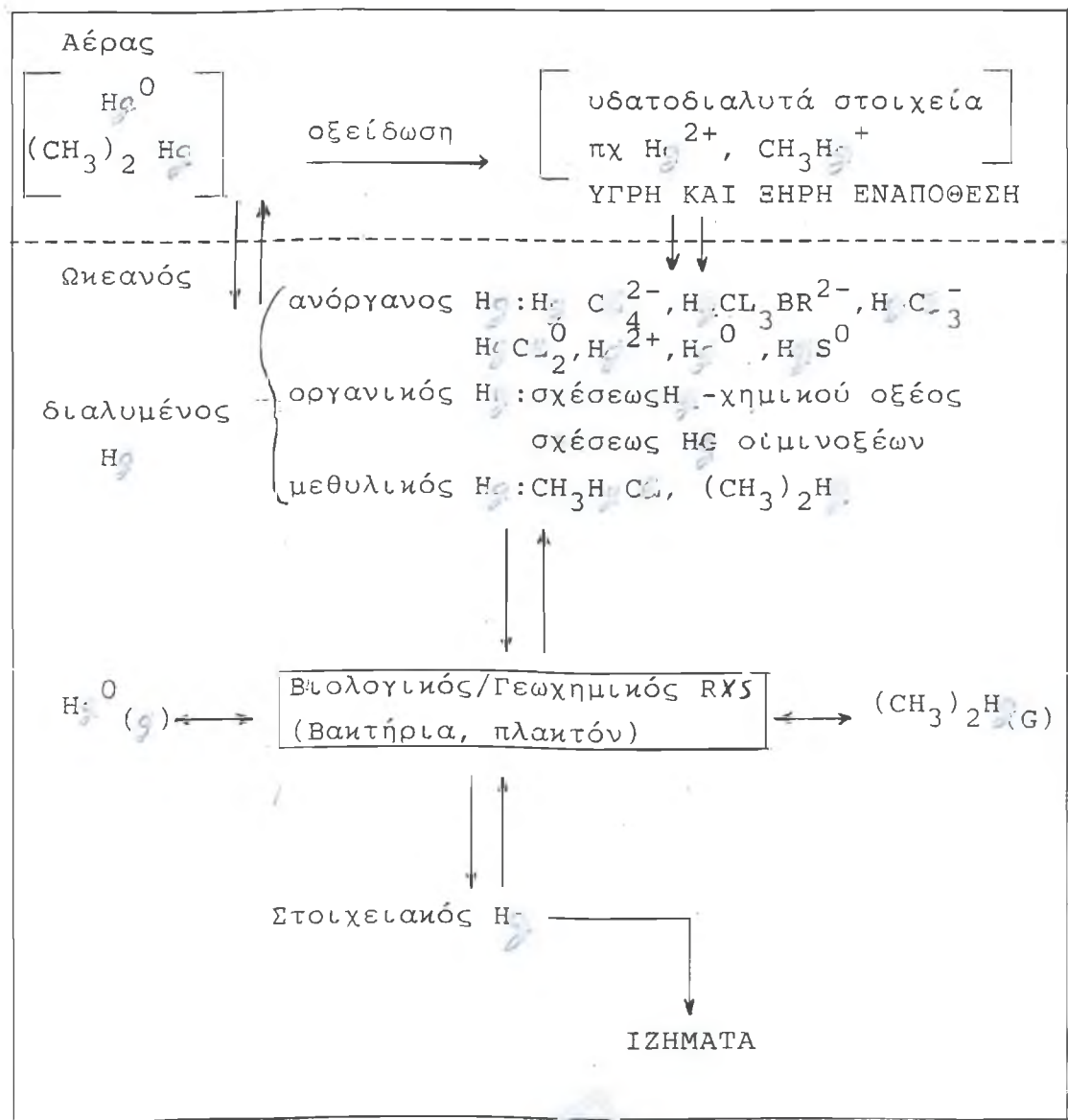


Π Τ Υ Χ Ι Α Κ Η Ε Ρ Γ Α Σ Ι Α

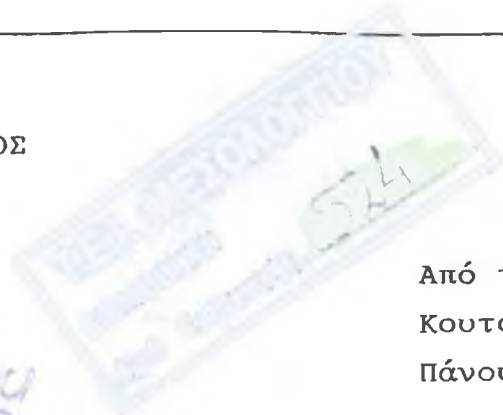
Ο 210 ΡΒ στο πρόγραμμα SEAREX, Ατμοσφαιρικός και Ωκεάνιος κύκλος του H<sub>2</sub>.



Εισηγητής  
ΚΩΝ/ΝΟΣ ΞΕΝΟΣ  
Δρ Χημικός

Από τους σπουδαστές:  
Κουτσουράκης Βαγγέλης  
Πάνου Βλάσης

Εμπειρογική  
[Signature]  
ΚΩΝ/ΝΟΣ ΞΕΝΟΣ



Ευχαριστούμε για την πολύτιμη βοήθεια το καθηγητή  
κ.Ιωάννη Καπόλο

Τ.Ε.Ι. ΜΕΣΣΟΛΟΝΝΕΩΝ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
Αριθμ. Εισαγωγής 524

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

	σελ.
SEAREX	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: Ο μόλυβδος-210 στο πρόγραμμα:SEAREX: Ενας ανιχνευτής αερολυμάτων δια μέσου του Ειρηνικού Ωκεανού	2
1.1 Εισαγωγή	2
1.2 Οι ροές εναπόθεσης του $^{210}\text{Pb}$	4
1.2.1 Το πρότυπο της ροής του $^{210}\text{Pb}$ διαμέσου του βόρειου Ειρηνικού Ωκεανού	4
1.2.2 Οι ροές του $^{210}\text{Pb}$ από εδαφικά προφίλ στα νησιά της Χαβάης	7
1.3 Ο $^{210}\text{Pb}$ στα αερολύματα	9
1.3.1 Οι μεγάλες ποσότητες των συλλογών στα φίλτρα που βρίσκονται στις θέσεις του προγράμματος SEAREX	9
1.3.2 Πρότυπα χώρου στην μέση συγκέντρωση $^{210}\text{Pb}$	12
1.3.3 Διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του $^{210}\text{Pb}$ με το χρόνο	13
1.3.4 Η κατανομή του $^{210}\text{Po}$ και του $^{210}\text{Pb}$ σε μελέτες επίδρασης	15
1.4 Ο $^{210}\text{Pb}$ και τα άλλα συστατικά των αερολυμάτων	17
1.4.1 Ο $^{210}\text{Pb}$ και η Ασιατική σκόνη	18
1.4.2 Ο $^{210}\text{Pb}$ και τα οργανικά	21
1.4.3 Ο $^{210}\text{Pb}$ και τα θειικά άλατα	24
1.5 Συμπεράσματα	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: Ο ατμοσφαιρικός και ο Ωκεάνιος κύκλος του Η	32
2.1 Εισαγωγή	32
2.1.1 Η ροή του υδραργύρου στο περιβάλλον	32

	σελ.
2.1.2 Ο κύκλος του $H_2$ στους ωκεανούς	35
2.1.3 Ο κύκλος του $H_2$ στην ατμόσφαιρα	35
2.2 Η φυσιοχημική άποψη του κύκλου του $H_2$	38
2.2.1 SPECIATION του υδραργύρου	38
2.2.2 Ο βιογεωχημικός κύκλος του $H_2$ στο θαλάσσιο περιβάλλον	39
2.3 Αναλυτική	43
2.3.1 Λειτουργικοί ορισμοί: ατμοσφαιρικός $H_2$	43
2.3.1.1 Ο $H_2$ ως σωματίδιο	43
2.3.1.2 Ο ολικός αέριος $H_2$	43
2.3.1.3 Ο ανόργανος και ο οργανικός αέριος $H_2$	44
2.3.2 Λειτουργικοί προσδιορισμοί: Ο $H_2$ στο θαλάσσιο νερό	46
2.3.2.1 Ο χημικά ενεργός $H_2$	46
2.3.2.2 Ο ολικός $H_2$	46
2.4 Οι ροές εναπόθεσης του $H_2$	48
2.4.1 Η εναπόθεση του $H_2$ στην επιφάνεια της θάλασσας	50
2.4.1.1 Καταβύθιση	50
2.4.1.2 Η ξηρή εναπόθεση	53
2.4.1.3 Η εναπόθεση του αέριου $H_2$	54
2.4.2 Η εναπόθεση του ωκεάνιου $H_2$	55
2.4.3 Η παγκόσμια εναπόθεση του $H_2$	56
2.5 Η ωκεάνια κατανομή του $H_2$	57
2.5.1 Ο ωκεάνιος χρόνος παραμονής για τον $H_2$	57
2.5.2 Τα ωκεάνια προφίλ του $H_2$	58
2.6 Ο ατμοσφαιρικός κύκλος του $H_2$	59
2.6.1 $H_2$ : Ένα ίχνος ατμοσφαιρικού αέριου	59
2.7 Οι ωκεάνιες πηγές του $H_2$	61
2.7.1 Η διαφυγή του $H_2$ από τον Ειρηνικό ωκεανό	

	σελ.
στον Ισημερινό:1980	61
2.7.2 Η διαφυγή του Η από τον Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό:1984	63
2.7.3 Η παραγωγή του αέριου Η στα παράκτια νερά	66
2.7.4 Το προφίλ του αέριου Η στο τροπικό Ειρηνικό ωκεανό	68
2.7.5 Η σπουδαιότητα της πτητικότητας του ωκέανιου Η	68
2.8 Η προσωρινή μεταβλητότητα των προηγούμενων συγκεντρώσεων του ατμοσφαιρικού Η πάνω από πολλούς ωκεανούς	72
2.8.1 Η μακροπρόθεσμη γήινη αλλαγή	72
2.8.2 Η βραχυπρόθεσμη μεταβλητότητα	73
2.9 Συμπεράσματα	75
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93

S E A R E X

Το πρόγραμμα SEAREX (SEA-AIR-EXCHANGE) (ανταλαγή θάλασσας αέρος) σχεδιάστηκε για να μελετήσει αμφότερες τις φυσικές και ανθρωπογενείς ουσίες στον Ειρηνικό Ωκεανό, και να ερμηνεύσει την διαδικασία που αφορά την ανταλαγή τους στην επιφάνεια θάλασσας αέρος.

Το πρόγραμμα κράτησε δέκα χρόνια και χρησιμοποίησε κυρίως νησιά για σταθμούς. Στο πρόγραμμα αυτό συνεργάστηκαν επιστήμονες διαφόρων ειδικοτήτων όπως χημικοί - φυσικοί και μετεωρολόγοι.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

Ο Μόλυβδος - 210 στο πρόγραμμα: SEAREX: Ένας ανιχνευτής αερολυμάτων δια μέσου του Ειρηνικού Ωκεανού.

### 1.1 Εισαγωγή

Σκοπός του προγράμματος SEAREX ήταν να προσδιοριστούν οι πηγές και οι κινήσεις των συστατικών των αερολυμάτων δια μέσου του Ειρηνικού Ωκεανού. Έτσι ένας ανιχνευτής ηπειρωτικών αερολυμάτων και αέριων μαζών, τα οποία είναι ελεύθερα από επιρροές από τοπικές πηγές, ήταν μια πολύτιμη βοήθεια για το πείραμα. Η μελέτη ενός ραδιενεργού ισοτόπου, ( $^{210}\text{Pb}$ ), το οποίο βρίσκεται στην αλυσίδα διάσπασης του ουράνιου 238 ( $^{238}\text{U}$ ) (Σχεδ. 1.1), βοηθάει σ' αυτή την μελέτη γιατί ο  $^{210}\text{Pb}$  διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα από την ραδιενεργό διάσπαση του αέριου  $^{222}\text{Rn}$  (χρόνος ημίσειας ζωής 3,8 ημέρες), το οποίο δραπετεύει συνεχώς από εδάφη μέσα στο ηπειρωτικό όριο και όντας ευγενές αέριο, είναι διασκορπισμένο και μεταφέρεται μαζί με άλλα συστατικά στο οριακό στρώμα.

Έτσι υφίσταται διαρκή ραδιενεργό διάσπαση δια μέσου μιας σειράς από βραχύβιους θυγατρικούς πυρήνες σε  $^{210}\text{Pb}$ , που γρήγορα συνεννώνεται στα αερολύματα του περιβάλλοντος. Όπως και σε αρκετά άλλα συστατικά των αερολυμάτων, τα οποία επίσης υφίστανται μετατροπή από αέρια σε σωματίδια, η μέση διάμετρος των περιεχομένων σωματιδίων του  $^{210}\text{Pb}$  κυμαίνεται μεταξύ 0,3 - 0,4  $\mu\text{m}$ . Τυπικά το 90% ή περισσότερο είναι παρόν σε σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 1  $\mu\text{m}$ . Ο χρόνος ημίσειας ζωής του ραδονίου ( $\text{Rn}$ ) απέχει πολύ από τον τυπικό χρόνο μεταφοράς

του αέρα πάνω από τα νησιά του δικτύου πληροφοριών του προγράμματος SEAREX (Σχεδ.1.2), έτσι το <sup>229</sup>Rη "δραπετεύοντας" από τα νησιά δεν έχει υπολογίσιμη επιρροή στο <sup>210</sup>Pb στον αέρα (MOORE κ.ά., 1974). Ο χρόνος ημίσειας ζωής του <sup>210</sup>Pb είναι 22 έτη και επομένως ως επί το πλείστον απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα, όχι μέσω ραδιενεργού αποσύνθεσης, αλλά μέσω εναπόθεσης του αερολύματος. Οι αρχές της ατμοσφαιρικής συμπεριφοράς του ραδονίου (Rη) και των θυγατρικών πυρήνων έχουν ανασκοπηθεί από τον TUREKIAN(1977).

Η γεωχημεία του <sup>210</sup>Pb το καθιστά σχεδόν απρόσβλητο στην μόλυνση όταν χρησιμοποιείται σαν ανιχνευτής για μεγάλης ακτίνας μεταφορά. Η ικανότητα εισροής του στην ατμόσφαιρα είναι υπερβολικά υψηλή συγκρινόμενη με αυτή άλλων στοιχείων: σχεδόν 10% από το <sup>222</sup>Rη, που παράγεται στο υψηλότερο σημείο των εδαφών, "δραπετεύει" στην ατμόσφαιρα και αποσυντίθεται σε <sup>210</sup>Pb. Σαν αποτέλεσμα, η ενεργότητα του <sup>210</sup>Pb ανά μονάδα μάζας του αερολύματος είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη απ'ότι αυτή άλλων υλικών.

Για παράδειγμα, ο λόγος <sup>210</sup>Pb/A σε αερολύματα που συλλέχθηκαν στο πρόγραμμα SEAREX είναι  $10^4$  ως  $10^5$  μεγαλύτερος από αυτόν στο έδαφος· ο ολικός λόγος <sup>210</sup>Pb/SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> είναι  $10^5$  φορές μεγαλύτερος από αυτόν στο θαλασσινό νερό. Σαν αποτέλεσμα, οι μετρήσεις <sup>210</sup>Pb σε αερολύματα και η εναπόθεση είναι λιγότερο ευμετάβλητες στη μόλυνση, όπως ο συνυπολογισμός αιωρούμενων σωματιδίων ή θαλάσσιου άλατος, απ'ότι είναι οι προσδιορισμοί των οποιονδήποτε στοιχείων που μετρήθηκαν στο SEAREX. Ως συνέπεια, είναι συχνά εύκολο να μετρηθεί η ροή καθίζησης του <sup>210</sup>Pb σε ένα



δοχείο - συλλέκτη όταν οι τοπικές συνθήκες το καθιστούν αδύνατο να διαχωρίσει την καθίζηση από τοπικά ανακυκλούμενα συστατικά άλλων στοιχείων.

## 1.2 Οι ροές εναπόθεσης του $^{210}\text{Pb}$

Η μελέτη της ροής του  $^{210}\text{Pb}$  από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια μπορεί να γίνει είτε με δοχεία - συλλέκτες είτε διαμέσω ανάλυσης για  $^{210}\text{Pb}$  και  $^{214}\text{Pb}$  ως συνάρτηση του προφίλ του εδάφους (TUREKIAN κ.α. 1977, GRAUSTEIN και TUREKIAN, 1986). Ήταν δυνατό να ληφθούν κατάλληλα δείγματα εδάφους για μετρήσεις εναπόθεσης μόνο από τη νήσο NORFOLK και τις νήσους της Χαβάης η εδαφική ανομοιομορφία ήταν πολύ μεγάλη στις άλλες τοποθεσίες. Μετρήσεις έγιναν για την εναπόθεση του  $^{210}\text{Pb}$  σε δοχεία - συλλέκτες λαμβάνοντας δείγματα συστηματικά για περίπου περισσότερο από ένα έτος στις περιοχές MIDWAY, OAHU, ENEWETAK και FANNING.

### 1.2.1 Το πρότυπο της ροής του $^{210}\text{Pb}$ διαμέσου του βορείου Ειρηνικού Ωκεανού

Οι πληροφορίες του προγράμματος SEAREX συνδιάσθησαν με αυτές που λήφθηκαν από τον TSUNOGAI (1985) για την Ιαπωνία και αυτές που διατέθηκαν για την αιτή της βόρειας Αμερικής (FULLER και HAMMOND 1983, MONOGHAN κ.α. 1986) για να ληφθεί ένα πρότυπο για τη ροή του  $^{210}\text{Pb}$  στον Ειρηνικό Ωκεανό (Σχεδ.1.3). Η αναλογία εναπόθεσης είναι σχεδόν 2 DPM ανά  $\text{CM}^2$  και ανά έτος (DPM:διάλυση ανά λεπτό)

στην Ιαπωνία και μειώνεται απότομα προς ανατολάς διαμέσου του Ειρηνικού Ωκεανού. Οι ροές σε αραιά διασκορπισμένα σημεία στα μέσα της λειάνης του Ειρηνικού και στην άκρη της δυτικής ακτής των ΗΠΑ κυμαίνονται μεταξύ 0,2 - 0,3 DPM ανά  $CM^2$  και ανά έτος.

Το πρότυπο της απότομης μείωσης σε μια ομοιόμορφη τιμή είναι διαφορετικό από αυτό που προβλέπεται από το απλό μονοδιάστατο μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον TUREKIAN (1977) και στο οποίο η κατακόρυφη στήλη αέρος υποθέτεται σαν να ήταν καλά αναμεμιγμένη και ο ρυθμός εναπόθεσης θεωρήθηκε ίσος με το γινόμενο μιας τοπικής στήλης αέρα και μιας παγκόσμιας σταθεράς για το ρυθμό μεταφοράς.

Μια βάση για την κατανόηση της εναπόθεσης του  $^{210}Pb$  διαμέσου του βορείου Ειρηνικού Ωκεανού μπορεί να βρεθεί λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβολές στη μεταφορά και στον καθαρισμό ως συνάρτηση του υψόμετρου. Πάνω από τις ηπειρωτικές τους πηγές, οι συγκεντρώσεις του  $^{222}Rn$  (βλέπε πχ. LIU κ.α. 1984) και του  $^{210}Pb$  μειώνονται με το υψόμετρο. Πάνω από την κεντρική Βόρεια Αμερική, η συγκέντρωση του  $^{210}Pb$  είναι περίπου κατά ένα παράγοντα του δέκα λιγότερο στην τροπόπαυση(\*) από ότι είναι στην επιφάνεια (MOORE κ.α. 1973). Σαν αποτέλεσμα, όταν ο ηπειρωτικός αέρας μεταφέρεται πάνω από τον Ωκεανό οι συγκεντρώσεις του  $^{210}Pb$  στο οριακό στρώμα είναι αρχικά υψηλότερες απ' ότι στο εσωτερικό της τροπόσφαιρας. Στη

(\*) τροπόπαυση (μεταβατική ζώνη μεταξύ τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας).

στήλη αέρος πάνω από τους Ωκεανούς σε χαμηλά γεωγραφικά πλάτη ο καθαρισμός των αερολυμάτων είναι πολύ περισσότερο ταχύς στο επιφανειακό στρώμα απ'ότι από πάνω του. Εξαιτίας αυτού η συγιέντρωση των αερολυμάτων που προέρχονται από τις ηπείρους μπορεί να αυξηθεί με το υψόμετρο πάνω από τους Ωκεανούς.

Στη Χαβάη, όπου ο διαχωρισμός μεταξύ του θαλάσσιου επιφανειακού στρώματος και της ελεύθερης τροπόσφαιρας είναι εξαρτώμενος από την αντιστροφή του τροπικού αέρα (TRADEWIND), ο MOORE (1974) βρήκε ότι ο λόγος ( $^{210}\text{BI} / ^{210}\text{PB}$ ) στον αέρα ήταν περίπου ο ίδιος από την αντιστροφή του προαναφερθέντος τροπικού αέρα και οι συγιεντρώσεις των  $^{210}\text{PB}$ ,  $^{210}\text{BI}$  και  $^{90}\text{SR}$  ήταν όλες 3,3 φορές μικρότερες κάτω από την αντιστροφή απ'ότι από πάνω. Καθώς το  $^{210}\text{BI}$  (χρόνος ημίσειας ζωής=5 ημέρες) παράγεται από την διάσπαση του  $^{210}\text{PB}$  (χρόνος ημίσειας ζωής=22 έτη), η σταθερότητα του λόγου την ενεργητικότητα ( $^{210}\text{BI} / ^{210}\text{PB}$ ) πάνω και κάτω από την αντιστροφή του τροπικού αέρα καθώς και η διαφορά μεταξύ της απόλυτης συγιέντρωσης, προϋποθέτουν ότι η μεταφορά από την ελεύθερη τροπόσφαιρα είναι η αρχική πηγή των ισοτόπων αυτών στο αερόλυμα του θαλάσσιου επιφανειακού στρώματος. Τα αποτελέσματα από το μακροπρόθεσμο δειγματοληπτικό πρόγραμμα έδωσαν αποτελέσματα ίδια με αυτά των συγιεντρώσεων που παρατήρησε ο MOORE (1974). Η κύρια συγιέντρωση  $^{210}\text{PB}$  στο παρατηρητήριο του MAUHA LOA που, σ'ένα ύψωμα 3400 μ, είναι στην ελεύθερη τροπόσφαιρα, ήταν 20 DPM/1000 M<sup>3</sup>, η οποία είναι διπλάσια από την τιμή των 10 DPM που παρατηρήθηκε στο ύψος της θάλασσας στο OAHU.

Τα ηπειρωτικά προερχόμενα αερολύματα εντός του θαλάσσιου επιφανειακού στρώματος είναι εναποθετημένα εντός περίπου χιλίων χιλιομέτρων από την ηπειρωτική παρυφή. Η μεταφορά των αερολυμάτων διαμέσου της μέσης και ανώτερης τροπόσφαιρας είναι ταχύτερη, εξαιτίας των δυνατών ανέμων, και οι αναλογίες απομάκρυνσης μπορεί να είναι μικρότερες από αυτές του θαλάσσιου επιφανειακού στρώματος. Έτσι, τα ηπειρωτικά προερχόμενα αερολύματα μπορεί να μεταφερθούν σ' αυτά τα υψόμετρα από την άλλη άκρη της λειάνης του Ωκεανού.

Ο όγκος των αερολυμάτων από την ηπειρωτική πηγή στο απομακρυσμένο θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα προέρχεται από την ανταλλαγή με τον υπερκείμενο αέρα, όπως δείχθηκε στο ENEWETAK από τον DUCE (1983) για την Ασιατική σιόνη και για το <sup>210</sup>Pb από τους TÜREKIAN και COCHRAN (1981). Η ταχύτητα απαλλαγής των αερολυμάτων μεταξύ της ελεύθερης τροπόσφαιρας και του επιφανειακού στρώματος είναι έτσι ένας σημαντικός παράγοντας στον καθαρισμό της απόστασης της μεταφοράς.

Σ' αυτό το γενικό μοντέλο το κυρίως πρότυπο μεταφοράς είναι το σύνολο των επιδράσεων των μεμονομένων τροχιών μεταφοράς. Η ομοιομορφία της ροής του <sup>210</sup>Pb στο μέσο του Ειρηνικού θεωρείτο ως αποτέλεσμα του τεράστιου αριθμού των τροχιών που μπορούν να μεταφέρουν τον <sup>210</sup>Pb από τις ηπείρους στα μέσα του Ειρηνικού.

#### 1.2.2. Οι ροές του 210 Pb από εδαφικά προφίλ στα νησιά της Χαβάης

Εξαιτίας της καλής ανάπτυξης των εδαφικών προφίλ στις

νήσους της Χαβάης ήταν εφικτή η μέτρηση της ροής του  $^{210}\text{Pb}$  σε θέσεις με διαφορετικές ποσότητες καθίζησης. Το σχεδιάγραμμα 1.4α δείχνει ότι υπάρχει έντονος και σαφής συσχετισμός της ροής με την καθίζηση. Αυτή η συσχέτιση μεταξύ εναπόθεσης και βροχόπτωσης είναι αντιπροσωπευτική της συμπεριφοράς των ανιχνευτικών σε περιοχές όπου υπάρχουν έντονες τοπικές διαβαθμίσεις στην εναπόθεση, που οφείλονται στην άνοδο, εξαιτίας της μορφολογίας του εδάφους της ομοιόμορφης μάζας του αέρα (HARDY και ALEXANDER, 1962).

Εκτός από το  $^{210}\text{Pb}$  τα εδάφη επίσης συγκρατούν  $^{137}\text{CS}$ , ένα προϊόν διάσπασης που εγχείεται στην στρατόσφαιρα ως αποτέλεσμα πυρηνικών δοκιμών (όπλα) στην ατμόσφαιρα, τότε συνολικά κατανέμεται και μεταφέρεται στην τροπόσφαιρα προτού κατακαθίσει στην επιφάνεια της γης. Πάνω από τις ηπείρους, όπου η επιφάνεια αποτελεί πηγή του  $^{222}\text{Rn}$ , ο λόγος  $^{137}\text{CS}/^{210}\text{Pb}$  αυξάνει με το υψόμετρο, και έτσι η καθίζηση στα εδάφη είναι συνάρτηση του υψόμετρου από το οποίο απομακρύνθηκαν τα αερολύματα που είχαν κατακαθίσει. Εδάφη σε μεγάλα υψόμετρα στις ανατολικές ΗΠΑ δείχνουν υψηλές τιμές  $^{210}\text{Pb}$  και  $^{137}\text{CS}$  και μικρό λόγο  $^{137}\text{CS}/^{210}\text{Pb}$  υποδηλώνοντας αυξανόμενη απομάκρυνση των αερολυμάτων από μικρότερα γεωγραφικά πλάτη (GRAUSTEIN και TUREKIAN 1986, 1989). Το σχεδιάγραμμα 1.4β δείχνει ότι ο λόγος  $^{137}\text{CS}/^{210}\text{Pb}$  στα εδάφη της Χαβάης δεν ποικίλει με την καθίζηση.

Αυτή η ομοιομορφία του λόγου  $^{137}\text{CS}/^{210}\text{Pb}$  δείχνει ότι η εναπόθεση στις νήσους της Χαβάης προέρχεται από τις μάζες του αέρα στις οποίες δεν υπάρχουν συνεχείς κατακόρυφες

διαβαθμίσεις στο λόγο  $^{137}\text{CS}/^{210}\text{Pb}$ . Η ομοιομορφία στο λόγο των συστατικών των αερολυμάτων με το υψόμετρο είναι σύμφωνη με το παραπάνω μοντέλο για τη μεταφορά των παραγόμενων στις ηπείρους αερολυμάτων στα μέσα του Ειρηνικού διαμέσου της μεσοτροπόσφαιρας.

Η γεωγραφική κατανομή του λόγου  $^{137}\text{CS}/^{210}\text{Pb}$  πάνω από τα νησιά είναι μια απόδειξη της σπουδαιότητας της τοπικής εναπόθεσης του  $^{210}\text{Pb}$  προερχομένου από τα δύο ενεργά ηφαίστεια στην Χαβάη (MAUNALOHA και KILAUEA). Τα αποτελέσματα από την χρήση CS σαν στερεοποιητή, υποδηλώνουν μόνο μικρότερες αυξήσεις στα υπολείμματα του  $^{210}\text{Pb}$ , καθώς προσεγγίζονται οι ηφαιστειογενείς κρατήρες (Σχεδ. 1.5). Η ανάλυση δεν είναι αρκετά ειτεταμένη για να δείξει την προσ αύξηση των ροών που συμπερένεται ότι υπάρχει από την έλλειψη του  $^{210}\text{Pb}$  στην πρόσφατη λάβα από το ηφαίστειο KILAUEA.

### 1.3 Ο $^{210}\text{Pb}$ στα αερολύματα

#### 1.3.1 Οι μεγάλες ποσότητες των συλλογών στα φίλτρα που βρίσκονται στις θέσεις του προγράμματος SEAREX

Για να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις του  $^{210}\text{Pb}$  στον αέρα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε τεμάχια φίλτρων τύπου WHATMAN 41, τα οποία είχαν συλλεχθεί σε εβδομαδιαία βάση σαν μέρος του ASIAN DUST NETWORK, και το οποίο είχε χωριστεί και σταλεί στους διάφορους συμμετέχοντες στο πρόγραμμα SEAREX για ανάλυση. Οι αντλίες για τα φίλτρα αυτά ήταν ελεγχόμενες τμηματικά, τις χειρίζονταν και τις χρησιμοποιούσαν μόνο όταν ο άνεμος ήταν από την σωστή

κατεύθυνση, λίγο πριν φτάσει στον δειγματολήπτη και αφού είχε περιστραφεί πάνω από τον Ωκεανό. Οι δειγματοληπτικές θέσεις ήταν πάνω σε πολύ μικρά νησιά για να συμβάλουν σημαντικά στην συνεισφορά στο  $^{210}\text{Pb}$  του αέρα. Η ενεργότητα του  $^{210}\text{Pb}$  στα κενά φίλτρα είναι σημαντικά πιο μειωμένη απ' ό τι στα εικτεθειμένα φίλτρα, έτσι τα δεδομένα από το  $^{210}\text{Pb}$  είναι αξιόπιστα όσον αφορά τον μη μολυσμένο αέρα πάνω από το μέσο του Ωκεανού.

Υπάρχουν δύο περιορισμοί στην ερμηνεία των λαμβανομένων δεδομένων του  $^{210}\text{Pb}$  με ελεγχόμενο τομέα δειγματοληψίας στα φίλτρα WHATMAN 41 που χρησιμοποιούνται στο πρόγραμμα SEAREX. Πρώτον, η απουσία δειγματοληψίας κατά την διάρκεια συνθηκών ειτός τομέα, συνεπάγεται το συστηματικό αποκλεισμό των αερολυμάτων κατά τη διάρκεια καιρικιών PATTERNS. Το πιο έντυπωσιακό παράδειγμα ήταν στο νησί FANNING κατά τη διάρκεια των οχτώ πρώτων μηνών του έτους 1982, όταν ένας δυνατός EL NINO-SOUTHERN OSCILLATION προκάλεσε συνεχείς καταστάσεις ειτός τομέα. Δεύτερον, το φίλτρο WHATMAN 41 δεν συλλέγει ποσοτικά τα υπομικρομετρικά αερολύματα που μεταφέρουν το  $^{210}\text{Pb}$ , όμως παρ' όλο αυτά το χαμηλό επίπεδο ρυπαντών και η καταλληλότητα του για ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίου το καθιστούν μια κατάλληλη επιλογή για χρήση στο πολυσύστατο δίκτυο του SEAREX. Οι μελέτες στο εργαστήριο αλλά και εξωτερικά δείχνουν ότι η συλλεκτική ικανότητα των φίλτρων WHATMAN 41 για το  $^{210}\text{Pb}$  στο θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα κυμαίνεται μεταξύ 70-80 %.

