  $\frac{Mg^{+2}}{Ca^{+2}}$  στο θαλάσσιο νερό παραμένει σχεδόν σταθερός. Όταν επιτυγχάνεται κορεσμός ως προς τον γύψο και το άνυδρο θειϊκό ασβέστιο, το ασβέστιο μπορεί να απομακρυνθεί πολύ γρήγορα. Όταν συμβαίνει αυτό, ο λόγος  $\frac{Mg^{+2}}{Ca^{+2}}$  μεγαλώνει και το θαλάσσιο νερό μετακινείται προς το μέρος της καταβύθισης ανθρακικού μαγνησίου. Στο νησί του Bonaire παρατηρήθηκαν λόγοι  $\frac{Mg^{+2}}{Ca^{+2}}$  πάνω από 20/1 και στον Περσικό κόλπο βρέθηκαν παρόμοιοι λόγοι  $\frac{Mg^{+2}}{Ca^{+2}}$  σε δολομιτικά νερά κοντά στο Abu Dhabi.

Στην περιοχή του Abu Dhabi η κίνηση προς τα κάτω πυκνών μαζών αλάτων είναι σχεδόν σίγουρο ότι συμβαίνει. Είναι πιθανό ότι κάποια δολομίτωση ανθρακικών αποθεμάτων συμβαίνει κατά τη διάρκεια της κίνησης αυτής και ότι η εκδοχή του Fisher που προτείνει ότι γίνεται εμπλουτισμός δολομίτη από ένα τέτοιο μηχανισμό των βουνών Γουαδελούπη του Τέξας και του Νέου Μεξικού είναι πολύ πιθανό ότι ισχύει.

Η συχνότητα του συνδυασμού των αρχαίων δολομιτών με περιβάλλοντα ατμοποίησης έχει τονισθεί επανειλημμένα και είναι πιθανό ότι πολλοί από τους δολομίτες που δημιουργήθηκαν κατά το παρελθόν, έχουν σχέση με την αντικατάσταση ανθρακικού ασβεστίου και σε περιοχές υποεπιφανειακών αποθεμάτων, σε περιοχές ατμοποίησης. Όμως δεν φαίνεται όλοι οι δολομίτες να έχουν σχέση με την ατμοποίηση και είναι πιθανό ένας μεγάλος βαθμός των σύγχρονων δολομιτών να έχει δημιουργηθεί από την αντικατάσταση  $\text{CaCO}_3$  του θαλάσσιου νερού που έχουν εμπλουτισθεί με φρέσκο νερό.

Είναι πολύ δύσκολο να κάνουμε μια καλή εκτίμηση του σημερινού βαθμού παραγωγής δολομίτη κοντά στην επιφάνεια αλλά ο βαθμός πρέπει να είναι μικρός σε σύγκριση με το βαθμό δημιουργίας του  $\text{CaCO}_3$ , εκτός αν ο εμπλουτισμός από τον δολομίτη γίνεται σε μεγάλη κλίμακα σε περιοχές που δεν μπορούμε να υποπτευθούμε.

Δείχθηκε πιο πάνω ότι η ταχύτητα απομάκρυνσης του  $\text{Mg}^{+2}$  σαν στοιχείο ασβεστικών ιζημάτων είναι μικρό κλάσμα της ταχύτητας απόθεσής του από τους ποταμούς. Το μαγνήσιο γι' αυτό, είτε συγκεντρώνεται στους ωκεανούς, είτε απομακρύνεται από αυτούς σαν συστατικό μιας ή περισσότερων μη ανθρακικών φάσεων.

## 2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Πολλά στοιχεία αλλάζουν οξειδωτικές καταστάσεις σε διαφορετικές καιρικές συνθήκες, όμως μόνο τέσσερα από αυτά είναι ποσοτικής σημασίας για την οξειδωτική κατάσταση του συστήματος ατμόσφαιρας - ωκεανού - επιφάνειας, ο άνθρακας, το θείο, ο σίδηρος και το οξυγόνο. Τα άλλα είναι παρόντα σε τέτοιες μικρές συγκεντρώσεις που οι αλλαγές της οξειδωτικής κατάστασης είναι μικρής σημασίας. Μπορούν όμως να λειτουργήσουν σαν δείκτες της οξειδωτικής κατάστασης της ατμόσφαιρας, η συμπεριφορά του ουρανίου για παράδειγμα έχει διατελέσει σημαντικό ρόλο στις συζητήσεις της ιστορίας του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Άλλα, όπως τα νιτρώδη, είναι κρίσιμης σημασίας σαν θρεπτικά των φυτών.

## 2.2 ΜΕΡΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΟΣ

Η φωτοσύνθεση είναι εξαιρετικά γοργή τόσο στη θάλασσα όσο και στην ξηρά. Ακριβείς αριθμοί για ρυθμούς φωτοσύνθεσης είναι κατανοητό ότι είναι δύσκολο να τους έχουμε. Ευτυχώς αριθμοί στο περίπου που έχουν αναφερθεί από διάφορους συγγραφείς φαίνονται να είναι επαρκείς. Ο πίνακας 2-1 περιέχει τα αποθέματα γήινου άνθρακα και τον ρυθμό παραγωγής οργανικών ενώσεων σε μια ποικιλία διαφορετικών γήινων συνθηκών. Τα στοιχεία που είναι κυρίως από τον Olsen (1970) συμπίπτουν αρκετά με αυτά του Woodwell το 1978.

Ο εκτιμώμενος ρυθμός παραγωγής του ολικού άνθρακα στη γη σε ενώσεις του άνθρακα είναι  $48 \times 10^5$  g/yr. Καθώς η κύρια μάζα του άνθρακα στο ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub> είναι  $690 \times 10^{15}$  g, περίπου το 7% του

ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> μετατρέπεται ετήσια σε οργανικό υλικό στο έδαφος. Η φωτοσύνθεση στη θάλασσα απορροφά περίπου  $25 \times 10^{15}$  g c/yr. Έτσι περίπου το 11% του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> "καταστρέφεται" ετησίως. Εάν από αυτόν τον άνθρακα δεν επιστρεφόταν, καθόλου ολόκληρο το απόθεμα του ατμοσφαιρικού άνθρακα θα εξαντλιόταν σε 9 χρόνια με το σημερινό ρυθμό κατανάλωσής του. Ευτυχώς τέτοιο γεγονός είναι αδύνατον επειδή ο ρυθμός φωτοσύνθεσης μειώνεται πολύ γρήγορα με μείωση της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> και επειδή το CO<sub>2</sub> αναπληρώνεται από τους ωκεανούς. Παρ' όλ' αυτά ο υπολογισμός δείχνει ότι ο ρυθμός μεταφοράς του άνθρακα, από την ατμόσφαιρα στη βιόσφαιρα, είναι πάρα πολύ γρήγορος και ότι το σύστημα πρέπει να λειτουργεί κοντά σε μια σταθερή κατάσταση, έτσι ώστε ο ρυθμός παραγωγής του άνθρακα να είναι σχεδόν ίσος με την επιστροφή του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα από οργανικά υλικά.

Στον πίνακα 2-13 τα οργανικά υλικά έχουν υποδιαιρεθεί σε υλικά μακράς και μικρής διάρκειας. Υλικό, όπως είναι τα πρωτοεμφανιζόμενα καύσιμα από απολιθώματα που έχουν διάρκεια ζωής παραπάνω από 1000 χρόνια έχουν εξαιρεθεί. Η αποσύνθεση γήινων οργανικών υλικών είναι ξεκάθαρο ότι προϋποθέτει διαδικασίες που επεκτείνονται από ένα χρόνο ή και λιγότερο μέχρι 1000 χρόνια. Εάν πούμε ότι  $W$  είναι ο αριθμός του άνθρακα σε γραμμάρια ανά τετραγωνικό εκατοστό σε οργανικά υλικά, χρόνο ημίσειας ζωής  $t$ , τότε η οξείδωση είναι ίση:

$$\frac{dW_i}{dt} \approx R_i - \lambda_i W_i - \phi_i Q \quad (6)$$

όπου:

$R_i$ : ο ρυθμός πρόσθεσης άνθρακα σε οργανικό υλικό:  $i$  σε g/cm<sup>2</sup>.yr-1.

Table 2-13

Subdivision of the World Inventory of Terrestrial Organic Carbon into Material with Short and Long Lifetimes<sup>a</sup>

Reservoir	Carbon Inventory ( $10^{15}$ g)					Net Primary Production ( $10^{15}$ g/yr)			Turnover Time (yr)	
	Short Lifetime	Long Lifetime	Total	Living <sup>b</sup>	Dead	Short Lifetime	Long Lifetime	Total <sup>b</sup>	Short Lifetime	Long Lifetime
	(1) Woodland or forest									
(a) Temperate and boreal										
deciduous	12.0	160.0	172.0	80.0	92.0	4.0	4.0	8.0	3	40
coniferous	15.0	240.0	255.0	120.0	136.0	3.0	6.0	9.0	5	40
rain forest	1.8	24.0	25.8	12.0	13.8	0.6	0.6	1.2	3	40
dry woodland	4.2	140.0	144.2	70.0	74.2	1.4	1.4	2.8	3	100
(b) Tropical and subtropical										
rain forest	20.0	400.0	420.0	200.0	220.0	10.0	5.0	15.0	2	80
Total	53.0	964.0	1017.0	482.0	535.0	19.0	17.0	36.0		
(2) Nonforest										
tundra-like	3.6	60.0	63.6	7.2	56.4	0.6	0.6	1.2	6	100
grassland	7.8	234.0	241.8	18.2	223.6	3.9	3.9	7.8	2	60
agricultural	4.0	160.0	164.0	15.0	149.0	4.0	2.0	6.0	1	80
desert and semidesert	4.8	64.0	68.8	19.2	49.6	1.6	1.6	3.2	3	40
wetlands	1.0	40.0	41.0	4.0 <sup>c</sup>	37.0	1.0	1.0	2.0 <sup>c</sup>	1	40
Total	21.2	558.0	579.2	63.6	515.6	11.1	9.1	20.2		
Grand total	74.2	1522.0	1596.2	545.6	1050.6	30.1	26.1	56.2	mean 2.5	mean 58
Rounded	75	1560	1635	550	1085	30	26	56	2.5	60

<sup>a</sup>Keeling, 1973.<sup>b</sup>All values except for wetlands from Olson (1970, p. 234).<sup>c</sup>Living carbon assumed to be 10% of long lifetime material.



$\lambda_i$ :  $0,693/t_i$ : σταθερά αποσύνθεσης οργανικού υλικού  $i$ .

$Q$ : ο ρυθμός  $\tau$  μετακίνησης του εδάφους λόγω καιρικών συνθηκών και

$\phi_i$ : το κλάσμα του βάρους του άνθρακα σε οργανικό υλικό  $i$  στο έδαφος που μετακινείται λόγω καιρικών συνθηκών.

Εάν η μετακίνηση του εδάφους λαμβάνει χώρα σε μικρές ποσότητες, έτσι ώστε  $h$  σε cm να είναι η μέση τιμή βάθους όπου το έδαφος μετακινείται, κι αν όλο το οργανικό υλικό  $i$  υπάρχει στο έδαφος μεταξύ της επιφάνειας και του βυθού  $h$ , τότε:

$$\phi_i = \frac{W_i}{ph}$$

όπου  $p$  η πυκνότητα του εδάφους μεταξύ της επιφάνειας και του βάθους  $h$ .

Σε κατάσταση ισοροπίας το  $W_i$  είναι σταθερό και η εξίσωση (6) γίνεται:

$$0 \cong R_i - \lambda_i W_i - \frac{W_i Q}{ph} \quad (7)$$

Γι' αυτό ισχύει και η:

$$W_i \approx \frac{R_i}{\lambda_i + (Q/ph)} \quad (8)$$

Η συνολική περιεκτικότητα οργανικού άνθρακα σε κατάσταση ισοροπίας του εδάφους  $W$ , είναι:

$$W = \sum W_i \approx \sum \frac{R_i}{\lambda_i + (Q/ph)} \quad (2-23)$$

Τα περισσότερα γήινα οργανικά υλικά έχουν ένα χρόνο ημίσειας ζωής μεταξύ ενός και 1000 χρόνων και γι' αυτό η τιμή τους κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και  $0,7 \times 10^{-3} \text{ yr}^{-1}$ . Η μέση τιμή του Q σήμερα είναι περίπου  $12 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{yr}$  και το  $\rho$  είναι περίπου  $2 \text{ g/cm}^3$ . Εάν το  $h$  θεωρηθεί ότι είναι 100 cm,  $Q/\rho h$  είναι περίπου

$$\frac{Q}{\rho h} \approx \frac{12 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{yr}}{2 \text{ g/cm}^3 \cdot 100 \text{ cm}} \approx 6 \times 10^{-5} \text{ yr}^{-1}$$

Αυτή η τιμή είναι αμελητέα συγκρινόμενη με τη σταθερά αποσύνθεσης των περισσότερων γήινων οργανικών υλικών. Γι' αυτό σχεδόν όλα τα γήινα οργανικά υλικά που έχουν χρόνους αποσύνθεσης πάνω από 1000 χρόνια ισχύει:

$$W_i \approx \frac{R_i}{\lambda_i} \quad (9)$$

Συμπερασματικά το συνολικό ποσό οργανικού υλικού σε ζώνες εδάφους τείνει να εξισοροπήσει με μια σταθερά χρόνου που εξαρτάται από τις τιμές του  $\lambda_i$  μέχρι που ο ρυθμός παραγωγής του οργανικού υλικού να γίνει σχεδόν ίσος με το ρυθμό αποσύνθεσής του.

