

HÓA HỌC BIỂN

Đoàn Bộ



NXB Đại học Quốc gia Hà Nội 2001

Từ khoá: Nông độ, chỉ thị, đại dương, nước biển, nguyên tố, phân tử, đồng vị, hữu cơ, vô cơ, tỷ lệ, thành phần

Tài liệu trong Thư viện điện tử Đại học Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

TailieuVNU.com Tổng hợp & Sưu tầm

ĐOÀN BỘ

HOÁ HỌC BIỂN

**Giáo trình dùng cho sinh viên
ngành Hải dương học**

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

MỤC LỤC.

LỜI GIỚI THIỆU	5
Chương 1. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC NƯỚC BIỂN.....	6
1.1 ĐẶC ĐIỂM CHUNG THÀNH PHẦN HOÁ HỌC NƯỚC BIỂN.....	6
1.1.2 Những nét đặc thù thành phần hoá học nước biển.....	9
1.1.3 Phân loại nước biển theo thành phần hoá học.....	12
1.1.4 Biểu diễn nồng độ các hợp phần hoá học trong nước biển.....	13
1.2. CÁC NGUỒN ĐẦU TIÊN TẠO NÊN THÀNH PHẦN HOÁ HỌC NƯỚC BIỂN	18
1.2.1 Quá trình tiến triển của khí quyển hành tinh và nguồn gốc các anion trong nước biển.....	19
1.2.2. Quá trình phong hoá đất đá và nguồn gốc cation trong nước biển ...	23
1.3 TƯƠNG TÁC HOÁ HỌC CỦA BIỂN.....	26
1.3.1 Vai trò vòng tuần hoàn nước hành tinh đối với tương tác hoá học của biển	27
1.3.2 Tương tác hoá học biển-khí quyển.....	28
1.3.3 Tương tác hoá học biển-thạch quyển	32
1.3.4 Tương tác hoá học biển-sinh quyển	34
Chương 2. CÁC ION CHÍNH VÀ ĐỘ MUỐI NƯỚC BIỂN.....	39
2.1 CÁC ION CHÍNH TRONG NƯỚC BIỂN	39
2.1.1 Khái niệm chung	39
2.1.2 Dạng tồn tại của các ion chính	39
2.1.3 Quy luật cơ bản của Hoá học biển	40
2.2 ĐỘ MUỐI VÀ ĐỘ CLO CỦA NƯỚC BIỂN	42
2.2.1 Khái niệm độ muối và độ Clo	42
2.2.2 Quan hệ định lượng giữa độ Clo, độ muối và một số đặc trưng vật lý của nước biển	44
2.2.3 Các nhân tố ảnh hưởng đến độ muối nước biển	46
2.2.4 Phân bố và biến đổi độ muối trong đại dương.....	48
Chương 3. CÁC KHÍ HOÀ TAN TRONG NƯỚC BIỂN.....	56
3.1 QUY LUẬT CHUNG HOÀ TAN CÁC KHÍ TỪ KHÍ QUYỂN VÀO NƯỚC BIỂN	56
3.2 KHÍ ÔXY HOÀ TAN	58
3.2.1 Các nguồn cung cấp và tiêu thụ Ôxy hoà tan trong biển	59
3.2.2 Phân bố Ôxy hoà tan trong lớp nước mặt đại dương	61
3.2.3 Phân bố Ôxy theo độ sâu.....	62
3.2.4 Những biến đổi Ôxy hoà tan theo thời gian.....	66
3.3 KHÍ CACBONIC HOÀ TAN	68
3.4. KHÍ NITƠ HOÀ TAN	71
3.5 KHÍ SUNFUHYDRO VÀ CÁC KHÍ KHÁC.....	72