Για παράδειγμα, ο LOCKHART (1963) βρήκε αυτή την τιμή για το  $^{210}\text{Pb}$  και το  $^{214}\text{Bi}$  των αερολυμάτων και οι

TUREKIAN και COCHRAN (1981 α) ανέφεραν ότι η ενεργότητα του  $^{210}\text{Pb}$  στα φίλτρα WHATMAN 41 ήταν περίπου 25% αυτού στο πρώτο φίλτρο μέσα στη ροή. Κατά την διάρκεια του προγράμματος SEAREX στην Ν.Ζηλανδία, βρέθηκε ότι η ενεργότητα του  $^{210}\text{Pb}$  σε ένα φίλτρο WHATMAN 41 ήταν περίπου 80% αυτού σε ένα διπλό δείγμα προσλαμβανόμενο από ένα φίλτρο GELMAN τύπου Α, το οποίο έχει την ικανότητα σύλληψης +99% για υπομικρομετρικά αερολύματα (Α. PSZENNY και D. ERICKSON).

Τα διπλά δείγματα που συλλέχθηκαν και στο WHATMAN 41 και σε μέσο υψηλής συλληπτικής ικανότητας λήφθηκαν μόνο σε μία θέση στο δίκτυο SEAREX. Εφόσον δεν είναι γνωστό πως το μέγεθος της κατανομής του  $^{210}\text{Pb}$  αλλάζει είτε ανάμεσα σε σταθμούς στο δίκτυο SEAREX, ή με το χρόνο σε δεδομένο σταθμό, όλα τα δεδομένα έχουν αναφερθεί σαν ενεργότητες του  $^{210}\text{Pb}$  στο φίλτρο WHATMAN 41. Στην βάση των παρατηρήσεων που συζητήθηκε παραπάνω, οι πραγματικές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του  $^{210}\text{Pb}$  είναι πιθανώς περίπου 30% μεγαλύτερες από αυτές που αναφέρθηκαν, εκτός από τότε που χρησιμοποιήθηκαν τα διπλά φίλτρα. Δεν είναι, ωστόσο, πιστευτό ότι η σχετική μεταβολή χώρου ή χρόνου θα παραποιηθεί. Τα περισσότερα από τα στοιχεία που μετρήθηκαν στο πρόγραμμα SEAREX, συμπεριλαμβανομένου και του αλουμινίου, μεταφέρονται από υπερμικρομετρικά αερολύματα, τα οποία συλλέγονται αποδοτικά από τα φίλτρα WHATMAN 41. Η διόρθωση αυτή του 30% δεν είναι συνεπώς η κατάλληλη για τα στοιχεία αυτά (DUCE 1983).

Επιπλέον, στις θέσεις όπου πραγματοποιήθηκαν όλες οι μετρήσεις του δικτύου SEAREX, οι τιμές του  $^{210}\text{Pb}$  είναι



επίσης διαθέσιμες για τις θέσεις GUAM και BELAU, που αρχικά περιλάμβαναν το δίκτυο του SEAREX ASIAN DUST, αλλά εγκαταλείφθηκαν έπειτα από ένα χρόνο εξαιτίας προβλημάτων τοπικής μόλυνσης για αρκετά ενδιαφέροντα χημικά στοιχεία. Ωστόσο, αυτές οι τοπικές πηγές δεν θα είχαν καμία μετρήσιμη επίδραση στο  $^{210}\text{Pb}$ .

### 1.3.2. Πρότυπα χώρου στην μέση συγκέντρωση $^{210}\text{Pb}$

Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του  $^{210}\text{Pb}$  στο αέρα στις θέσεις του δικτύου στο βόρειο Ειρηνικό (ή ASIAN DUST) γενικά μειώνονται από βορρά προς νότο (Σχεδ. 1.6). Αυτό το πρότυπο μπορεί να εξηγηθεί με απλά λόγια από την απόσταση από τις ηπείρους και τις διευθύνσεις των επικρατούντων ανέμων. Οι τιμές είναι μεγαλύτερες στο SHEMYA, η θέση που είναι πλησιέστερη στην Ασία και μειώνονται προς τον Ισημερινό. Η μέση τιμή στο MIDWAY, κοντά στο όριο μεταξύ των δυτικών και ανατολικών τροπικών ανέμων, είναι σχεδόν τόσο μεγάλη όσο αυτή στην SHEMYA. Υπάρχει μια μικρή διαφορά στις μέσες τιμές για τις τέσσερις θέσεις μεταξύ του OAHU και του Ισημερινού, μολονότι το FANNING, ο πιο απομακρυσμένος σταθμός έχει την χαμηλότερη μέση τιμή και το GUAM, η κοντινότερη θέση στην Ασία, έχει την υψηλότερη μέση τιμή. Αυτό το πρότυπο εξηγείται καλύτερα από το μοντέλο που πρότεινε ο MERRILL (1985). Η υψηλή συγκέντρωση σκόνης στο ENEWETAK συσχετίζεται με απότομη μεταφορά αέρος προς δύση από την Ασία σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη, ακολουθούμενα από καθίζηση και συγχώνευση στη βορειοανατολική ροή των

τροπικών ανέμων. Δεδομένου του προτύπου ροής, η οδός του Ασιατικού αέρα στις περιοχές ENEWETAK, GUAM και BELAU είναι μεγαλύτερη από ότι αυτή στο MIDWAY, και υπάρχει μια διάλυση αέρια σε χαμηλή συγκέντρωση <sup>210</sup>Pb λόγω της κυκλοφορίας από μικρότερο γεωγραφικό πλάτος πάνω σε μεγάλες περιοχές του Ωκεανού.

Η συγκέντρωση του <sup>210</sup>Pb στο αέρα πάνω από το νότιο Ειρηνικό είναι σχεδόν μισή απ' ότι στο βόρειο Ειρηνικό (Σχεδ. 1.6), που απεικονίζει την μικρότερη αναλογία της Ξηράς ως προς το νερό στο νοτιότερο ημισφαίριο. Οι χαμηλότερες τιμές για το <sup>210</sup>Pb βρέθηκαν στο FUNAFUTI και SAMOA, που είναι οι θέσεις στο κέντρο του τροπικού ανέμου. Το NAURU είναι τόσο κοντά στον Ισημερινό που βρίσκεται βόρεια της εσωτερικής ζώνης (ITCZ), κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στο βόρειο ημισφαίριο και μετεωρολογικά βρίσκεται στο βόρειο ημισφαίριο. Οι θέσεις νοτιότερα είναι στα δυτικά ή αρκιά κοντά τους, έτσι ώστε να εντοπίζουν αμεσότερα την άνοδο του <sup>210</sup>Pb στην ήπειρο της Αυστραλίας απ' ότι στο FUNAFUTI και SAMOA. Η συγκέντρωσή του <sup>210</sup>Pb στην Νέα Καληδονία, που είναι η πλησιέστερη στην Αυστραλία θέση, είναι η μεγαλύτερη απ' όλες τις θέσεις του νότιου ημισφαιρίου και σχεδόν τόσο μεγάλη όσο αυτές που βρίσκονται πάνω από το βόρειο Ειρηνικό.

### 1.3.3 Διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του <sup>210</sup>Pb με το χρόνο

Αρκετά χαρακτηριστικά στοιχεία της κλιματολογίας των σταθμών του δικτύου SEAREX (ASIAN DUST NETWORK) εξάγονται

από τα σχ. 1.7 και 1.8 για το βόρειο και νότιο Ειρηνικό αντίστοιχα.

Νωρίς την άνοιξη του 1979 υψηλές τιμές του  $^{210}\text{Pb}$  αιολούθησε σταδιακή μείωση σε μια ελάχιστη, όπως περιγράφεται από τους TUREKIAN και COCHRAN (1981) και το ENEWETAK, αλλά επίσης και στα MIDWAY, OAHU, BELAU και GUAM. Αυτές οι υψηλές τιμές του  $^{210}\text{Pb}$  συμφωνούν με τα περιστατικά ταχείας μεταφοράς του αέρα από την Ασία, που συχνά συνοδεύονται από την μεταφορά σιόνης από τις ερήμους της κεντρικής Ασίας στα μέσα του Ειρηνικού (VEMATSU κ.α. 1983, 1985). Αυτή η εβδομαδιαία διακύμανση στο MIDWAY, η πλησιέστερη στα δυτικά θέση, είναι η σπουδαιότερη από αυτές τις θέσεις, αλλά η διακύμανση μεταξύ των εποχών φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στις θέσεις που βρίσκονται πλησιέστερα στον Ισημερινό απ' ό,τι σ' αυτές που είναι βορειότερα. Οι διακυμάνσεις μεταξύ θέσης και εποχής του  $^{210}\text{Pb}$  είναι πολύ μικρότερες από αυτές του AL.

Η συγκέντρωση του  $^{210}\text{Pb}$  στο SHEMYA είναι σχεδόν δέκα φορές μεγαλύτερη προς το τέλος του φθινοπώρου και το χειμώνα, από ό,τι το καλοκαίρι. Οι δε χειμερινές τιμές πλησιάζουν τις αντιπροσωπευτικές τιμές των ηπείρων. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, το SHEMYA είναι κοντά στο όριο της αρκτικής αέριας μάζας, μια σχεδόν αέρια μάζα που βρίσκεται περίπου στο κέντρο του πόλου και που χαρακτηρίζεται α) από πολύ μικρή αναλογική μετακίνηση αερολύματος, β) από υψηλές συγκεντρώσεις του  $^{210}\text{Pb}$  και γ) από άλλα επιφανειακά πηγαιά αερολύματα (RAHM και MC-CAFFREY, 1980). Οι διαφυγές της αέριας μάζας της

αριτικώς κατά το χειμώνα προκαλούσαν υψηλές συγκεντρώσεις στη γύρω περιοχή. Στο NAURU, που βρίσκεται μόλις νότια του Ισημερινού, η εισβολή του αέρα από το βόρειο ημισφαίριο, διαμέσου του Ισημερινού, φαίνεται καθαρά σαν ένα γεγονός διάρκειας λίγων εβδομάδων το Μάρτιο και τον Απρίλιο. Η συγκέντρωση του  $^{210}\text{Pb}$  αυξάνεται κατά ένα παράγοντα που κυμαίνεται μεταξύ 2 και 5 κατά την διάρκεια αυτών των γεγονότων. Αυτή η προς το νότο μετανάστευση του ITCZ μπορεί επίσης να παρατηρηθεί στην συγκέντρωση του  $^{210}\text{Pb}$  στο FUNAFUTI, αλλά το σήμα δεν είναι πολύ ευδιάκριτο.

#### 1.3.4 Η κατανομή του $^{210}\text{Po}$ και του $^{210}\text{Pb}$ σε μελέτες επίδρασης

Ένας από τους σκοπούς του προγράμματος SEAREX δεν ήταν μόνο να καθορίσει τις κινήσεις των χημικών στοιχείων από τις ηπείρους στους Ωκεανούς, αλλά επίσης και την κίνηση των υλικών από τον ωκεανό στην ατμόσφαιρα. Μια μέθοδος παρακολούθησης αυτής της κίνησης βασίζεται στην παρατήρηση ότι ο λόγος των ενεργοτήτων ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ) στην επιφάνεια του νερού είναι περίπου 0,6 (NOZAKI, 1976). Ο λόγος αυτός, για φυσαλίδες που παράγονται, από θαλασσινό νερό εμπλουτισμένο με οργανικά μπορεί να είναι υψηλός με τιμή 3. Ο αναμενόμενος ατμοσφαιρικός λόγος ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ) πάνω από τους Ωκεανούς θα ήταν περίπου 0,06, με βάση το χρόνο παραμονής των αερολυμάτων που υπολογίσθηκαν από τις ηπειρωτικές θέσεις (GRAUSTEIN και TUREKIAN, 1986) αλλά και από τα μέσα του Ειρηνικού

(MOORE, 1973). Έτσι είναι ξεκάθαρο ότι οποιοδήποτε συστατικό του Ωκεανού μπορεί να αναγνωρισθεί με βάση αυτές τις προαναφερόμενες διαφορές.

Ποσότητα βροχής από το ENEWETAK που αναλύθηκε από τους TUREKIAN και COCHRAN (1981 α), έδειξε ένα μέσο λόγο ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ) δυσδιάκριτο από το μηδέν, υποδεικνύοντας την απουσία ανιχνεύσιμης ωκεάνιας επιφανειακής πηγής  $^{210}\text{Po}$ . Αφού τα αερολύματα της θάλασσας και τα εδαφικά υλικά που αιωρούνται πάλι, σχηματίζουν υπερμικρομετρικά αερολύματα, ο προερχόμενος από  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , καθώς και τα παράγωγα του, μεταφέρονται από υπομικρομετρικά αερολύματα, έτσι λαμβάνονται για δείγμα, τα από ξεχωριστές θέσεις ενός αερολύματος, μπορεί κανείς να αποκτήσει περισσότερες πληροφορίες για την πηγή των ραδιονουκλεοτιδίων απ'ότι μπορεί με ένα ποσοτικό δείγμα.

Το σχεδιάγραμμα 1.9α δείχνει την κατανομή των μεγεθών των αερολυμάτων που έχουν  $^{210}\text{Pb}$ , σε τρεις θέσεις στο δίκτυο SEAREX. Οι κατανομές στο OAHU και την Ν.Ζηλανδία είναι χαρακτηριστικές των δεδομένων που αναφέρθηκαν (SUNAK 1981, SCHNEIDER 1983): το 70-85% του  $^{210}\text{Pb}$  που υπάρχει στα αερολύματα έχει διάμετρο μικρότερη από 1 μm. Συγκρινόμενα, τα δείγματα που συλλέχθηκαν από R/V MOANA WARE κατά τη διάρκεια θαλάσσιας αναγνώρισης στα βορειοδυτικά του Ειρηνικού έδειξαν ότι ένα ασυνήθιστα μεγάλο κλάσμα, γύρω στο 30%, του  $^{210}\text{Pb}$  στα αερολύματα είχε διάμετρο μεταξύ 1-2 μm.

Σε δείγματα που συλλέχθηκαν από το OAHU, τα αερολύματα ήταν σε μέγεθος μικρότερο από 1 μm, και έδειξαν χαμηλούς λόγους ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ) σχεδόν μηδέν (Σχεδ. 1.9β). Μερικά από τα μεγαλύτερα αερολύματα έχουν λόγο ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ) στο

επίπεδο της επιφάνειας των ωκεανών νερών αλλά το κλάσμα της ολικής ενεργότητας του  $^{210}\text{Pb}$  σ' αυτό το επίπεδο είναι μικρό. Επιπλέον, εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους τους, συνεπάγεται μια σχετική υψηλή ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης, έτσι αερολύματα που είναι εμπλουτισμένα σε  $^{210}\text{Po}$ , πρέπει να έχουν σύντομο χρόνο παραμονής στο επιφανειακό στρώμα ωκεανού-αέρα και δεν μπορούν να έχουν σημαντική συνεισφορά σε μεγάλης απόστασης μεταφορά. Με τα βίαια τα μισά από τα δείγματα που συλλέχθηκαν στην θέση Ν.Ζηλανδίας και στα δυτικά του βορείου Ειρηνικού δεν δείχνουν μια σαφή τάση στο λόγο ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ) με το μέγεθος, αλλά στα δείγματα που παραμένουν ο λόγος ( $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ) αυξάνεται στα αερολύματα που είναι διαμέτρου μεγαλύτερης από 2  $\mu\text{m}$ .

#### 1.4 Ο $^{210}\text{Pb}$ και τα άλλα συστατικά των αερολυμάτων

Σκοπός της μελέτης του  $^{210}\text{Pb}$  στο πρόγραμμα SEAREX ήταν να χρησιμοποιηθούν οι ξεχωριστές ιδιότητες σαν ένα ηπειρωτικά παραγόμενο αερόλυμα με ένα αέριο πρόδρομο ( $^{222}\text{Rn}$ ) το οποίο δεν επηρεάζει σημαντικά την τοπική μόλυνση. Αυτός ο τομέας θα συγκρίνει τον  $^{210}\text{Pb}$  με τρία συστατικά των θαλάσσιων αερολυμάτων (το αλουμίνιο, το κλάσμα της ειδικής οργανικής ύλης και τα NON-SEASALT SULFATE) και θα δείξει πως οι μελέτες των πηγών, των ροών, ή και των δύο, μπορούν να επιτευχθούν. Οι αρχές μπορούν να εφαρμοστούν σε όλα τα συστατικά που μετρήθηκαν στο πρόγραμμα SEAREX.

#### 1.4.1. Ο 210 Pb και η Ασιατική σκόνη

Σ' αυτήν την αρχική φάση του προγράμματος SEAREX στο ENEWETAK οι TUREKIAN και COCHRAN (1981α, 1981β) έδειξαν ότι υπήρχε έντονος συσχετισμός του  $^{210}\text{Pb}$  με το Αλ σε δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν σ' ένα ελεγχόμενο τομέα.

Χρησιμοποιώντας την ετήσια καθίζηση του  $^{210}\text{Pb}$  και τον ετήσιο μέσο λόγο ( $^{210}\text{Pb}/\text{Αλ}$ ) μπόρεσαν να υπολογίσουν την ετήσια ροή του Αλ στο ENEWETAK. Αυτή η τιμή βασισμένη σε μικρή περίοδο δειγματοληψίας, ήταν  $0,63 \mu\text{g Αλ ανά } \text{cm}^2$  και ανά έτος. Αν και ο  $^{210}\text{Pb}$  εμφανίζεται σαν ένα υπομικρομετρικό αερόλυμα, εξαιτίας του γεγονότος ότι ο Αλ σχετίζεται με μεγαλύτερα σωματίδια των αερολυμάτων, ο συσχετισμός παρατηρείται επειδή τα δεδομένα απεικονίζουν μια μικτή καμπύλη μεταξύ του Ασιατικού αέρα, με το χαρακτηριστικό του φορτίο, και του αέρα από το ανατολικό τμήμα του Ειρηνικού.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν διαφορές στις ιδιότητες του  $^{210}\text{Pb}$  και του Αλ και αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανόηση των τρόπων μεταφοράς των δύο στοιχείων. Η εποχιακή μεταβολή του Αλ στις θέσεις που είναι στα νησιά είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτή του  $^{210}\text{Pb}$  (Σχεδ. 1.10). Ομοίως, ο λόγος της μέσης συγκέντρωσης του Αλ στο MIDWAY σε σχέση με αυτόν στο FUNNING είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από αυτόν που είναι για τον  $^{210}\text{Pb}$  (Σχεδ. 1.11). Το σχεδιάγραμμα 1.12 δείχνει τις συγκεντρώσεις του Αλ και του  $^{210}\text{Pb}$  που μετρήθηκαν σε εβδομαδιαία δείγματα στο OAHU. Αν εξεταστούν μόνο λίγα

γεγονότα, ο συσχετισμός μεταξύ του Αλ και του  $^{210}\text{Pb}$  φαίνεται να είναι μεγάλος γιατί τα γεγονότα που ευνοούν την μεταφορά του Αλ ευνοούν και την μεταφορά του  $^{210}\text{Pb}$ . Παρόλα αυτά, αν ληφθούν υπ' όψην όλα τα γεγονότα, ο συσχετισμός είναι πολύ μικρότερος, επειδή υπάρχουν περιπτώσεις που ο ηπειρωτικός αέρας έχει υψηλό ποσοστό  $^{210}\text{Pb}$  και χαμηλό Αλ.

Στο σχεδιάγραμμα 1.13 φαίνεται γραφικά η μέση τιμή του  $^{210}\text{Pb}$  και του Αλ σε κάθε μια από τις θέσεις. Αν και υπάρχει μια γενική γραμμική μεταβολή δεν περνά από την αρχή των άλλων και για αρκετές θέσεις οι τιμές του Αλ παραμένουν κοντά στο μηδέν.

Υπάρχουν δύο ειδών ηπειρωτικές πηγές που εκφράζουν αυτή τη σχέση: α) μια δασώδης περιοχή (περιβάλλον χαμηλό σε άμμο) και β) μια έρημος (περιβάλλον με υψηλή περιεκτικότητα σε άμμο). Η διαφορά της ισχύς του  $^{222}\text{Rn}$ , των δύο αυτών περιβαλλόντων, είναι μικρότερη απ' ότι η διαφορά της ισχύος σε πηγές της άμμου και έτσι σημειώνονται διαφορές στο λόγο (Αλ/ $^{210}\text{Pb}$ ) του αέρα από τις δύο αυτές πηγές. Η γραμμή που ενώνει τα σημεία του σχεδιαγράμματος 1.13 μπορεί να θεωρηθεί σαν μια συνδετική γραμμή μεταξύ των δύο ηπειρωτικών πηγών.

Η νήσος NORFOLK παρουσιάζει ένα λόγο (Αλ/ $^{210}\text{Pb}$ ) διπλάσιο από οποιαδήποτε άλλη θέση. Παρόλο που το νησί έχει μια μικρή έκταση δάσους μας προσφέρει μια μεγάλη πηγή Α, επειδή το νησί βρίσκεται στην πορεία του ανέμου που φυσάει από την κεντρική έρημο της Αυστραλίας.

Μπορούμε να εκτιμήσουμε το οποιοδήποτε χημικό στοιχείο Χ, που σχετίζεται με τα αερολύματα υπολογίζοντας το λόγο



των στοιχείων προς τον  $^{210}\text{Pb}$  στο αερόλυμα ( $X/^{210}\text{Pb}$ ) και μετά πολλαπλασιάζοντας με τη ροή εναπόθεσης του  $^{210}\text{Pb}$  που ελήφθει από τα δοχεία - συλλέκτες ή από το εδαφικό προφίλ. Η ακρίβεια ενός τέτοιου υπολογισμού βασίζεται στο πόσο καλά τηρήθηκαν οι τρεις προϋποθέσεις:

(I) Το  $X$  και ο  $^{210}\text{Pb}$  των αερολυμάτων απομακρύνθηκαν με την ίδια αποτελεσματικότητα.

(II) Ο λόγος  $X/^{210}\text{Pb}$  κατά την διάρκεια των βροχοπτώσεων είναι ίδιος μ' αυτόν κατά τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας από τα αερολύματα. Και

(III) Ο λόγος  $X/^{210}\text{Pb}$  δε μεταβάλλεται μεταξύ του υψομέτρου του αερολύματος δειγματοληψίας και του υψομέτρου του αερολύματος που απομακρύνεται.

Για τις θέσεις όπου η αναλογία εναπόθεσης του  $^{210}\text{Pb}$  μετρήθηκε, μπορούμε να εκτιμήσουμε την κίνηση του αλουμινίου χρησιμοποιώντας το λόγο  $\text{Al}/^{210}\text{Pb}$  που μετρήθηκε στα φίλτρα αέρος. Μια τέτοια εκτίμηση αποτελεί ένα χαμηλότερο όριο στην ολική εναπόθεση του  $\text{Al}$ , αφού το  $\text{Al}$  μεταφέρεται ως επί το πλείστον από μεγαλύτερα σωματίδια απ' ό τι ο  $^{210}\text{Pb}$  με αποτέλεσμα την πιο αποτελεσματική ξήραση της εναπόθεσης. Η γεωμετρία και η ταχύτητα της ροής γύρω από την αποθήκευση του φίλτρου αποκλείει πολύ μεγάλα σωματίδια  $\text{Al}$  από το δείγμα του αερολύματος. Ωστόσο ο υπολογισμός αυτός εξασφαλίζει μια εκτίμηση της ροής του  $\text{Al}$  που αποδίδονται σε μικρά σωματίδια.

Ο πίνακας 1.1 δείχνει τις ετήσιες μέσες τιμές για το  $^{210}\text{Pb}$  και τον  $\text{Al}$  που μετρήθηκαν σε φίλτρα στο MIDWAY, OAHU, ENEWETAK και FANNING, επίσης δείχνει την εναπόθεση του  $\text{Al}$  που υπολογίζεται από την εναπόθεση του  $^{210}\text{Pb}$  η

οποία συγκρίνεται με τις απευθείας μετρήσεις της εναπόθεσης του Αλ όπως αναφέρθηκαν από τον VEMATSU (1985α). Οι απευθείας μετρήσεις υπερβαίνουν τις βασικές εκτιμήσεις του  $^{210}\text{Pb}$  κατά 3 έως 5 φορές. Η αναλογία της απευθείας μετρήσιμης εναπόθεσης είναι παραπλήσια με την ροή ηπειρωτικού αργύλου στα ιζήματα του βόρειου Ειρηνικού (COCHRAN και KRISHNASWAMI, 1980). Ωστόσο η θεμελιώδης εκτίμηση του  $^{210}\text{Pb}$  για την ροή του Αλ είναι παραπλήσια με τη ροή του διαλυτού Αλ στον Ειρηνικό, που βασίζεται στις μετρήσεις και τους υπολογισμούς που αναφέρθηκαν από τους MANING και DUCE (1987). Έτσι οι δύο εκτιμήσεις της ροής αντιστοιχούν και στις ροές των ιζηματογενών σωματιδίων και στη ροή του διαλυτού Αλ.

Αν και μπορούν να εξηγηθούν οι διαφορές στην ταχύτητα της εμπειρικής εναπόθεσης και της φαινομενικής διαλυτότητας του αλουμινίου, η εξήγηση μπορεί να εκφραστεί με βάση τις ιδιότητες των σωματιδίων που έχουν διαφορετικό μέγεθος αν και ο μηχανισμός, κατά τον οποίο τα φίλτρα αέρος λαμβάνουν ως δείγμα κυρίως διαλυτά συστατικά, δεν είναι ξεκάθαρος. Ωστόσο, ο λόγος του  $\text{Al} / ^{210}\text{Pb}$  στα αερολύματα και η ροή εναπόθεσης του  $^{210}\text{Pb}$  φαίνεται ότι παρέχουν αρκετά καλή εκτίμηση για τον τρόπο που εισέρχεται το διαλυτό Αλουμίνιο στον Ωκεανό.

#### 1.4.2. Ο $^{210}\text{Pb}$ και τα οργανικά

Η φύση της πηγής του  $^{210}\text{Pb}$  στο SEAREX διασαφηνίζεται περαιτέρω από τη συσχέτιση της με τα σωματίδια οργανικής ύλης που έχουν διακριτές πηγές.

Ο GAGOSIAN (1981, 1982) έδειξε ότι στο ENEWETAK ATOLL η τέσσερις κατηγορίες των συμπλοκών των λιπιδίων (κανονικοί υδρογονάνθρακες, λιπαρές αλκοόλες, εστέρες λιπαρών οξέων και άλατα) δείχνουν ότι έχουν μια χερσαία αγγειακή φυτική πηγή. Η διακύμανση στη συγκέντρωση αυτών των σύνθετων ομάδων συσχετίζεται αρκετά με τη συγκέντρωση του <sup>210</sup>Pb (Σχεδ. 1.14).

Οι πηγές των κανονικών υδρογονανθράκων μπορούν να αναλυθούν με βάση τον πίνακα (CPI) ο οποίος καθορίστηκε ως ο λόγος της ολικής συγκέντρωσης των κανονικών υδρογονανθράκων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα. Δύο πηγές κανονικών υδρογονανθράκων είναι γνωστές: Μια υψηλής CPI πηγή (CPI=4) και μια πηγή με CPI=1. Τα προηγούμενα προέρχονται από τους εστέρες της επιδερμίδας των χερσαίων αγγειακών φυτών, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν απευθείας στην ατμόσφαιρα ή να μεταφερθούν μαζί με το χώμα. Οι κανονικοί υδρογονάνθρακες με CPI=1 μπορούν να παραχθούν είτε από εξάτμιση που παράγεται κατά την καύση απολιθωμένων καυσίμων ή από θαλάσσια βακτήρια.

Είναι πιθανό να διαχωριστεί το αερόλυμα των κανονικών υδρογονανθράκων στο ENEWETAK ατόλες (\*) σε δύο κλάσματα. Το ένα κλάσμα ανταποκρίνεται στην χερσαία πηγή (CPI=4) και το άλλο κλάσμα στην πηγή με CPI=1 (E.T. PELTZER). Το σχεδιάγραμμα 1.15 δείχνει ότι ο φυτικός εστέρας των κανονικών υδρογονανθράκων (CPI=4) συσχετίζεται αρκετά με το <sup>210</sup>Pb στο ENEWETAK ατόλες. Αυτή η σχέση στηρίζει το

(\*) ατόλες: περιοχές στη θάλασσα με βλάστηση.

συμπέρασμα που βγήκε στην προηγούμενη παράγραφο όπου περιοχές με φυτά είναι μόνο ασθενείς πηγές Αλ και συνεισφέρουν μόνο στη μεταφορά αερολυμάτων στα μέσα του Ειρηνικού. Τα κλάσματα που περιλαμβάνουν τους κανονικούς υδρογονάνθρακες με  $CPI=1$ , ωστόσο, είναι παρόντα σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και δείχνουν μη επίγεια μεταβολή ή συσχέτιση με το  $^{210}Pb$ , ένα πρότυπο που είναι αντιφατικό με την μεταφορά από την Ασία ή από άλλες κύριες εδαφικές μάζες. Ωστόσο, μια τοπική πηγή είναι υποδεδειγμένη. Ο ρυθμιστικός τομέας της δειγματοληψίας συνεπάγεται ότι αυτοί οι κανονικοί υδρογονάνθρακες είναι πιθανότατα θαλάσσιας προέλευσης παρά αποτέλεσμα της τοπικής καύσης των απολιθωμένων καυσίμων.

Σε δείγματα αερολυμάτων που δείχθηκαν 10-100 Km από την ακτή του Περού, σαν μέρος του προγράμματος SEAREX, ο  $^{210}Pb$  και οι κανονικοί υδρογονάνθρακες δείχνουν φανερά ένα διαφορετικό πρότυπο (SCHNEIDER 1983). Τα δείγματα του Περού λήφθηκαν με μια μελέτη που διαχώρισε το αερόλυμα σε έξι κατηγορίες μεγέθους. Αναγνωρίστηκαν δύο πηγές κανονικών υδρογονανθράκων: η πηγή των χερσαίων φυτικών εστέρων αναγνωρίστηκε από το υψηλό της  $CPI$  και οι κανονικοί υδρογονάνθρακες με  $CPI=1$  αποδόθηκαν στην καύση απολιθωμένων καυσίμων στην αρχή της κατανομής κατά μέγεθος και την σχέση με τον  $^{210}Pb$ .

Ο χερσαίος φυτικός εστέρας (ή εδαφικό κλάσμα) κατανέμεται ομαλά σε όλα τα μεγέθη των σωματιδίων σε όλα τα στάδια της μελέτης (Σχεδ. 1.16), πιθανότατα λόγω της διακύμανσης των μεγεθών που προκλήθηκαν από φυτικά ή εδαφικά αερολύματα. Η συγκριτικά μικρή απόσταση της μεταφοράς έδωσε την ευκαιρία για το διαχωρισμό των

μεγεθών.