Σχεδόν όλα τα οργανικά υλικά στο έδαφος, συμπεριλαμβανομένου και παλαιού οργανικού άνθρακα που βρίσκεται σε βράχους που έχουν δημιουργηθεί από καθίζηση, αποσυντίθενται από μία μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών του εδάφους συμπεριλαμβανομένων αερόβιων και αναερόβιων βακτηρίων, ακτινομυκητών και άλλων. Φαίνεται πιθανό ότι αυτή η ποικιλία έχει αλλάξει με τον καιρό, και ότι η ικανότητα αποσύνθεσης δεν έχει παραμείνει σταθερή. Τέτοιες αλλαγές μάλλον έχουν υπάρξει υπεύθυνες για τις σταδιακές αλλαγές στην ποσότητα οργανικού υλικού στο έδαφος σε ορισμένες κλιματικές

ζώνες. Το αποτέλεσμα τέτοιων αλλαγών στον κύκλο του άνθρακα είναι αμελητέο εκτός εάν αυτές οι αλλαγές έγιναν σε διάστημα μικρότερο του ενός αιώνα ή περιέκλειαν αυξήσεις στο ρυθμό της φωτοσύνθεσης, μιας τάξης μεγέθους, αλλά κανένα από αυτά τα δύο ενδεχόμενα δεν είναι πιθανό.

### 3.1. ΛΙΜΝΕΣ (ΓΕΝΙΚΑ)

Είναι το σύνολο των γλυκών συνήθως υδάτινων μαζών που καλύπτουν μεγάλες και βαθιές λεκάνες της στεριάς, οι οποίες δεν επικοινωνούν με την θάλασσα.

Η δημιουργία των λεκάνων των λιμνών οφείλεται στην κοσμογονική δράση πολλών και διαφορετικών φυσικών φαινομένων όπως είναι η δράση των παγετώνων και η ηφαιστειογενής και σεισμική δράση. Ο τρόπος που δημιουργήθηκαν καθορίζει τις ομάδες και τους τύπους των λιμνών του πλανήτη μας. Ο Hutchinson (1957) κατέταξε τις λίμνες σε 11 ομάδες με συνολικά 76 τύπους. Μερικοί από αυτούς είναι οι τεκτονικής, ηφαιστειογενής, παγετώδους, καρστικές και λίμνες που προέρχονται από την δράση ποταμών. Η εισροή υδάτων στις λίμνες κυρίως με την εκβολή μέσα σε αυτές διαφόρων επιφανειακών ροών (ποταμοί, χείμαρροι) καθώς και με αναβλύσεις πηγαίων υδάτων μέσα σε αυτές.

Τα μορφομετρικά χαρακτηριστικά των λιμνών όπως το μέγιστο βάθος, το μήκος, το πλάτος, η επιφάνεια, ο όγκος, η έκταση των ακτών κ.λ.π. αποτελούν τις παραμέτρους εκείνες των οποίων η μελέτη θεωρείται βασική και απαραίτητη για κάθε λιμνολογική μελέτη.

Το μέγιστο βάθος μιας λίμνης λαμβάνεται με μέτρηση επί τόπου ή από υδρογραφικούς χάρτες. Οποσδήποτε όμως το βάθος αυτό μεταβάλλεται εύκολα με την εναπόθεση ιζημάτων και με την διάβρωση.

Το μέσο βάθος ( $z$ ) μιας λίμνης λαμβάνεται από το λόγο του όγκου ( $V$ ) διά της επιφάνειας αυτής ( $A$ ).

Ως μήκος μιας λίμνης λαμβάνεται η απόσταση των πιο απομακρυσμένων σημείων των ακτών της, ενώ μέσο πλάτος (b) μιας λίμνης είναι ο λόγος της επιφάνειάς της διά του μήκους αυτής.

Ο όγκος μιας λίμνης υπολογίζεται διά της προσθέσεως των ποσοτήτων του ύδατος που περιέχονται σε κάθε στρώμα της και οι οποίες καθορίζονται από τα διάφορα βάθη της. Ο όγκος του ύδατος που περιέχεται σε κάθε ένα από τα στρώματα δίνεται από τον τύπο :  $V_s = \frac{1}{3} (A_1 + A_2 + A_1 A_2) h$ , όπου  $A_1$  = η έκταση της άνω επιφάνειας του στρώματος,  $A_2$  = η έκταση της κάτω επιφάνειας και  $h$  = το ύψος του στρώματος. Ο υπολογισμός των αβαθών τμημάτων μιας λίμνης στα οποία παρουσιάζεται η μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα θεωρείται απαραίτητη σε μία λιμνολογική μελέτη.

### 3.2. ΚΙΝΗΣΕΙΣ ΛΙΜΝΑΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Η κίνηση των λιμναίων υδάτων οφείλεται στην δράση εσωτερικών ή εξωτερικών δυνάμεων ή στο συνδυασμό τους. Αποτέλεσμα της κίνησης είναι η διάδοση της θερμοκρασίας, των διαλελυμένων ουσιών καθώς και των υδρόβιων οργανισμών μέσα στο λιμναίο υδάτινο περιβάλλον. Οι έντονες κινήσεις των λιμναίων υδάτων καλούνται συστήματα ρευμάτων και διαχωρίζονται στα περιοδικά και μη περιοδικά ρεύματα.

Μη περιοδικά συστήματα ρευμάτων χαρακτηρίζονται τα ρεύματα που έχουν μία και μοναδική κατεύθυνση των υδάτων. Η κίνηση αυτή των ρευμάτων οφείλεται σε διάφορους εσωτερικούς παράγοντες όπως είναι η διαφορετική κατανομή της θερμοκρασίας στα ύδατα της λίμνης. Κυρίως όμως οφείλεται σε εξωτερικούς παράγοντες

όπως είναι ο άνεμος κι η διέλευση υδάτων ποταμού μέσα από μια λίμνη. Η διαδικασία κίνησης των υδάτων μιας λίμνης λόγω του ανέμου, η οποία είναι και η κυριότερη αιτία, γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο : Η διαρκής επίδραση του ανέμου στην επιφάνεια των υδάτων της λίμνης έχει ως αποτέλεσμα την συγκέντρωση υδάτων στην πλευρά της λίμνης που δέχεται τον άνεμο ενώ στην αντίθετη πλευρά έχουμε μείωση της στάθμης των υδάτων. Όταν ο άνεμος σταματήσει τα ύδατα που έχουν συγκεντρωθεί στην μια πλευρά της λίμνης κινούνται προς τα κάτω διατρέχοντας την κατωφέρεια. Έτσι, επέρχεται ισορροπία της στάθμης των υδάτων της λίμνης και σταματά η κίνηση των λιμναίων υδάτων.

Σε λίμνες μεγάλης έκτασης αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης εσωτερικών και εξωτερικών παραγόντων είναι η δημιουργία στροβιλιστικών ρευμάτων και δινών.

Περιοδικά συστήματα ρευμάτων χαρακτηρίζονται τα ρεύματα που παρουσιάζουν περιοδικότητα. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες :

- Τα επιφανειακά κύματα, και
- Τα στάσιμα κύματα.

Κύριες αιτίες δημιουργίας τους είναι ο άνεμος και η ατμοσφαιρική πίεση.

Τα επιφανειακά κύματα δημιουργούνται από τη δράση του ανέμου στην επιφάνεια της λίμνης. Κατά τη διάρκεια του κυματισμού δεν προκαλείται οριζόντια μετακίνηση της υδάτινης μάζας, διότι το νερό κινείται περιστροφικά κι επιστρέφει στο ίδιο περίπου σημείο από το οποίο ξεκίνησε. Τα κύματα επιφάνειας διευκολύνουν την μετακίνηση των υδρόβιων οργανισμών όπως επίσης προκαλούν και ανακίνηση του περιβάλλοντος των βυθών στις αβαθείς περιοχές της λίμνης.

Τα στάσιμα κύματα ή ταλαντώσεις των επιφανειακών υδάτων της λίμνης δημιουργούνται από φυσικά αίτια, όπως είναι η βροχή, οι

σεισμικές δονήσεις κ.λ.π. Το φαινόμενο των στάσιμων κυμάτων είναι ιδιαίτερα έντονο στις μεγάλες λίμνες. Εκτός από τα επιφανειακά στάσιμα κύματα παρατηρούνται και εσωτερικά, των οποίων η σημασία είναι μεγαλύτερη από των επιφανειακών σε ότι αφορά την ανάμιξη των υδάτινων μαζών των λιμνών καθώς και τη μεταφορά, σε βάθος, θερμότητα και θρεπτικών υλικών.

### 3.3. ΦΥΣΙΚΟΙ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΛΙΜΝΑΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ (ΓΕΝΙΚΑ)

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των λιμναίων υδάτων παίζουν σημαντικό ρόλο στον λιμναίο οικοσύστημα και ειδικότερα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ύπαρξη, στο είδος και στην εξέλιξη κάθε υδρόβιου οργανισμού. Οι βασικές φυσικές ιδιότητες των λιμναίων υδάτων είναι η κίνηση, η θερμοκρασία, το χρώμα, και η διαύγεια των λιμναίων υδάτων.

Η χημική σύσταση των λιμναίων υδάτων χαρακτηρίζεται από την παρουσία διαφόρων διαλυμένων στοιχείων, ανόργανων ενώσεων, αερίων και οργανικών ουσιών. Τα σημαντικότερα διαλυμένα στοιχεία στα ύδατα των λιμνών είναι οι ενώσεις του ασβεστίου και μαγνησίου, νατρίου και καλίου, αζώτου, φωσφόρου, σιδήρου, θείου και πυριτίου.

### 3.4. ΠΕΡΙΛΗΨΗ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑΣ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ

Η Λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου είναι μια περιοχή της Δυτικής Ελλάδας με παραγωγή ψαριών. Τα τελευταία χρόνια, ανέκυψαν προβλήματα σαν αποτέλεσμα των αρδευτικών έργων, τα

οποία πιστεύεται ότι έχουν επηρεάσει την χημική σύσταση των νερών της λιμνοθάλασσας και τα οποία πιθανόν να επιδρούν αρνητικά ως προς την ανάπτυξη ψαριών στην περιοχή.

Κατά τη διάρκεια της περιόδου από τον Οκτώβρη του 1985 μέχρι Σεπτέμβρη 1986 ερευνήθηκε χημικά η σύσταση της λιμνοθάλασσας του Μεσολογγίου, μιλώντας για δείγματα αμφοτέρα από επιφάνεια και πυθμένα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για το μεγαλύτερο μέρος τα νερά ήταν αβαθή με βάθος που κυμαινόταν από 0,70 - 1,50 m. Παράμετροι όπως pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, περιεκτικότητα οξυγόνου, θολότητα, ήταν καταγραμμένα επί τόπου. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο τα οποία αναλύθηκαν για  $\text{BOB}_5$  - πυκνότητα, αλατότητα, ύπαρξη χλωροφύλλης (a, b και c), Ca, Mg, Zn, Cd, Pd, Cu, σύνολο φωσφορικών, νιτρικό και χλωρίου. Η αναλογία Ca/Mg βρέθηκε να είναι σταθερή στην περίπτωση του θαλασσινού νερού και η αναλογία των  $\text{NO}_3/\text{PO}_4$  βρέθηκε να ποικίλλει γραμμικότητα με ύπαρξη  $\text{NO}_3$ . Οι φυσικοχημικοί παράμετροι της λιμνοθάλασσας βρέθηκαν να βασίζονται στα χαρακτηριστικά της παραγωγής από τους σταθμούς άντλησης.

Η λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου είναι μια περιοχή στη Δυτική Ελλάδα παραδοσιακά χρησιμοποιούμενη για συστηματική παραγωγή ψαριών. Τα ψάρια έχουν πρωταρχική σπουδαιότητα για τη δημόσια οικονομία. Πριν μερικά χρόνια, στις αρχές της δεκαετίας του '70 νερά από την λίμνη Lysimachia (βόρεια του Μεσολογγίου - βλέπε εικόνα 1) χρησιμοποιήθηκαν για να αρδεύει την κοιλάδα μεταξύ της λίμνης της πόλης του Μεσολογγίου και του ποταμού Αχελλώου.