3.5.1 Khí Sunfuhydro hoà tan	72
3.5.2 Các khí khác	74
Chương 4. HỆ CACBONAT CỦA BIỂN	76
4.1 ION HYDRO VÀ TRỊ SỐ PH CỦA NƯỚC BIỂN	76
4.1.1 Sự phân ly của nước và khái niệm về trị số pH	76
4.1.2 Ion Hydro trong nước biển và ý nghĩa của nó	78
4.1.3 Sự phân bố và biến đổi pH trong biển.....	83
4.2 ĐỘ KIỀM NƯỚC BIỂN	87
4.2.1 Khái niệm độ kiềm nước biển và ý nghĩa của nó.....	87
4.2.2 Độ kiềm chung của nước biển.....	89
4.2.3. Độ kiềm Borac	90
4.3 HỆ CACBONAT	91
4.3.1 Giới thiệu chung.....	91
4.3.2. Quan hệ định lượng giữa các tiểu phần của hệ Cacbonat.....	93
4.3.3 Khái quát về sự bão hoà cacbonat Canxi trong biển.....	97
Chương 5. CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG VÔ CƠ VÀ CÁC NGUYÊN TỐ VI LƯỢNG TRONG BIỂN	100
5.1 CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG PHÓTPHO VÔ CƠ	100
5.1.1 Dạng tồn tại các hợp chất Phốtpho trong nước biển.....	100
5.1.2 Vai trò của các hợp chất dinh dưỡng Phốtpho vô cơ hoà tan trong nước biển	102
5.1.3 Các nguồn tiêu thụ và bổ sung Phốtpho vô cơ trong biển	103
5.1.4 Phân bố Phốt phát trong biển	106
5.2 CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG NITƠ VÔ CƠ	111
5.2.1 Dạng tồn tại và ý nghĩa	111
5.2.2 Các nguồn tiêu thụ và bổ sung Nitơ vô cơ trong biển	112
5.2.3 Phân bố các hợp chất Nitơ vô cơ trong biển	115
5.3 CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG SILIC VÔ CƠ	118
5.3.1 Ý nghĩa và dạng tồn tại trong nước biển của các hợp chất dinh dưỡng Silic vô cơ.....	118
5.3.2 Các nguồn của Silic vô cơ trong biển	119
5.3.3 Phân bố Silic vô cơ trong biển	119
5.4 CÁC NGUYÊN TỐ VI LƯỢNG TRONG BIỂN	121
5.4.1 Giới thiệu chung.....	121
5.4.2 Các nguyên tố vi lượng bền	123
5.4.3 Các nguyên tố vi lượng phóng xạ trong biển.....	126
Chương 6. CÁC CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN	132
6.1 ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN CỦA CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN	132
6.1.1 Phân loại chất hữu cơ trong biển.....	132
6.1.2 Dạng tồn tại và khối lượng chất hữu cơ trong biển	133
6.1.3 Thành phần cơ bản của chất hữu cơ trong biển	134

6.1.4 Qui luật phân bố chất hữu cơ trong biển.....	136
6.2 TỔNG HỢP VÀ PHÂN HUỶ CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN.....	137
6.2.1 Quá trình tổng hợp chất hữu cơ trong biển	138
6.2.2 Quá trình phân giải chất hữu cơ trong biển.....	141
6.3. CHU TRÌNH VẬT CHẤT-CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN	142
TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH.....	145

LỜI GIỚI THIỆU

Giáo trình HOÁ HỌC BIỂN được biên soạn để phục vụ công tác đào tạo sinh viên ngành Hải dương học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Nội dung giáo trình bao gồm các kiến thức cơ bản về thành phần hoá học nước biển, các quá trình thành tạo và biến đổi cũng như môi trường tác và trao đổi của các hợp phần hoá học trong biển dưới ảnh hưởng của các quá trình vật lý, hoá học, sinh học hải dương...

Trong khi biên soạn giáo trình, ngoài các kiến thức cơ sở của hoá học hải dương và các dẫn chứng minh hoạ được tập hợp từ nhiều nguồn tài liệu khác nhau, tác giả đã cố gắng tập hợp và cập nhật các tư liệu, số liệu mà Hoá học biển Việt Nam đạt được trong những năm gần đây nhằm làm sáng tỏ các vấn đề lý thuyết được đề cập trong giáo trình. Điều đó hy vọng có thể giúp sinh viên làm quen và hiểu rõ hơn về các vấn đề có liên quan đến hoá học vùng biển nhiệt đới và biển Việt Nam.

Là tài liệu phục vụ đào tạo khoa học biển tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HN, song giáo trình này cũng là tài liệu tham khảo tốt đối với công tác đào tạo trong các lĩnh vực Hoá học, Sinh học, Môi trường... có liên quan đến biển, không chỉ ở ĐHQG HN mà còn ở nhiều trường đại học, trung học chuyên nghiệp khác có đào tạo chuyên môn này. Cũng như vậy, các cán bộ đang làm công tác nghiên cứu biển có thể sử dụng giáo trình như một tài liệu tham khảo khi gặp những vấn đề có liên quan.