Η περισσότερη από την ενεργότητα του  $^{210}\text{Pb}$  και η μάζα των κανονικών υδρογονανθράκων με  $\text{CPI}=1$  στα δείγματα του Περού, σχετίζονται με σωματίδια διαμέτρου κάτω του  $1\ \mu\text{M}$ , ένα μέγεθος κατανομής αντιπροσωπευτικό των αερολυμάτων που προέρχονται από την μετατροπή της αέριας φάσης σε μια πιο συγκεντρωμένη φάση (πχ FRIEDLANDER, 1977). Τα αερολύματα του θαλάσσιου άλατος και τα αερολύματα που παράγονται από την αιώρηση της εδαφικής ύλης έχουν σαφώς κατανομές μεγέθους διαφορετικές που χαρακτηρίζονται από μέσες διαμέτρους, μεγαλύτερες από ένα  $(1)\ \mu\text{M}$ . Για το λόγο αυτό, ο SCHNEIDER (1983) συμπέρανε ότι υπάρχει μια ηπειρωτική πηγή καύσης για το  $\text{CPI}=1$  των κανονικών υδρογονανθράκων.

Οι διαφορές στις σχέσεις που έχουν παρατηρηθεί μεταξύ του  $^{210}\text{Pb}$  και των αλειφατικών υδρογονανθράκων στο Περού και στο ENEWETAK αποδίδονται στο τμήμα της απόστασης από την στεριά και στο τμήμα της φύσης των δειγμάτων. Στο ENEWETAK ο συσχετισμός χρόνου-σειράς έδειξε μια θαλάσσια πηγή για τους κανονικούς υδρογονάνθρακες  $\text{CPI}=1$ , και στο Περού, όπου τα δείγματα λήφθηκαν μόνο κατά τη διάρκεια των απόγειων ανέμων, ο συσχετισμός του μεγέθους υποδηλώνει μια ανθρωπογενή πηγή καύσης για τις ενώσεις αυτές.

#### 1.4.3. Ο $^{210}\text{Pb}$ και τα θειϊκά άλατα

Η καλά προσδιορισμένη ηπειρωτική πηγή του  $^{210}\text{Pb}$  στην ατμόσφαιρα του επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό

με άλλα χημικά στοιχεία, που είναι παρόντα στην ατμόσφαιρα, έτσι ώστε να προσδιορισθούν οι πηγές των διαφόρων συστατικών. Οι χρονικές αλλαγές στη σχετική αφθονία των στοιχείων μπορούν να υποδεικνύουν τις αλλαγές στη σχετική ισχύ των πηγών των αερολυμάτων. Αυτό είναι σημαντικό για την ανίχνευση των διαφορετικών πηγών των μη θαλάσσιων θειούχων αλάτων παντού στους ωκεανούς.

Το σχεδιάγραμμα 1.17α είναι ένα σχέδιο για το τριαδικό μίγμα  $\text{Al}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  που δείχνει τη σχέση του  $\text{Al}$  του  $\text{SO}_4^{-2}$  και του  $^{210}\text{Pb}$  σε εβδομαδιαία δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν στο OAHU. Αυτό το πρότυπο μπορεί να ερμηνευτεί από την έκφραση των μοντέλων μεταφοράς, που αναπτύχθηκαν από τους MERRILL (1985) και VEMATSU (1985β), σαν το αποτέλεσμα των γεγονότων της απότομης μεταφοράς της εδαφικής ύλης από την Ασία, που είναι εμπλουτισμένο με αέριες μάζες χαμηλής σιόνης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η παρουσία του  $^{210}\text{Pb}$  κατά την διάρκεια των διαστημάτων LOW DUST υποδεικνύει ότι ο αέρας κατά τη διάρκεια των διαστημάτων αυτών μεταφέρει ακόμα ύλη που προέρχεται από τις ηπείρους. Αφού ο λόγος του  $\text{Al}/^{210}\text{Pb}$  παρουσιάζει τεράστια μεταβολή, είναι ξεκάθαρο ότι ο 'ηπειρωτικός αέρας' δεν είναι ομοιογενής αλλά έχει πολλαπλές πηγές. Υπάρχει μικρότερη μεταβολή στο λόγο  $\text{SO}_4^{-2}/^{210}\text{Pb}$  από ότι στο λόγο  $\text{Al}/^{210}\text{Pb}$  και αυτό δείχνει ότι, στο OAHU, η επικρατέστερη πηγή για την  $\text{SO}_4^{-2}$  είναι ο ηπειρωτικός αέρας. Μια θαλάσσια πηγή για την  $\text{SO}_4^{-2}$  δεν θα απέδιδε  $^{210}\text{Pb}$  και η έλλειψη μικτής κατεύθυνσης των σημείων προς το  $\text{SO}_4^{-2}$ , δείχνει ότι οποιαδήποτε θαλάσσια πηγή  $\text{SO}_4^{-2}$  δεν μπορεί να προσφέρει τίποτα παραπάνω από μια ελάχιστη συνεισφορά, σε

όσα παρατηρήθηκε στο ΟΑΗΥ.

Η κατάσταση στο FANNING (Σχεδ.1.17β) είναι αριετά διαφορετική. Ο λόγος του  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  είναι χαμηλότερος από το λόγο στο ΟΑΗΥ, όπως αναμενόταν από τα πρότυπα μεταφοράς, αφού το FANNING είναι πολύ μακριά από την Ασία και από το πλάτος της οδού ταχείας μεταφοράς.

Ο λόγος  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  εκεί είναι πολύ πιο ευμετάβλητος από το λόγο στο ΟΑΗΥ, υποδεικνύοντας ότι υπάρχουν περισσότερες από μια πηγές. Τόσο η μέση τιμή όσο και η μέγιστη τιμή, για το λόγο αυτό, είναι μεγαλύτερες στο FANNING απ' ότι στο ΟΑΗΥ, υποδεικνύοντας ότι κάποια από τις πηγές που επιδρά στο FANNING είναι πιο εμπλουτισμένη σε  $SO_4^{-2}$  από ότι σε  $^{210}Pb$ . Η μικτή καμπύλη στο FANNING δηλώνει ότι υπάρχει μια τουλάχιστον πηγή περισσότερο απ ότι στο ΟΑΗΥ.

Ο λόγος  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  στο SHEMYA ποικίλει μέσα σε ένα ευρύτερο επίπεδο απ' ότι στο ΟΑΗΥ ή το FANNING (Σχεδ. 1.17C) για την διασπορά των δεδομένων απαιτούνται τουλάχιστον άλλα τρία συστατικά. Ωστόσο, υπάρχει ένα ισχυρό εποχιακό πρότυπο: οι υψηλότεροι λόγοι του  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  προκύπτουν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρατηρούνται μόνο το χειμώνα.

Αν οι τιμές των λόγων  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$ , που παρατηρήθηκαν στο δίκτυο SEAREX συγκριθούν με τις τιμές που βρέθηκαν στον ηπειρωτικό αέρα, είναι πιθανό να βγούν πιο σαφή συμπεράσματα σχετικά με την προέλευση των μη θαλάσσιων αλάτων  $SO_4^{-2}$ .

Ο πίνακας 1.2 παρουσιάζει τις εποχιακές μέσες τιμές για το λόγο αυτό και για τις θέσεις που και το  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  και ο

<sup>210</sup>Pb μετρήθηκαν στα ίδια δείγματα.

Εξαιτίας της εκπομπής θείου από τη βιομηχανία ο αέρας στο βορειοανατολικό τμήμα των ΗΠΑ παρουσιάζει υψηλές τιμές για το λόγο  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$ , ιδιαίτερα κατά την διάρκεια του καλοκαιριού, όταν η μετατροπή του θείου σε  $SO_4^{-2}$  είναι πιο γρήγορη. Ο TSUNOGAI (1985) σημείωσε παραπλήσιους λόγους  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  στην εναπόθεση στην βιομηχανική περιοχή της Ιαπωνίας.

Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στο MOULD BAY, που βρίσκεται στην απομακρυσμένη περιοχή της Καναδικής αριτικής, υπάρχει ένα πιο ευρύ πεδίο μεταφοράς των αερολυμάτων, που οφείλεται στη συχνή και αποτελεσματική καθίζηση (BARRIE και HOLF, 1985).

Ο λόγος  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  που παρατηρείται αυτή τη στιγμή, αντιπροσωπεύει ένα ηπειρωτικό δείγμα που έχει υποστεί κάποια μικρή ανθρωπογενή παρέμβαση. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, το MOULD BAY επηρεάζεται πολύ από την "αριτική ομίχλη", που είναι μια μάζα αέρα, που χαρακτηρίζεται από το μεγάλο χρόνο παραμονής των αερολυμάτων της και από την εκτεταμένη μεταφορά του αέρα σε μεγάλη απόσταση και από το αερόλυμα από τις βιομηχανικές περιοχές της Ευρώπης και της Βόρειας Αμερικής. Παρόλο που οι μέσες συγκεντρώσεις του <sup>210</sup>Pb και του  $SO_4^{-2}$  αυξάνονται κατά ένα συντελεστή του 20, από τις καλοκαιρινές τους τιμές ο λόγος  $SO_4^{-2} / ^{210}Pb$  μειώνεται.

Αυτή η μείωση δείχνει την συνεισφορά του <sup>210</sup>Pb στην αέρινη μάζα της αριτικής, από τις μη βιομηχανικές περιοχές, τη μείωση των βιογενών εκπομπών κατά τη διάρκεια του χειμώνα και τη μείωση της αποδοτικότητας στη



μετατροπή του θείου σε  $SO_4^{-2}$ .

Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις, ο λόγος στο MOULD BAY, το καλοκαίρι, είναι περίπου 50 και θεωρείται σαν τον ποιο αντιπροσωπευτικό λόγο  $SO_4^{-2} / {}^{210}Pb$  στο μη μολυσμένο ηπειρωτικό αέρα. Ουσιαστικά, η τιμή αυτή είναι πανομοιότυπη με την τιμή που βρέθηκε στο OAHU, το καλοκαίρι, και είναι κοντινή με αυτή που παρατηρήθηκε στο SHEMYA, MIDWAY και OAHU το χειμώνα. Η ομοιότητα αυτών των τιμών και η σχετική έλλειψη μεταβολής στο λόγο  $SO_4^{-2} / {}^{210}Pb$  στο OAHU δείχνουν ότι σχεδόν όλα τα αερολύματα του  $SO_4^{-2}$  εκεί προέρχονται από μια σχετικά ομοιογενή ηπειρωτική πηγή. Το γεγονός ότι η συγκέντρωση του  ${}^{210}Pb$ , που βρέθηκε στο OAHU, είναι περίπου 3-10 φορές μικρότερη από αυτή που βρέθηκε σε άλλους ηπείρους, υποδεικνύει ότι ένα μεγάλο μέρος του  $SO_4^{-2}$  και του  ${}^{210}Pb$  μετακινήθηκαν κατά τη μεταφορά από τις ηπείρους σε απομακρυσμένες περιοχές του Ωκεανού.

Ο λόγος  $SO_4^{-2} / {}^{210}Pb$  που βρέθηκε στο SHEMYA, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, και όλο το χρόνο στο FANNING, προσεγγίζει το λόγο που βρέθηκε στις μη βιομηχανικές ηπειρωτικές περιοχές αφού η ανάμειξη με το μη μολυσμένο αέρα θα μείωνε αισθητά το λόγο  $SO_4^{-2} / {}^{210}Pb$ . Μια θαλάσσια πηγή  $SO_4^{-2}$  μπορεί να εξηγήσει και τις υψηλές τιμές  $SO_4^{-2} / {}^{210}Pb$  και το εποχιακό πρότυπο αυτού του λόγου σε εκείνες τις θέσεις.

Η εικομπή των μειωμένων αερίων του θείου από τον ωκεανό συσχετίζεται με την πρωτογενή παραγωγή. Στο μεγάλο γεωγραφικό πλάτος του SHEMYA η πρωτογενής παραγωγή εξαρτάται από το φως του ήλιου και συνεπώς είναι

μεγαλύτερη το καλοκαίρι απ' ότi το χειμώνα. Η σημερινή παραγωγή στο κομμάτι του Ειρηνικού που βρίσκεται στον Ισημερινό ποικίλει ανάλογα με τον ανερχόμενο άνεμο. Η χρονική μεταβολή του λόγου στον αέρα στο FANNING συμβαίνει χρονικά με την ανθοφορία του πλαγιτόν που προκαλείται από τον ανερχόμενο άνεμο (Σχεδ. 1.18).

Αν ο ηπειρωτικός αέρας περιέχει  $50 \mu\text{g SO}_4^{-2}$  ανά DPM  $^{210}\text{Pb}$ , τότε είναι δυνατόν να υπολογίσουμε το ηπειρωτικό προερχόμενο  $\text{SO}_4^{-2}$  από την καταμέτρηση του  $^{210}\text{Pb}$ . Τότε το θαλάσσιο βιογενές  $\text{SO}_4^{-2}$  μπορεί να εκτιμηθεί αφαιρώντας αυτό το ηπειρωτικό συστατικό από το ολικό μετρούμενο  $\text{SO}_4^{-2}$ . Με την μέθοδο αυτή συμπερένεται ότi το θαλάσσιο βιογενές συστατικό των μη θαλάσσιων αλάτων  $\text{SO}_4^{-2}$  βρίσκεται μεταξύ 60 και 75% των ολικών μη θαλάσσιων αλάτων  $\text{SO}_4^{-2}$  στο FANNING και το SHEMA. Η έναπόθεση με καθίζηση του  $^{210}\text{Pb}$  στο FANNING βρέθηκε ότi είναι 0,33 DPM ανά  $\text{cm}^2$  και ανά έτος. Ο πολλαπλασιασμός αυτής της ροής του θαλάσσιου βιογενούς λόγου  $\text{SO}_4^{-2} / ^{210}\text{Pb}$  των  $90 \mu\text{g DPM}^{-1}$  στο FANNING αποδίδει μια βιογενετικά προερχόμενη ροή  $30 \mu\text{g SO}_4^{-2}$  ανά  $\text{cm}^2$  και ανά έτος ή 3,1 M MOLES ανά  $\text{m}^2$  και ανά έτος.

Η εκτίμηση αυτή ενισχύεται από τις εκτιμήσεις των CLINE και BATES (1983) και των ANDREAE και RAEMDANK (1983) για τη ροή του  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  από το τμήμα του Ειρηνικού που βρίσκεται στον Ισημερινό στην ατμόσφαιρα και βρέθηκε 2,9 και 3,3 M MOLES ανά  $\text{m}^2$  και ανά έτος, αντίστοιχα.

Ο συνδυασμός του  $^{210}\text{Pb}$  και του  $\text{SO}_4^{-2} / ^{210}\text{Pb}$  υποδεικνύει τη διαβάθμιση της ανταλλαγής των υλικών μεταξύ της ηπείρου και του ωκεανού διαμέσου της ατμόσφαιρας. Αφ' ενός οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του  $^{210}\text{Pb}$  στον αέρα και η

αναλογία της εναπόθεσης του  $^{210}\text{Pb}$  υποδεικνύουν ότι η συγκέντρωση και η ροή ενός αερολύματος, που έχει μια ευρεία ηπειρωτική προέλευση, μειώνονται κατά ένα αριθμό περίπου 5 από την μεταφορά στα μέσα του Ειρηνικού. Αφετέρου, οι λόγοι  $\text{SO}_4^{2-} / ^{210}\text{Pb}$  υποδεικνύουν ότι οι περισσότερες ανοδικές ροές του S από τον ωκεανό, επιστρέφονται στην ίδια ευρεία περιοχή του ωκεανού. Αν και οι συγκεντρώσεις και οι εαποθετημένες ροές των αερολυμάτων είναι μεγαλύτερες κοντά στην πηγή τους, οποιοδήποτε υλικό που διαφεύγει από την περιοχή της πηγής κατανέμεται σε μια απόσταση πάνω από 1000 Km.

### 1.5 Συμπεράσματα

Το κεφάλαιο αυτό έδειξε τους τρόπους με τους οποίους η προσπάθεια του προγράμματος SEAREX διαμέσου του  $^{210}\text{Pb}$  παρείχε μια γενική ιδέα για την προέλευση και την κατάληξη των αερολυμάτων πάνω από τον Ειρηνικό Ωκεανό. Αυτή η γενική ιδέα περιλαμβάνει:

(I) Την παρατήρηση ότι στο βόρειο Ειρηνικό Ωκεανό μειώνεται απότομα η ροή του  $^{210}\text{Pb}$  στα δυτικά της λειάνης και ότι η ουσιαστική σταθερότητα από το ENEWETAK ως την ακτή της Καλιφόρνιας μπορούν να εξηγηθούν από τα ατμοσφαιρικά πρότυπα μεταφοράς και τις αλλαγές στη δομή της στήλης του αέρα μεταξύ των ηπείρων και των ωκεανών.

(II) Τη συσχέτιση του  $^{210}\text{Pb}$  με άλλα χημικά στοιχεία που μετρήθηκαν στο πρόγραμμα SEAREX που εξασφαλίζει έναν τρόπο προσδιορισμού των πηγών των χημικών ιδιοτήτων και της ικανότητας μετακίνησης των αερολυμάτων. Η ροή του A

στη θαλάσσια επιφάνεια, που υπολογίζεται από το λόγο  $A\lambda / {}^{210}\text{Pb}$  αερολύματα υποδεικνύει ότι είναι ένα κύρια διαλυτό συστατικό που βρέθηκε στα φίλτρα. Η συσχέτιση του  ${}^{210}\text{Pb}$  με την  $\text{SO}_4^{-2}$  εξασφαλίζει ένα τρόπο αναγνώρισης της μη θαλάσσιας προέλευσης του οξειδωτικού θείου (πιθανόν διμεθυλοϋψουλφίδιο) σε περιοχές υψηλής παραγωγικότητας. Η σχέση του  ${}^{210}\text{Pb}$  με τα οργανικά συστατικά δείχνει τη δυνατή σύνδεση των ηπειρωτικών φυτικών πηγών των λιπιδίων με το  ${}^{210}\text{Pb}$ , σε μια ευρεία κλίμακα μεταφοράς, και τη συσχέτιση του  ${}^{210}\text{Pb}$  με τα ανθρωπόγενή λιπίδια στις κοντινές παράκτιες ζώνες.

Αυτές είναι μερικές από τις εφαρμογές του  ${}^{210}\text{Pb}$  από την μελέτη των αερολυμάτων που βρίσκονται πάνω από τους Ωκεανούς. Οι προεκτάσεις σε άλλα χημικά στοιχεία και σε άλλες ωκεάνιες θέσεις είναι δυνατές, και ο  ${}^{210}\text{Pb}$  εξασφαλίζει άλλο ένα μέσο για την κατανόηση των πηγών της μεταφοράς και των "λειάνων" των αερολυμάτων που βρίσκονται πάνω από τους Ωκεανούς.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

### Ο ατμοσφαιρικός και ο Ωκεάνιος κύκλος του Hg

#### 2.1 Εισαγωγή

##### 2.1.1. Η ροή του υδραργύρου στο περιβάλλον

Αν και ο υδράργυρος είναι ένα από τα σπανιότερα στοιχεία που συναντάμε στο φλοιό της γης, μπορεί να αποκτηθεί εύκολα από τα μεταλλεύματα του και χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο για 3.500 χρόνια τουλάχιστον. Οι χρήσεις του διαφέρουν στο πέρασμα των αιώνων και περιλαμβάνουν τις ιατρικές θεραπείες αφροδισιακών, CARROTING SOLUTIONS για το εμπόριο τσόχινων καπέλων, τα καλλυντικά, τις χρωστικές ουσίες, τα απολυμαντικά για αγροτικούς σπόρους, τα μυκητοκτόνα για τις βιομηχανίες χρωμάτων και χαρτιού/πολτού, την επεξεργασία μεταλλευμάτων χρυσού ή αργύρου, τους βιομηχανικούς καταλύτες και ηλεκτρολύτες (πχ παραγωγή χλωρίνης), τα εκρηκτικά, τις ηλεκτρικές συσκευές, τις λάμπες, τις μπαταρίες, τα τηλεχειρηστήρια και για όργανα όπως τα θερμόμετρα, τα βαρόμετρα και τα σφυγμομανόμετρα, επιπλέον στην χημεία των αλχημικών εφαρμογών όπου ο υδράργυρος θεωρήθηκε σαν <<την ουσία της METALLICITY>> (NRIAGU 1979). Πάνω από τα δύο τρίτα της παγκόσμιας παραγωγής Hg συνέβει στο 20ο αιώνα και οι εκπομπές του Hg (εξαιτίας του ανθρώπου) στο περιβάλλον έχουν περίπου τριπλασιαστεί από το 1900 (ANDREU και NRIAGU, 1979). Για παράδειγμα, η σχετική εργασία του SEAREX δείχνει ότι, ακόμη και σε συντηρητικές βάσεις, 30-40% της ολικής ετήσιας ροής του Hg στην ατμόσφαιρα μπορεί να προκύπτει από εκπομπές που σχετίζονται με τον άνθρωπο (Πιν.2.1).

Οι ανθρωπογενείς παρεμβάσεις μέσα στο βιογεωχημικό κύκλο του Hg αποτελούν πηγή συνεχούς ανησυχίας εξαιτίας της τοξικής φύσης ορισμένων ειδών του Hg, όπως ο μονομεθυλιούχος υδράργυρος και το ενδεχόμενο για είδη του HG να μετατραπούν χημικά και βιολογικά σε τέτοιες θανατηφόρες μορφές. Δυστυχώς οι μαζικές δηλητηριάσεις στο MINIMATA και NIKATA στη Ιαπωνία είναι τραγικοί δείκτες των ενδεχόμενων συνεπειών που συνδέονται με την μόλυνση από το μονομεθυλιούχο υδράργυρο σε θαλάσσια ύδατα.

Υπάρχουν ακόμα πολλά να μάθουμε για τον Hg και την επίδραση από την μόλυνση του Hg στο περιβάλλον. Αυτό το κεφάλαιο θα εστιαστεί ως επί το πλείστον στην κατανόηση του κύκλου του Hg μεταξύ της ατμόσφαιρας και του ωκεανού. Η συμπεριφορά του Hg στο σημείο συνάντησης του αέρα και της θάλασσας και η χημεία της τροπόσφαιρας είναι πολλοί σημαντικοί παράγοντες του βιομηχανικού κύκλου του H στην επιφάνεια της γης. Ο υδράργυρος και πολλές από τις ενώσεις του δεν είναι μόνο τοξικοί αλλά πτητικοί και ατμοφελικοί. Πράγματι ο Hg διασκορπίζεται τόσο γρήγορα διαμέσου της ατμόσφαιρας που η κυρίως μεταφορά του από τις χερσαίες πηγές στους ωκεανούς γίνεται στην επιφάνεια της θάλασσας. Για παράδειγμα οι απεικονίσεις του παγκόσμιου κύκλου του Hg, μολονότι συχνά αποκλίνουν, δείχνουν γενικά την ατμόσφαιρα σαν το βασικό φορέα για τη μεταφορά του Hg στην επιφάνεια της γης (GARREDS και άλλοι 1975, WOLLAST και άλλοι 1975, NAS, 1978, LERMAN, 1978, LANTZY και MAC KENZIE, 1979, SLIMR κ.α. 1981, FITZGERALD κ.α. 1983, SLENGR κ.α. 1985, LINDARIST και RODNE, 1985).

Οι πρόσφατες έρευνες τοποθετούν τον ολικό ετήσιο Ηg να ρέει διαμέσου της ατμόσφαιρας σε ένα εύρος  $5-6 \times 10^9$  g (25-30 M MOLES) (SHEMR κ.α. 1981, FITZGERALD, 1982, 1986). Η εκτίμηση αυτή είναι πολύ χαμηλότερη από τις φυσικές ή <<προβιομηχανικές>> ροές που προτάθηκαν σε πολλά από τα προηγούμενα μοντέλα. Αυτό δείχνει μια πιο ουσιαστική επέμβαση των ανθρωπίνων ειπομπών στα προηγούμενα επίπεδα του Ηg στα ατμοσφαιρικά και ωκεάνια αποθέματα απ' ότι είχε αρχικά υπολογιστεί. Επιπλέον, οι μεγάλες πιθανές πηγές, όπως οι ωκεανοί μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά με φυσικό τρόπο στον ατμοσφαιρικό κύκλο του Ηg. Συνεπώς ο ατμοσφαιρικός κύκλος του Ηg πάνω στους ωκεανούς και οι διαδικασίες που επιδρούν στην κινητοποίηση του Ηg μεταξύ των ηπείρων, της ατμόσφαιρας και της θάλασσας είναι τα επικρατέστερα χαρακτηριστικά από τον παγκόσμιο κύκλο του Ηg. Αυτές οι απόψεις του παγκόσμιου κύκλου του Ηg συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1

Παγκόσμιος προϋπολογισμός Ηg (μονάδες των $10^9$ g ανά έτος)		
Εξαπόθεση Ηg	-5 -6	FITZGERALD (1986)
	-6	SLMY κ.α. (1981)
Ειπομπές Ηg		
Ανθρωπογενείς	-2	WATSON (1979)
Φυσική		
Ηφαιστιογενείς	-0,06	FITZGERALD (1986)
Άλλες ηπειρωτικές πηγές		
Εξαέρωση από το φλοιό της γης		
Πυρκαγιές δασών	-1	2
Βιολογική κινητοποίηση		
Ωκεάνιες πηγές	(-0,2)	KIM και FITZGERALD
Παγκόσμιο Ωκεανός	-2	(1986)

### 2.1.2. Ο κύκλος του Hg στους ωκεανούς

Ο ρόλος των ωκεανών στον κύκλο του Hg είναι πολύ σημαντικός. Έχει γίνει μια αύξηση σε αξιόπιστα δεδομένα για την ποσότητα και την κατανομή του Hg στο θαλασσινό νερό, και στον προσδιορισμό των θεμελιωδών απόψεων της θαλάσσιας βιογεωχημείας του Hg (GILL και FITZGERALD, 1985, 1987, 1987α, 1988). Είναι γνωστό ότι το στοιχείο συσσωρεύεται στο γλυκό νερό και στους θαλάσσιους ζώντες οργανισμούς, ιδιαίτερα στα μεγάλα αρπακτικά. Υπάρχουν πολλές μελέτες για τις πηγές και τους μηχανισμούς που οδηγούν στη συσσώρευση του Hg σε υδρόβιες τροφικές αλυσίδες, αλλά δεν είναι όλες οι λεπτομέρειες ξεκαθαρισμένες. Είναι αξιοσημείωτο ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό φορέα για την μόλυνση των φυσικών υδάτων από Hg. (BJORKLAND κ.α. 1984, FITZGERALD και GILL 1985, GILL και FITZGERALD 1987α).

### 2.1.3. Ο κύκλος του Hg στην ατμόσφαιρα

Ανεξάρτητα από την υπεροχή της ατμόσφαιρας στον παγκόσμιο γεωχημικό κύκλο του Hg και της σπουδαιότητας της ανταλλαγής μεταξύ του αέρα και της θάλασσας υπάρχει έλλειψη αξιόπιστων πληροφοριών που αφορούν τον ατμοσφαιρικό κύκλο του Hg, ιδιαίτερα πάνω στους ωκεανούς. Για παράδειγμα το ιστορικό αρχείο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης είναι πτωχό και συχνά αντιφατικό· μόνο περιορισμένα δεδομένα που αφορούν την ροή του Hg μέσω καθίζησης· μετρήσεις του αέριου Hg ως συνάρτηση της



απόστασης και του γεωγραφικού ύψους είναι πολύ ακραίες· η χημική μορφή του Hg στην ατμόσφαιρα είναι πολύ λίγο γνωστή και ουσιαστικά τίποτα δεν είναι γνωστό όσον αφορά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του Hg με τα αντιδρόντα ατμοσφαιρικά χημικά στοιχεία που συχνά ειπέμπονται μαζί με τον Hg ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (πχ το θείο και τα αζωτούχα οξείδια και τα αντίστοιχα οξέα τους). Λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες όσον αφορά την σχέση μεταξύ του Hg και των φυσικών βιογενών ειπομπών του θείου (πχ διμεθυλοσουλφίδιο) και του αζώτου. Επιπλέον σπάνια έχουν απαντηθεί τα ερωτήματα που είναι σχετικά με την ενδεχόμενη μετατροπή των αντιδράσεων από την ανάμιξη του Hg και των οξειδωτικών του ειδών στην τροπόσφαιρα όπως είναι το όζον και το OH<sup>-</sup>.

Οι μελέτες του ατμοσφαιρικού κύκλου του Hg πάνω από τους ωκεανούς έχουν ορίσει <<στιγμιότυπα>> κατανομών του Hg στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες κατανομές παρουσιάζουν μεγάλες μεταβολές, που συσχετίζεται με τις χρονικές και τοπικές διαφορές στις πηγές, των δυναμικών πηγών και τις μετεωρολογικές συνθήκες. Αυτές ίσως είναι αρκετά έντονες σε συγκεκριμένες ωκεάνιες περιοχές εξαιτίας της αμεσότητας των χερσαίων ή ωκεάνιων πηγών με την ανοιχτή ωκεάνια ατμόσφαιρα. Γενικά το σήμα (SIGMAL) του ατμοσφαιρικού Hg θα περιέχει σημαντικές πληροφορίες που θα αφορούν τις πηγές, την μεταφορά, την εναπόθεση και την ανταλλαγή του αερίου Hg με τους ωκεανούς. Επιπλέον, ένας χημικός χαρακτηρισμός του ολικού αερίου Hg στην ατμόσφαιρα και τους ωκεανούς, η μεταβλητότητα του και οι σχέσεις του με τα σημαντικά ωκεάνια χαρακτηριστικά (πχ

περιοχές UP WELLING). Θα αποφέρουν σημαντικά δεδομένα που θα αφορούν τις αντιδράσεις και τον έλεγχο της πορείας του Hg στην ατμόσφαιρα, την ανταλλαγή του με τους ωκεανούς και την συμπεριφορά και στην επιφάνεια των υδάτων.

Ο αριθμός των δημοσιεύσεων που είναι σχετικές με τον περιβαντολλογικό κύκλο του Hg είναι τεράστιος. Ωστόσο χρήσιμες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν από την αναφορά το 1978 του NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES με τίτλο <<έναν προσδιορισμός του Hg στο περιβάλλον>> και από το περιεκτικό εγχειρίδιο <<Η βιογεωχημεία του Hg στο περιβάλλον>> (NRIAGU 1979). Οι ανασκοπήσεις από τους LINDARIST και RODLE (1985) και FITZGERALD (1986) παρέχουν έναν εκσυγχρονισμό στην παγκόσμια κλίμακα, των μοντέλων και μια ένδειξη της παρούσας γεωχημικής γνώσης, όσον αφορά την αντιδραστικότητα του Hg στους ωκεανούς και την ατμόσφαιρα. Έτσι αντί να επιχειρήσει μια γενική μεταχείριση του σύγχρονου κύκλου του Hg, το κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθεί κυρίως με τα πρόσφατα αποτελέσματα και τα τρέχοντα προβλήματα που είναι σχετικά με τις ροές του Hg στην ατμόσφαιρα και τους ωκεανούς, ιδιαίτερα θα διευκρινίσει που έγιναν οι πρόοδοι στη γνώση για τη συμπεριφορά και την τύχη του Hg στο θαλάσσιο περιβάλλον και έχουν εξασφαλίσει τη δομή με την οποία η θεμελιώδης μέθοδος και η αντίδραση προσανατολισμού μπορούν να ερευνηθούν πειστικά.