Τα νερά από άρδευση καθώς με διοχετευόμενα νερά μεταφέρονταν μέσω καναλιών σε 4 σταθμούς άντλησης και αποθηκεύτηκαν τη λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου (εξωτερικά) και του Αιτωλικού (εσωτερική λιμνοθάλασσα). Σαν συνέπεια της απόθεσης



των νερών, τα φύκια αυξάνονται ταχύτατα, εκτεταμένες περιοχές καλύπτονται με εμφανιζόμενα άλγη και υπήρχε μια δυσάρεστη οσμή κατά την διάρκεια ορισμένων περιόδων (Άνοιξη - Καλοκαίρι).

Σαν αποτέλεσμα ορισμένα είδη ψαριών εξαφανίσθηκαν εντελώς από την εσωτερική λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού, καθώς τα εναπομείνουντα αποθέματα από ψάρια ήταν δραστηκότετα μειωμένα. Μετά από πρόσθετη κοινή εργασία και "υποβίβαση" της παραγωγής από τους σταθμούς άντλησης στη λιμνοθάλασσα, η κατάσταση ήταν κάπως βελτιωμένη με ποσότητες ψαριών αυξανόμενες πάλι, αν και ποτέ δεν έφτασε στα προηγούμενα επίπεδα. Μερικές ποικιλίες από τα πιο ευαίσθητα ψάρια ποτέ δεν επέστρεψαν στην εσωτερική λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού.

Ο σκοπός της παρουσιαζόμενης μελέτης ήταν να ερευνησει την κατάσταση της λιμνοθάλασσας του Μεσολογγίου και του Αιτωλικού από την άποψη της υδάτινης χημικής συστάσής τους. Παράμετροι όπως το ΡΗ, αγωγιμότητα, διαλελυμένο οξυγόνο, θολότητα, ασβέστιο, μαγνήσιο, φώσφορο, νιτρικές ενώσεις, χλώρινες ενώσεις, επίπεδα χλωροφύλλης (τα οποία είναι αναλογικά με αύξηση φυκών), αλατότητα, βιοχημικά περιεχόμενο οξυγόνο (BOD<sub>5</sub>) και βαριές μεταλλικές ενώσεις που περιέχουν Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> και Pb<sup>2+</sup> ήταν ανιχνευμένα.

Η ευτροφικότητα είναι η πορεία της μεταβολής των φυσικοχημικών παραμέτρων των λιμνών ή εκβολών ποταμών και λιμνοθαλασσών κατά τρόπο ώστε το νερό δεν μπορεί να καθίσταται να χρησιμοποιηθεί σαν εφοδιούμενο και δημιουργούμενο νερό. Υδάτινα περιβάλλοντα πλούσια σε νιτρικά καλούνται εύτροφα, ενώ αυτά που είναι φτωχά σε νιτρικά καλούνται ολιγότροφα. Ανόργανα φωσφορικά άλατα, νιτρικά και διοξείδιο του άνθρακα είναι παραμετρικά κλειδιά που ρυθμίζουν την βιολογική παραγωγικότητα των φυσικών νερών.

▲ Pumping Stations

● Sampling sites

0 5 10 Km

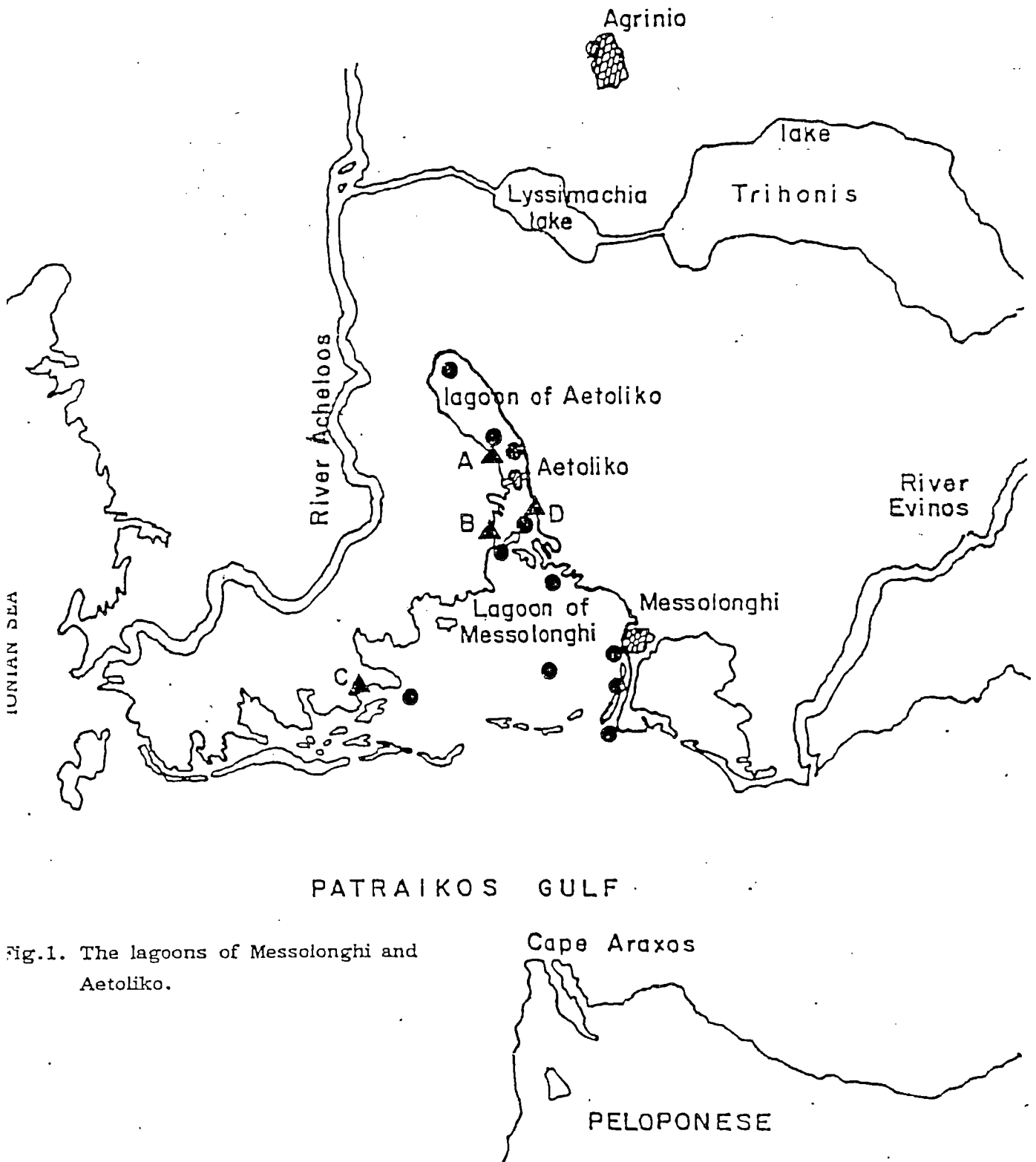


Fig.1. The lagoons of Messolonghi and Aetoliko.

Υπερβολή των νιτρικών στο νερό, παρ' όλ' αυτά επιδρά στη δημιουργία αυξανόμενων φυκών και πλήθος εφοδιαζόμενων θολών νερών. Επιπλέον, φύκη επί αποσυνθέσεως κατακαθισμάτων προξενεί ελλάτωση στο διαλελυμένο οξυγόνο. Η μέθοδος έχει σαν αποτελέσματα εξάλειψη προτιμώμενης τροφής - είδος ψαριών και αντικατάστασής τους από ψάρια τα οποία είναι πιο ανεκτικά στα νέα περιβάλλοντα. Η κυρίως πηγή των νιτρικών, μέσα στα νερά των εκβολών των ποταμών είναι από λιπανόμενα εδάφη, τα οποία γίνονται ακόμη πιο σοβαρά όταν γίνεται επιφανειακή λίπανση. Τα άλγη αυξάνονται αναπτυσσόμενα στο επιλίμνιο όπου το φως είναι άφθονο, πιθανώς εγκαθίστανται στο υπολίμνιο και σε αποσύνθεση, πιθανώς κενά σε διαλελυμένο οξυγόνο. Ελλάτωμένο διαλελυμένο οξυγόνο, έχει συνδεθεί με ελλάτωση των εμπορικών ειδών ψαριών. Όταν η ευτροφική κατάσταση είναι παραμενόμενη, αυτή μένει για αρκετό καιρό, εξαιτίας μεγάλων χρονικών αλλαγών.

Η λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου είναι πολύ αρεστή να διαθέτει αγοραστική επιρροή από την εισροή αποστραγγισμένων αρδεύσεων από περιοχές οι οποίες πιθανά έχουν υπερβολική λίπανση. Στην παρούσα εργασία η έρευνα επεκτεινόταν στις παραμέτρους από αποβαλλόμενα νερά από τις τέσσερις κύριες τοποθετημένες αντλίες στην λιμνοθάλασσα.

### 3.5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

PH νερού, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, θολότητα και διαλελυμένο οξυγόνο μετρήθηκαν επί τόπου με Horiba Mode U-7 ελεγκτή νερού. Το μεταχειριζόμενο όργανο ένα ζευγάρι γυαλιών / διαβροχόμενα, καλωδιακά ηλεκτρόδια για μετρήσεις PH ( με απόκλιση

( $\pm 0,1$  PH) είναι θερμομέτρα για μέτρηση θερμοκρασίας ( $\pm 0,5$  °C), μια ηλεκτρονική μεμβράνη οξυγόνου / διαβρεχόμενα καλωδιακά ηλεκτρόδια ζεύγος για τη μέτρηση του διαλελυμένου οξυγόνου ( $\pm 1,0$  ppm), 4 ευαίσθητα ηλεκτρόδια για την μέτρηση της αγωγιμότητας ( $+ 2,5$  mmh<sub>0</sub>/cm) και έναν αναλογικό θολοτή για την μέτρηση της θολότητας τους ( $\pm 20$  ppm). 1,8 dm<sup>3</sup> δείγματος συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας ένα οριζοντιομένο P.V.C. συλλεκτή δείγματος. Τα δείγματα νερού ήταν τοποθετημένα μέσα σε 1 L (λίτρο) όξινο πλυμένο δοχείο πολυαιθυλενίου, αποθηκευμένο στους 4°C. Μετά από 4 ώρες της συλλογής από το πεδίο, το BOD<sub>5</sub> μετρήθηκε μέσα σε ειδικά δοχεία γυάλινα των 500 ml επωαζόμενα στους 20°C για πέντε ημέρες. Το BOD<sub>5</sub> υπολογίστηκε από το διαλελυμένο οξυγόνο (DO) πριν και μετά από τις πέντε ημέρες επώασης ως εξής :

$$\text{BOD}_5 \text{ (mg/l)} = \text{Initial DO (mg/l)} - \text{Final DO (mg/l)}$$

Η κένωση του διαλελυμένου οξυγόνου είναι άμεσα αναφερόμενη στο ποσό των μη διαβαθμιζόμενων οργανικών στοιχείων. Χλωροφύλλα a, b και c ήταν ορισμένη από την τριχρωμική μέθοδο σύμφωνα με τους τύπους:

$$\text{Chla (mg/l)} = 11,64 (\text{OD } 663) - 2,16 (\text{OD } 645) + 0,10 (\text{OD } 630)$$

$$\text{Chlb (mg/l)} = 20,97 (\text{OD } 645) - 3,94 (\text{OD } 663) + 3,66 (\text{OD } 630)$$

$$\text{Chlc (mg/l)} = 54,22 (\text{OD } 630) - 1481 (\text{OD } 649) + 5,33 (\text{OD } 663)$$

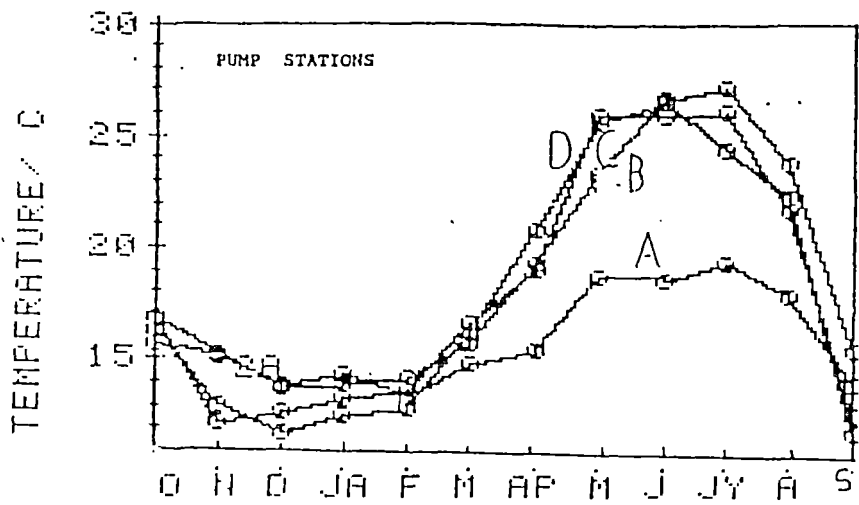
Η οπτική πυκνότητα, OD των 630, 645 και 663 ήταν ακριβής για την ανάγνωση των 750 nm OD 750. Η συγκέντρωση των Zn<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> και Cu<sup>+2</sup> ήταν καταμετρημένη από ανοδική ταινία σχηματισμού των

πόλων χρησιμοποιώντας (HMDE). Η πυκνότητα των δειγμάτων νερού ήταν γραμμένη από ακριβές υδρόμετρα διαφόρων τάξεων. Η αλατότητα υπολογίστηκε από τις πυκνότητες  $\text{Cl}^-$  και  $\text{NO}_3^-$ , συγκεντρώσεις που ήταν μετρημένες ποντεσιομετρικά με ιονισμένα ειδικά ηλεκτρόδια (ραδιόμετρα), χρησιμοποιώντας σαν αναφορά διαβρεχόμενα ηλεκτρόδια καλομέλανα. Ασβέστιο και μαγνήσιο ήταν μετρημένα από ατομική απορρόφηση και το φωσφορικό άλας μετρημένο με φασματοφωτόμετρο. Δείγματα αναλυόμενα για μεταλλικά ιόντα (Ca, Mg, Zn, Cb, Pb, Cu) ήταν οξειδωμένα σε γυάλινα δοχεία σε κατάσταση 50°C. Το υπόλοιπο των αναλύσεων γινόταν μέσα σε 48 ώρες από την άφιξη στο εργαστήριο.