Mặc dù đã cố gắng, song không thể tránh khỏi những khiếm khuyết trong nội dung giáo trình. Tác giả mong nhận được những góp ý của các đồng nghiệp và sinh viên để kịp thời bổ sung sửa chữa. Các ý kiến xin gửi về địa chỉ: Bộ môn Hải dương học, Khoa Khí tượng Thủy văn và Hải dương học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội.

Tác giả

Chương 1

THÀNH PHẦN HOÁ HỌC NƯỚC BIỂN

1.1 ĐẶC ĐIỂM CHUNG THÀNH PHẦN HOÁ HỌC NƯỚC BIỂN

1.1.1 Các nguyên tố hoá học tồn tại trong nước biển

Nhìn một cốc nước biển trong veo lấy ở ngoài khơi, tưởng chừng như không có gì trong đó, nhưng thực ra bằng mắt thường ta đã không thấy được vô vàn các hạt vật chất nhỏ li ti và những vi cơ thể. Nhìn một cốc nước biển lấy ở vùng cửa sông, ta thấy nó đục lơ lơ hoặc vàng nhạt và có thể phát hiện bằng mắt thường các phần tử phù sa lơ lửng hoặc các phần tử vật chất khác. Ném nước biển ở bất cứ vùng nào, ta thấy có vị mặn chát do trong nó có các muối hoà tan như NaCl , CaCO_3 , MgSO_4 ... Ta cũng biết nước biển mang tính kiềm yếu và là một dung dịch đệm pH do có các axit yếu và muối của chúng, cũng đã biết đến nhiều tính chất hoá lý của nước biển như khả năng truyền âm, truyền ánh sáng, độ đục, độ dẫn điện, độ oxy hoá, độ phóng xạ, tính ăn mòn...

Hiển nhiên nước biển không phải là nước tinh khiết, cũng không phải là "nước nhạt" như nước các sông, ngòi, hồ, ao, cũng không có màu hoặc mùi như nước ở các đầm lầy, hầm mỏ, cống thải... Vậy trong nước biển có những nguyên tố và hợp chất gì, thành phần hoá học của nước biển như thế nào? Trả lời câu hỏi này thật không dễ dàng!

Để có một khái niệm đơn giản nhất về thành phần hoá học nước biển, chúng ta hãy xem một mẫu nước biển "điển hình" sau đây (theo R.A. Horne): nặng 1000 gam, chứa khoảng 19 gam Clo ở dạng ion, 11 gam ion Natri, 1,3 gam ion Magiê, 0,9 gam Lưu huỳnh (chủ yếu ở dạng ion Sunfat). Nói một cách khác, nước biển là dung dịch 0,5M NaCl , 0,05M MgSO_4 , một lượng đáng kể khí hoà tan, một lượng nhỏ các chất và hỗn hợp khác và dấu vết của nhiều nguyên tố đã biết trong tự nhiên. Ngoài ra, trong nước biển còn có cả các phần tử lơ lửng, đó là các hạt

keo, khoáng, bọt khí, mảnh vụn chất hữu cơ của xác sinh vật, các vi khuẩn và động thực vật phù du...

Cho đến nay, bằng các phương pháp phân tích và thiết bị đo tiên tiến người ta đã tìm thấy trong nước biển có khoảng 60 nguyên tố hoá học tồn tại ở nhiều dạng khác nhau (bảng 1.1). Nhiều nguyên tố tồn tại trong nước biển với nồng độ lớn (gọi là các nguyên tố đại lượng), song có rất nhiều nguyên tố tồn tại với nồng độ nhỏ và rất nhỏ (nguyên tố vi lượng), thậm chí nhỏ tới mức các thiết bị hiện đại nhất cũng khó xác định được nồng độ mà chỉ phát hiện được sự có mặt của chúng (nguyên tố vết - trace). Cũng có những nguyên tố người ta chỉ chứng minh được sự tồn tại của chúng trong nước biển, hoặc chỉ phát hiện ra chúng do được tích lũy trong sinh vật hay trầm tích biển.