## 2.2 Η φυσικοχημική άποψη του κύκλου του Hg

### 2.2.1. SPECIATION (\*) του υδραργύρου

Μολονότι, ένα αυστηρό μοντέλο χημικού SPECIATION και μετατροπών σχετικές με τη ροή του Hg στο περιβάλλον δεν μπορεί ακόμα να παρουσιαστεί, μια απλοποιημένη φυσικοχημική άποψη μπορεί να αναπτυχθεί στις βάσεις της λογικής προϋπόθεσης ότι υπάρχουν μόνο τρεις, ενδεχομένως, σημαντικά αντιπροσωπευτικοί χημικοί τύποι του Hg που σχετίζονται με την ανταλλαγή με τα φυσικά ύδατα (BROSSET 1981, LINDARIST κ.α. 1984, FITZGERALD, 1986). Τα στοιχεία αυτά θα ήταν ο στοιχειακός Hg ( $Hg^0$ ), ο ιοντικός Hg ( $Hg^{+2}$ ) και ο μεθυλιούχος  $Hg(H_3Hg^+)$ . Ο στοιχειακός Hg έχει σχετικά υψηλή τάση ατμών, μικρή διαλυτότητα στο νερό και φαίνεται να είναι το βασικό συστατικό του αέριου Hg στην ατμόσφαιρα. Ατμόποιείται γρήγορα και κινείται εξαιτίας υψηλών και χαμηλών διακυμάνσεων της θερμοκρασίας. Ο ιοντικός Hg είναι το βασικό συστατικό του Hg στα περισσότερα φυσικά ύδατα, όπου συνδιάζεται με ποικιλία από ανόργανες (πχ αλογονίδια, υδροξείδια) και οργανικούς υποκαταστάτες (πχ αμινοξέα, ατμέζοντα οξέα). Επιπλέον η ισχυρή έλξη του  $Hg^{+2}$  για το S, για παράδειγμα που φαίνεται στα χερσαία αποθέματα των μεταλλευμάτων του θείου του υδραργύρου δείχνει έναν ενδεχόμενο κρίκο μεταξύ του κύκλου του Hg και του κύκλου του S στο θαλάσσιο

(\*)SPECIATION:Είναι η ανάλυση που γίνεται για να βρούμε τα είδη (SPECIES) που αποτελούν ένα διάλυμα πχ SPECIES:  $CH_3Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$  κλπ.

περιβάλλον, το οποίο θέλει ακόμα προσεκτική εξέταση.

Ο μονομεθυλικός  $Hg$  είναι πιο τοξικός και από τον  $Hg$  και από τον  $Hg^{++}$  και παραδόξως, είναι ο επικρατέστερος τύπος  $Hg$  που βρέθηκε στα ψάρια σε φυσικά ύδατα (WESTON 1966, NAS 1978). Ενώ η αβιοτική παραγωγή του  $CH_3Hg^+$  μπορεί να υπάρχει σε φυσικά ύδατα (BEIJER και JERNELOV 1979), φαίνεται πιθανόν οι ενώσεις του μεθυλουδραργύρου συνθέτονται στο περιβάλλον από μια ποικιλία μικροοργανισμών. Για παράδειγμα έχει δειχθεί ότι τα βακτήρια μπορούν να παράγουν τα:  $CH_3Hg^+$ ,  $(CH_3)_2Hg$  και  $Hg^0$  που βρέθηκαν και στο γλυκό νερό και στα ιζήματα των ειβολών (WOOD κ.α. 1968, JENSEN και JERNELOV, 1969). Η βακτηριακή υδραργυρομεθυλοποίηση έχει επίσης παρατηρηθεί σε λιμναία (FURUTANI και RUDD 1980, XUH κ.α. 1987), αλλά όχι σε ωκεάνια νερά. Έχει προταθεί ότι η πεικτικότητα του  $Hg^{+2}$  με την μεσολάβηση βακτηρίων αντιπροσωπεύει έναν μηχανισμό αποτοξικοποίησης, κατά τον οποίο για παράδειγμα ο  $Hg^0$  θα μεταφερόταν γρηγορότερα στην κυτταρική μεμβράνη στην υδρόβια φάση απ' όπου μπορεί να διαφύγει στην ατμόσφαιρα (SUMMERS και SILVER 1978, BOUDOU κ.α. 1983, WOOD και WANG 1983).

### 2.2.2 Ο βιογεωχημικός κύκλος του $Hg$ στο θαλάσσιο

#### περιβάλλον

Η ισιροπία της μάζας στα μοντέλα του παγκοσμίου κύκλου του  $Hg$  αποδεικνύει την σπουδαιότητα της ατμοσφαιρικής μεταφοράς και υποδεικνύει ότι η ανταλλάγη μεταξύ του αέρα και της θάλασσας είναι στο ξεχωριστό

μονοπάτι στην κινητοποίηση του Hg στην επιφάνεια της γης. Μια φυσικοχημική άποψη του βιογενετικού κύκλου του Hg στην επιφάνεια αέρα/θάλασσας παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα 2.1. Αυτό διευκρινίζει μ' έναν απλοποιημένο τρόπο τον πιθανό χημικό SPECIATION ως συνάρτηση χημικών και βιολογικών αλληλεπιδράσεων και των μετατροπών φάσεων που μπορούν να γίνουν σε μια μονοδιάστατη τριφασική διατύπωση. Παραπλήσιες φυσικοχημικές απεικονίσεις του κύκλου του Hg σε φυσικά ύδατα έχουν προστατευτεί από άλλους (βλέπε πχ WOOD 1974, BEIGER και JERNELOV 1979). Τα θερμοδυναμικά μοντέλα προλέγουν ότι βασικά ανόργανα στοιχεία του διαλυμένου Hg στο θαλάσσιο νερό υπό συνθήκες ισορροπίας θα είναι χλωρίδα και μικτά σύμπλοκα οργανιδίων (πχ  $\text{Hg Cl}_4^{-2}$ ,  $\text{Hg Cl}_3 \text{Br}$ ,  $\text{Hg Cl}_3$ ,  $\text{Hg Cl}_2 \text{Br}^-$ ,  $\text{Hg Cl}_2$ ,  $\text{Hg}^0$  DYRSSEN και WEIDORG 1980). Ο DYRSSEN το 1988 πρότεινε ότι  $\text{Hg}^0$  μπορεί να είναι ένα σημαντικά διαλυτό στοιχείο στην επιφάνεια του θαλάσσιου νερού. Τα αξιόπιστα ποσοτικά δεδομένα για τα ποσά και την κατανομή των οργανικών ενώσεων του Hg στο θαλάσσιο νερό είναι σποραδικά. Ωστόσο τα οργανικά είδη του Hg στο θαλάσσιο νερό είναι πιθανότατα αρκετά σημαντικά στις φυσικές και χημικές αντιδράσεις που σχετίζονται με την βιολογική αντίληψη και τις μεθόδους συγχώνευσης και την μεταφορά στην επιφάνεια της θάλασσας. Έτσι προτείνεται σ' αυτήν την εξιδανικευμένη υδάτινη χημική διατύπωση ότι τα σύμπλοκα του Hg με τα αντιπροσωπευτικά οργανικούς υποκαταστάτες όπως τα αμινοξέα ή τα «διαλυμένα χουμικά υλικά» και το δεσμευτικό ανθρακικό Hg όπως  $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$ , μπορούν να προσθέσουν σπουδαιότητα στο διαλυμένο κλάσμα. Ο STUMM και

ο MORGAN (1981) υποδεικνύουν ότι ο  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , που κάποτε παρήχθηκε από τη βιολογική μεθυλοαντίσταση είναι πολύ σταθερός στο θαλάσσιο νερό.

Μόνο μια πολύ μικρή ποσότητα  $\text{Hg}^0$  θα υπήρχε σε ισορροπία ( $<10^{-21}$  % του συνολικού ανόργανου  $\text{Hg}$ ) σε οξυγονωμένο θαλασσινό νερό (υψηλές τιμές /PE) κάτω από εξιδανικευμένες θερμοδυναμικές συνθήκες (σχεδιάγραμμα 2.1). Ωστόσο τα είδη του υδραργύρου σε θαλασσινό νερό θα ποικίλει με διαφορετικές συνθήκες οξειδοαναγωγής και ο  $\text{Hg}^0$  σε χαμηλότερες οξειδοαναγωγικές συνθήκες (τιμές/PE μεταξύ -3 και +4) και σύμφωνα μ' αυτό ο  $\text{Hg}^0$  βρέθηκε σαν το μεγαλύτερο είδος  $\text{Hg}$  σε υποξικά ύδατα στο φιορδ FRAMRAREN στην Σουηδία (IVERFELOLT 1984).

Η υψηλή χημικής δραστηριότητας του  $\text{Hg}$  στις θαλάσσιες βιολογικές και γεωχημικές εξελίξεις τονίζεται από την ποικιλία των διαθέσιμων οδών για την εσωτερική μετατροπή του διαλυμένου είδος του  $\text{Hg}$ , ο  $\text{Hg}$ , οι ενώσεις μεθυλενίου  $\text{Hg}$  και άλλα είδη οργανικού  $\text{Hg}$  σε βιολογικές ενδιάμεσες αντιδράσεις.

Μερικά είδη  $\text{Hg}$  θα παραμείνουν τελικά συσχετισμένοι με ανόργανες και οργανικές συμπαγείς φάσεις για να μεταφερθούν στον πυθμένα με τα κόπρανα ή άλλα βυθισμένα συντρίμια. Μια μικροποσότητα του  $\text{Hg}$  θα επιστραφεί στην υδάτινη στήλη καθώς και τα οργανικά υποστρώματα καταστρέφονται και τα ανόργανα συστατικά διαλύονται. Τα συστατικά του  $\text{Hg}$  που τελικά ακινητοποιούνται και συσσωρεύονται στο ίζημα μπορούν να συσχετιστούν με μια ποικιλία από υποστρώματα. Σε παράκτιες περιοχές οι θειϊκές φάσεις θα είναι σημαντικές, ενώ συσσωρεύοντας σε

Hg σε ανοιχτή θάλασσα, τα ιζήματα μπορεί να συσχετιστούν με οργανική ύλη, ένυδρα οξειδία του Fe και του Mn, ασβεστώδη ύλη ή πυριτιτικές εναποθέσεις.

Τα πτητικά στοιχεία όπως ο  $Hg^0$  και  $(CH_3)_2Hg$ , που μπορεί να παράγονται διαμέσου των βιολογικώς ενδιάμεσων αντιδράσεων σε επιφανειακά ύδατα μπορούν να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα. Όπως σημειώθηκε στην παράγραφο 2.1.1., έχει αναφερθεί η απόδειξη για την αποφυγή σημαντικών ποσοτήτων  $Hg^0$  από τις βιολογικές γόνιμες περιοχές του Ειρηνικού Ωκεανού που βρίσκεται στον Ισημερινό (FITZGERALD κ.α. 1984, KIM και FITZGERALD 1986). Περισσότερες λεπτομέρειες για την σπουδαιότητα του πτητικού κύκλου του Hg στο θαλάσσιο περιβάλλον θα υπάρξουν στην παράγραφο 2.7.

Λίγα είναι γνωστά όσον αφορά τις αντιδράσεις της αέριας φάσης που αφορούν τα είδη του Hg στην ατμόσφαιρα. Το απλό μοντέλο προτείνει μια φωτοχημική οξειδωτική πορεία με την οποία οι διαλυτοί πτητικοί κύκλοι του Hg όπως εξηγήθηκε με παράδειγμα του  $Hg^0$  και το  $(CH_3)_2Hg$  τα οποία μετατρέπονται σε πιο διαλυτά είδη [πχ  $Hg^0 \rightarrow Hg^{++}$  και  $(CH_3)_2 \rightarrow CH_3Hg^+$ ]. Οι εργαστηριακές μελέτες από το NIKI κ.α. 1984 πρότεινα ότι γρήγορα με την OH-ρίζα η οξείδωση του  $(CH_3)_2Hg$  μπορεί να γίνει στην ατμόσφαιρα. Υπάρχουν πολλά για να μελετηθούν όσον αφορά τον ατμοσφαιρικό κύκλο του Hg.

## 2.3 Αναλυτική

### 2.3.1 Λειτουργικοί ορισμοί: ατμοσφαιρικός Hg

#### 2.3.1.1. Ο Hg ως σωματίδιο

Γενικά και μένοντας στην παραδοσιακή ατμοσφαιρική αναλυτική χημική πρακτική, ο Hg ως σωματίδιο έχει προσδιοριστεί από συλλογή σε φίλτρα αέρος με μέγεθος πόρου περίπου από 0,3-0,45  $\mu\text{m}$ .

#### 2.3.1.2. Ο ολικός αέριος Hg

Τα είδη του Hg που διέρχονται από τα σωματιδιακά φίλτρα αέρος και συλλέγονται από την απορρόφηση σε χρυσό ή σ' ένα επίχρυσο υπόστρωμα ορίζονται ως ολικά αέριοι Hg (TGM). Ο χρυσός συλλαμβάνει αποτελεσματικά όλα τα κύρια είδη του αέριου Hg που είναι παρόντα στο θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα. Τα είδη που έχουν δοκιμαστεί στο εργαστήριο περιλαμβάνουν  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{Hg Cl}$  και  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ . Όπως θα δούμε στην παράγραφο 2.6 ο περισσότερος Hg στην ατμόσφαιρα είναι στην φάση της εξατμίσης και φαίνεται να αποτελείται κυρίως από στοιχειακό Hg (BLOOMY FITZGERALD 1988). Ο μέσος όρος της διαίρεσης μεταξύ του αέριου και του σωματιδιακού τύπου ποικίλει από περίπου 99% στο θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα πάνω από τον μακρινό ανοιχτό ωκεανό ως 97% στις παράκτιες αστικές περιοχές όπως το LONG ISLAND SOUND (FITZGERALD κ.α. 1983). Έτσι ο ατμοσφαιρικός Hg πρέπει να χρησιμοποιηθεί σαν ανιχνευτής αερίου, κάνοντάς το αρκετά



έντονα από άλλα μέταλλα - ανιχνευτές στην τροπόσφαιρα (FITZGERALD 1981).

### 2.3.1.3. Ο ανόργανος και ο οργανικός αέριος Hg

Το κλάσμα TGM (ολιοί αέριοι Hg) έχει χωριστεί σ' ένα οργανικό και ένα ανόργανο κλάσμα χρησιμοποιώντας επιλεκτικές απορροφήσεις. Η πιο κοινή διαδικασία χρησιμοποιεί ένα δειγματολείπτη που αποτελείται από έναν απορροφητή Ag ακολουθούμενο από μια παγίδα Au. Σ' αυτή την διαδοχική ρύθμιση, ο Hg<sup>0</sup> και τα άλλα πτητικά ανόργανα είδη του Hg (πχ Hg Cl<sub>2</sub>) είναι παγιδευμένα από το Ag, ενώ οι οργανικές ενώσεις Hg όπως: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg θα περάσουν από το υπόστρωμα του Au. Λειτουργικά οι αλληλουχίες Ag/Au καθορίζει ένα ανόργανο και οργανικό κλάσμα με το ανόργανο συστατικό που συνήθως θεωρείται να είναι ο Hg. Αυτό το διαχωρισμένο σχήμα είναι μια προσαρμογή αυτού που χρησιμοποιήθηκε στις μελέτες των BRAMAN και JOHNSON (1974). Οι τεχνικές Ag/Au και οι πιο πολύπλοκες, επιλεκτικές και απορροφητικές τεχνικές (πχ SCHROEDER και JACKSON, 1984) και εξαρτώνται αρκετά από τον ερευνητή, αφού οι συλλεκτικές αποδόσεις θα ποικίλουν με τα είδη του Hg και τη συγκέντρωσή των, την προετοιμασία της παγίδας, την αναλογία ροής, τη θερμοκρασία και την υγρασία. Οι KIM και FITZGERALD (1986) χρησιμοποίησαν μια τεχνική που αποτελείται από τρία είδη φίλτρων Ag/Au, (\*)GARDOSIERE<sup>®</sup> SII/Au και ο Au, για να πετύχουν μια πιο ακριβή μέτρηση

(\*) Είναι υλικό προσρόφησης

των σχετικών ποσών της ανόργανης και της οργανικής παρουσίας του Hg στην θαλάσσια ατμόσφαιρα. Το υλικό GARDOSIERE<sup>®</sup> SII κατακρατεί τα CH<sub>3</sub>HgCl και (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg ενώ μεταβιβάζει Hg, παρέχοντας ως εκ τούτου έναν ανεξάρτητο έλεγχο του πεδίου στα αποτελέσματα Ag/Au. Η μέτρηση του TAM από το Au παρέχει μια εξισορρόπηση του ισοζυγίου μάζας.

Επί μακρόν έχει αναγνωριστεί ότι αποκρυπτογραφώντας τις αλληλεπιδράσεις και την χαρακτηριστική βιογεωχημική συμπεριφορά των ενώσεων του Hg στην φύση (πχ η βιοσυσσώρευση του CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) θα απαιτηθεί μια περιβαλλοντική αναλυτική χημική γνώση των ποσών, της κατανομής και της χρονικής μεταβλητότητας των συγκεκριμένων ειδών του Hg. Η ατμόσφαιρα και τα ωκεάνια ύδατα παρουσιάζουν μια πρόκληση γιατί η ποσότητα του Hg ανά μονάδα μάζας αυτών των αποθεμάτων είναι πολύ μικρή  $[1/(10^{12}-10^{13})]$ . Οι BLOOM και FITZGERALD (1988) ενέφεραν τον επιτυχή προσδιορισμό των ενώσεων του αλκυλο-Hg στον αέρα στο επίπεδο του πικογραμμαρίου χρησιμοποιώντας την περιβάλλουσα θερμοκρασία της προπαγίδευσης ακολουθούμενης από τη θερμική εξαέρωση, την κρυογενετική παγίδευση, τον αεροχρωματογραφικό διαχωρισμό και την ανίχνευση των ατομικών ειδών του Hg όπως ο Hg<sup>0</sup> με την φασματοφωτομετρία ατομικού φθορισμού ακολουθώντας ένα στάδιο πυρολύσεως. Η τεχνική αυτή και άλλες περιγραφόμενες από τους BALLANTINE και JOLLER (1984) και τους PAUDYU και VAN (1986), αντιπροσωπεύουν τις πρωτότυπες και ουσιαστικές βελτιώσεις στην ικανότητα να ερευνούμε την εξέλιξη του Hg στο περιβάλλον.

### 2.3.2. Λειτουργικοί προσδιορισμοί: Ο Ηg στο θαλάσσιο νερό

Μια ειτεταμένη ανάλυση και συζήτηση των προβλημάτων και των τεχνικών που σχετίζονται με τον ακριβή προσδιορισμό του Ηg στα φυσικά ύδατα έχει ειδοθεί από τους GILL και FITZGERALD (1985, 1987). Γενικά, οι μετρήσεις του Ηg στο θαλάσσιο νερό, έχουν πειραματικά χωριστεί σε δύο τμήματα, τον χημικό ενεργό και τον ολικό Ηg (FITZGERALD και HUMT 1972, OLAFSSON 1982, 1983).

#### 2.3.2.1. Ο χημικά ενεργός Ηg

Οι μετρήσεις του χημικά ενεργού Ηg είναι γενικά καθορισμένες καθώς αντιπροσωπεύουν τα είδη του Ηg που εύκολα ελαττώνονται (πχ με  $\text{Sn Cl}_2$ ) σε οξεινωμένο θαλάσσιο νερό. Στην παρούσα δουλειά το κλάσμα του χημικά ενεργού αντιπροσωπεύει το ποσό του Ηg που μετρήθηκε (μέσα σε 24 ώρες από την συλλογή του) σε μη φιλτραρισμένο θαλάσσιο νερό οξεινωμένο με ένα Ρκ περίπου 1,2. Συνεπώς, ένας περιορισμός Ηg θα περιλαμβάνει διαλυμένα ανόργανα είδη, πιστοποιημένες σχέσεις (οργανο-Ηg) και του Ηg που εύκολα αποστάζεται από στερεό στο δείγμα.

#### 2.3.2.2. Ο ολικός Ηg

Ο ολικός Ηg συνήθως αναφέρεται στο ποσό του Ηg που μετρήθηκε σε δείγματα θαλασσινού νερού που έχει υποβληθεί είτε σε παρατεταμένη κατεργασία με οξύ (πχ >3 εβδομάδες στο εργαστήριο) η δυνατή οξείδωση χρησιμοποιώντας

φωτοχημικά (BAKER 1977, OLAFSSON 1983) ή χημικά μέσα (BLOOM και ERECLIUS 1983). Λειτουργικά, η διαφορά μεταξύ ενός προσδιορισμού χημικά ενεργού και ολικού Hg είναι ένα μέτρο της παρουσίας των σταθερών σχέσεων του οργανο-Hg, πχ μεθυλιούχου και διμεθυλιούχου υδραργύρου, που απαιτούν φωτοχημική ή παρατεταμένη ολική επίδραση για να διεισδύσει στους ομοιοπολικούς δεσμούς C-Hg έτσι ώστε να απελευθερωθεί ανόργανος Hg και να έχουμε ελάττωση και έτσι ώστε να ανιχνευτεί. Σε αντίθεση με μερική από την προηγούμενη εργασία του συγγραφέα και άλλων μελετών (πχ BAKER, 1977, MATSUNAG κ.α. 1979, SERRITTI κ.α. 1980, OLAFSSON 1983), πρόσφατες έρευνες αποκαλύπτουν σχετικά μικρή διαφορά ανάμεσα στους καθορισμούς του χημικά ενεργού και του ολικού Hg σε ανοιχτά ωκεάνια ύδατα (GILL και FITZGERALD 1978) ακόμη και σε 'καθαρά' παράκτια ύδατα (BLOOM και CRECELIUS 1983, VANDAL και FITZGERALD 1988, ανέκδοτα δεδομένα για τον κόλπο NARRAGANSETT).

Υπάρχει ανάγκη για μια πιο τυποποιημένη προσέγγιση στον προσδιορισμό του Hg στα φυτικά ύδατα. Για παράδειγμα, κάποιος μπορεί να αποκτήσει μια καλή αίσθηση των προβλημάτων και πιθανή σύγχυση λαμβάνοντας υπ' όψη την εφαρμογή αυτών των, λειτουργικών τεχνικών σε ποταμίσιες και λιμναίες καταστάσεις με το αυξανόμενο σωματίδιο Hg και τις οργανικές μικροποσότητες. Προς το παρόν, κάποιος θα πρέπει να προσέχει την ποικιλία λειτουργικών μετρήσεων στη διάδοση και να σημειώσει ότι οι προσδιορισμοί του Hg σε φιλτραρισμένα υδάτινα δείγματα παρέχουν τις λιγότερο ασαφείς και περισσότερο αναπαραγώμενες μετρήσεις.

#### 2.4 Οι ροές εναπόθεσης του Hg

Κατά την περασμένη δεκαετία είχε ερευνηθεί ο ατμοσφαιρικός κύκλος του Hg και η μεταβίβασή του μέσω αέρα-θάλασσας στους ωκεανούς. Αρκετή από την έρευνα αυτή πραγματοποιήθηκε στο πρόγραμμα SEAREX, και με την υποστήριξη του NSF (Εθνικού Ιδρύματος Επιστημών). Οι επιδιώξεις αυτές είναι μέρος του συνεχούς ενδιαφέροντος για την συμπεριφορά και την κατάληξη του Hg στο περιβάλλον, ιδιαίτερα στα θαλάσσια συστήματα και με την επίδραση που μπορούν να έχουν οι ανθρωπογενείς προσθήκες στο φυσικό βιοχημικό, κύκλο του Hg.

Η γεωγραφική μορφολογία των σημαντικών θαλάσσιων περιοχών, τα σημαντικότερα στοιχεία ανέμων και τα ωκεάνια φαινόμενα έχουν εκτενώς εξερευνηθεί και οι εξερευνησεις περιλαμβάνουν και τις αναζητήσεις του Hg στο θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα της τροπόσφαιρας, σε κοντινό στην επιφάνεια θαλάσσιο νερό και στην βροχή στα δύο ημισφαίρια. Νέα δεδομένα για τον Hg που αποκτήθηκαν από τα απόμακρα μέρη που επηρεάζονται από τον τροπικό άνεμο, σε κάθε ημισφαίριο (πχ ENEWETAK ATOLL, νησιά MARSHALL και νησιά TUTUILLA, AMERICAN SAMOA) και κατά την διάρκεια των θαλάσσιων αναγνωρίσεων σε ορισμένες περιοχές στον Ισημερινό.

Σημαντικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα δυτικά του νότιου Ειρηνικού με εύκολη εδαφική δειγματοληψία στο NINETY MILE BEACH, νότια του NORTH ISLAND, Νέα Ζηλανδία και κατά την διάρκεια μιας κοινής θαλάσσιας έρευνας μεταξύ ΗΠΑ και Νέας Ζηλανδίας στη θάλασσα του TASMAN. Τα

δυτικά του βόρειου Ειρηνικού εξετάστηκαν από τις θαλάσσιες αναγνωρίσεις του SEAREX μεταξύ του Απριλίου και του Αυγούστου του 1986. Επιπρόσθετη εργασία έχει συμπεριλάβει μια εξέταση ηφαιστειογενών ειπομπών του Hg από το βουνό Αίτνα (Σικελία), KILAUEA (Χαβάη) και WHITE ISLAND (Νέα Ζηλανδία), επιπλέον μελέτες που σχετίζονται με το τοπικό παράκτιο αστικό περιβάλλον στο CONNECTICUT. Για παράδειγμα, έγινε μια μελέτη για την παράκτια παραγωγή των πτητικών ειδών του Hg χρησιμοποιώντας ελεγχόμενους μικρόκοσμους σχεδιασμένους να αναπαραστήσουν τις υπάρχουσες παράκτιες υδάτινες συνθήκες στο NARRAGANSETT BAY στο RHODE ISLAND το οποίο είναι 100 Km από το εργαστήριο των μελετών στο LONG ISLAND SOUND.

Η κατανόηση του κύκλου του Hg βελτιώνεται. Ενώ πολλές ιδιαίτερες αντιδράσεις και θεμελιώδη ερωτήματα σχετικά με την διαδικασία πρέπει ακόμα να απαντηθούν για την κινητοποίηση του Hg στο περιβάλλον μπορεί τώρα να συνταχθεί το ισοζύγιο μάζας. Γι' αυτό βρίσκεται περιληπτικά στο πίνακα 2.1. Ο καθορισμός της ποσότητας και η δικαιολόγηση αυτών των ροών παρέχει ένα χρήσιμο πλαίσιο και μια προοπτική στην οποία μπορεί να ληφθούν υπόψη και να εκτιμηθούν οι σύγχρονες κινήσεις του Hg, οι πηγές και οι λεκάνες και να διευκρινιστούν οι κρίσιμες περιοχές της έρευνας. Ας εξετάσουμε πρώτα τις διαθέσιμες πληροφορίες για τις ατμοσφαιρικές κινήσεις εναπόθεσης του Hg πάνω στους ωκεανούς και να εκτιμήσουμε την σπουδαιότητα των ξηρών και υγρών εισαγωγών Hg στο κύκλο του Hg στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας. Στην απλή σταθερή θέση είναι πρώτη κατά σειρά η άποψη του παγκόσμιου κύκλου του Hg,

πηγές εναπόθεσης παρέχουν ένα βασικό ορόσημο της ισορροπίας της μάζας που περιορίζει τις εκτιμήσεις της χημικής δραστηριότητας στην ατμόσφαιρα (πχ χρόνος παραμονής) και τον υπολογισμό της παρέμβασης των εκπομπών από τον άνθρωπο.

#### 2.4.1 Η εναπόθεση του $H_2$ στην επιφάνεια της θάλασσας

##### 2.4.1.1. Καταβύθιση

Ελάχιστοι προσδιορισμοί κινήσεων του Η σε ωκεάνιες PRECIPITACION έχουν γίνει. Πολλές από τις πληροφορίες που είναι διαθέσιμες είναι κυρίως για χερσαίες τοποθεσίες που είναι διαθέσιμες και για τις θέσεις κοντά στην ακτή και υπάρχουν περιληπτικά στο LINDARIST κ.α. (1984). Επιπλέον και στο ξεκίνημα πρέπει να τονιστεί ότι η χωρίς παραδοχές συλλογή και η ακριβής μέτρηση των ιχνών των μετάλλων στη PRECIPITACION είναι ένα δύσκολο και προκλητικό έργο. Το πεδίο των λειτουργιών έγινε σε μια αυτόνομη βάση βροχοπτώσεων χρησιμοποιώντας καθαρά εργαστηριακά πρωτόκολλα. Δεν χρησιμοποιούνται αυτόματες συσκευές. Είναι επίσης σημαντικό να τονιστεί ότι η συλλογή βροχής στην θάλασσα, αν και είναι κάτι το συναρπαστικό απαιτεί προσεκτικό σχεδιασμό του προσωπικού στη γέφυρα και των επιστημόνων για να διασφαλιστεί ότι μια βροχόπτωση ή ένα μετωπικό σύστημα θα ανακοπεί με τον πιο αποτελεσματικό τρόπο και μ'ένα ελάχιστο ρίσκο μόλυνσης από το πλοίο. Οι αναλυτικές διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν για τις βροχές που συλλέχθηκαν και στους σταθμούς Ξηράς θάλασσας, μπορούν να βρεθούν στους GILL και FITZGERALD (1987, 1987α).

Η δειγματοληψία από το πλοίο αντιπροσωπεύει την προτιμότερη μέθοδο για τις εναποθέσεις και η μελέτη των ιχνοστοιχείων πάνω στους ωκεανούς.

Τα αποτελέσματα από τους προσδιορισμούς του Hg στις βροχές από τους σταθμούς του SEAREX και τις θαλάσσιες αναγνωρίσεις στον Ειρηνικό και Ατλαντικό ωκεανό και από μια τοπική μελέτη, βρίσκονται περιληπτικά στον πίνακα 2.2. Οι μετρήσεις στον Ειρηνικό ωκεανό για τον ολικό Hg καθορίζονται στην παράγραφο 2.3.2.2., ενώ οι δύο προσδιορισμοί του Ατλαντικού ωκεανού είναι για τον αντιδρόντα Hg (παράγραφος 2.3.2.1.). Η μελέτη της Νότιας Νέας Αγγλίας από τους FOGG και FITZGERALD (1979) περιλάμβανε μετρήσεις του ολικού Hg σε οχτώ φιλτραρισμένες και μια χωρίς φίλτρο συλλογή. Επί προσθέτως, οι ετήσιες ροές καταβύθισης του Hg έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις μέσες συγκεντρώσεις του Hg σε βροχές και τις εκτιμήσεις του ετήσιου ύψους των βροχοπτώσεων για την κατάλληλη γεωγραφική περιοχή. Απόψεις για την δουλειά αυτή έχουν εκδοθεί εργασίες από τους FITZGERALD και GILL (1985), FITZGERALD (1986) και GILL και FITZGERALD (1987α).