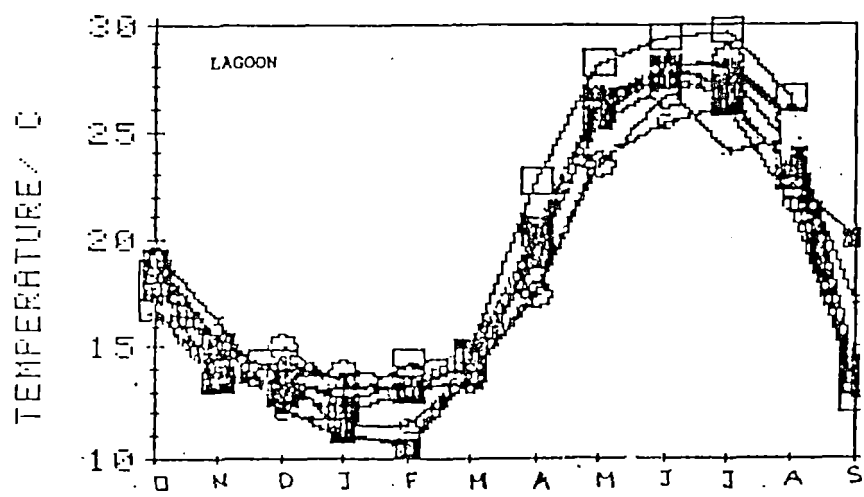
### 3.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΕΙΣ

Η παρούσα εργασία περιγράφει τα αποτελέσματα της ανάλυσης που έγιναν για ένα χρόνο αρχίζοντας από Οκτώβριο 1985 και τελειώνοντας Σεπτέμβριο του 1986. Τα δείγματα επάρθηκαν μεταξύ 20ης και 30ης ημέρας για κάθε μήνα. Οι δειγματοληπτικοί σταθμοί δείχνονται στο χάρτη στην εικόνα (1). A, B, C και D είναι οι τοποθεσίες από τους 4 σταθμούς αντλιών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην εσωτερική λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού υπάρχει ένα πρόσθετο ανοιχτό κανάλι αποστράγγισης. Τα νερά στη λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου είναι αβαθή, με το βάθος τους να κυμαίνεται μεταξύ 0,70 - 1,50 m. Στην εσωτερική λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού το βάθος φτάνει τα 30 m.

Τα δεδομένα για τα οποία μιλάμε σε αυτή την αναφορά είναι από επιφανειακά δειγματοληπτικά νερά (20 cm από την επιφάνεια). Δειγματοληψίες στα 50 cm και στον πυθμένα (1,50 m) δεν δείχνουν

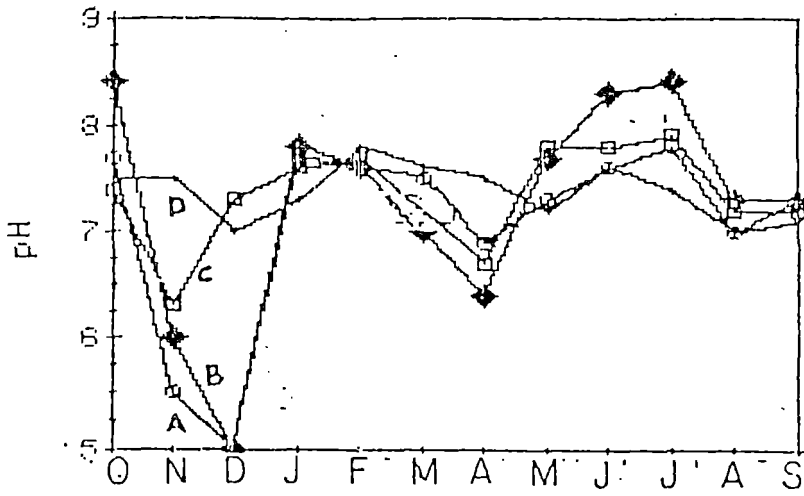


(a)

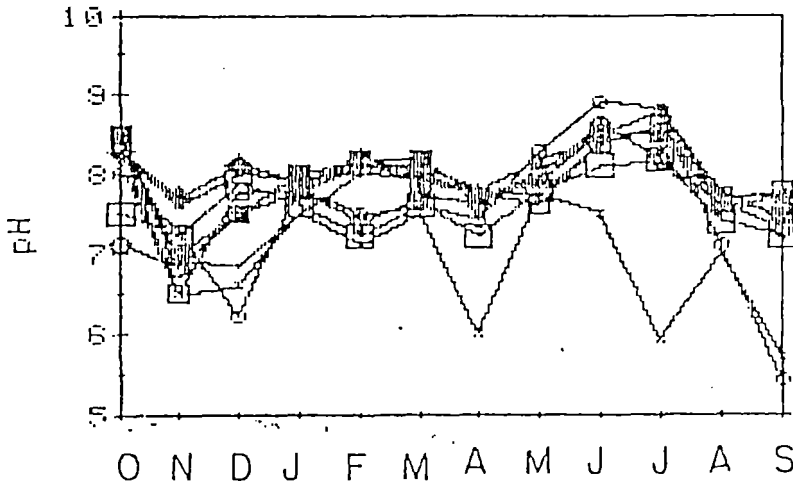


(b)

Fig. 2: Variation of temperature from Oct. 1985–Sept. 1986



(a)



(b)

Fig. 3: pH variation for a period of 12 months (Oct. 1985-Sept. 1986)

a. Pump station

b. Lagoons

τίποτε σημαντικές διαφορές. Υπήρχαν δειγματοληπτικοί σταθμοί που ήταν τοποθετημένοι στην εσωτερική λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού και οι υπόλοιποι στην λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο σταθμός άντλησης D είναι τοποθετημένος πολύ κοντά στην είσοδο της εσωτερικής λιμνοθάλασσας στα ανατολικά της πόλης του Αιτωλικού. Από την θερμοκρασιακή κατανομή που δείχνεται στην εικόνα (Fig. 2) είναι πιθανώς καθαρό να δεις ότι η μέση θερμοκρασία των νερών είναι μάλλον υψηλή και δείχνει τυπική εποχική διαφορά. Η θερμοκρασία είναι μάλλον ομοιόμορφη σε όλους τους δειγματοληπτικούς σταθμούς και στις δύο λιμνοθάλασσες και ελαφρώς υψηλότερη καθώς συγκρίθηκε με την θερμοκρασία των σταθμών άντλησης ειδικά κατά τη διάρκεια των ζεστών μηνών (Μάιο - Αύγουστο).

Το PH στις διάφορες τοποθεσίες όπως φαίνεται στην εικόνα (Fig 3) και για τους σταθμούς άντλησης και για τις θέσεις των λιμνοθαλασσών, έχει μια μέση τιμή περίπου  $\text{PH} = 7,0$ . Στην εικόνα Fig 3α μπορεί να δειχθεί ότι το προϊόν στο σταθμό άντλησης A είναι σημαντικότερα όξινο ( $\text{PH} = 5,0$ ). Το PH στα θαλάσσια ύδατα είναι επίσης χαμηλό ( $\text{PH} < 7$ ) για τους μήνες Νοέμβριο και Δεκέμβριο (εικόνα Fig 3b), πιθανώς εξαιτίας της όξινης βροχής στην ατμόσφαιρα. Πάλι μια σχετική πτώση του PH ήταν παρατηρηθείσα προς το τέλος του Σεπτεμβρίου του 1986 καθώς τα δείγματα συλλέχθηκαν ακολουθώντας την αρχή της βρόχινης περιόδου.

Εξετάζοντας τις εικόνες 4a και 4b δείχνουν γενικά ότι το εσωτερικό των σταθμών άντλησης έχουν χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας από την υψηλή τιμή του σταθμού άντλησης B φαινόμενη κατά τη διάρκεια των μηνών Φεβρουαρίου, Μαρτίου και Απριλίου (Fig. 4a).

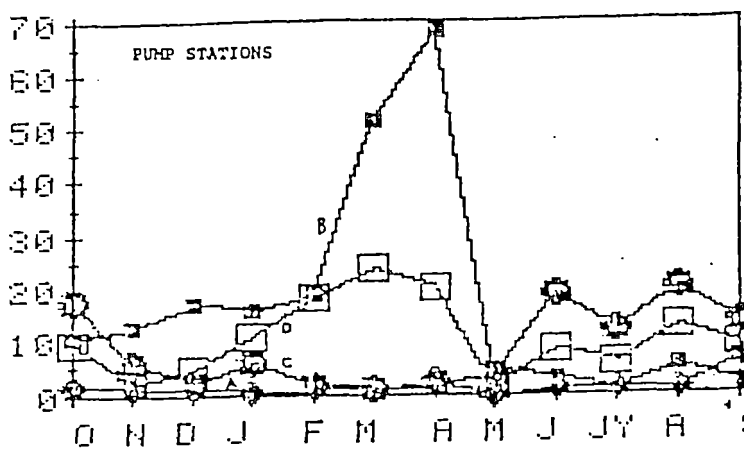


Η τιμή της αγωγιμότητας από τα δείγματα της λιμνοθάλασσας δείχνει ότι αυτά αντιστοίχως στην εσωτερική λιμνοθάλασσα είναι αρκετά χαμηλότερα και παραβαλόμενα στις τιμές των εσωτερικών νερών από τους σταθμούς άντλησης (χαμηλότερο κομμάτι από εικόνα Fig. 4b). Επίσης μία όμοια τάση φαίνεται στις αλατότητες όπως μπορούμε να δούμε στις εικόνες 5a, b, c. Κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου η αλατότητα είναι χαμηλότερη ομοίως στην εξωτερική λιμνοθάλασσα, πιθανώς εξαιτίας αύξησης απόθεσης από τους σταθμούς άντλησης και τα αρδευτικά κανάλια ή μικρά αυλάκια τα οποία φέρουν τα βρόχινα νερά. Αυτό είναι πασιφανές, ότι οι φυσικοχημικοί παράγοντες των εισερχόμενων υδάτων, επηρεάζουν τα ύδατα και των δύο λιμνοθαλασσών και ειδικότερα εκείνο του εσωτερικού της λιμνοθάλασσας του Αιτωλικού.

Οι θολότητες από τα δείγματα των λιμνοθαλασσών που φαίνονται στην εικόνα Fig 6. είναι χαμηλές εκτός για το Μάρτιο, όπου ο μέσος όρος θολότητας του νερού είναι σημαντικότερα υψηλός. Παρόμοια ευρήματα έχουν αναφερθεί σε υψηλή αφθονία από διάτομα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέγιστη θολότητα θαλασσινού νερού ακολουθεί, με μία καθυστέρηση μερικών μηνών, το μέγιστο της θολότητας μέσα στους σταθμούς άντλησης. Θολότητα προκαλείται γενικά από αδιάλυτα μόρια χρώματος, οργανισμούς, μικροοργανισμούς και άλλα υλικά, εμποδίζοντας το πέρασμα του φωτός διαμέσω νερού για διασκόρπηση της φωτεινής ακτινοβολίας.