Bảng 1.1: Các nguyên tố hoá học có trong nước biển (theo Gondberg)

STT	Nguyên tố	Nồng độ (mg/l)	Dạng tồn tại chủ yếu
1	H	108	H ₂ O
2	He	5.10 ⁻⁶	Khí
3	Li	0,17	Li ⁺
4	Be	6.10 ⁻⁷	-
5	B	4,6	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻
6	C	28	HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO ₃ , CO ₃ ⁻² , hợp chất hữu cơ
7	N	0,5	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , khí, hợp chất hữu cơ
8	O	857	H ₂ O, khí, SO ₄ ⁻² và các anion khác
9	F	1,3	F ⁻
10	Ne	1.10 ⁻⁴	Khí
11	Na	10500	Na ⁺
12	Mg	1350	Mg ⁺² , MgSO ₄
13	Al	0,01	-
14	Si	3	Si(OH) ₄ , Si(OH) ₃ O ⁻
15	P	0,07	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³ , H ₃ PO ₄
16	S	885	SO ₄ ⁻²
17	Cl	19000	Cl ⁻
18	Ar	0,6	Khí
19	K	380	K ⁺
20	Ca	400	Ca ⁺² , CaSO ₄
21	Sc	4.10 ⁻⁵	-
22	Ti	0,001	-
23	V	0,002	VO ₂ (OH) ₃ ⁻²
24	Cr	5.10 ⁻⁵	-
25	Mn	0,002	Mn ⁺² , MnSO ₄
26	Fe	0,01	Fe(OH) ₃
27	Co	5.10 ⁻⁴	Co ⁺² , CoSO ₄

STT	Nguyên tố	Nồng độ (mg/l)	Dạng tồn tại chủ yếu
28	Ni	0,002	Ni^{+2} , NiSO_4
29	Cu	0,003	Cu^{+2} , CuSO_4
30	Zn	0,01	Zn^{+2} , ZnSO_4
31	Ga	3.10^{-5}	-
32	Ge	7.10^{-5}	Ge(OH)_4 , $\text{Ge(OH)}_3\text{O}^-$
33	As	0,003	HAsO_4^{-2} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 , H_3AsO_3
34	Se	0,004	SeO_4^{-2}
35	Br	65	Br^-
36	Kr	3.10^{-4}	Khí
37	Rb	0,12	Rb^+
38	Sr	8	Sr^{+2} , SrSO_4
39	Y	3.10^{-4}	-
40	Nb	1.10^{-5}	-
41	Mo	0,01	MoO_4^{-2}
42	I	0,06	IO_3^- , I^-
43	Ba	0,03	Ba^{+2} , BaSO_4
44	W	1.10^{-4}	WO_4^{-2}
45	U	0,003	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$
46	Ag	4.10^{-5}	AgCl_2^- , AgCl_3^{-2}
47	Cd	11.10^{-5}	Cd^{+2} , CdSO_4 , CdCl_n^{-2n} , Cd(OH)_n^{-2n}
48	Xe	0,0001	Khí
49	Au	4.10^{-6}	AuCl_2^-
50	Hg	3.10^{-5}	HgCl_3^- , HgCl_4^{-2}
51	Pb	3.10^{-5}	Pb^{+2} , PbSO_4 , PbCl_n^{-2n} , Pb(OH)_n^{-2n}
52	Rn	$0,6.10^{-15}$	Khí
53	Ra	1.10^{-10}	Ra^{+2} , RaSO_4
54	Th	5.10^{-5}	-
55	Pa	2.10^{-9}	-
Và dấu vết của nhiều nguyên tố khác			

Mặc dù một số nguyên tố được gọi là đại lượng, song nguyên tố có mặt nhiều nhất trong nước biển là Clo cũng chỉ đạt nồng độ trung bình 19 g/l, tiếp đến là Natri - 10,5 g/l và tổng các chất khoáng rắn hoà tan trong nước biển cũng chỉ đạt khoảng 35 g/l. Tuy vậy, với thể tích nước 1,37 tỷ km^3 , đại dương thế giới đang chứa trong lòng mình khối lượng vật chất khổng lồ, chỉ tính riêng lượng muối khoáng cũng vào khoảng 49 triệu tỷ tấn, chủ yếu là các muối Clorua, Sunfat, Cacbonat của Natri, Magie, Canxi. Nếu rải đều lượng muối này trên bề mặt lục địa sẽ được một lớp dày khoảng 150m! Một tính toán giả định khác cho thấy nếu chia đều số Vàng (một nguyên tố vi lượng có nồng độ trung bình 4.10^{-9} g/l) chiết được từ toàn bộ nước đại dương thế giới cho số dân Việt Nam thì mỗi người sẽ được gần 80kg.