Μερικά σημαντικά χαρακτηριστικά του κύκλου του Hg πάνω στους ωκεανούς είναι φανερά από τον πίνακα 2.2. Στην αρχή οι ετήσιες ροές της βροχής στους ωκεανούς που κυμαίνονται περίπου από 4 μέχρι 18  $\mu\text{g}$  ανά  $\text{m}^2$  είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τη μέση συγκέντρωση του νερού του ποταμού 50  $\mu\text{M}$ . Επιπλέον ένα μεγάλο τμήμα του Hg που μεταφέρεται από τους ποταμούς έχει μετακινηθεί δια μέσου της στερεάς ύλης της εναπόθεσης στα στόμια των ποταμών (GILL και



FITZGERALD, 1987α). Αυτή η απλή σύγκριση δείχνει καθαρά την ατμοφιλική φύση του Hg και δείχνει πόσο σημαντική πρέπει να είναι η ατμοσφαιρική πορεία στην κατανομή και στην μεταφορά του Hg στους ωκεανούς από τις ηπείρους.

Αν και οι μετρήσεις είναι περιορισμένες στην έκτασή τους, οι PRECIPITATIONAL FLUXES στα μέσα πλάτη του βόρειου ημισφαιρίου φαίνεται να είναι μεγαλύτερες από αυτές στις άλλες ανοιχτές τοποθεσίες, στους υποτροπικούς και στα δυτικά του νότιου ημισφαιρίου. Αυτό το σταθερό πρότυπο περιέχει τις προβλέψεις στο ισοζύγιο μάζας (πχ Πίνακας 2.1) που δείχνουν ότι οι κύριες πηγές του ατμοσφαιρικού Hg είναι ηπειρωτικές και περιλαμβάνουν φυσικές και ανθρωπογενείς συμβολές. Θα ήταν συνεπώς αναμενόμενο ότι η επιρροή, για παράδειγμα, των εκπομπών του Hg της βόρειας Αμερικής θα αντανάσσονταν σε PRECIPITATION πάνω στο βόρειο Ατλαντικό ωκεανό.

Αυτός ο πίνακας των ωκεάνιων PRECIPITATIONAL FLUXES δείχνει ένα εκπληκτικό στενό εύρος ποικιλίας, παρά τα αραιά δεδομένα της βάσης. Οι μέσες υγρές εναποθετικές κινήσεις ποικίλουν από περίπου ένα συντελεστή του 4, ενώ η μέση στοιχειακή συγκέντρωση μειώνεται από περίπου ένα συντελεστή του 50 από 20 ρg ανά m<sup>3</sup> στα παράκτια νερά του LONG ISLAND SOUND σε 0,4 ρg ανά m<sup>3</sup> στην απομονωμένη ανοιχτή ωκεάνια περιοχή στο AMERICAN SAMOA. Μια αντίστοιχη πτώση στις μέσες συγκεντρώσεις του Hg στη βροχή θα ήταν αναμενόμενη η κύρια συνεισφορά προερχόμενη από τον ατμοσφαιρικό Hg. Άρα το υπόδειγμα της διανομής μπορεί να προτείνει ότι τα υδατοδιαλυτά αέρια είδη του Hg συνεισφέρουν στα ποσά του Hg που βρέθηκαν σε

PRECIPITATION. Ο BROSSET έχει αναφέρει ότι βρήκε υδατοδιαλυτά αέρια είδη του Hg στον Σουηδικό αέρα. Παρόλο που τα δεδομένα για την εξαγωγή αξιόλογων συμπερασμάτων είναι περιορισμένα έχει, σημειωθεί ότι η απλή διάλυση του Hg<sup>0</sup> δεν θα ήταν σημαντική, αφού η συγκέντρωση του βρόχινου νερού σε ισορροπία με 1 mg Hg<sup>0</sup> ανά m<sup>3</sup> στους 20° C είναι  $3,3 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1}$  (FITZGERALD 1986 Πίνακας 2.4).

#### 2.4.1.2 Η Ξηρή εναπόθεση

Οι ανοιχτές ωκεάνιες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του στοιχειακού Hg από τις θέσεις του τροπικού αέρα (EVADEWIND) (ENEWETAK ATOLL, AMERICAN SAMOA) και στα δυτικά του νότιου Ειρηνικού κυμαίνονται μεταξύ 0,4 και 2,0 ρg ανά m<sup>3</sup>. Αν υποθετικά υπάρξει μια ταχύτητα εναπόθεσης των  $0,1 \text{ cm s}^{-1}$  για μεγέθη σωματιδίων <0,5 μm (ARIMOTO και DUCE, 1986) τότε επιτυγχάνεται μια ξηρή ροή εναπόθεσης των 0,01 με 0,06 mg ανά m<sup>2</sup> ανά έτος (Y). Αυτές οι ποσότητες αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό τμήμα της εκτιμώμενης μέσης τιμής της ροής του Hg που συνεχίζεται με PRECIPITATION σ' αυτές τις ανοιχτές ωκεάνιες περιοχές. Η συμβολή της ξηρής εναπόθεσης θα αυξηθεί σε παράκτια και χερσαία περιβάλλοντα. Ωστόσο είναι δύσκολο να υπολογιστεί η ροή εξαιτίας της έλλειψης πληροφοριών του μεγέθους της διανομής για τον ατμοσφαιρικό PARTICULATE Hg. Αυτή είναι μια άλλη πλευρά του κύκλου του Hg που αξίζει επιπρόσθετη έρευνα.

Μια περίληψη για τα αποτελέσματα PRECIPITATION του SEAREX και άλλων δεδομένων εναπόθεσης από την Ευρώπη και

την Γροιλανδία, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3. Γενικά αυτά τα δεδομένα της βροχόπτωσης ταιριάζουν αρκετά ικανοποιητικά σ' ένα ευρύτερο γεωχημικά κατανεμημένο υπόδειγμα, κατά το οποίο η μικρότερη εναπόθεση συμβαίνει πάνω στον ανοιχτό ωκεανό, ενώ οι μεγαλύτερες ροές σχετίζονται με τις προσκρούσεις στις παράκτιες περιοχές. Τα Δανέζικα PEAT DOG αποτελέσματα για παράδειγμα παρέχουν ένα ιστορικό αρχείο της αξίας της εναπόθεσης του Hg που φαίνεται να συσχετίζεται με την καύση του άνθρακα στη δυτική Ευρώπη (MADSEN 1981). Επιπλέον οι μέσες συγκεντρώσεις του Hg στο βρόχινο νερό για το LONG ISLAND SOUND και άλλες χερσαίες περιοχές (LINDGVISTKA 1984) φαίνεται συνεπής με τα άλλα δεδομένα. Τα ωκεάνια αποτελέσματα μπορούν να περιοριστούν επιπλέον από τις μετρήσεις των ροών εναπόθεσης του Pb σε παραπήσιες τοποθεσίες. Η εκτιμώμενη ετήσια εναπόθεση του 70 Pb mg ανά  $m^2$  στο ENEWETAK ATOLL (SETTLE και PUTTERSON 1982) είναι το ίδιο περίπου μ' αυτή που βρέθηκε στα βόρεια της Γροιλανδίας (MONOTUMI κ.α. 1969, DAVIDSON κ.α. 1981). Αυτό ανταποκρίνεται στην κατανομή της εναπόθεσης του Hg όπου οι τιμές ήταν 4 mg ανά  $m^2$  ανά έτος και 3 mg ανά  $m^2$  ανά έτος σ' αυτές τις τοποθεσίες (Πίνακας 2.3).

#### 2.4.1.3. Η εναπόθεση του αερίου Hg

Είναι δυνατό να προσδιοριστεί η συμβολή της λήψης του αερίου Hg σε χερσαία συστήματα. Στο θαλάσσιο περιβάλλον οι μελέτες για την ανταλλαγή αέριο-θαλάσσιου Hg στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι περιορισμένες. Όπως γράφτηκε

στην παράγραφο 2.7, βρήκαμε τη βιολογικά παραγόμενη περιοχή του Ειρηνικού ωκεανού στον Ισημερινό και το θαλάσσιο μεσόκωσμο που αναπαριστούν το παράκτια νερά, σαν πηγές του  $Hg^0$  στην ατμόσφαιρα (KIM και FITZGERALD 1986, 1988). Ενώ υποψιαζόμαστε ότι οι λιγότερο ολιγοτροφικές ωκεάνιες περιοχές θα ήταν λειάνες για τον ατμοσφαιρικό αέριο  $Hg$ , ουσιαστικά καμμία πληροφορία δεν είναι διαθέσιμη. Υπάρχει μια μέτρηση από την έρευνα του J.P.KIM (1987) στο Β.Δ. Ειρηνικό ωκεανό κατά την θαλάσσια αναγνώριση του SEAREX. Βρήκαμε ότι η επιφάνεια του νερού ήταν ελαφρώς υπερκορεσμένη με παρουσία κατά πλειοψηφία του  $Hg$ . Χρειάζεται περισσότερη μελέτη για την αναγνώριση των πηγών και των λειανών του  $Hg$  στους ωκεανούς για την κατανόηση της θαλάσσιας βιογεωχημίας του αέριου κύκλου του  $Hg$ . Συνεπώς η εναπόθεση του  $Hg$  δεν θα συμπεριληφθεί στην παγκόσμια ισορροπία μας. Είναι αξιοσημείωτο, ωστόσο, ότι αν η επιφάνεια του ωκεανού είναι μια τέλεια λειάνη για τον αέριο  $Hg$ , τότε η μεταφορά της αέριας φάσης μπορεί να είναι παραπλήσια με την PRECIPITATIONAL FLUX (FITZGERALD κ.α. 1983).

#### 2.4.2. Η εναπόθεση του ωκεάνιου $Hg$

Με σκοπό την έκδοση μιας παγκόσμιας ποσότητας  $Hg$ , είναι πιθανό να αγνοηθεί η ξηρή ροή εναπόθεσης του  $Hg$  στους ωκεανούς, μπορεί να εκτιμηθεί από τις μετρήσεις της βροχής με τον ακόλουθο τρόπο. Με την εξαίρεση των δυτικών του βόρειου ημισφαιρίου, μια μέση ετήσια ροή των  $4 \text{ mg } Hg$  ανά  $\text{m}^2$  μπορεί να υπάρξει, υποθετικά, για τον

απομακρυνόμενο ανοιχτό ωκεανό. Η εναπόθεση του Hg στα δυτικά και των σχετικών παράκτιων περιοχών ( $30^{\circ}\text{B}-60^{\circ}\text{B}$ , 13% της συνολικής ωκεάνιας περιοχής) κυμαίνεται μεταξύ 10 και 20  $\text{mg}$  ανά  $\text{m}^2$  ανά έτος (συμπεριλαμβανομένης και της ξηρής εναπόθεσης). Έτσι η ευρεία ωκεάνια εναπόθεση θα κυμαίνεται μεταξύ  $1,7 - 2,2 \cdot 10^9 \text{ g}$  ανά έτος με ένα τέταρτο ως το μισό του εισερχόμενου που συμβαίνει στα μέσα πλάτη του βόρειου ημισφαιρίου. Οι GILL και FITZGERALD (1987α), παρατήρησαν ένα παραπλήσιο αποτέλεσμα ( $1,7 \times 10^9 \text{ g}$  ανά έτος) χρησιμοποιώντας τις εκτιμήσεις των μεγάλων ποσοτήτων των ετήσιων βροχοπτώσεων και τις μέσες συγκεντρώσεις του Hg στη βροχή, διάφορων ωκεάνιων περιοχών.

#### 2.4.3. Η παγκόσμια εναπόθεση του Hg

Η παγκόσμια εναπόθεση μπορεί να εκτιμηθεί υποθέτοντας ότι η αντιπροσωπευτική ακτίνα για την ηπειρωτική εναπόθεση θα είναι μεταξύ 10 και 40  $\text{mg}$  ανά  $\text{m}^2$  ανά έτος (Πίνακας 2.3). Η τελευταία τιμή θεωρείται ένα ανώτερο όριο επειδή οι συσσωρευμένες μετρήσεις του AMDROTROFIC τέλμα του Hg περιλαμβάνουν και την υγρή και την ξηρή εναπόθεση σε μια περιοχή με σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές. Παίρνοντας το 25  $\text{mg}$  ανά  $\text{m}^2$  ανά έτος σαν μέσο όρο της χερσαίας ροής του Hg, η ολική είσοδος στην ξηρά θα είναι περίπου  $3,7 \times 10^9 \text{ g}$  ανά έτος. Συνεπώς η ολική ροή από την ατμόσφαιρα στην γη θα είναι μεταξύ 5 και  $6 \times 10^9 \text{ g}$  ανά έτος. Η εκτίμηση αυτή συμφωνεί αρκετά με μια τιμή  $6 \times 10^9 \text{ g}$  ανά έτος που ο SLEMR (1981) ανέφερε για την ολική εναπόθεση που βασίζεται στην παγκόσμια πηγή και τις

απαιτούμενες SINK δυνάμεις για να διατηρηθεί μια σταθερή κατάσταση ατμοσφαιρικής φόρτισης  $5 \times 10^9$  g. Μια εκτίμηση του χρόνου παραμονής για τον ολικό αέριο Hg, όταν θεωρείται σαν ένα είδος (πχ Hg<sup>0</sup>), είναι περίπου ένας χρόνος.

## 2.5. Η ωκεάνια κατανομή του Hg

### 2.5.1. Ο ωκεάνιος χρόνος παραμονής για τον Hg

Ο ωκεάνιος χρόνος παραμονής για τον Hg παρέχει και μια εκτίμηση της βιογεωχημικής αντιδραστικότητας του στοιχείου και μια διαίσθηση στις διαδικασίες που μπορεί να ελέγχουν τη συμπεριφορά του και την τύχη του στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ένας μέσος χρόνος παραμονής 350 ετών αποικτάται για μια απλή σταθερή κατάσταση OCEAN BOX MODEL, χρησιμοποιώντας μια μέση ωκεάνια συγκέντρωση Hg  $2,5 \text{ } \rho\text{m}$  ( $0,5 \text{ ng l}^{-1}$ ) και ροές των  $0,18 \times 10^9$  g ανά έτος (υποθέτοντας ότι το 50% της ποταμίσιας ροής του Hg μεταφέρθηκε σε εκβολές), και  $1,7 \times 10^9$  g ανά έτος αντίστοιχα για τις ποταμίσιας και βρόχινες εισόδους (GILL και FITZGERALD, 1987α). Αυτός ο σχετικά σύντομος χρόνος παραμονής είναι λιγότερος από τον ωκεάνιο χρόνο της ανάμιξης και δείχνει μια υψηλή θαλάσσια γεωχημική αντιδραστικότητα και επιπλέον μια ραγδαία μετακίνηση από την υδάτινη στήλη.

Η ωκεάνια κατανομή του Hg θα αντανακλά μια ισορροπία μεταξύ των τοπικών πηγαίων δυνάμεων (πχ ατμοσφαιρικές εισοδοί) και την ένταση από την μετακίνηση στην στήλη του νερού.

### 2.5.2. Τα ωκεάνια προφίλ του Hg

Πρόσφατες ωκεανολογιές μελέτες αρχίζουν να αποκαλύπτουν υποδείγματα για το Hg συνεπή με τη μεγάλη, πλούσια είσοδό του και την σημαντική στοιχειακή ενεργό συμπεριφορά που αναμένεται για είδη του Hg στο θαλάσσιο νερό. Δύο προφίλ για τον Hg έχουν επιλεχθεί για να απεικονίσουν τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά της θαλάσσιας βιογεωχημείας του Hg. Το σχεδιάγραμμα 2.2 αντιπροσωπεύει ένα σύνθετο προφίλ Hg που αποκτήθηκε κατά την διάρκεια δύο θαλάσσιων αναγνωρίσεων στο βορειοδυτικό Ατλαντικό ωκεανό που έγιναν ξεχωριστά σε τέσσερα χρόνια (1979 και 1983, GILL και FITZGERALD 1988) ενώ το σχέδιο 2.3 είναι από τον βορειοανατολικό ωκεανό (GILL και BRULAND, 1987).

Η σύγκριση των σχεδιαγραμμάτων 2.2 και 2.3 δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις του Hg στο επιφανειακό νερό στο Ατλαντικό ωκεανό είναι υψηλότερες από αυτές στο σταθμό του Ειρηνικού ωκεανού που είναι συνεπής με μια πιο σημαντική ατμοσφαιρική προμήθεια Hg στο βορειοδυτικό Ατλαντικό ωκεανό. Η υπερτιμημένη ατμοσφαιρική είσοδος του Hg φαίνεται να διεισδύει στο θερμοκλινές και τα βαρύτερα νερά, έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις του Hg είναι μεγαλύτερες από αυτές που βρέθηκαν για τα συγκριτικά βάθη στο Ειρηνικό ωκεανό. Το μέγιστο στο προφίλ είναι δύσκολο να προσδιοριστεί, αλλά μπορεί να είναι μια περαιτέρω αντανάκλαση της σπουδαιότητας των πλούσιων πηγών, αυτό είναι, μια αύξηση στις συγκεντρώσεις του Hg, στο βάθος μπορεί να είναι χαρακτηριστικά εξαιτίας της προς νότο πλευρικής μεταφοράς κατά μήκος του υψηλότερου εύρους

επιφανειακών νερών ίδιας πυκνότητας που μπορεί να περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες  $Hg$  εξαιτίας της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Επιπλέον ένα μέγιστο στην υδάτινη στήλη θα είχε αποτέλεσμα αν η διαδικασία της απομάκρυνσης κρατήσει τις συγκεντρώσεις του  $Hg$  χαμηλά σε μεγαλύτερα βάθη.

Το βορειοανατολικό προφίλ του Ειρηνικού είναι εξίσου ενδιαφέρον. Υπάρχουν εντυπωσιακές αποδείξεις εισαγωγών ατμοσφαιρικού  $Hg$ , μια ένδειξη μιας πηγής  $Hg$  και αποδείξεις καθαρισμού σ' όλη την υδάτινη στήλη. Ομοιότητες μεταξύ των υποδειγμάτων της υδάτινης στήλης  $^{254}Th/^{238}U$  για τον  $Hg$  και την κατανομή του λόγου ενεργότητας παρέχουν περαιτέρω υποστήριξη της στοιχειώδους αντίδρασης του  $Hg$  στο θαλασσινό νερό (GILL και BRULAND 1987, GILL και FITZGERALD 1987α, 1988). Όπως προτείνεται στο σχεδιάγραμμα 2.1, ένα μέρος του  $Hg$  που σχετίζεται με τις πλαγιτονικές και βακτηριακές αλληλεπιδράσεις που συνδέονται με λεπτομερή σχηματισμό και την αποσύνθεση στα θαλάσσια συστήματα μπορεί να οδηγήσουν στην παραγωγή πτητικών ειδών  $Hg$  όπως ο  $Hg^0$  και  $(CH_3)_2Hg$  που μπορούν να ξεφύγουν από την επιφάνεια της θάλασσας και να συμβάλουν στον ατμοσφαιρικό κύκλο του  $Hg$  στην επιφάνεια της θάλασσας.

## 2.6 Ο ατμοσφαιρικός κύκλος του $Hg$

### 2.6.1. $Hg$ : Ένα ίχνος ατμοσφαιρικού αερίου

Ο ολικός αέριος  $Hg$  στην ατμόσφαιρα κοντά στην επιφάνεια δείχνει μια μείωση στη συγκέντρωση μεταξύ του βόρειου και του νότιου ημισφαιρίου πάνω από τον Ειρηνικό



και τον Ατλαντικό ωκεανό. Δεδομένα που βρέθηκαν για τον Ειρηνικό ωκεανό βρίσκονται περιληπτικά στο σχεδιάγραμμα 2.4, ενώ το εξαπλωμένο υπόδειγμα πάνω από τον Ατλαντικό μπορεί να βρεθεί από την εργασία του SLEMR (1985). Η κατανομή, σε όλα τα ημισφαίρια, του T.G.M. είναι χαρακτηριστική ενός ίχνους ατμοσφαιρικού αέρα που οι κύριες πηγές του, είναι ηπειρωτικές και περιλαμβάνουν και την ανθρωπογενή και την φυσική διαδικασία. Η διαμόρφωση ίχνους αερίου και για τον Hg έδωσε ένα μέσο όρο τροποσφαιρικού χρόνου παραμονής του ολικού αερίου Hg, υποθέτωντας ότι είναι ο Hg<sup>0</sup>, ενός περίπου έτους (FITZGERALD, 1981). Αυτός ο σχετικά μεγάλος μέσος χρόνος παραμονής επιβεβαιώνεται από τις εκτιμήσεις μας για την ετήσια εναπόθεση του Hg στην επιφάνεια της γης στα 5 με 6X10<sup>9</sup> gr (Παραγρ.2.4.3.) και μια σταθερή κατάσταση ατμοσφαιρικού φόρτιου περίπου 6X10<sup>9</sup> gr, που λήφθηκε παίρνοντας την μέση τροποσφαιρική συγκέντρωση του Hg που είναι 2 ng ανά m<sup>3</sup> στο βόρειο ημισφαίριο και 1,0 ng ανά m<sup>3</sup> στο νότιο ημισφαίριο (βλ. σχήμα 2.4 και πίνακα 2.4). Ο SLEMR (1981) ανέφερε παρόμοιες εκτιμήσεις για τον χρόνο παραμονής του T.G.M. στην ατμόσφαιρα.

Τα δεδομένα που φαίνονται στο σχήμα 2.4 λήφθηκαν πάνω από ένα ευρύ χωρικό, χρονικό και κλιματολογικό πλαίσιο που διαφέρει από τις θαλάσσιες αναγνωρίσεις κατά μήκος του Ισημερινού στο σταθερό πεδίο πειραμάτων στη Νέα Ζηλανδία. Μια περίληψη των πληροφοριών αυτών παρουσιάζεται στο Πίνακα 2.4 που επίσης περιλαμβάνει τα λιγότερο ακριβή αποτελέσματα από τα πρώτα πειράματα στο ENEWETAK ATOLL και στα βορειοδυτικά του Ατλαντικού

ωκεανού. Γενικά, ο ατμοσφαιρικός ολικός αέριος Hg εκτείνεται από περίπου 1,4 με 2,2 ng Hg ανά m<sup>3</sup> μεταξύ 6<sup>0</sup> Β και 55<sup>0</sup> Β. Οι περισσότερες από τις τιμές κατά μήκος του Ισημερινού και νοτιότερά του ήταν μεταξύ 1,0 και 1,1 ng Hg ανά m<sup>3</sup>. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις T.G.M. μεταξύ των ημισφαιρίων, όπως σημειώθηκε είναι ενδεικτικές της αύξησης των ροών του Hg στο βόρειο ημισφαίριο, εξαιτίας των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών στις ηπείρους. Αφού η κατανομή της Ξηράς είναι μεγαλύτερη βόρεια του Ισημερινού, θα υπάρχουν περισσότερες πηγές χερσαίου Hg στο βόρειο ημισφαίριο. Και εκτός αυτού, η μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις του TGM του βόρειου ημισφαιρίου είναι μεγαλύτερη από ότι παρατηρήθηκε στους σταθμούς του νότιου ημισφαιρίου. Αυτό συμβαίνει, πιθανώς εξαιτίας της πρόσκαιρης απόκλισης των δυνάμεων των πηγών του Hg στο βόρειο ημισφαίριο που θα έχει σαν αποτέλεσμα τις διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του ατμοσφαιρικού TGM. Οι αποκλίσεις που βρέθηκαν πάνω από τον Ειρηνικό, στον Ισημερινό είναι πολύ πιθανές εξαιτίας των πρόσκαιρων διακυμάνσεων της εκροής στην ατμόσφαιρα σ' αυτήν την περιοχή (Παράγραφος 2.7).

## 2.7 Οι ωκεάνιες πηγές του Hg

### 2.7.1. Η διαφυγή του Hg από τον Ειρηνικό ωκεανό στον

#### Ισημερινό:1980

Οι αρχικές ενδείξεις για την διαφυγή του Hg από την επιφάνεια του ωκεανού λήφθηκαν από μια ερευνητική θαλάσσια αναγνώριση απ'όλα τα ημισφαίρια κατά μήκος των 160<sup>0</sup> Δ στο

R/V, T.G. THOMPSON (Πανεπιστήμιο της Ουάσιγκτον) στον τροπικό Ειρηνικό ωκεανό κατά τον Οκτώμβρη του 1980 (FITZGERALD κ.α. 1984). Προσδιορισμοί έγιναν για τον ολικό αέριο υδράργυρο (TGM) στην θαλάσσια ατμόσφαιρα σένα επίπεδο περίπου 10  $\mu$ . Έντονες αυξήσεις του TGM ( $>0,5 \text{ ng m}^{-3}$ ) βρέθηκαν στην περιοχή του Ισημερινού που καθορίζεται περίπου από τα πλάτη μεταξύ  $4^{\circ}$  Β και  $10^{\circ}$  Ν (Σχεδ.2.4). Και εκτός αυτού, αυτά τα μέγιστα φαίνεται να είναι σ' ένα υπόβαθρο TGM που μειώνεται σ' όλα τα ημισφαίρια (B---N). Αναμένονταν μια σχετικά ομαλή μετάπτωση από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο νότιο ημισφαίριο. Τα εναέρια επίπεδα του TGM στην ατμόσφαιρα συνέπιπταν με τις εκδηλώσεις στην επιφάνεια της θάλασσας, τις αποκλίσεις από τον Ισημερινό και UPWELLING όπως αντανακλάται σε μετρημένες αλλαγές θερμοκρασίας και στην συγέντρωση των θρεπτικών ουσιών. Αυτή η λογικά καλή αντιστοιχία μεταξύ των αλλαγών κοντά στην επιφάνεια στο ατμοσφαιρικό Hg και η υδρογραφική μεταβλητότητα μας οδήγησαν να προτείνουμε την ύπαρξη μιας ωκεάνιας πηγής ατμοσφαιρικού Hg στον Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό.

Ο ενθουσιασμός με αυτά τα ευρήματα, σχετικά με την βιογεωχημική θαλάσσια συμπεριφορά του Hg και τις παρεπόμενες εμπλοκές στον παγκόσμιο κύκλο του Hg, μετριάστηκε από την αναγνώριση των περιορισμών του πειράματος και την ανάγκη για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων. Για παράδειγμα, η συμπτωματική μεταβολή σε χημικά ενεργές συγκεντρώσεις του Hg στην επιφάνεια του νερού μεταξύ  $4^{\circ}$  Β και  $10^{\circ}$  Ν υπήρξε η ενίσχυση των αποδείξεων για την διαφυγή του Hg από τη ζώνη του

Ισημερινού. Αν και δεν μετρήθηκαν άμεσα τα διαλυμένα αέρια είδη του  $H_2$ , προτάθηκε ότι ένα μέρος της μείωσης στον αντιδρόντα  $H_2$  μπορεί να αντιπροσωπεύει τη μετατροπή των διαλυμένων ειδών σε πτητικές αέριες μορφές που μπορούν να διαφύγουν από την επιφάνεια της θάλασσας. Επιπροσθέτως, τα δεδομένα του TGM δεν ήταν συνοπτικά και έτσι τα εναέρια επίπεδα του  $H_2$  θα μπορούσαν για παράδειγμα, να αντιπροσωπεύουν την ατμοσφαιρική μεταφορά από τα υψηλότερα πλάτη που βρίσκονται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του αέριου  $H_2$ .

#### 2.7.2. Η διαφυγή του $H_2$ από τον Ειρηνικό ωκεανό στον

##### Ισημερινό:1984

Το 1984, μια πιο διεξοδική μελέτη της προτεινόμενης διαδικασίας διαφυγής συντάχθηκε στις περιοχές UP WELLING στον Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό σαν μέρος μιας χορηγούμενης ωκεανογραφικής εστρατείας στο OSS RESEARCHER. Αυτή η θαλάσσια αναγνώριση επέτρεπε μια πιο ολοκληρωμένη εξέταση της εκτέλεσης της κατανομής του  $H_2$  και του αέρα και της επιφάνειας της θάλασσας αυτής περιοχής όπου δυτικά φαίνονται σημαντικές εκπομπές του  $H_2$ . Αυτή η δουλειά αντιπροσώπευε μέρος της ερευνητικής διατριβής του J.B.KIM (1987) στο πανεπιστήμιο του CONNECTICUT. Μερικά από τα αρχικά του ευρήματα αναφέρθηκαν το 1984 (KIM και FITZGERALD) και αργότερα σ' ένα πιο ολοκληρωμένο κείμενο (KIM και FITZGERALD, 1986).

Η πορεία της θαλάσσιας αναγνώρισης κατά μήκος του Ισημερινού φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 2.5. Προεκτείνεται

προς Ανατολάς από ένα γεωγραφικό μήκος  $115^{\circ}\Delta$  μέχρι  $93^{\circ}\Delta$ . Ένα βραχύ διαημισφαιρικό LEG διανύθηκε μεταξύ  $4^{\circ}30'N$  και  $4^{\circ}30'B$  στις  $85^{\circ}\Delta$ . Οι μετρήσεις του ολικού αέριου και οργανικού αέριου  $Hg$  έγιναν από το επίπεδο της καμπής της ατμοσφαιρικής συλλογής. Το επιφανειακό θαλασσινό νερό συλλέχθηκε σε καθαρισμένα με οξύ 301 TEFLON<sup>(R)</sup>- LINE GO FLO φυάλες χρησιμοποιώντας ένα συνθετικό ινώδες υδρογραφικό καλώδιο (KARLAR<sup>(R)</sup>). Ο διαλυμένος αέριος  $Hg$  θαλάσσιο νερό προσδιορίστηκε από μια καθορισμένη διαδικασία με ανίχνευση του  $Hg$  από ατομική απορρόφηση.

Ο διαλυμένος αέριος  $Hg$ , διαλυμένος από το θαλασσινό νερό, συγκεντρώθηκε σε  $Au$  και σε <<παγίδες>>  $Ag/Au$ . Συνεπώς, λήφθηκε μια μέτρηση των συγκεντρώσεων του ολικού διαλυμένου και οργανικού αέριου  $Hg$  στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού. Ο ολικός χημικά ενεργός  $Hg$  μετρήθηκε στις σταθερές υδρογραφικές παραμέτρους (θερμοκρασία, αλατότητα και διαλυμένο οξυγόνο). Μετρήθηκαν επίσης συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών (διαλυμένα νιτρικά + νιτρώδη και φωσφορικό άλας) και χλωροφύλη  $a$ .

Οι ατμοσφαιρικές μετρήσεις του ολικού αέριου  $Hg$  κατά μήκος της γραμμής του Ισημερινού εκθέτονται στο σχεδιάγραμμα 2.6. Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0,85 με  $1,12 \text{ ng}$  ανά  $m^3$ , με μια μέση σταθερή απόκλιση  $1,02 \pm 0,08 \text{ ng}$  ανά  $m^3$  ( $n=19$ ). Η μεταβολή αυτή είναι παραπλήσια με τις εκτιμήσεις του ολικού πειραματικού σφάλματος που σχετίζεται με μια μέτρηση σ' αυτές τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του  $Hg$ . Η επικρατέστερη μορφή του ολικού αέριου  $Hg$  στην ατμόσφαιρα ήταν ο στοιχειακός αέριος  $Hg$  (80-96%) που καθορίστηκε από την τεχνική

διαχωρισμού Ag/Au και όπως επιβεβαιώθηκε από τη μέθοδο CARDOSIEVE<sup>(R)</sup> SII/Au (παρ.2.3.1.3.).