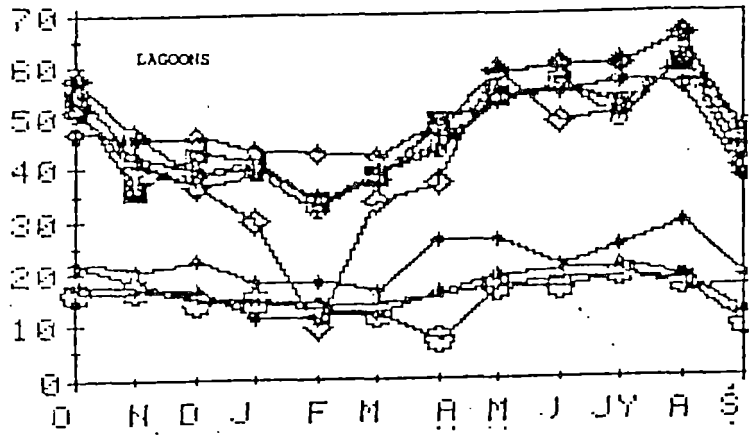
Σε μια τυπικά καθαρή λίμνη η θολότητα είναι περίπου 25 ppm, η οποία είναι και στην περίπτωση των λιμνοθαλασσών για τους περισσότερους από τους μήνες. Στο Μάρτιο, η σύζευξη με νερά τρικυμιών και η απόθεση των θολομένων υδάτων από τα αρδευτικά κανάλια, τα νερά γίνονται θολά (θολότητα > 100 ppm). Η εικόνα 7 (Fig 7) δείχνει τη διαφορά του βιοχημικού οξυγόνου που απαιτείται κατά τη

Conductivity/mScm-1



(a)

Conductivity/mS cm-1



(b)

Fig. 4: Conductivity variation (Oct. 1985-Sept. 1986)

SALINITY %

SALINITY %

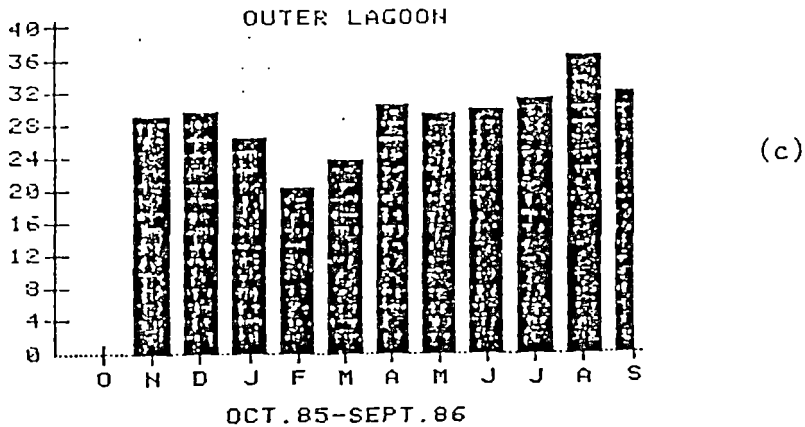
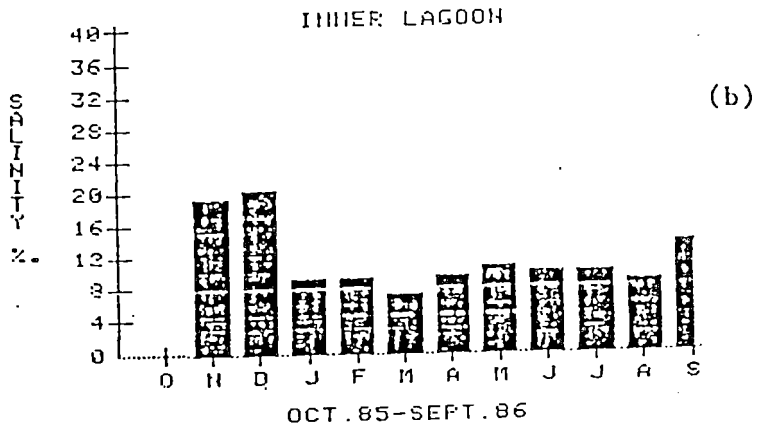
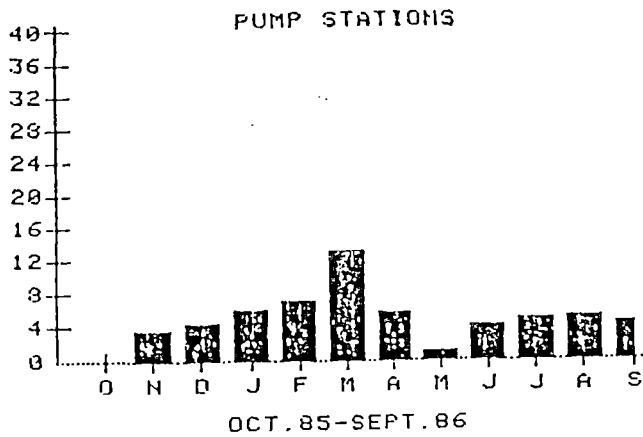


Fig. 5: Salinity variation (Oct. 1985-Sept. 1986)

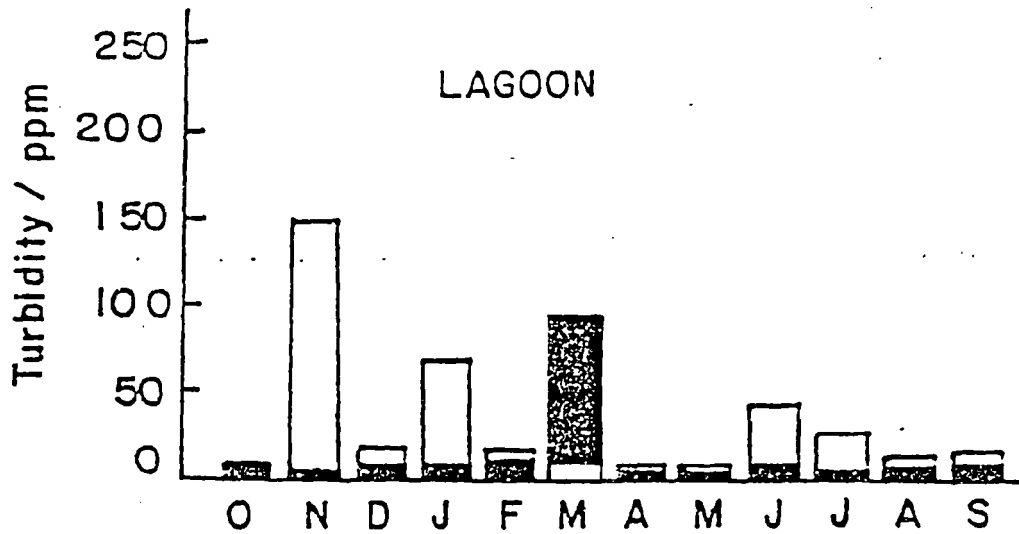


Fig.6. Mean turbidity of the sampling stations of the Lagoon of Messolonghi for 12 months (Oct.1985-Sept.1986) Blank bars correspond to pump stations

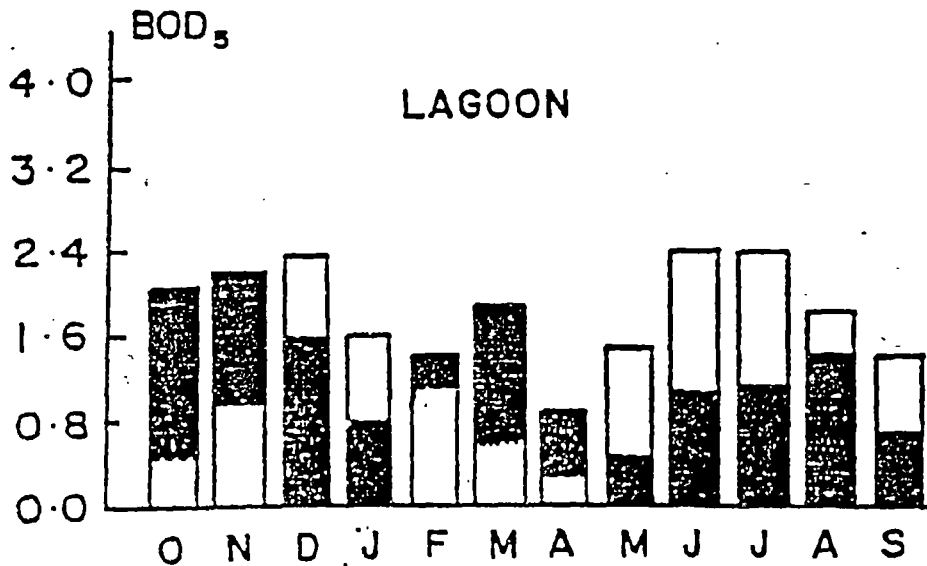
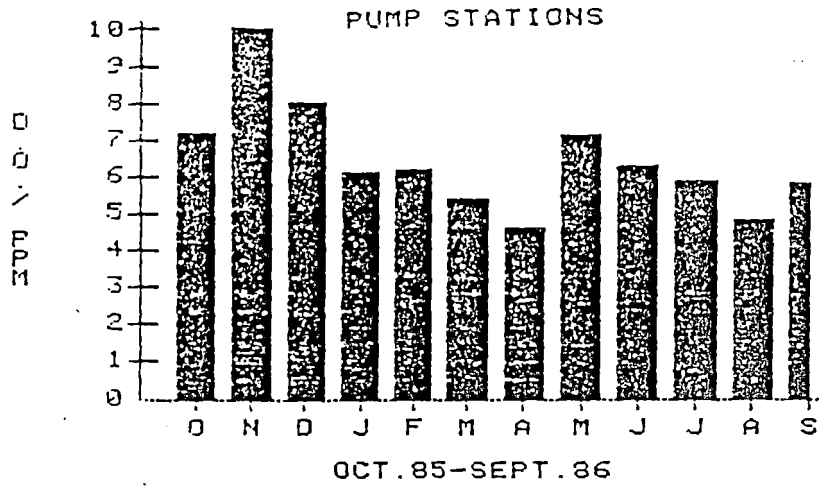
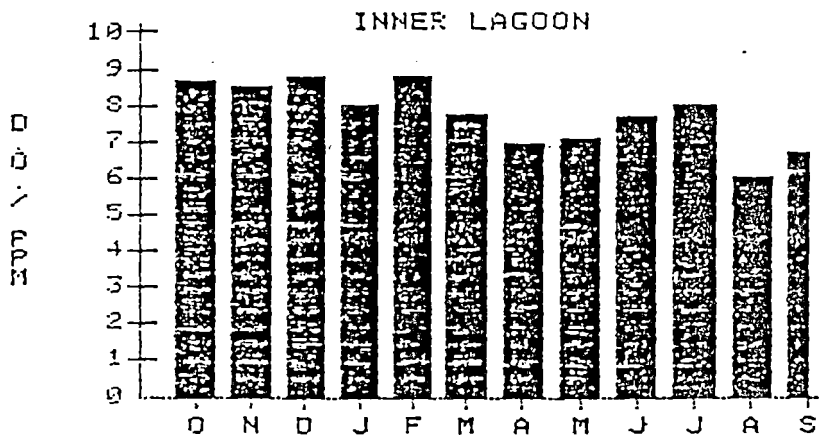


Fig.7. Variation of the biochemical oxygen demand over a period of 12 months. Solid bars:lagoon Empty bars:pump stations



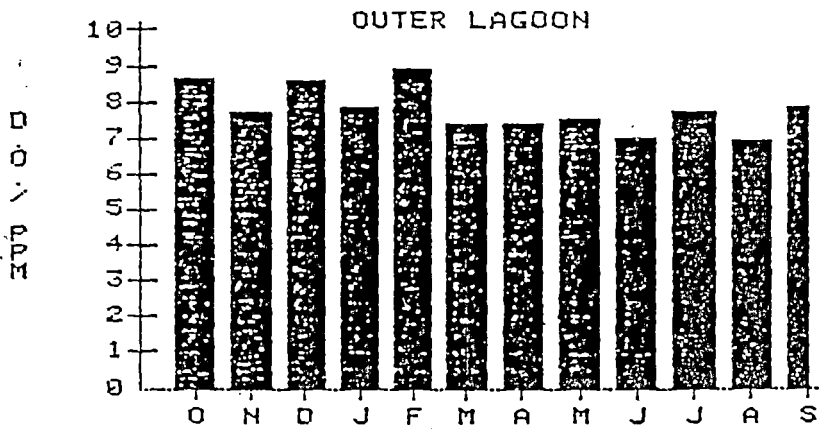
OCT.85-SEPT.86

a



OCT.85-SEPT.86

b



OCT.85-SEPT.86

c

Fig.8. Dissolved oxygen variation:

a:pump stations

b:Lagoon of Aetoliko (inner)

c:Lagoon of Messolonghi

διάρκεια του χρόνου, ενώ στις εικόνες 8a, b, και c η διαφορά του διαλελυμένου οξυγόνου είναι φανερή. Αυτά τα σχέδια αντανακλούν το γεγονός ότι το οργανικό φορτίο μέσα στη λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου "απαιτείται" σκληρότερο στην απόθεση από την άρδευση και τα αρδευτικά έργα. Οι τιμές του διαλελυμένου οξυγόνου στις περισσότερες περιπτώσεις υπερβαίνει το 100% της διάβρεξης, αλλά έχει αναφερθεί ότι διαλελυμένο οξυγόνο πιθανώς ποικίλει δραστηκότητα κατά τη διάρκεια της ημέρας πιθανώς φτάνοντας κριτικά στα χαμηλότερα επίπεδα για κάποιους οργανισμούς. Μια άλλη παράμετρος που σχετίζεται με αλγική αύξηση είναι χλωροφύλλη α και η διαφορά αυτού του παράμετρου και για τους σταθμούς άντλησης και τους σταθμούς των λιμνοθαλασσών είναι φανερή στις εικόνες 9a και b, στην οποία αυξάνεται η αλγική επέκταση και είναι εμφανείς κατά τη διάρκεια της άνοιξης και καλοκαιριού, ενώ μειώνονται κατά τη διάρκεια το χειμώνα. Η χλωροφύλλη δεν θα μπορούσε να συσχετισθεί με συγκέντρωση νιτρικών καθώς και φωσφόρου και αζώτου.