1.1.2 Những nét đặc thù thành phần hoá học nước biển

Biển và đại dương có những đặc điểm riêng của mình mà các đối tượng nước khác không có, đó là lịch sử hình thành và tiến triển gắn liền với lịch sử hành tinh, kích thước theo chiều ngang và thẳng đứng rất lớn, trao đổi nước rất rộng rãi với khí quyển, với đất liền và giữa các vùng với nhau, các quá trình vật lý, động lực, sinh-hoá học xảy ra với mọi quy mô. Những đặc tính ấy đã làm cho thành phần hoá học nước biển rất đa dạng, phức tạp và có những đặc thù. Đó là

Sự phong phú của thành phần hoá học nước biển

Nước biển có thành phần hoá học rất phong phú. Có được đặc điểm này là do biển vốn là vùng trũng nhất của hành tinh, nơi tập trung nước có thành phần hoá học rất đa dạng từ mọi miền trên bề mặt trái đất. Biển cũng là nơi tập trung nước ngầm ở mọi độ sâu có thành phần hoá học rất khác nhau. Biển còn là nơi có mặt thoáng rộng lớn, mặt thoáng đó lại luôn luôn "thở" (do sóng, gió và xáo trộn) nên trao đổi khí với khí quyển rất tốt. Chính vì vậy, cùng với quá trình phát triển của lịch sử trái đất, có thể tin chắc rằng đại dương đã tích lũy được hầu hết các nguyên tố hoá học đã biết trong tự nhiên. Tuy nhiên, với kỹ thuật hiện nay con người mới chỉ xác định được sự có mặt trong nước biển của khoảng 60 nguyên tố hoá học nằm ở nhiều dạng khác nhau như đã chỉ ra ở bảng 1.1.

Dạng tồn tại của các nguyên tố trong nước biển

Trong nước biển, một nguyên tố có thể tồn tại ở nhiều dạng khác nhau như phân tử tự do, ion, hợp chất... và có thể ở các trạng thái hoà tan hay lơ lửng, có thể có trong thành phần của chất hữu cơ, keo, khoáng, chất sống... Ví dụ, Nitơ tồn tại trong nước biển ở dạng phân tử tự do N_2 (khí Nitơ hoà tan), NH_3 , các ion NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , các chất hữu cơ và keo khoáng; Phốt pho tồn tại ở các dạng P_2O_5 , H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$... và các chất hữu cơ, keo khoáng; Ôxy tồn tại ở các dạng phân tử (O_2), các hợp chất khí (CO_2), các hợp chất vô cơ và hữu cơ...

Với các dạng tồn tại khác nhau, các nguyên tố có trong nước biển có thể gây nên những tính chất hoá, lý, sinh học khác nhau. Ví dụ, khi ở dạng khí hoà tan, Nitơ hầu như không tham gia vào các phản ứng sinh hoá học nào và nó được coi như một khí trơ trong biển, song khi tồn tại

ở dạng ion NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- nó lại là một trong những nguyên tố thiết yếu cho sự sống, có mặt trong phản ứng quang hợp và tham gia vào chu trình chuyển hoá vật chất trong biển.

Tỷ lệ định lượng giữa các hợp phần

Trong biển, do có nhiều quá trình chi phối nên nồng độ của các nguyên tố và các hợp phần hoá học rất dễ bị biến đổi theo không gian và thời gian. Tuy nhiên, có một số hợp phần mặc dù nồng độ bị biến đổi song tỷ lệ giữa chúng lại khá ổn định. Cụ thể, tỷ lệ nồng độ của các ion chính với nhau như $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$, $[\text{Ca}^{+2}]/[\text{SO}_4^{-2}]$ hay $[\text{Mg}^{+2}]/[\text{K}^+]$... là bất biến ở mọi khu vực biển khơi trên thế giới. Ngược lại, ở các vùng biển ven bờ, cửa sông, vũng vịnh... tỷ lệ nồng độ giữa các ion chính lại là đại lượng rất biến đổi. Đối với tất cả các nguyên tố còn lại không thuộc nhóm ion chính, tỷ lệ nồng độ giữa chúng là đại lượng luôn biến động và rất khác nhau ở các vùng biển khác nhau.