Ο ολικός διαλυμένος αέριος Hg στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού αυξάνεται γενικά κατά μήκος του Ισημερινού από τα σχετικώς σταθερά επίπεδα των περίπου 60 FM μεταξύ 155° και 125° Δ στα 255 FM κοντά στα νησιά GALAPAGOS (90° Δ). Αυτό συμπίπτει με την μειωμένη θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας και τις αυξανόμενες συγκεντρώσεις των νιτριτών + νιτριδών που προκύπτουν ανατολικά περίπου στις 130° Δ (Σχεδ. 2.6). Η ψυχρότερη NUTRIENT-RICH SURFACE WATER είναι ένας δείκτης OF UP WELLING βαθύτερων νερών. Τα SPECIATION πειράματα Ag/Au δείχνουν ότι όλος ο διαλυμένος αέριος Hg ήταν ο Hg<sup>0</sup>.

Είναι λογικό να βγεί το συμπέρασμα ότι ο αέριος Hg στο νερό και στον υπερκείμενο αέρα είναι ο Hg<sup>0</sup>. Ο βαθμός κορεσμού του Hg<sup>0</sup> στο θαλάσσιο νερό είναι σχετικός με τον αέρα και μπορεί να υπολογιστεί εύκολα, κυμαίνεται μεταξύ 179% και 1769% όπου το 100% αντιπροσωπεύει κορεσμό. Επομένως ο Ειρηνικός ωκεανός στο Ισημερινό φαίνεται να είναι μια πηγή Hg στην ατμόσφαιρα.

Οι αυξήσεις του διαλυμένου αέριου Hg ήταν σχετικές (για  $n=21$ ,  $v=0,426$  και  $\rho=0,054$ ) με τις αυξήσεις στις φυτοπλαγκτονικές βιομάζες όπως φαίνεται από τις συγκεντρώσεις της χλωροφύλης α. Γενικά, η κατανομή της χλωροφύλης α αυξάνει προς τα νησιά GALAPAGOS μ' ένα μεταβλητό τρόπο που δείχνει μια ανομοιομορφία στο πληθυσμό του φυτοπλαγκτού (Σχεδ. 2.6). Η αντιστοιχία μεταξύ του διαλυμένου αέριου Hg και της χλωροφύλης α ήταν αρκετή για να δείξει ότι ο διαλυμένος αέριος Hg στα

επιφανειακά νερά του Ειρηνικού στον Ισημερινό μπορεί να μετατραπεί σε σχέση με την δράση του φυτοπλαγκτού σε μια πτητική μορφή που είναι πιθανόν ο στοιχειακός Hg.

Η εκπομπή των μειωμένων αέριων ειδών του Hg από τον Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό δεν φαίνεται να είναι μια ασυνήθιστη θαλάσσια βιογεωχημική διαδικασία. Για παράδειγμα, το 1983 οι ANDREAE και REMDONCK ανέφεραν ότι βρήκαν διαφυγή διμεθυλοθειικών (DMS) από τον αέρα του Ειρηνικού στο Ισημερινό και επιπλέον ημερήσια μεταβολή στις συγκεντρώσεις του DMS στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της φυτο-οξειδωτικής καταστροφής. Και εκτός από αυτό, οι τιμές υπερκορεσμού των DMS στα επιφανειακά νερά του Ισημερινού δείχνουν κάποια συσχέτιση με τα υψηλά επίπεδα της χλωροφύλης α. Η βιολογική δράση (διαδικασία φυτοπλαγκτού και βακτηρίων) φαίνεται να είναι αρκετά σημαντική στην παραγωγή του DMS στα επιφανειακά θαλάσσια νερά και στη δημιουργία μιας σημαντικής πηγής του DMS από τους ωκεανούς στην ατμόσφαιρα (ANDREAE, 1986). Ο διαλυμένος αέριος Hg φαίνεται να συμπεριφέρεται με ένα ανάλογο τρόπο. Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι το Se δείχνει παρόμοια συμπεριφορά (MOSHER κ.α., 1987).

### 2.7.3. Η παραγωγή του αέριου Hg στα παράκτια νερά

Η επιτυχημένη μελέτη της διαφυγής του Hg στο βιολογικά παραγωγικό Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό πρότεινε ότι άλλες παραγωγικές ωκεάνιες περιοχές (πχ παράκτιες στις εκβολές ποταμών), θα ήταν επίσης πηγές αέριου Hg στην ατμόσφαιρα. Η εκροή του Hg από τον τροπικό Ειρηνικό

ωκεανό δεν φαίνεται να προκαλείται από μοναδικά ωκεάνια φαινόμενα. Έτσι, η πιθανή θαλάσσια <<συνταγή>> για την μετατροπή του διαλυμένου  $Hg$  σε πτητικά είδη  $H$  περιλαμβάνει τα πλούσια σε θρεπτικά συστατικά νερά, ο ικανοποιητικός φωτισμός και ο σωστός τύπος ζώντων οργανισμών (φυτοπλαγκτού διάτομα και τα βακτήρια;). Οι συνθήκες αυτές είναι παρούσες σε πολλές ωκεάνιες περιοχές.

Το 1985, συνεχίζοντας την μελέτη στον Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό, ο J.P.KIM δοκίμασε την υπόθεση της μέσου λεπτομερούς έρευνας της παραγωγής του διαλυμένου αέριου  $Hg$  με πειράματα σε παράκτιο μικρόκοσμο στο εργαστήριο θαλάσσιων ερευνών MERL στο Πανεπιστήμιο του Ροντ Άιλαντ. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έχουν παρουσιαστεί (KIM και FITZGERALD, 1985) και (KIM και FITZGERALD, 1989). Εν συντομία ορισμένες ενδείξεις για την ικανότητα των φυτοπλαγκτονικών ειδών να κάνουν τον  $Hg$  πτητικό λήφθηκαν σ' ένα παράκτιο περιβάλλον θαλασσινού νερού. Τα φυτοπλαγκτονικά είδη που παρατηρήθηκαν ότι παράγουν  $Hg^0$  κατά την ανάπτυξη ήταν: GERATAULINA PELAGICA, PHAEOCYSTIS και η μαστιγοφόρα LEPTOCYLINDRUS MINIUTUS, LEPTOCYLINDRUS DANICUS και THALLASIOSIRA ROTULA. Υπάρχει και μια πιθανότητα τα μικρομαστιγοφόρα να παράγουν  $(CH_3)_2Hg$ . Ένα παράδειγμα των πειραματικών αποτελεσμάτων φαίνεται στο σχήμα 2.7. Ο βαθμός κορεσμού (S) ορίζεται έτσι ώστε η τιμή του S σε ισορροπία να είναι 100 παρά 0, όπως δόθηκε από τους KIM και FITZGERALD (1986). Μια αντιστοιχία μεταξύ του βαθμού του υπερκορεσμού με τον στοιχειακό  $Hg$  και της αύξησης του αριθμού των κυττάρων είναι αρκετά



προφανές. Πρέπει να τονιστεί ότι αυτά τα πειράματα έγιναν χρησιμοποιώντας δοχεία μικρόκοσμου σε φυσικές συγκεντρώσεις Hg σε παράκτια νερά (5-18 ρM).

#### 2.7.4. Το προφίλ του αέριου Hg στο τροπικό

##### Ειρηνικό ωκεανό

Κατά την διάρκεια της μελέτης του 1984, η κατανομή του αέριου Hg καθορίστηκε σε τέσσερις τοποθεσίες μεταξύ 10°B και 10°N κατά μήκος των 150°Δ. Ένα αντιπροσωπευτικό προφίλ από 5°N, 150°Δ (Μετά τους KIM και FITZGERALD, 1988) φαίνεται στο σχήμα 2.8. Οι συγκεντρώσεις του αέριου Hg, γενικά, αυξάνονται με το βάθος και η κύρια μορφή του Hg ήταν στοιχειακή. Ωστόσο, ο χημικός τύπος από 300-400 μ σε δύο σταθμούς φαίνεται να είναι οργανικός και τα πιο πιθανά είδη είναι (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg. Αν τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιωθούν, φαίνεται ότι η βακτηριακή μεθυλόδραση του λοντικού Hg μπορεί να προκύπτει στην ελάχιστη ζώνη του οξυγόνου.

#### 2.7.5. Η σπουδαιότητα της πτητικότητας του ωκεάνιου Hg

Συνοπτικά, σημαντικές ποσότητες πτητικού Hg βρέθηκαν στα επιφανειακά νερά του Ειρηνικού ωκεανού στο Ισημερινό. Ο διαλυμένος πτητικός Hg ήταν ανόργανος, πιο πιθανά Hg<sup>0</sup>. Αυξημένα επίπεδα πτητικού Hg προέκυψαν σε ψυχρότερα νερά πλούσια σε θρεπτικά συστατικά που χαρακτηρίζουν UP WELLING ή επαναφορά βαρύτερων νερών στην επιφάνεια. Οι υψηλότερες ποσότητες του πτητικού Hg ήταν πολύ λίγο

αντίστοιχες για τα επίπεδα χλωροφύλης α, που υποδηλώνει ότι πιθανόν ο διαλυμένος Hg εξατμίζεται σε σχέση με τη βιολογική δραστηριότητα στο επιφανειακό νερό. Ωστόσο, η μεταβολή με το βάθος (<4:00 μ) του διαλυμένου αέριου Hg σε τέσσερα προφίλ στον τροπικό Ειρηνικό ωκεανό, παρέχει ενδείξεις για μια πηγή αέριου Hg σε βαθύτερα νερά (KIM και FITZGERALD 1988). Επιπλέον η σημαντική αντιστοιχία μεταξύ του διαλυμένου αέριου Hg και της προφανούς εκμετάλευσης του οξυγόνου ( $\eta=23$ ,  $\nu=0,694$ ,  $\rho<0,005$  για όλους τους σταθμούς) υποδηλώνει ότι ο διαλυμένος αέριος Hg, ίσως μπορεί επίσης να παραχθεί από την βακτηριακή δραστηριότητα. Τα χημικά SPECIATION πείράματα δείχνουν την παρουσία και ανόργανου και οργανικού αέριου Hg σε βάθος και τα πιο πιθανά αέρια είδη είναι ο  $Hg^0$  και ο  $(CH_3)_2 Hg$ . Μηχανικά, τα βακτήρια θα μπορούσαν να μεθυλοποιήσουν τα διαλυμένα είδη του  $Hg^{+2}$  σε  $(CH_3)_2 Hg$ , ενώ ο  $Hg^0$  μπορεί να παραχθεί άμεσα από την μικροβιακή δραστηριότητα ή από τις συνθήκες χαμηλής οξειδωαναγωγής που παράγονται από την βακτηριακή αναπνοή που θερμοδυναμικά ευνοεί τον  $Hg^0$  σαν το πρωταρχικό είδος του Hg. Ίσως τα πτητικά είδη του Hg που παρήχθησαν σε βάθος από τα βακτήρια ARE UP WELLING ακολουθώντας στην επιφάνεια της θάλασσας.

Τώρα, κάποιος μπορεί μόνο να συλλογιστεί τις πιθανές τιμές των πτητικών ενώσεων του Hg στο θαλάσσιο περιβάλλον και αυτή είναι μια πολύ παραγωγική για μια μελλοντική μελέτη. Ευτυχώς είναι πιθανό να διαμορφωθεί η πορεία της διαφυγής και να υπολογιστεί η παραγωγή του αέριου Hg στα ωκεάνια νερά.

Το θαλάσσιο νερό του τροπικού Ειρηνικού ωκεανού (\*). Η εκροή του  $Hg$  από τον ωκεανό στην ατμόσφαιρα εκτιμήθηκε θεωρώντας και το διαλυμένο αέριο  $Hg$  (D.G.M.) και τους TGM σαν  $Hg^0$  ακολουθώντας τη γενική προσέγγιση για διαμόρφωση της μεταφοράς των ίχνων των αέριων μεταξύ αέρα και θαλασσινού νερού (LISS, 1983). Η ροή θάλασσας - αέρα περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$F = K_{Hg^0} \times [(Gg/H) - Cw]$$

Η εξίσωση αυτή συσχετίζει την ροή του  $Hg$  (F) [μέσα (+) ή έξω (-) από τον ωκεανό] με την ολική ταχύτητα της μεταφοράς του  $Hg^0$  ( $K_{Hg^0}$  πολλαπλασιασμένης επί τη βάθμωση της συγκέντρωσης του  $Hg$ ). Ο όρος αυτός αποτελείται από τις συγκεντρώσεις του  $Hg^0$  στον υπερκείμενο αέρα ( $Cg$ ) και την επιφάνεια του θαλάσσιου νερού ( $Cw$ ) επίσης περιλαμβάνει και τον συντελεστή του νόμου του HENRY για  $Hg^0$  (H) που εξαρτάται από την θερμοκρασία. Στους KIM και FITZGERALD (1986) η ροή του  $Hg^0$  από τον Ισημερινό στην ατμόσφαιρα εκτιμήθηκε ακολουθώντας την προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε από τους BROECKER και PENG (1982) και χρησιμοποιώντας το πρότυπο της ανταλλαγής των αέριων της λεπτής στοιβάδας της παραπάνω εξίσωσης:

$$F = D/Z \times [(Cg/H) - Cw]$$

όπου η ταχύτητα μεταφοράς είναι παράμετρος του λόγου D, του συντελεστή διάχυσης του  $Hg^0$  στο νερό προς το Z, το πάχος της υδάτινης στοιβάδας στην διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας. Για παράδειγμα, στους  $24^{\circ} C$ , που είναι η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της θάλασσας όλων των σταθμών,

(\*) είναι υπέριορο ως προς  $Hg$ .

βρέθηκε μια ταχύτητα μεταφοράς (D/Z) για τον  $Hg^0$   $21 \pm 9$   $cm$  ανά ώρα βασιζόμενη σε μια μέση τιμή του Z για την περιοχή αυτή  $50 \pm 22$   $\mu m$  (BROECKER και PENG, 1982) και μια τιμή του D  $2,9 \times 10^{-3}$   $cm^2$  ανά S που υπολογίστηκε από τον συσχετισμό των OTHMER-THAKER (1953) που εμπειρικά συσχετίζει την μοριακή διάχυση μιας ουσίας με τον μοριακό όγκο στο σημείο βρασμού. Σε μια ετήσια βάση οι υπολογισμένες ροές του  $Hg$  θα κυμαίνονται μεταξύ 4,4 και 78,7  $\mu g m^{-2}$ , με ένα μέσο όρο  $29 \pm 19$   $\mu g$  ανά  $m^2$ .

Η τοπική γεωχημική σπουδαιότητα των πιθανών ετήσιων ροών διαφυγής του  $Hg^0$  από τον βιολογικά παραγωγικό Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό απεικονίζεται καθαρά από μια σύγκριση με το εύρος των ετήσιων ροών εναπόθεσης και καταβύθισης του  $Hg$  στο πίνακα 2.3. Οι KIM και FITZGERALD (1986) εκτίμησαν ότι μιά ετήσια ροή του  $Hg$  από τον Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό (μήκος από  $82^\circ$  μέχρι  $172^\circ \Delta$  και πλάτος από  $5^\circ B$  μέχρι  $5^\circ N$ , περιοχή  $11 \times 10^{12} m^2$ ) στην ατμόσφαιρα θα ήταν περίπου  $0,32 \pm 0,26 \times 10^9$   $g$  ανά έτος. Επιπροσθέτως, ενθαρμυμένοι από τα αποτελέσματα του μεσόκισμου του MERL, πρότειναν ότι η εξάτμιση του  $Hg$  είναι ανάλογη προς την παραγωγικότητα και ο Ειρηνικός ωκεανός στον Ισημερινό είναι υπεύθυνος για το 11% της ολικής αρχικής παραγωγής (RYTHER 1969, CHAVEZ κ.α. 1984), τότε μια ετήσια εισροή του  $Hg$  από τον παγκόσμιο ωκεανό θα ήταν περίπου  $2,9 \pm 1,8 \times 10^9$   $g$  ανά έτος. Η εκτίμηση της ταχύτητας της μεταφοράς για τον  $Hg^0$  ολοκληρώθηκε χρησιμοποιώντας το πρότυπο ανανέωσης της επιφάνειας και τα δεδομένα της ταχύτητας της μεταφοράς για  $Rh$  στο Ειρηνικό ωκεανό του Ισημερινού. Αυτή η προσαρμογή μείωσε

την εκτιμώμενη ετήσια ροή του Hg από τους ωκεανούς στην ατμόσφαιρα κατά 30% περίπου σε  $0,2 \times 10^9$  g ανά έτος στην περιοχή του Ισημερινού και σε  $2 \times 10^9$  g ανά έτος στους ωκεανούς (FITZGERALD 1986). Οι τιμές αυτές φαίνονται στο <<παγκόσμιο προϋπολογισμό του Hg>> στον πίνακα 2.1. Αυτό που περιληπτικά βρίσκεται στον πίνακα 2.1 παρέχει όπως προτείνεται μια κλίμακα της τάξης μεγέθους των πηγών του Hg και της δυναμικής αυτών των πηγών. Για παράδειγμα, οι ρόλοι των ξεχωριστών φυτοπλακτονικών ειδών και των βακτηρίων στην εξάτμιση του Hg και στην παραγωγή και τη κατανάλωση των ειδών του Hg όπως ο  $Hg^0$  και ο  $(CH_3)_2Hg$  στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα σημαντικοί.

## 2.8 Η προσωρινή μεταβλητότητα των προηγούμενων

### συγκεντρώσεων του ατμοσφαιρικού Hg πάνω από τους ωκεανούς

#### 2.8.1. Η μακροπρόθεσμη γίγνη αλλαγή

Χρήσεις του υδραργύρου σχετικές με τον άνθρωπο θα οδηγήσουν σε μια γενική αν και μεταβλητή εξάτμιση του Hg στην ατμόσφαιρα. Έτσι ο ακριβής προσδιορισμός των τάσεων στο ατμοσφαιρικό φορτίο Hg θα παρέχει μια μέση τιμή απευθείας υπολογισμού της κλίμακας στην οποία οι ανθρωπογενείς μέθοδοι επιδρούν στο φυσικό γεωχημικό κύκλο. Επιπλέον οι πληροφορίες αυτές θα παρέχουν ένα ουσιώδες ξεκαθάρισμα και ένα περιορισμό που αυτό το καιρό λείπει από τα μοντέλα ισοζύγias μάζας του σημερινού κύκλου του Hg.

Το 1985, ο SLEMR πρότεινε ότι οι προσωρινές αυξήσεις

στα ατμοσφαιρικά επίπεδα του Hg και μια αντίστοιχη υπερτίμηση της εναπόθεσης του Hg, προκύπτουν σε μια παγκόσμια κλίμακα. Ειδικότερα αναφέρεται ότι οι ολικές συγκεντρώσεις του αέριου Hg (TGM) πάνω από τον Ατλαντικό ωκεανό μπορεί να έχουν αυξηθεί ετήσια σε ποσοστά των 10+8% και 8+3% αντίστοιχα στο Βόρειο και Νότιο ημισφαίριο μεταξύ των ετών 1977 και 1981. Αν αυτή η προφανής αλλά ουσιώδης αύξηση στο ατμοσφαιρικό φορτίο του Hg αυθεντική θα είναι πιθανή εξαιτίας ανθρωπογενών πηγών. Αντιθέτως (όπως είναι συνοπτικά στο σχεδ. 2.4) για τον Ειρηνικό ωκεανό μεταξύ 1980 και 1986 αποδεικνύει ότι τέτοια αύξηση δεν προκύπτει στο νότιο ημισφαίριο (FITZ, 1986).

#### 2.8.2. Η βραχυπρόθεσμη μεταβλητότητα

Αν και θα ήταν σημαντική μια ετήσια αύξηση στην προηγούμενη συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού Hg μόλις 0,5% στη προσωρινή τάση στο συνολικό φορτίο του ατμοσφαιρικού Hg δεν έχει ακόμα εξακριβωθεί. Πράγματι, οι προαναφερόμενες έρευνες για τον ατμοσφαιρικό κύκλο του Hg πάνω από τους ωκεανούς δεν παρέχουν ούτε συνοπτικές ούτε μακροχρόνιες εικόνες των κατανομών του Hg στην ατμόσφαιρα. Οι μετρήσεις έγιναν σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα του έτους και για μεταβλητά διαστήματα είτε σε σταθμούς ξηράς ή σε θαλάσσιες αναγνωρίσεις μικρής διάρκειας στα ημισφαίρια. Μέχρι σήμερα, η βάση των δεδομένων είναι πολύ αραιά για να διαλυθεί ικανοποιητικά με πιθανή ευρεία συχνότητα της φυσικής μεταβλητότητας που συσχετίζεται με τις χρονικές και τοπικές αλλαγές στις

πηγές, στην πηγή των δυνάμεων και τις μετεωρολογικές συνθήκες. Επιπλέον, οι βρχύχρονες κλιμακωτές μεταβολές στο TGM που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της θαλάσσιας αναγνώρισης στο SEAREX το 1986 στο βόρειο Ειρηνικό (1,47-2,17  $\text{ng m}^{-3}$ , Πίνακας 2.4 σχεδ. 2.3.) μπορούν εύκολα να εξηγηθούν για τις διακρινόμενες γήινες αυξήσεις στο TGM (αναφέρθηκε απο τον SLEMR, 1985).

Οι συγκεντρώσεις του ατμοσφαιρικού TGM καθορισμένες για τις περιοχές του Ειρηνικού ωκεανού στο Νότιο ημισφαίριο (πίνακας 2.4) έχουν μικρότερες μεταβολές. Αυτό αντανακλά την απομόνωση από τις κύριες πηγές του  $\text{Hg}$  και τις διακυμάνσεις στη δυναμική των πηγών που συμβαίνουν στο βόρειο ημισφαίριο. Για παράδειγμα, η μεταβολή στις συγκεντρώσεις του TGM προσδιορισμένες στο NINETY MILE BEACH, Νέα Ζηλανδία, αντιπροσωπευόμενες από μια σταθερή απόκλιση, ήταν 0,08  $\text{ng Hg m}^{-3}$  (πίνακας 2.4) ή περίπου  $\pm 8\%$  της μέσης τιμής του TGM. Αυτό είναι κοντά στην αναλυτική ακρίβεια που σχετίζεται με τον προσδιορισμό του TGM. Συνεπώς αυτοί οι νοτιοημισφαιρικοί σταθμοί του TGM φαίνονται να είναι πιο κατάλληλοι για να επιβεβαιώσουν αν γήινες αυξήσεις ατμοσφαιρικού αέριου  $\text{Hg}$  συμβαίνουν ή όχι πάνω από τον Ειρηνικό ωκεανό. Η αναλυτική ακρίβεια του προσδιορισμού του TGM θέτει επίσης ένα όριο στην ανεύρεση της πιο μικρής ετήσιας αύξησης στον ατμοσφαιρικό  $\text{Hg}$ . Για παράδειγμα μια ετήσια αύξηση 1% στο TGM μετά από μια περίοδο πέντε ετών δεν θα διακρίνεται ενώ μια ετήσια αύξηση του TGM 10% θα μπορούσε εύκολα να βρεθεί.

Επιπλέον, βάση των μελετών του ATMOS. LIFE. EXP. των σύγχρονων προσωρινών αλλαγών στις ατμοσφαιρικές

συγκεντρώσεις των χλωροφόρμιο και τετραχλωράνθρακα σαν οδηγό (GOLAM...1986) θα φαινόταν ότι οι ατμοσφαιρικές μετρήσεις δύο χρόνων από μια θέση χρειάζονται για να απαντηθεί ικανοποιητικά το ερώτημα της φυσικής μεταβλητότητας. Είναι επίσης απαραίτητο να αποδειχθεί η μεταβολή που σχετίζεται με ξεχωριστά είδη του Hg στην ατμόσφαιρα. Μερικά είδη μπορεί να έχουν μια πολύ σύντομη διάρκεια στον αέρα (πχ  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) και δείχνουν σημαντική μεταβολή ενώ άλλα όπως ο στοιχειακός Hg με μια πολύ μεγαλύτερη διάρκεια θα εκδηλώσει λιγότερες βραχύχρονες αλλαγές. Επιπλέον και αρκετά σημαντικά η χημική ταυτοποίηση των αερίων του Hg στην ατμόσφαιρα και το εύρος των αλλαγών τους, μπορούν να δώσουν ζωτικής σημασίας δεδομένα στην κατανόηση των αντιδράσεων των διαδικασιών που επιδρούν στην ατμοσφαιρική διάρκεια κατανομή και ανταλλαγή του Hg με τους ωκεανούς.

## 2.9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έχει παρουσιαστεί ένα περιορισμένο πρωταρχικό πλαίσιο εργασίας για τον κύκλο του Hg στην επιφάνεια της γης. Έχουμε δείξει ότι η ατμόσφαιρα είναι αρκετά σημαντική στην κινητικότητα του Hg και ότι η διαδικασία ανταλλαγής αέρα - θάλασσας παίζει εξέχον ρόλο στον έλεγχο της συμπεριφοράς του Hg στο περιβάλλον. Υπάρχει απόδειξη ότι οι ωκεάνιες πηγές του Hg και οι ροές διαφυγής είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι η παρέμβαση των ειπομπών στον ατμοσφαιρικό κύκλο του Hg σχετικών με τον άνθρωπο είναι αρκετά ουσιώδης. Ερωτήματα



μιας πιο ουσιαστικής και ειδικής διαδικασίας προσανατολισμού που αφορούν την χημική δραστηριότητα του  $Hg$  στους ωκεανούς και την ατμόσφαιρα περιμένουν να απαντηθούν. Για παράδειγμα, λίγα είναι γνωστά όσον αφορά το ρόλο του αέριου  $Hg$  ως σωματίδιο, μετατροπές στην ατμόσφαιρα κι όμως ο περισσότερος από τον  $Hg$  στην ατμόσφαιρα είναι πιθανότερα μετακινημένος μέσω των συγκεκριμένων διαδικασιών εναπόθεσης.

Ο Ειρηνικός ωκεανός και οι έρευνες του MERL για το μεσόκτισμο δείχνουν την ανάμιξη φυτοπλαγκτονικών και βακτηριακών διαδικασιών για την εξάτμιση του  $Hg$  και στις ειβολές και στον ανοιχτό ωκεανό. Επιπρόσθετες έρευνες στην παραγωγή πτητικών ενώσεων του  $Hg$  από βακτήρια και φυτοπλαγκτόν απαιτούνται για να αναγνωριστούν τα είδη που εξατμίζουν τον  $Hg$  και να διευκρινήσουν τους μηχανισμούς της εξάτμισης.

Οι πλαγκτονικοί μικροοργανισμοί για παράδειγμα, μπορεί να παράγουν  $Hg^0$  και  $(CH_3)_2Hg$  ενδοκυτταρικά ή έμμεσα να εξατμίζουν τον  $Hg$  έξω από το κύτταρο μέσω της παραγωγής έκκρισης από τα φύκη. Είναι φυσικό να αναρωτιέται κανείς για τις αναλογίες στις οποίες συμβαίνει βιολογικά η συλλογική εξάτμιση του  $Hg$  και αν είναι πιθανόν να αναγνωριστούν και να διαχωριστούν οι έστω και εξωκυτταρικές αντιδράσεις της εξάτμισης του  $Hg$ . Η μεθυλοποίηση του υδραργύρου μπορεί επίσης να συνδεθεί με τον εσωκυτταροειδή μεταβολισμό του θείου από μικροοργανισμούς, οι μελλοντικές μελέτες της μεθυλοποίησης και της εξάτμισης του  $Hg$  θα πρέπει να περιλαμβάνουν βακτηριακές καλλιέργειες που μειώνουν τα

θειικά ή την προεξέχουσα πανίδα και χλωρίδα που συμβάλει στη θαλάσσια βιολογική παραγωγή διμεθολοθειικών.

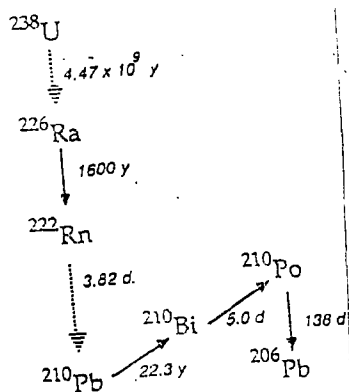
Υπάρχει μια ανάγκη για την ανάπτυξη χημικών τεχνικών SPECIATION για τον σαφή προσδιορισμό των  $Hg^0$  και  $(CH_3)_2Hg$  και ίσως άλλων αέριων ενώσεων για μελλοντικές θαλάσσιες και ατμοσφαιρικές γεωχημικές μελέτες, επιπλέον για εργαστηριακές και εξωτερικές έρευνες της εξάτμισης του  $Hg$  και από το πλαγκτόν και από τα βακτήρια. Μια υποσχόμενη αναλυτική αρχή έγινε με την αναγνώριση ποσοτικοποίηση των ατμοσφαιρικών αέριων ειδών του  $Hg$  χρησιμοποιώντας το στέρεο απορροφητικό CARDOTRAP<sup>(R)</sup> για προπαγίδευση και για να συγκεντρώσει τις πτητικές ενώσεις του  $Hg$ . Τα αλκαλικά είδη του  $Hg$  μεταφέρονται μέσω της θερμικής εκρόφησης σε μια χρωματογραφική στήλη στους  $-196^\circ C$  για το διαχωρισμό, την έκπλυση και την ανίχνευση από κρύο ατμό του ατομικού φθορισμού της φασματοφωτομετρίας (DLOOM 1988). Η μεθοδολογία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για SPECIATION μελέτες του  $Hg$  και στον αέρα και στο νερό. Επιπλέον το όριο ανίχνευσης του ανιχνευτή φθορίου που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο του συγγραφέα είναι 100 φορές πιο ευαίσθητο από τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης κρύου ατμού.

Οι περιοχές της χαμηλής και της μεταβαλλόμενης χημικής οξειδωαναγωγικής δυνατότητας θα πρέπει επίσης να εξερευνηθούν για να εκτιμηθεί ο ρόλος των βακτηρίων από τέτοια οικοσυστήματα στο χημικό σχηματισμό του  $Hg^0$ ,  $CH_3Hg^+$  και  $(CH_3)_2Hg$ . Τα περιβάλλοντα αυτά περιλαμβάνουν την ελάχιστη ζώνη του οξυγόνου στον ανατολικό τροπικό Ειρηνικό ωκεανό, στα ανεπαρκή από οξυγόνο νερά της Μαύρης θάλασσας στα υποξικά πυθμεναία νερά στα φιόρδ, όπως στο

SAANICH INLET, σε υψηλά ευτροφικές ζώνες από αστικοποιημένες εκβολές όπως στα CHESAPEAKE BAY και LONG IS LAND SOUND και στα πτωχά νερά από αναερόβια ιζήματα σε λιμναία νερά και νερά εκβολών. Επιπρόσθετες υπαίθριες μελέτες για το ρόλο των βακτηρίων και φυτοπλαγκτόν στην ενδιάμεση πτητικότητα του  $H_2$  μπορεί να περιλαμβάνει βιολογικά παραγωγικές περιοχές UP WELLING στις αιτές του Περού, της Αφρικής και της Ανταρκτικής. Συμπληρωματικές έρευνες στο διαχωρισμό θάλασσας - αέρα του  $H_2$  σε άλλες ωκεάνιες περιοχές θα παρέχουν μια πιο ποσοτική εκτίμηση της εκροής του  $H_2$  από τον ωκεανό στην ατμόσφαιρα. Τελικά μακροπρόθεσμη επίβλεψη του  $H_2$  και των ατμοσφαιρικών ειδών του  $H_2$  σε απομακρυσμένες ωκεάνιες θέσεις μπορούν να πιστοποιήσουν τον γήινο παράγοντα αυξημένων ατμοσφαιρικών εκπομπών του  $H_2$  από ανθρωπόγενείς δραστηριότητες.