Από ενδιαφέρον για την ποιότητα του νερού είναι η συγκέντρωση επιπέδων βαριών ιονισμένων μετάλλων. Έχουμε ερευνήσει την συγκέντρωση επιπέδων από ιόντα  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  και  $Cu^{+2}$ . Τα πρώτα τρία μεταλλικά ιόντα έχουν βρεθεί να επιφέρουν καρκίνο σε πειράματα σε ζώα. Στις εικόνες 10a-d και 11a-d, η διαφορά από τις συγκεντρώσεις από τα 4 μεταλλικά ιόντα κατά τη διάρκεια του χρόνου είναι φανερή για τους σταθμούς άντλησης και στη λιμνοθάλασσα κατ' ακολουθία. Καθώς οι συγκεντρώσεις αυτών των μεταλλικών ιόντων είναι κάτω από 1 ppm, αυτά πιθανόν ταξινομήθηκαν σαν υπερβολικό - ίχνος στοιχείων. Έτσι η ανοδική πολαρογραφία (από  $0.1 \mu g/l$  έως  $100 \mu g/l$ ) ήταν απασχολημένη πριν αυτό δημιουργήσει πιθανότητα για επίπεδα ppb να είναι προσδιορισμένα. Οι αναλύσεις (εκτελώντας ευθύτητα στα δείγματα μέσα στη

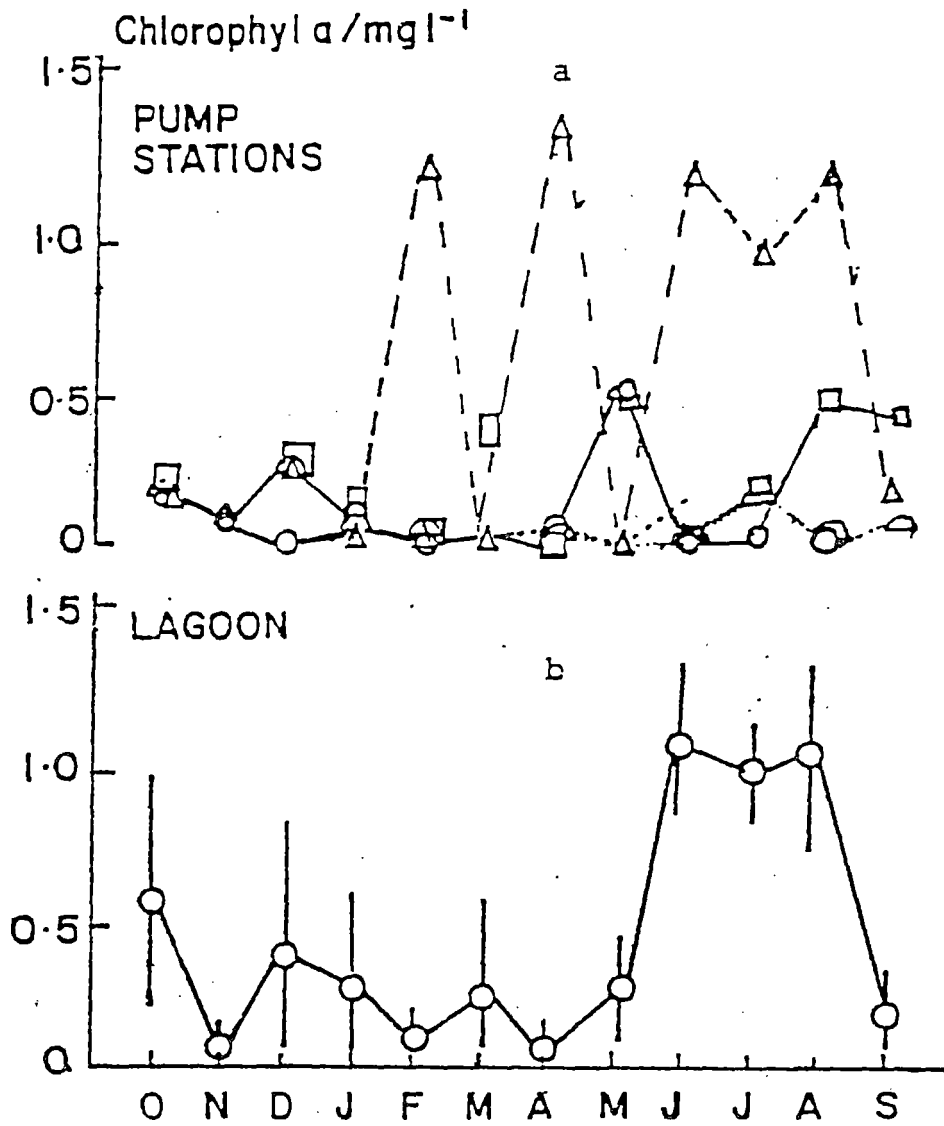


Fig. 9: Chlorophyll a variation for a period of 12 months (Oct. 1985 - Sept. 1986) for:

a: Pump stations

b: Lagoon of Messolonghi (mean values)

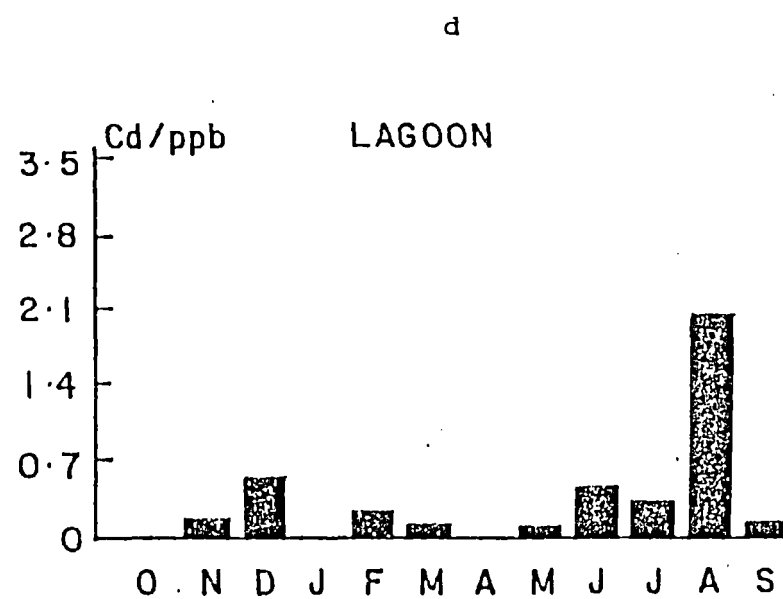
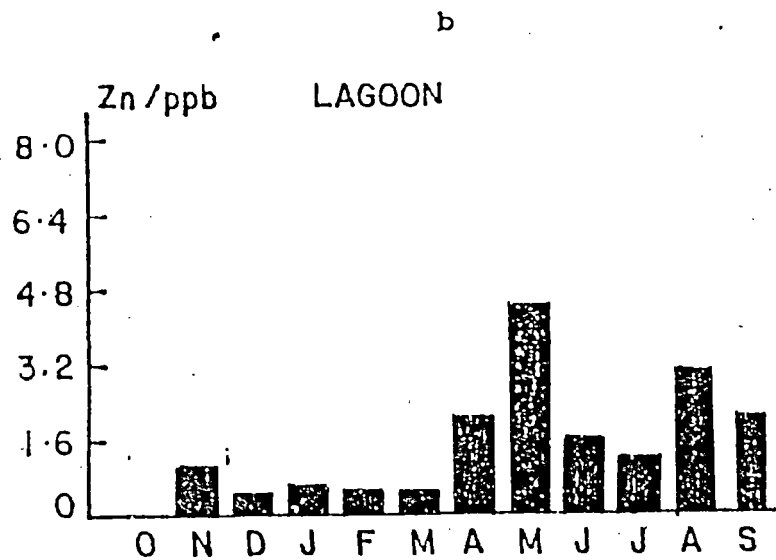
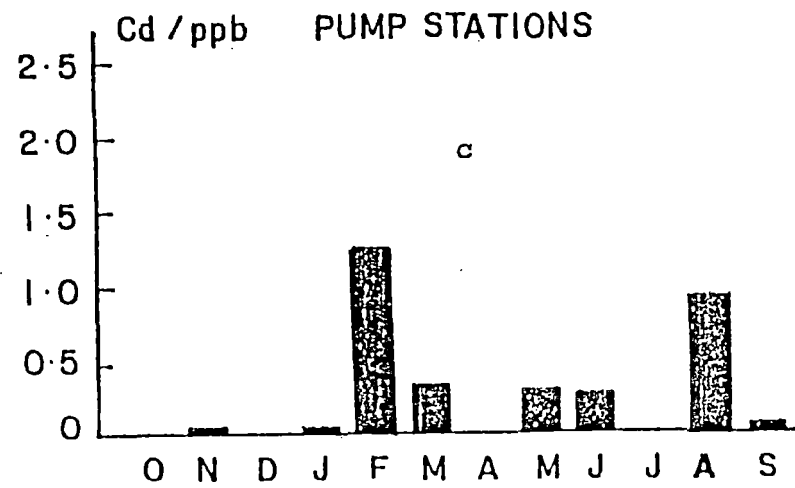
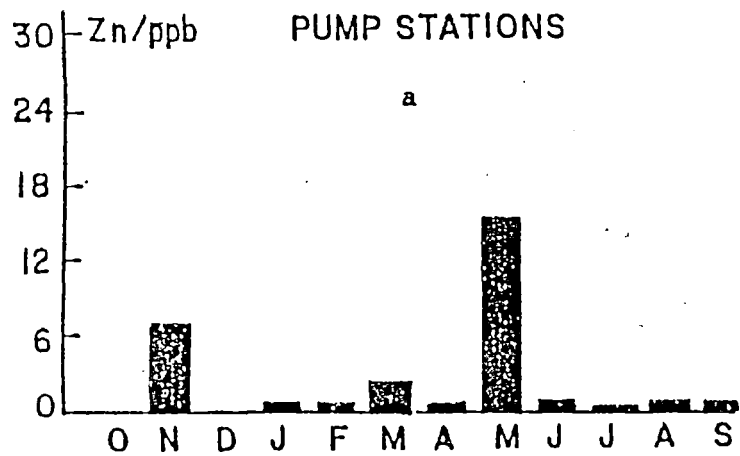


Fig.10.Variation of: a.  $Zn^{2+}$  concentration in pump station b.  $Zn^{2+}$  concentration in lagoons  
 c.  $Cd^{2+}$  concentrations in pump stations d.  $Cd^{2+}$  concentrations in lagoons



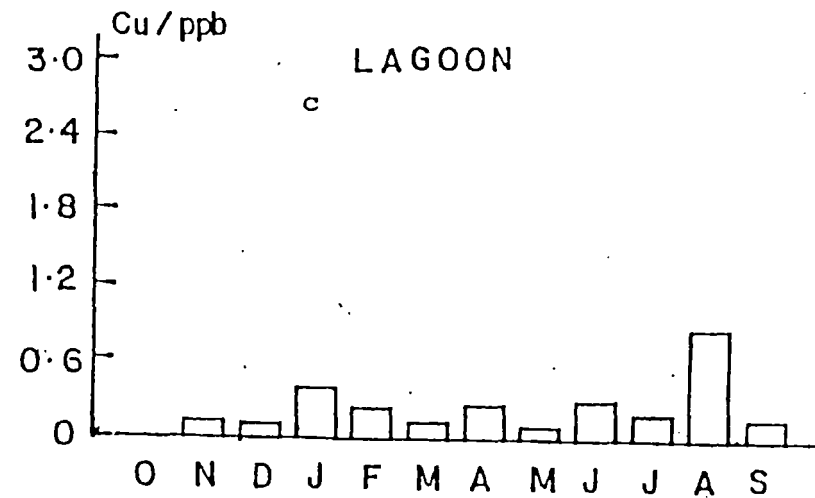
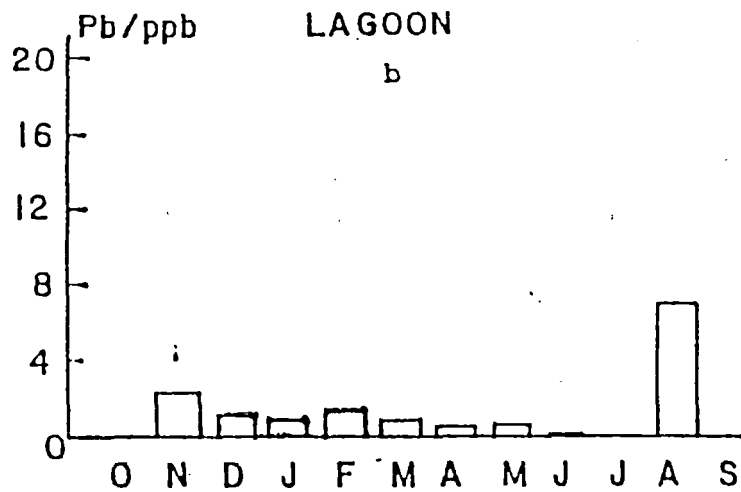
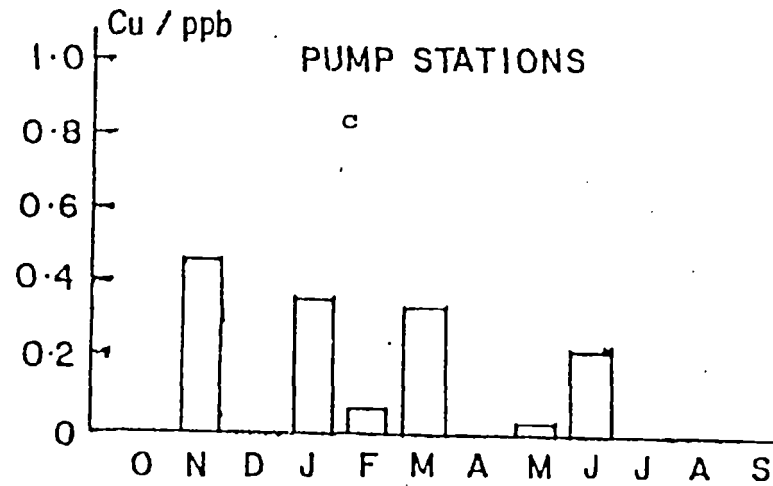
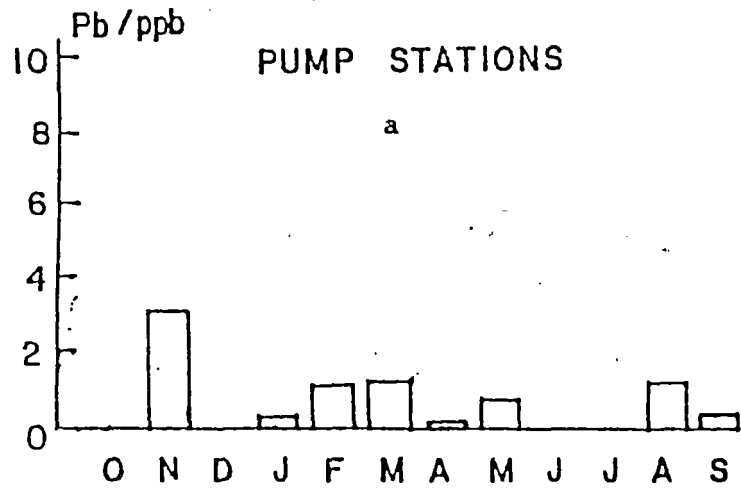


Fig.11. Variation of: a.  $Pb^{2+}$  in pump stations

b.  $Pb^{2+}$  in lagoons

c.  $Cu^{2+}$  in pump stations

d.  $Cu^{2+}$  in lagoons

λιμνοθάλασσα χωρίς τίποτε θεραπείες παρά άλλη μεταβλητικότητα σε οξύ), δίνουν αποτελέσματα για ελεύθερα μεταλλικά ιόντα μέσα σε διάλυμα. Βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις καδμίου, η τελική πηγή πέρα από τα κανονικά επίπεδα συναντήθηκε στο θαλασσινό νερό (< 0,1 ppm).

Για ειδικότερο ενδιαφέρον ορισμού της ευτροφικής κατάστασης των φυσικών νερών είναι η συγκέντρωση επιπέδων από νιτρικά, τα οποία πιθανόν προκαλούν κινδύνους (για παράδειγμα για την υγεία των νεαρών παιδιών, Webex και Nadworth 1976) και από φωσφορικό άλας. Η γενικότερη παραδοχή ανωτέρων ορίων συγκέντρωσης για νερά ελεύθερα από άλλη είναι 0,3 mg/l από αμμωνία συν νιτρικό άζωτο και 0,2 mg/l από ορθοφωσφορικό άζωτο την άνοιξη. Μέσα ετήσια επίπεδα από 0,8 mg/l και 0,1 mg/l για αζωτούχο άλας και φωσφορικό άλας είναι δεκτή ακολουθία. Τα υψηλά επίπεδα από νιτρικά κατά τη διάρκεια της άνοιξης φαίνεται να ακολουθεί την απόθεση από τους σταθμούς άντλησης. Το φωσφορικό άλας από την άλλη πλευρά, δείχνει το μέγιστο κατά το τέλος της άνοιξης μέσα και στις εσωτερικές και στις εξωτερικές λιμνοθάλασσες, ενώ η απόθεση από τους σταθμούς άντλησης φαίνεται μάλλον σταθερή. Πάλι σε αυτή την περίπτωση η απόθεση από τους σταθμούς άντλησης φαίνεται να ρυθμίζει τα επίπεδα φωσφορικού άλατος στις λιμνοθάλασσες. Η αναλογία  $\text{NO}_3/\text{PO}_4\text{-P}$  καθώς και η λειτουργία της συγκέντρωσης φωσφορικού άλατος παράγεται κατευθείαν:

$$(\text{NO}_3) / (\text{PO}_4) = -2,46 + 1,13 (\text{NO}_3)$$

με  $r = 0,97$ . Η γραμμική συγγένεια δείχνεται στην εικόνα Fig 14. Τελικά θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αναλογία των Ca/Mg βρέθηκε για τις θέσεις της λιμνοθάλασσας να είναι σταθερή και ίση με 0,4 τιμή η οποία είναι χαμηλότερη από το μέσο όρο τιμής 0,78 που βρέθηκε στους

ωκεανούς. Η σταθερότητα της αναλογίας Ca/Mg πιστεύεται να αντανακλά ισοροπία ανάμεσα στα νερά, ασβεστίτη και δολομίτη. Η συσχέτιση φαίνεται στην εικόνα Fig 15.

Ακολουθώντας τις αναλύσεις των χημικών και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών από τη λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου βρέθηκε ότι τα νερά είναι μολυσμένα. Πιστεύεται ότι η σοβαρή πηγή γι' αυτό είναι η απόθεση από την άντληση κι άρδευση συστημάτων στο τέλος των λιμνοθαλασσών. Βελτίωση ευτροφικής κατάσταση πιθανώς αργεί και αυτό θα μπορούσε οριστική απαίτηση γρηγορότερης ποσοτικής μελέτης για να υπάρχουν ακριβείς αναλύσεις των τιμών απόθεσης και την πραγματική συμμετοχή του στο όλο πρόβλημα.

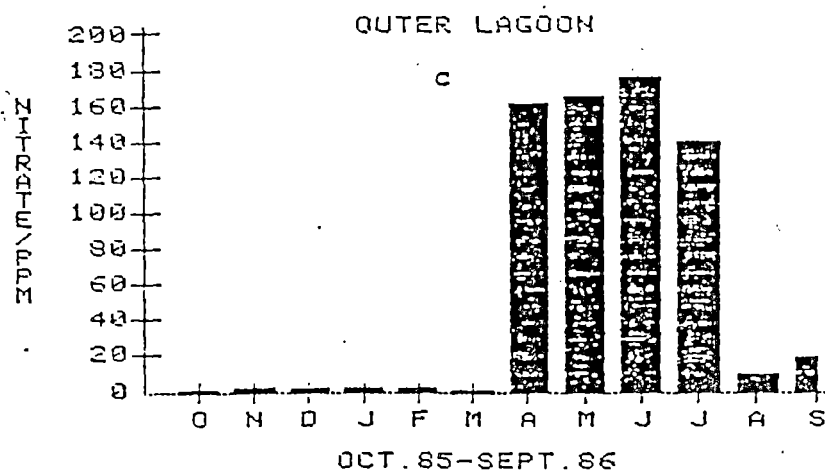
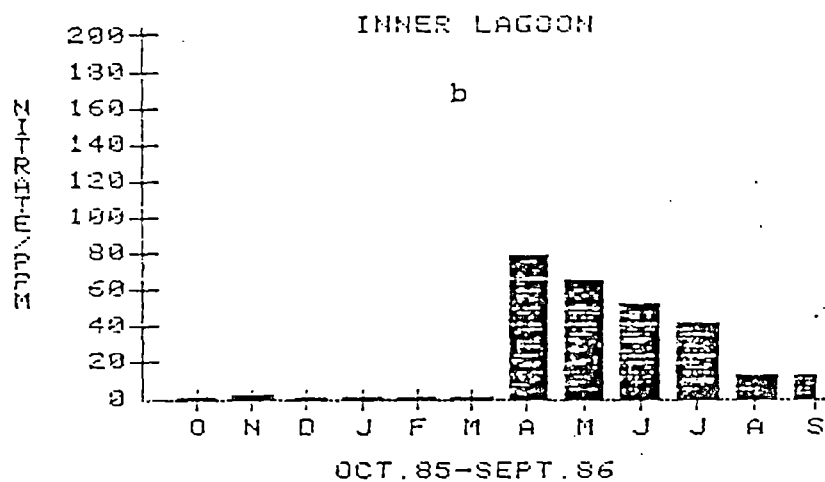
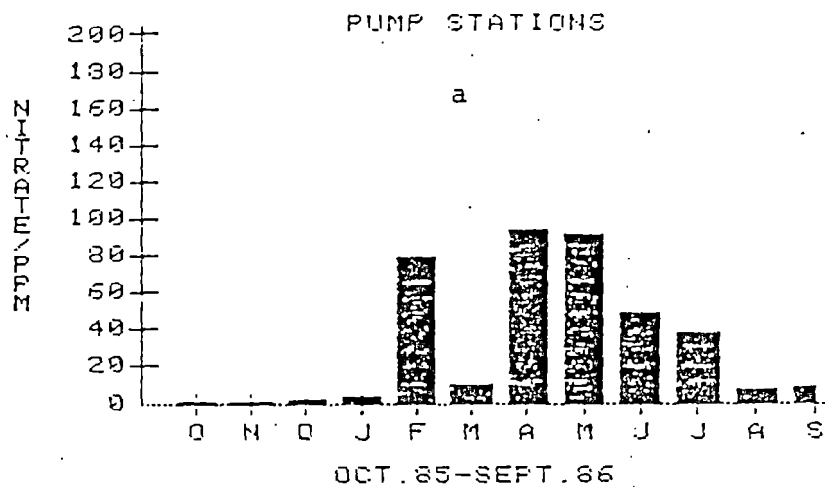
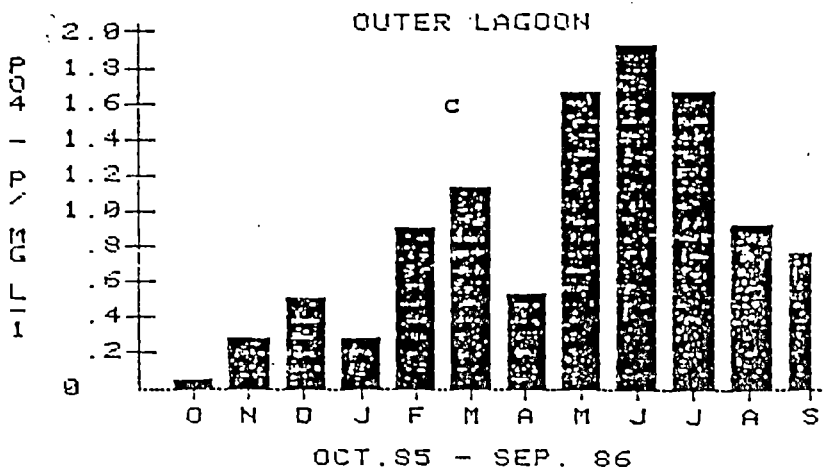
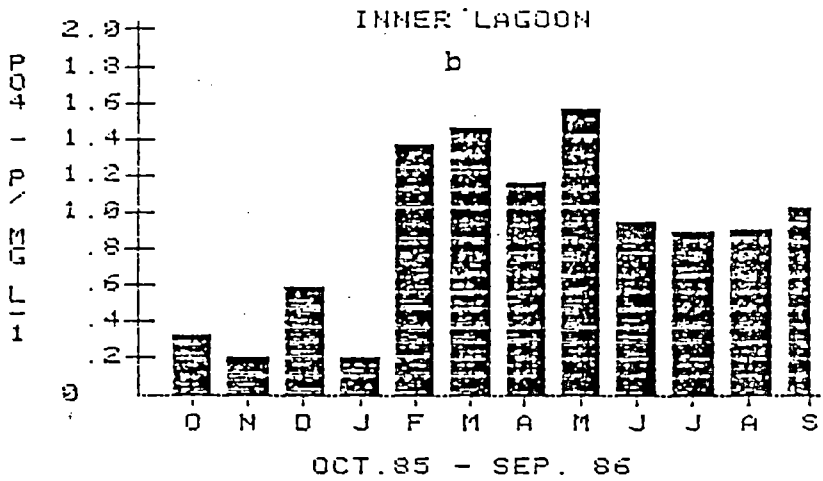
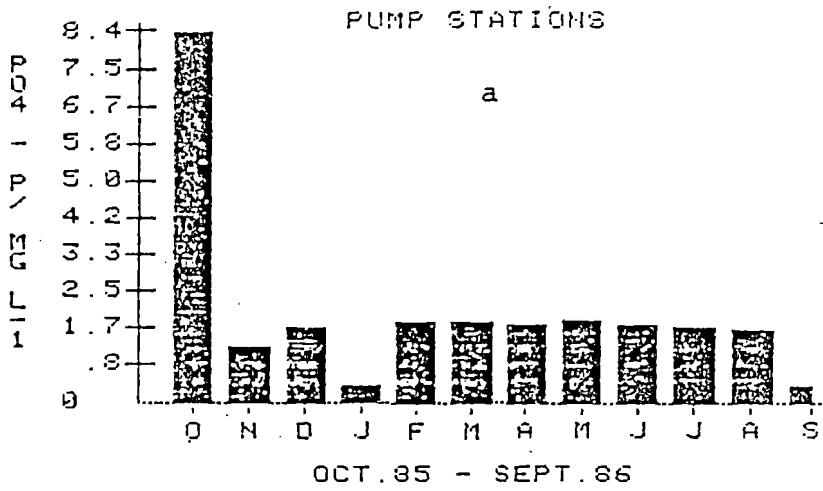