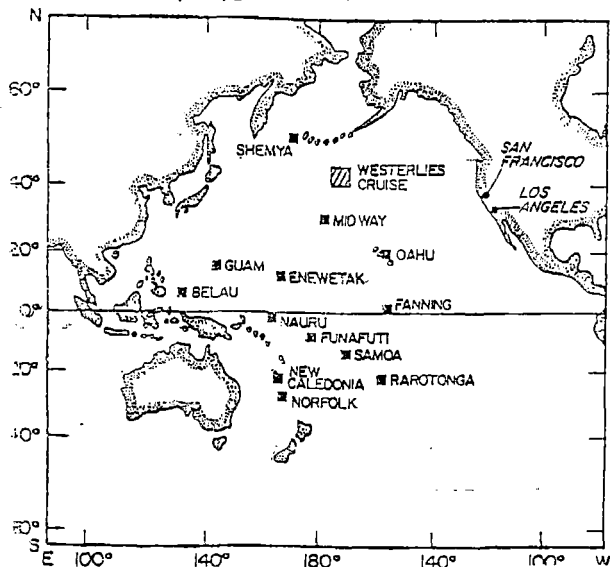
Π Α Ρ Α Ρ Τ Η Μ Α

Σχεδ.1.1

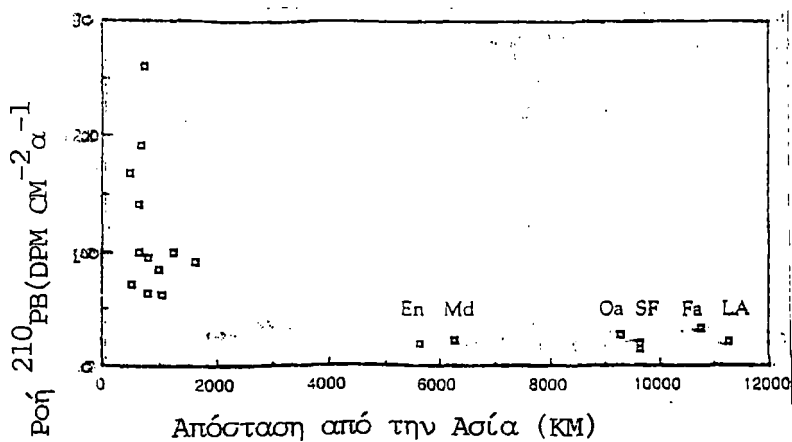


Αλυσίδα διάσπασης του U-238. Τα νούμερα σε πλάγια γραμμή δείχνουν το χρόνο ημίσειας ζωής. Τα κατακόρυφα βέλη δείχνουν την διάσπαση άλφα, τα διαγώνια βέλη δείχνουν τη διάσπαση βήτα. Τα ολόκληρα βέλη δείχνουν μια μονή διάσπαση, τα διακεκομμένα βέλη δείχνουν πολλαπλές διασπάσεις και για αυτές έχει δοθεί μακρύτερος χρόνος ημίσειας ζωής στην σειρά. (Υ:έτος και D:ημέρα).

Σχεδ. 1.2 Χάρτης των θέσεων του δικτύου SEAREX

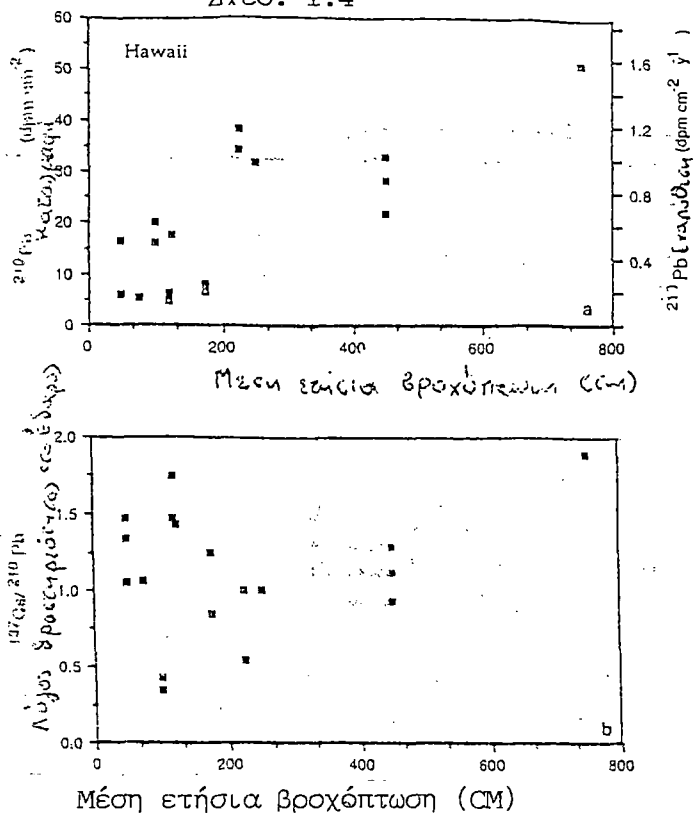


Σχεδ. 1.3



Η εναπόθεση του <sup>210</sup>Pb προς την Ασιατική ήπειρο. Τα κενά σημεία είναι από το TJUNOGAI (1985). Οι συμβολισμοί είναι: EN:ENEWETAK, MD:MIDWAY, SF:SAN FRANCISCO, LA:LOS ANGELES, OA:OAHU, FA:FANNING. Για τις αποστάσεις των θέσεων στα μέσα του ωκεανού, οι αποστάσεις από την Ασία μετρήθηκαν κατά μήκος παραλλήλων του γεωγραφικού πλάτους.

Σχεδ. 1.4

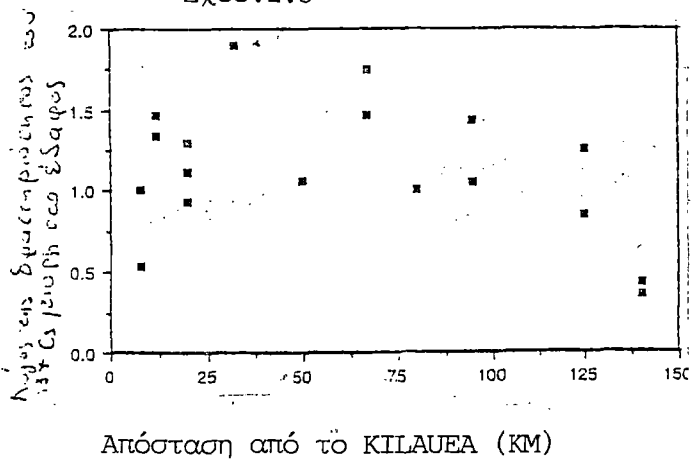


Εναπόθεση στο νησί της Χαβάης ως συνάρτηση της μέσης ετήσιας βροχόπτωσης:

α) Εδαφική καταγραφή ατμοσφαιρικά παραγόμενου  $^{210}\text{Pb}$  και ισοδύναμου ποσού εναπόθεσης σε σταθερή κατάσταση.

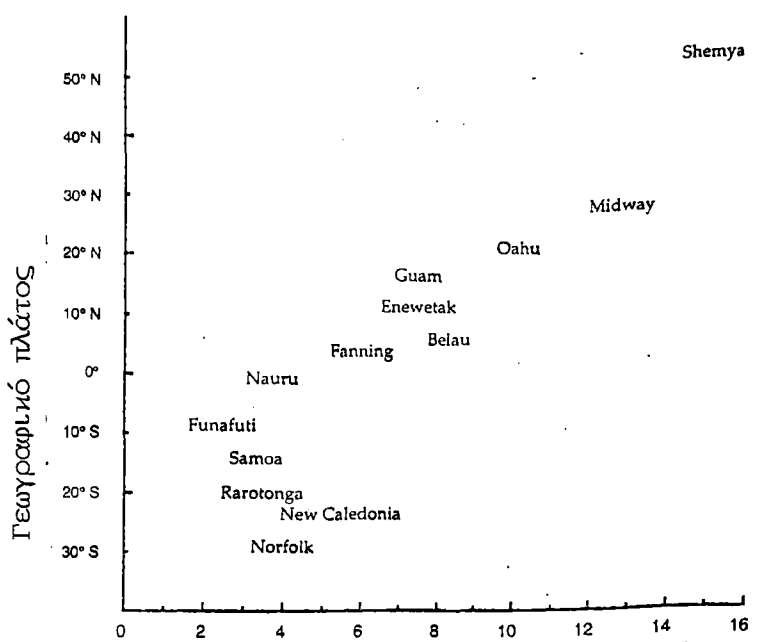
β) Ο λόγος δραστηριότητας του  $^{137}\text{Cs}$  προς τον  $^{210}\text{Pb}$ .

Σχεδ. 1.5



Ο λόγος ενέργειας της καταγραφής του  $^{137}\text{Cs}$  στον ατμοσφαιρικά παραγόμενο  $^{210}\text{Pb}$  σε εδάφη από τα νησιά της Χαβάης ως συνάρτηση της απόστασης από το ηφαίστειο KILAUEA.

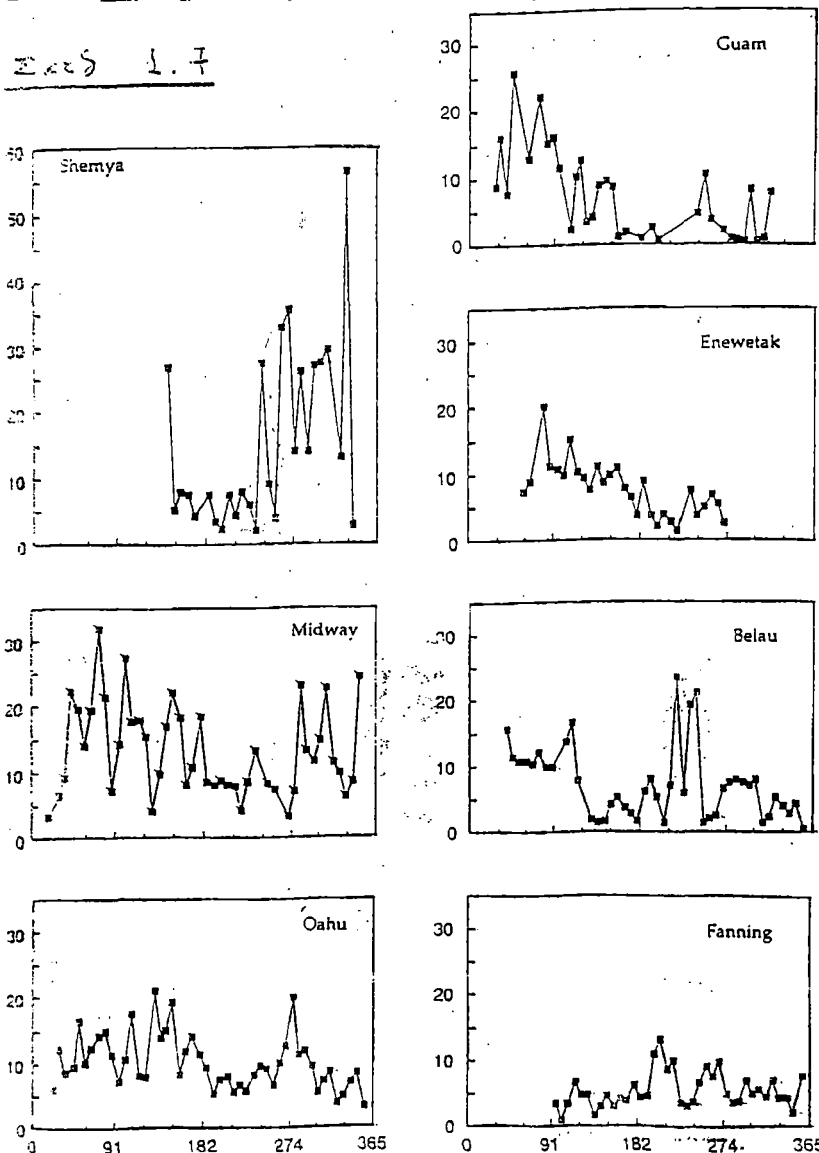
Σχεδ. 1.6 Η μέση συγκέντρωση του <sup>210</sup>Pb στον αέρα στο δίκτυο του SEAREX



Το όνομα κάθε θέσης έχει μπει πάνω από το σημείο αντιπροσωπεύοντας τα δεδομένα. Το σφάλμα του μέσου είναι περίπου ανάλογο προς το μήκος του ονόματος. Τα δεδομένα είναι μετρημένες τιμές που θα πρέπει να αυξηθούν κατά =30% για να διορθωθεί η ικανότητα των φίλτρων για σύλληψη.

Μέση δραστηριότητα <sup>210</sup>Pb στον αέρα

Σχεδ 1.7

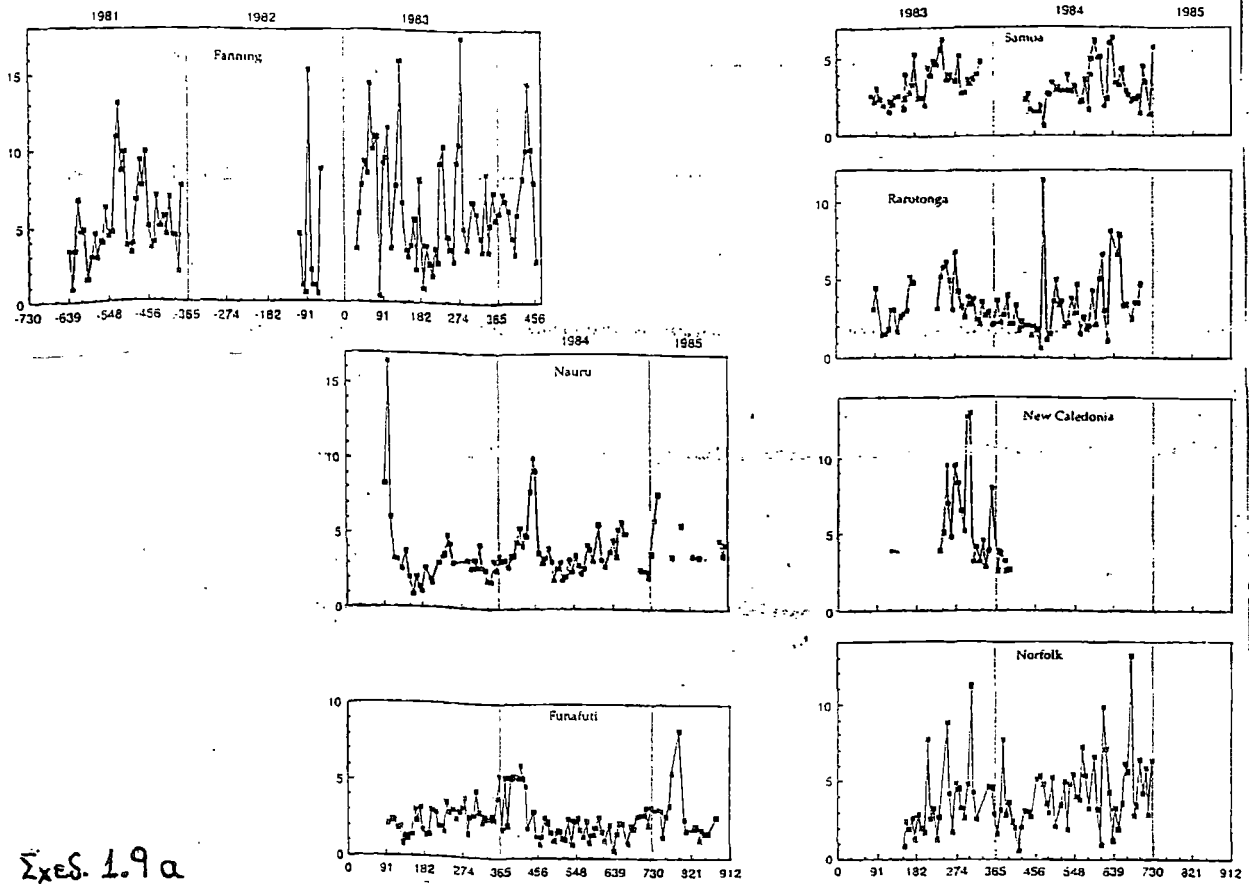


ημερα Ιανουαριου 1991

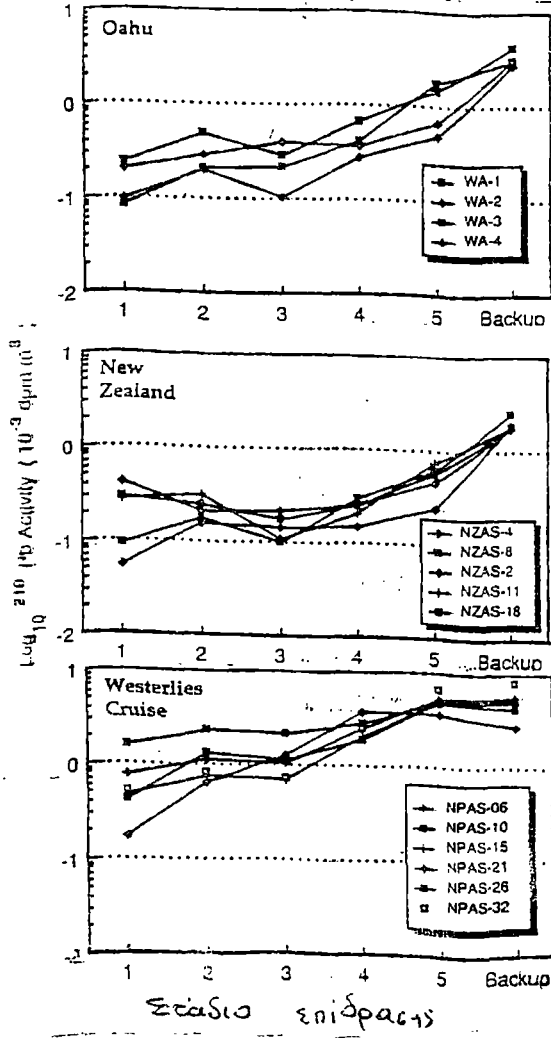
ημερα Ιανουαριου 1981

Οι συγκεντρώσεις του <sup>210</sup>Pb σε εβδομαδιαία δείγματα αέρα από το δίκτυο SEAREX στο Βόρειο Ειρηνικό. Τα δεδομένα είναι μετρημένες τιμές που θα πρέπει να αυξηθούν κατά =30% για να διορθωθεί η ικανότητα του φίλτρου για σύλληψη. Ολα τα σχέδια είναι της ίδιας κλίμακας.

Σχεδ. 1.8 Οι συγκεντρώσεις του <sup>210</sup>Pb σε εβδομαδιαία δείγματα αέρα από 3<sup>ο</sup> δίκτυο του SEAREX στο Νότιο Ειρηνικό. Τα δεδομένα είναι εκπροσμένες τιμές του 10<sup>3</sup> DEM M<sup>3</sup>. Όλα τα σχέδια είναι στην ίδια κλίμακα.



Σχεδ. 1.9 α



Το μέγεθος της κατανομής του <sup>210</sup>Pb που συλλέχθηκαν με την μέθοδο του επικρουστήρα στις θέσεις του SEAREX στο ΟΑΗΥ και στη Νέα Ζηλανδία στο ερευνητικό ταξίδι Βορειοδυτικά του Ατλαντικού.

Κατά προσέγγιση οι αεροδυναμικές διαμέτροι:

Στάδιο 1, >7.2 μM, Στάδιο 2, >3.0 μM

Στάδιο 3, >1.5 μM, Στάδιο 4, >0.96 μM

Στάδιο 5, >0.5 μM, Εφεδρικό φίλτρο:

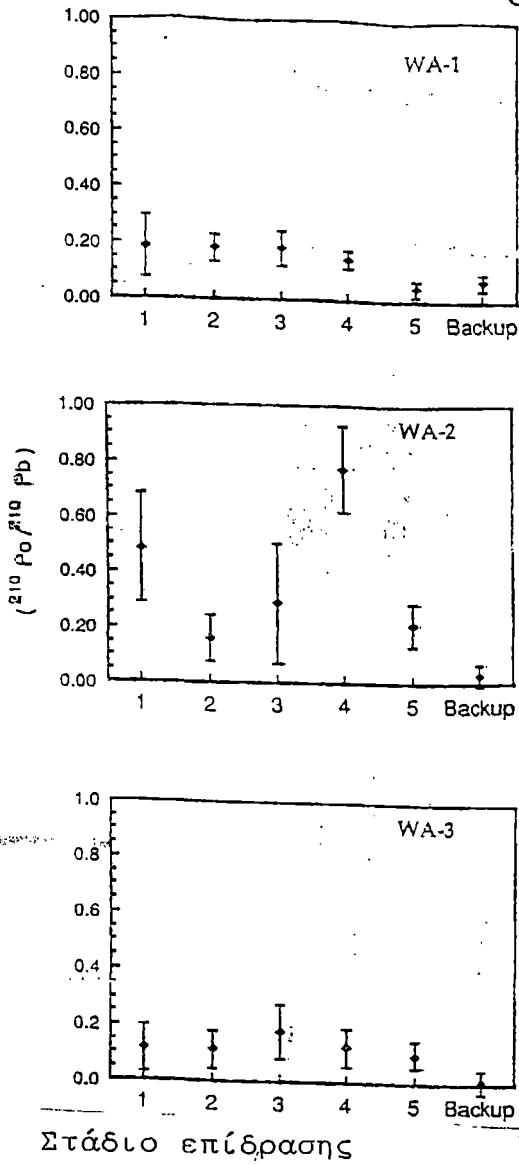
>0,5 μM. Η τιμή για το εφεδρικό φίλτρο θα πρέπει να αυξηθεί κατά

=30% για να διορθωθεί η

συλληπτική ικανότητα του φίλτρου

(βλ. σχήμα 1.16).

Στάδιο επίδρασης



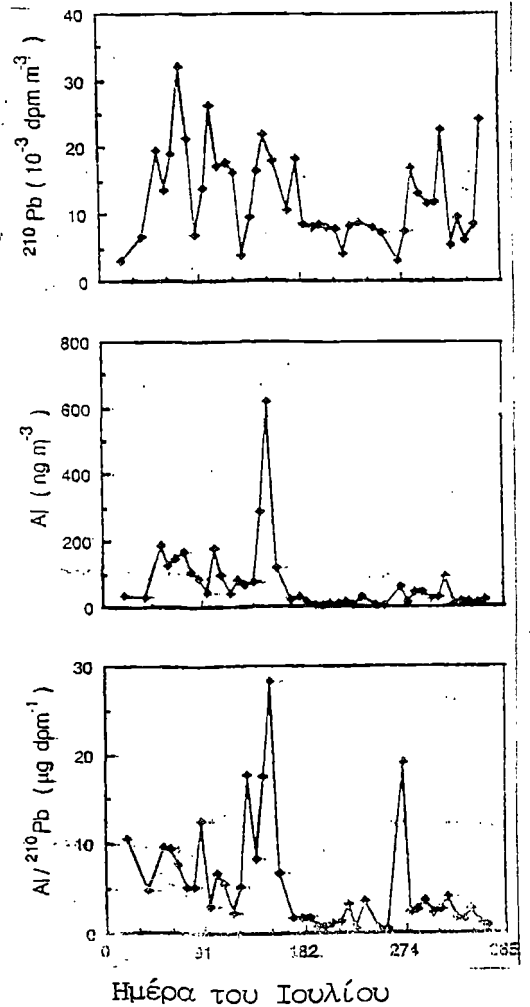
Σχεδ. 1.9β.

Ο λόγος της δραστηριότητας του  $^{210}\text{Po}$  /  $^{210}\text{Pb}$  σε διαφορετικά στάδια σε δείγματα που συλλέχθηκαν στο ΟΑΗΥ από επίδραση καταράκτη το Σεπτέμβρη του 1982.

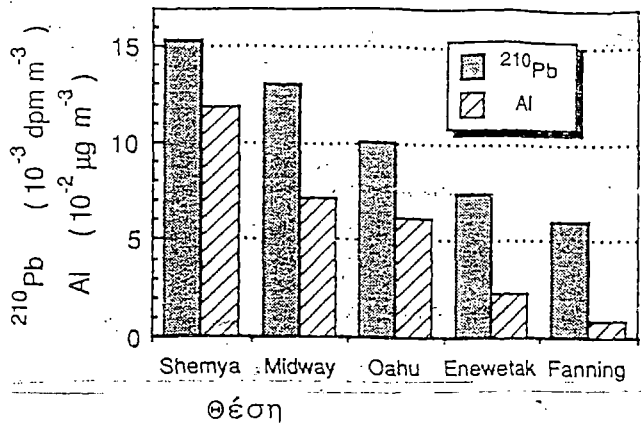
Στάδιο επίδρασης

Σχεδ. 1.10

Προσωρινή μεταβολή των λόγων:  $^{210}\text{Pb}$ , AL και AL/ $^{210}\text{Pb}$  σε αερολύματα που συλλέχθηκαν στο MIDWAY το 1981. Τα δεδομένα του  $^{210}\text{Pb}$  είναι μετρημένες τιμές και θα πρέπει να αυξηθούν κατά ≈30% για να διορθωθεί η συλλεπτική ικανότητα του φίλτρου.



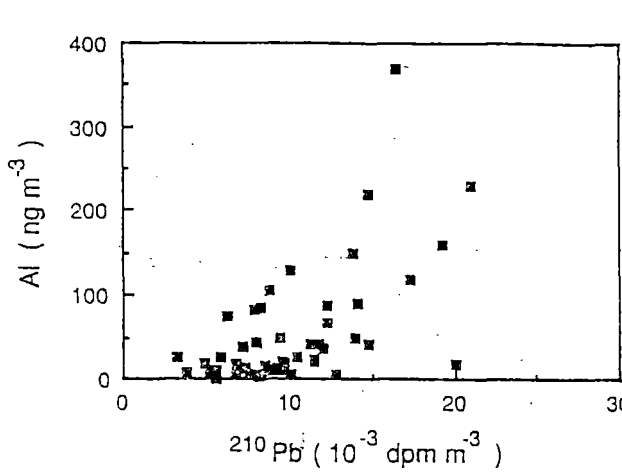




Σχεδ. 1.11

Η μεταβολή στις μέσες συγκεντρώσεις του αλουμίνιου και του  $^{210}\text{Pb}$  σε αερολύματα πάνω από το δίπτυο SEAREX.

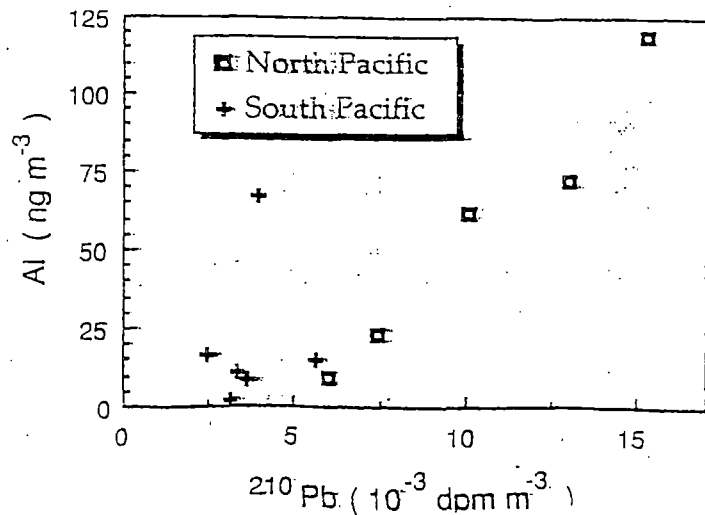
Σχεδ. 1.12



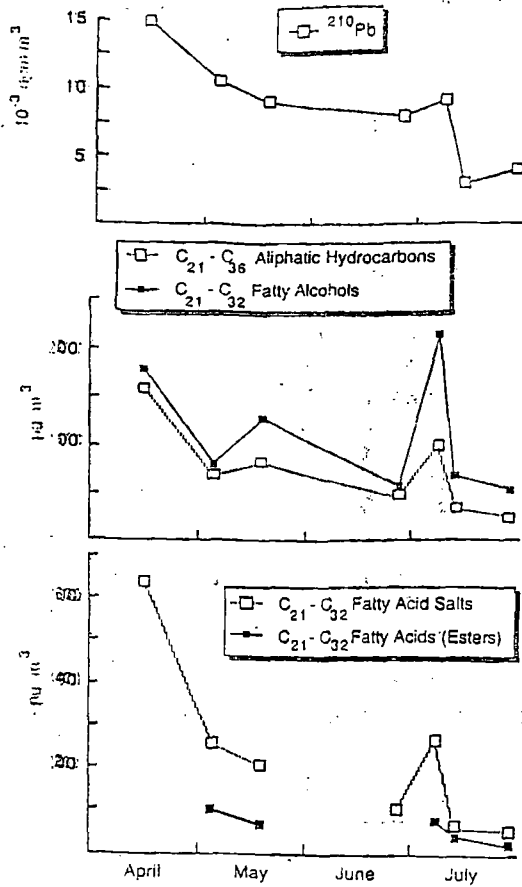
Αλουμίνιο και  $^{210}\text{Pb}$  σε εβδομαδιαία δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν στο OAHU το 1981. Τα δεδομένα του  $^{210}\text{Pb}$  είναι μετρημένες τιμές και θα πρέπει να αυξηθούν κατά 30% για να διορθωθεί η συλληπτική ικανότητα του φίλτρου.

Σχεδ. 1.13

Οι μέσες τιμές συγκέντρωσης αλουμίνιου έναντι αυτών του  $^{210}\text{Pb}$  στα δίπτυα του SEAREX.

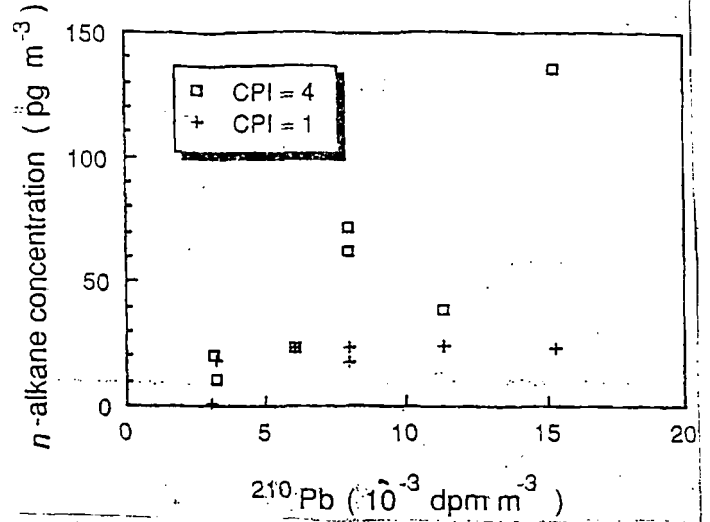


Σχεδ. 1.14



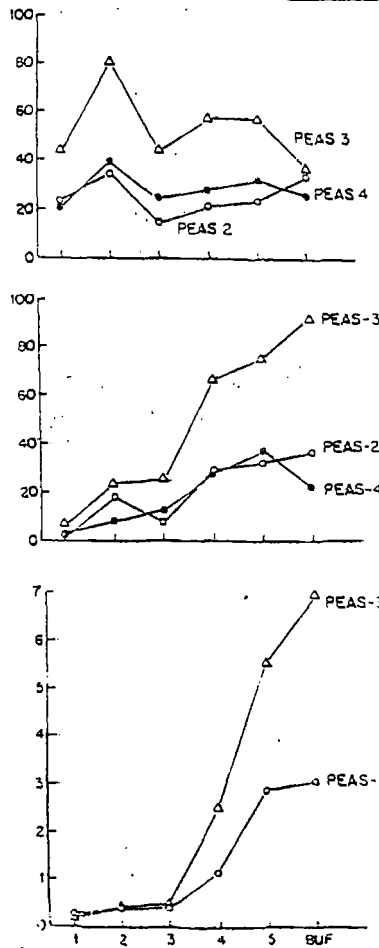
Φαίνονται οι συγκεντρώσεις αλιφατικών υδρογονανθράκων, λιπαρών αλκοολών, εστέρων λιπαρών οξέων και αλάτων λιπαρών οξέων σε δείγματα που διήθηθηκαν από φίλτρα FIDER GLASS σε αναλογία με το χρόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος στο πεδίο του ENEWETAK. Ο  $^{210}\text{PB}$  σημειώνεται για κάθε δείγμα.