Fig.12. Nitrate variation over 12 months



Fi.13. Phosphate concentration over 12 months

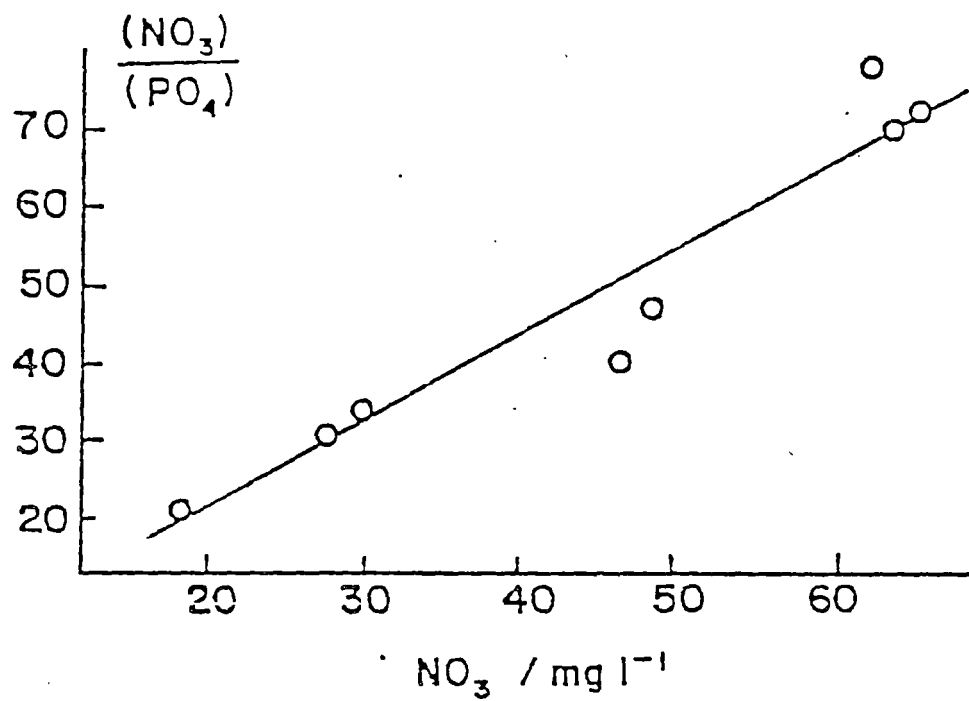


Fig. 14: Dependence of the molar ratio  $(\text{NO}_3)/\text{PO}_4$  on  $(\text{NO}_3)$  concentration for the lagoons (Mean annual values).

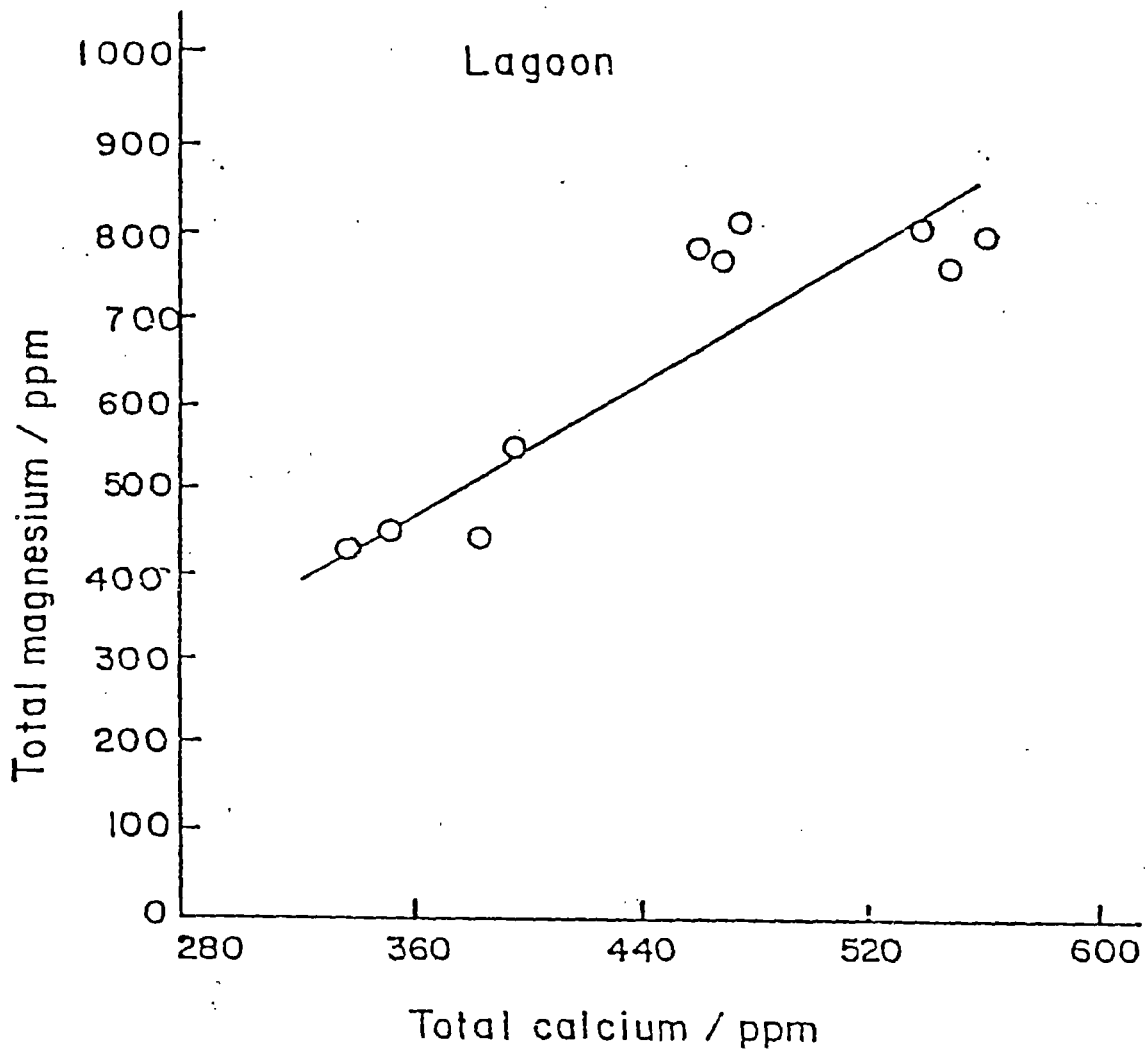


Fig.15. Dependence of Ca on Mg concentration in the lagoons (mean annual values)

REFERENCES

- ADENIJI H.A. (1977): Preliminary study of the silica content and diatom abundance in Kainji lake, Nigeria. In Proceedings of an international symposium. (H.L. Golterman, Ed.), pp. 331-334. Junk Publ., The Hague.
- APHA (1980): Standard methods for the examination of water and wastewater, 15th ed. pp. 950-954. American Public Health Association, New York.
- BELILES R.P. (1975): Trace metals in Natural Waters. In Toxicology: The basic science of poisons (L.J. Casarett, J.D. Doull, Eds.) pp. 45-85. Mc Millan Inc., New York.
- DULKA J.J., RISHY T.H. (1976): Ultratrace metals in some environmental and biological systems. Anal. Chem. 48: 640A-653A.
- GLAVAS S. (1987): A wet-only precipitation study in a Mediterranean site, Patras, Greece. In Proceedings of the 4th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of the Atmospheric Pollutants, 22-24 Sept. 1986, Streza, Italy (D. Reidel, Ed.), pp. 539-545, Dordrecht.
- HAMMER M.J. (1977): Water and wastewater technology. pp. 162-167. J. Wiley, New York.
- KROM M.D., PORTER C., GORDIN H. (1985): Causes of fish mortalities in semi-intensively operated seawater ponds in Eilat, Israel. Aquaculture, 49: 159-177.
- MURPHY J., RILEY J.P. (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta, 27: 31-36.
- STUMM W., MORGAN J.J. (1981): Aquatic Chemistry, 2nd Edition. pp. 269-275. J. Wiley, New York.
- SUNDERMANN F.W. (1978): Carcinogenic effect of metals. Fed. Proc. Fed. Amer. Soc. Exp. Biol. 37: 40-46.
- WEBER J., WADSWORTH G.A. (1976): Nitrate and phosphate in borehole, well and stream waters. In Agriculture and Water Quality. Technical Bulletin No. 32. pp. 237-251, H.M. Stationery Office, London.
- YOSHIMURA S. (1930): Seasonal variation of silica in Takasuka - Numa Saitawa. Jap. J. Geol. Geogr. 7: 101-113.



- Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T., 1971, in *Evolution of Sedimentary Rocks*, Chap. 6, Norton, New York.
- Goldich, S. S., 1938, A study of rock weathering, *J. Geol.* 46, 17-58.
- Hanshaw, B. B., Back, W., and Rubin, M., 1965, Carbonate equilibria and radio-carbon distribution related to ground water flow in the Floridian limestone aquifer, U.S.A., in *International Association Scientific Hydrologists, Symposium at Dubrovnik, Paris*, pp. 601-604.
- Harned, H. S. and Davis, R., Jr., 1943, The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0° to 50°, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 2030-2037.
- Hay, R. L. and Jones, B. F., 1972, Weathering of basaltic tephra on the Island of Hawaii, *Bull. Geol. Soc. Am.* 83, 317-332.
- Helgeson, H. C., 1971, Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 421-469.
- Hemley, J. J., Montoya, J. W., Christ, C. L., and Hostetler, P. B., 1977, Mineral equilibria in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: I talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations, *Am. J. Sci.*, 227, 322-351.
- Holland, H. D., Kirsipu, T. V., Huebner, J. S., and Oxburgh, U. M., 1964, On some aspects of the chemical evolution of cave waters, *J. Geol.* 72, 36-67.
- Holland, H. D. and Borsik, M., 1965, On the solution and deposition of calcite in hydrothermal systems, pp. 364-374 in *Symposium Problems of Postmagmatic Ore Deposition*, Vol. II, M. Štemprok, Ed., The Geological Survey of Czechoslovakia, Prague.
- Holland, H. D. and Malinin, S. D., 1978, The solubility and occurrence of non-ore minerals, in *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed., H. L. Barnes, Ed., Holt, Rinehart, and Winston, New York.
- Hostetler, P. B. and Christ, C. L., 1968, Studies in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (I): The activity-product constant of chrysotile, *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 485-497.
- Hunt, C. B., 1972, *Geology of Soils*, W. H. Freeman, San Francisco, 344 pp.
- Keeling, C. D., 1973, The carbon dioxide cycle: reservoir models to depict the exchange of atmospheric carbon dioxide with the oceans and land plants, in *Chemistry of the Lower Atmosphere*, S. I. Rasool, Ed., Chap. 6, Plenum Press, New York.
- Kramer, P. J., 1958, Photosynthesis of trees as affected by their environment, in *The Physiology of Forest Trees*, K. V. Thimann, Ed., Chap. 8, Ronald Press, New York.
- Langmuir, D., 1969, Geochemistry of iron in a coastal-plain groundwater of the Camden, New Jersey area, U.S. Geological Survey Professional Paper 650-C, 224-235.
- Langmuir, D., 1971, The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania, *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 1023-1045.
- Loughnan, P. C., 1969 *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*, American Elsevier, New York, 154 pp.