Σχεδ. 1.15



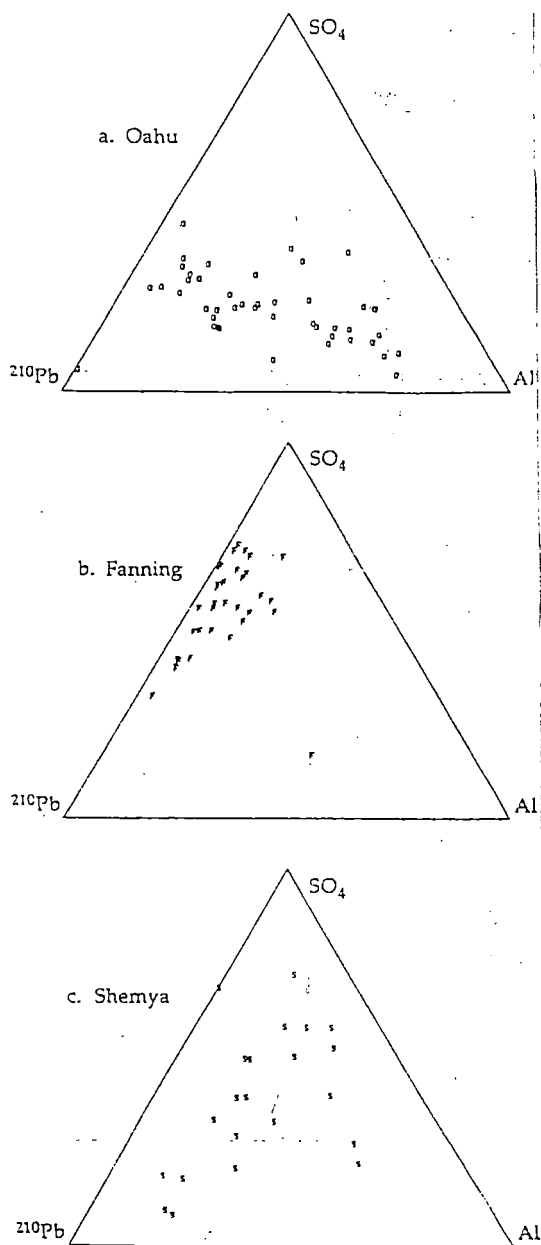
Η συγκέντρωση των η-αλκανίων με τη μέθοδο CPI, σε σχέση με την δραστηριότητα του  $^{210}\text{PB}$  όπως μετρήθηκαν από δείγματα αέρος από τις απόλες ENEWETAK. Τα μαύρα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν κοινή θέση και για την  $\text{CPI}=1$  και για την  $\text{CPI}=4$ .

Σχεδ. 1.16



Οι υπολογισθείσες συγκεντρώσεις για δύο προτεινόμενες συνεισφορές η-αλκανίων και  $^{210}\text{PB}$  σε συνάρτηση με το μέγεθος σωματιδίων για δείγματα από κατάρυτες που πάρθηκαν ανοιχτά του Περού.  
 α) Χερσαίοι η-ALKANES  
 β) η-ALKANES  $\text{CPI}=1$   
 γ)  $^{210}\text{PB}$

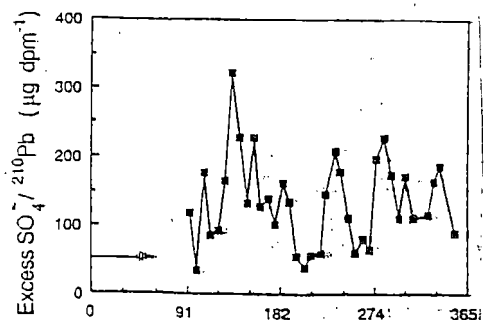
Σχεδ. 1.17



Τριαδικό διάγραμμα για εβδομαδιαία δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν το 1981.

Οι τιμές του <sup>210</sup>Pb πολλαπλασιάστηκαν επί μια ομοιόμορφη αυθαίρετη σταθερά έτσι ώστε τα σχέδια να απλώνονται στο πεδίο 17.

Σχεδ. 1.18



Η μεταβολή με το χρόνο της αναλογίας του προερχόμενου από το θαλασσινό άλας SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> σε σχέση με το <sup>210</sup>Pb που συλλέχθηκαν σε εβδομαδιαία δείγματα αερολυμάτων στο νησί FANNING. Το διακεκριμένο βέλος δείχνει την μέση τιμή του λόγου SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / <sup>210</sup>Pb που βρέθηκε στο MOULD BAY και στο OAHU.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Ο  $^{210}\text{PB}$  και ο AL στον αέρα και η εναπόθεση στα: FANNING, ENEWETAK, OAHU και MIDWAY.

Θέση	αριθμός ημερών	Επίγειο PPZ	Ετήσια Εναπόθεση	Μέση συγκέντρωση αέρα		Υπολογισμένη ροή AL		Μετρούμενη ροή AL	
				$^{210}\text{PB}$ (DPM CM <sup>-2</sup> )	AL (μG CM <sup>-2</sup> )	$^{210}\text{PB}$ (DPM M <sup>-3</sup> )	AL (rG M <sup>-3</sup> )	AL/ $^{210}\text{PB}$ IN AIR <sub>1</sub> (μG DPM <sup>-1</sup> )	Υπολογισμένη ροή AL (μG CM <sup>-2</sup> Y <sup>-1</sup> )
MIDWAY	375	49.2	0.217	5.0	0.0143	59.1	4.1	0.90	5.6
OAHU	382	58.9	0.273	3.5	0.0121	48.1	4.0	1.09	3.2
ENEWETAK	250	116	0.203	2.5	0.0099	25.7	2.6	0.53	4.7
FANNING	343	152	0.327	0.9	0.0065	4.4	0.9	0.22	4.1

Οι τιμές του  $^{210}\text{PB}$  που αναφέρονται είναι πολλαπλασιασμένες επί το 1,3 για να διορθωθεί η συλληπτική ικανότητα του φίλτρου WHATMAN 41 για υπο-μικρομετρικά αερολύματα. Το AL μεταφέρεται από τα υπό μικρομετρικά αερολύματα που συλλέγονται πολύ καλά από το WHATMAN 41. Οι τιμές εναπόθεσης AL από VEMATSU (1985).

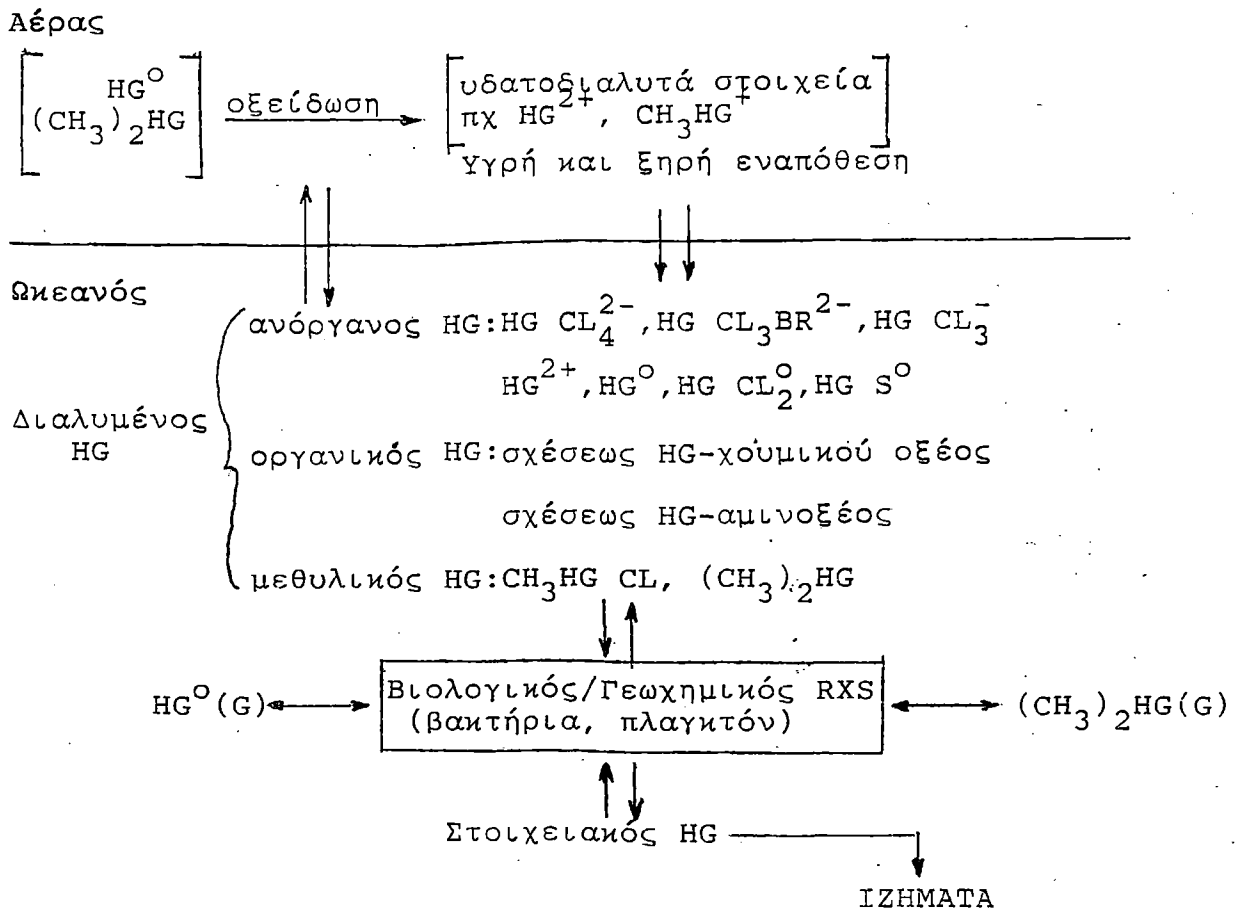
Υπολογισμένη ροή AL = (AL/ $^{210}\text{PB}$ ) αέρας X εναπόθεση  $^{210}\text{PB}$ .

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2

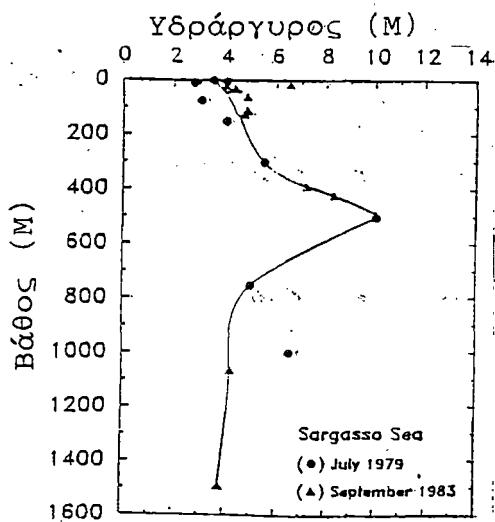
Οχι θαλάσσιος  $\text{SO}_4^{2-}/^{210}\text{PB}$  (σε μG DPM<sup>-1</sup>) σε ηπειρωτικές και ωκεάνιες περιοχές σαν συνάρτηση εποχής.

Θέση	καλοκαίρι	χειμώνας	πηγή
Mould Bay (76°N, 119°W)	47	28	Graustein & Barrie
Northeast United States	306	216	Graustein & Turekian
Shemya	200	51	This work
Midway	77	13	This work
Oahu	50	39	This work
Fanning	123	147	This work

Σχεδ. 2.1

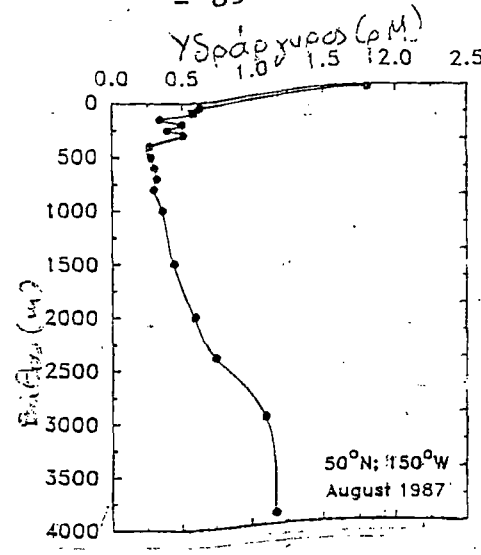


Σχεδ.2.2



Η κατακόρυφη κατανομή στο Βορειοδυτικό Ατλαντικό ωκεανό κοντά στις Βερμούδες. Τα δείγματα είναι από δύο διαφορετικά ταξίδια: στο  $34^{\circ} 06' \text{ B}$ ,  $66^{\circ} 06' \text{ Δ}$  από το R/V ENDEROR, Ιούλιος 1979 (●) και στο  $32^{\circ} 04' \text{ B}$ ,  $64^{\circ} 15' \text{ Δ}$  από το R/V WEATHERDIRD, Σεπτέμβριος 1983 (▼).

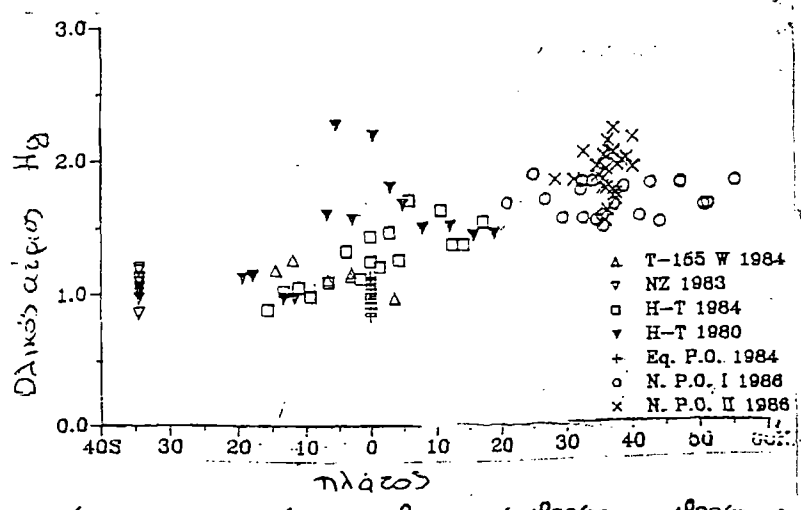
- 89 -



Σχεδ. 2.3

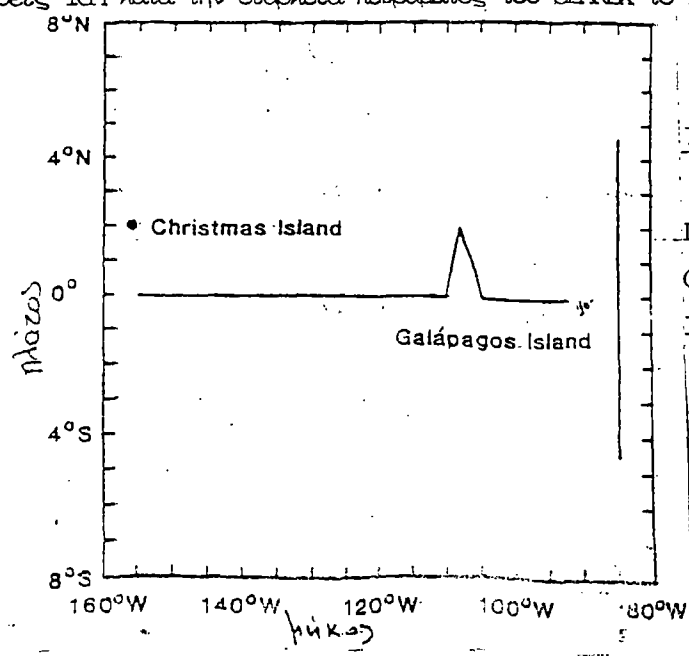
Κατακόρυφη κατανομή Ηg στο βορειοανατολικό Ειρηνικό ωκεανό (50°Β, 150°Δ).

Σχεδ. 2.4



Εγρήγορα κατανομή ολικού αέριου Ηg (TGM  $\text{NGM}^{-2}$ ) πάνω από τον Ειρηνικό ωκεανό μεταξύ 1980 και 1986. Τα (□) και (▽) είναι δεδομένα TGM από τα δια-ημεραιμιακά ταξίδια θαλάσσιων ερευνητών το 1984 και το 1980. Τα (+) είναι αεροπλανητικοί προσδιορισμοί TGM κατά μήκος του Ισημερινού από το ερευνητικό ταξίδι το 1984 στο OSS RESEARCHER. Τα ανοιχτά τρίγωνα (Δ) είναι τιμές TGM μεταξύ της Ταϊτής και 155°Δ, 0° και κατά μήκος ενός σύντακου ερευνητικού ταξιδιού στη γραμμή του μεσημβρινού στις 85°Δ μεταξύ 4°30'N και 4°30'Β. Οι ανοιχτοί κύκλοι (○) και τα (×) είναι μετρήσεις ολικού αέριου Ηg που λήφθηκαν κατά την διάρκεια ενός ερευνητικού ταξιδιού του SEAREX στο R/V MOANA WARE κατά την διάρκεια του καλοκαιριού του 1986. Τα ανάποδα ανοιχτά τρίγωνα (▽) είναι συγκεντρώσεις TGM κατά την διάρκεια πειράματος του SEAREX το 1983 στο NINETY MILE BEACH στην Νέα Ζηλανδία.

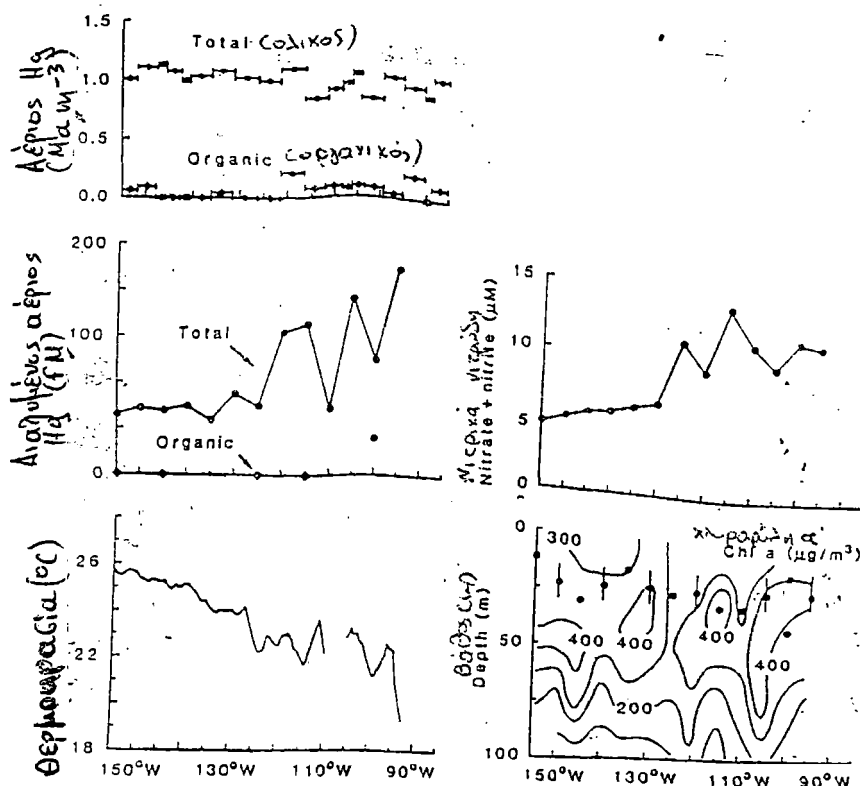
γραμμή του μεσημβρινού στις 85°Δ μεταξύ 4°30'N και 4°30'Β. Οι ανοιχτοί κύκλοι (○) και τα (×) είναι μετρήσεις ολικού αέριου Ηg που λήφθηκαν κατά την διάρκεια ενός ερευνητικού ταξιδιού του SEAREX στο R/V MOANA WARE κατά την διάρκεια του καλοκαιριού του 1986. Τα ανάποδα ανοιχτά τρίγωνα (▽) είναι συγκεντρώσεις TGM κατά την διάρκεια πειράματος του SEAREX το 1983 στο NINETY MILE BEACH στην Νέα Ζηλανδία.



Σχεδ. 2.5

Προφίλ του ερευνητικού ταξιδιού του OSS RESEARCHER (Ιούλιος, Ιούλιος 1984).

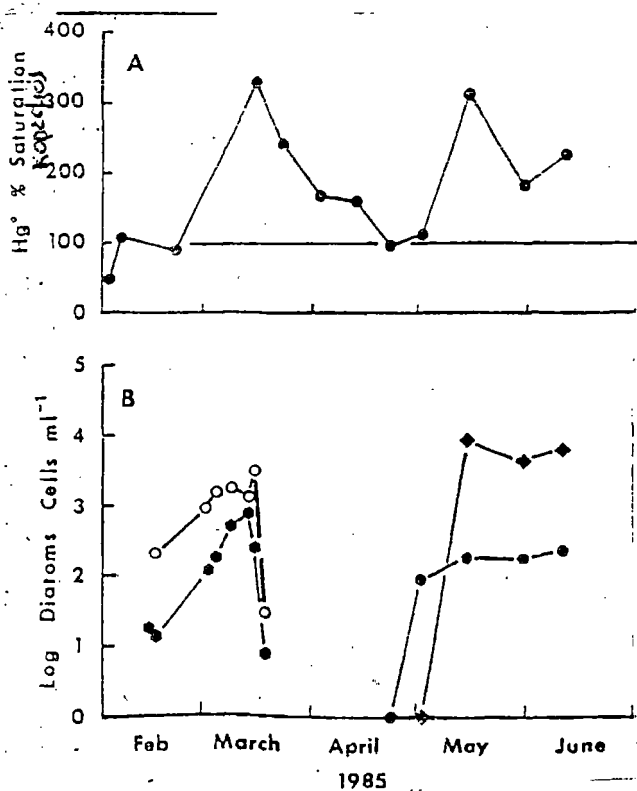
Σχεδ. 2.6



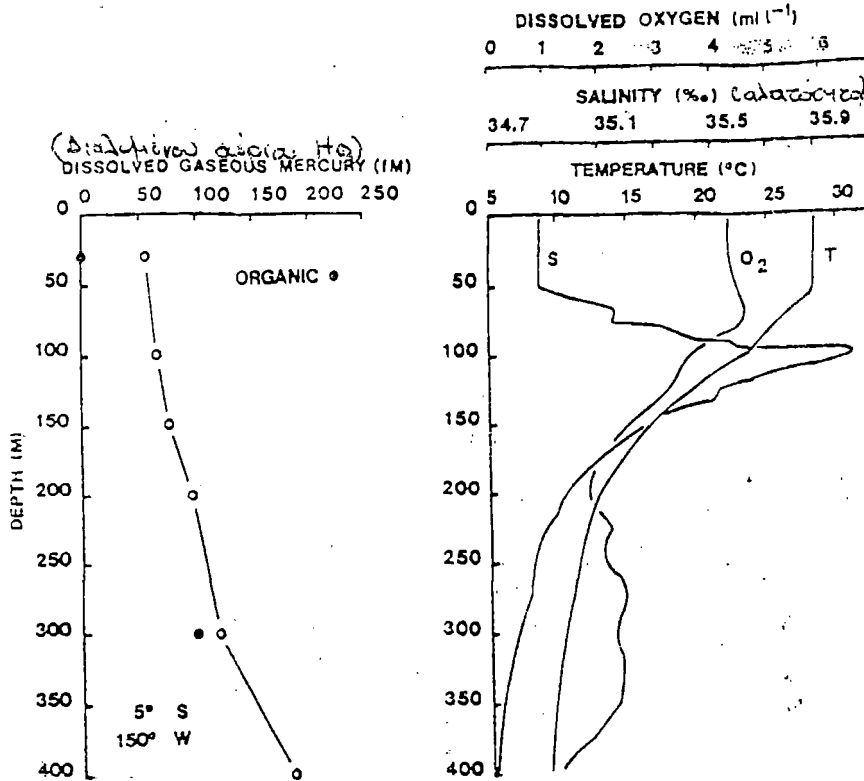
Δείγμα ενώ ένας κύβλος με γραμμή δείχνει ότι δύο δείγματα που λήφθηκαν στα 15 και 30 M, ανδιδόστηκαν για τη μέτρηση του διαλυμένου αέριου HG.

Πειραματικά αποτελέσματα από τον Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό σχεδιασμένα προς μήκος από 155° Δ σε 93° Δ κατά μήκος του Ισημερινού. Οι παράμετροι από αριστερά είναι: συστένωση ολικού και οργανικού αέριου HG στην ατμόσφαιρα σε νανογραμμάρια ανά σταθερό κυβικό μέτρο ( $\text{MG M}^{-3}$ ), διαλυμένος αέριος HG στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού σε FEMTOMOLES ανά λίτρο, θερμοκρασία της επιφάνειας της θάλασσας σε °C, νιτρώδη και νιτρώδη σε μικροMOLES ανά λίτρο και χλωροφύλλη α μετρούμενη κάθε 100 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Στο πεδίο της χλωροφύλης α υπάρχουν τα δειγματοληπτικά βάθη του διαλυμένου αέριου HG. Ένας κύβλος δείχνει ένα

Σχεδ. 2.7



Σχέδια κορεσμού στοιχειακού HG και αλλαγές στον πληθυσμό των διατομών προς το χρόνο από μια μελέτη χρησιμοποιώντας ένα δοχείο μικροκόσμου στο MARINE ECOSYSTEMS RESEARCH LABORATORY (KIM 1987).



Πειραματικά αποτελέσματα από το σταθμό 3 στις 5° N, 150° Δ στο Ειρηνικό ωκεανό στον Ισημερινό προς το βάθος σε μέτρα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2

Μετρήσεις υδραργύρου σε βροχοπτώσεις και ESTIMATED OCEANIC MERCURY PRECIPITATION FLUXES.

Γεωγραφική περιοχή	Μετρήσεις βροχοπτώσεων			
	α(NGL <sup>-1</sup> ) Συμμετρ. HG	αριθμός αλλαγών	μέσω επίγειο ύψος βροχοπτώσεων D	EST. HG FLUX (MG M <sup>-2</sup> Y <sup>-1</sup> )
S New England <sup>c</sup>	10 ± 5	9	1.1	11
NW Atlantic Ocean (37° N; 69° W)	9	1	1.0	18
(34° N; 66° W)	26	1		
NE Pacific Ocean (44° - 55° N; 151° - 158° W)	9 ± 5	5	1.0	10
(38° N; 167° W)	17	1	1.0	
Enewetak Atoll (11° N; 165° E)	2.8 ± 1.6	3	1.5	4.2
American Samoa (13° S; 170° W)	4.4 ± 2.4	4	1.6	7.0
Tasman Sea (35° S; 170° E)	3.8 ± 0.8	6	1.0 <sup>d</sup>	3.8

A. 1 NG HG L<sup>-1</sup> = 5 ρM HG

B. Υψηλή βροχοπτώσεων που λήφθηκαν από τους DORMAN και BORKE (1981).

C. Από τους FOGG και FITZGERALD (1979).

D. Μετεωρολογική υπηρεσία Ν.Ζηλανδίας.



ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3

Επιτιμούμενες ετήσιες ροές ολικού εναποθετικού ΗG και  
PRECIPITATION FLUXES για διαφορετικές γεωγραφικές  
τοποθεσίες.

Τοποθεσία	Ροή ( $\mu\text{G M}^{-2}\text{Y}^{-1}$ )
Peat Bog, Denmark <sup>a</sup>	42
Sweden, Italy, North Sea & UK <sup>b</sup>	~ 18
Southern New England Coastal Area	11
NW Atlantic Ocean	~ 18
NE Pacific Ocean	~ 10
Samoa	7
Tasman Sea	4
Enewetak Atoll	4
Site Crete Greenland Ice Sheet <sup>c</sup>	3

<sup>a</sup> Madsen (1981) (total deposition).  
<sup>b</sup> Lindqvist *et al.* (1984).  
<sup>c</sup> Appelquist *et al.* (1978) (total deposition).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4

Η κατανομή TGM στην θαλάσσια ατμόσφαιρα στα ανοιχτά του  
ωκεανού.

Θέση αλλογής	Κατανομή ολικού αέριου ΗG			Πηγές
	Αριθμός δειγμάτων	Διακύμανση ( $\text{NG M}^{-3}$ )	Μέση και σταντορ κατανομή ( $\text{NG M}^{-3}$ )	
Enewetak, Dry Season (27 Apr-21 May 1979)	27	0.8-2.9	$1.6 \pm 0.6$	Fitzgerald <i>et al.</i> (1983)
Enewetak, Wet Season (28 June-6 Aug 1979)	67	1.1-3.2	$1.7 \pm 0.5$	Fitzgerald <i>et al.</i> (1983)
Northwest Atlantic Ocean (10-24 Jul 1979)	7	1.0-1.9	$1.6 \pm 0.4$	Fitzgerald <i>et al.</i> (1983)
North Pacific Cruise (6 May-10 Jul 1986)				
Leg I (25°N-57°N; 149°-171°W)	21	1.47-1.87	$1.65 \pm 0.13$	
Leg II (28°N-40°N; 164°-172°W)	26	1.49-2.17	$1.86 \pm 0.17$	
Hawaii-Tahiti Cruise (1-21 Oct 1980)				Fitzgerald <i>et al.</i> (1984)
7°N-20°N	4	1.43-1.50	$1.47 \pm 0.04$	
6°N-8°S	6	1.50-2.27	$1.84 \pm 0.32$	
10°S-20°S	4	0.97-1.14	$1.05 \pm 0.09$	
Equatorial Pacific Ocean (8 June-3 July 1984)	19	0.85-1.12	$1.02 \pm 0.08$	Kim and Fitzgerald (1986)
Ninety Mile Beach Northern North Island New Zealand (June-Aug 1983)	16	0.86-1.12	$1.07 \pm 0.08$	Fitzgerald (1986)

Β Ι Β Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

Το κείμενο είναι μετάφραση από το βιβλίο:

<< CHEMICAL OCEANOGRAPHY >>

VOLUME 10

EDITED BY J.P. RILEY

από τα κεφάλαια 54 και 57