Quy luật biến đổi của các hợp phần

Thành phần hoá học nước biển còn phức tạp ở chỗ nó không bao giờ nằm ở trạng thái bất động mà luôn luôn biến đổi, đến mức có thể làm thay đổi hoàn toàn các chỉ tiêu định lượng, định tính cũng như dạng tồn tại của các nguyên tố và hợp phần. Hợp phần được xem là ổn định nhất của nước biển là độ muối cũng có những biến đổi khác nhau ở các khu vực địa lý khác nhau. Có 3 quá trình cơ bản làm biến đổi nồng độ các hợp phần là:

Thứ nhất: Những chất và những hợp phần tham gia vào các quá trình sinh học chịu sự biến đổi mạnh mẽ nhất, chủ yếu là biến đổi về lượng và tất nhiên ở mỗi vùng khác nhau, trong các thời kỳ khác nhau chúng biến đổi không như nhau. Có thể lấy các hợp chất vô cơ của Nitơ, Photpho, Silic làm ví dụ: do được thực vật sử dụng trong quang hợp nên nồng độ các hợp phần này chịu sự biến đổi mạnh mẽ, có thể diễn ra từng giờ một. Đặc biệt, ở những vùng biển có các điều kiện thuận lợi cho quang hợp, vào thời kỳ thực vật phát triển mạnh nồng độ các chất dinh dưỡng Nitơ, Photpho có thể giảm đến 0. Sau thời kỳ phát triển là thời kỳ tàn lụi do nguồn dinh dưỡng bị cạn kiệt, thực vật chết đi và xác của chúng dần bị phân huỷ trả lại các nguyên tố vô cơ cho môi trường. Do liên quan đến hoạt động của sinh vật mà sự biến động của các hợp phần

này thường có chu kỳ sinh học, trong đó chu kỳ ngày và chu kỳ mùa thể hiện rõ nhất.

Thứ hai: Tương tác hoá học giữa các hợp phần trong nước biển diễn ra chậm hơn nhưng lại làm biến đổi không những về lượng của các hợp phần mà còn biến đổi cả dạng tồn tại của chúng. Ví dụ, quá trình đạm hoá (Nitrification) trong biển đã chuyển phần lớn các ion Nitrit về Nitrat ($2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$); hoặc quá trình ôxy hoá khí Sunfuhydro đã chuyển Lưu huỳnh sang dạng tồn tại khác ($\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$).

Thứ ba: Những quá trình vật lý xảy ra trong biển như bào mòn đất đá ở đáy và bờ, tan và tạo băng, mưa, bốc hơi, các dòng chảy, chuyển động đối lưu, dao động thủy triều... đều có thể trực tiếp hoặc gián tiếp làm biến đổi những chỉ tiêu định lượng của các hợp phần. Ví dụ, nước trời mùa hè ở vùng biển ven bờ nam Trung bộ nước ta đã vận chuyển các khối nước từ lớp sâu có nhiệt độ thấp, độ muối cao, giàu có dinh dưỡng lên lớp mặt nhiều ánh sáng, tạo nên một vùng sinh thái biển trù phú.

Ngoài 3 quá trình cơ bản kể trên, có thể có thêm một vài quá trình trong biển làm biến đổi nồng độ các hợp phần như hiện tượng hấp phụ hoặc trao đổi ion của các phân tử lơ lửng, hiện tượng kết tủa muối trong những điều kiện nhất định (chủ yếu là muối Cacbonat)...

Những năm gần đây, thành phần hoá học nước biển còn phức tạp thêm do tác động của con người. Đặc biệt, các hoạt động công nghiệp như khai thác và chế biến dầu, lượng dầu thải ra từ các hoạt động giao thông, hàng hải... đã trực tiếp đưa vào biển những cacbua hydro bền vững rất có hại đối với đời sống và cảnh quan vùng biển. Cũng như vậy, các hoạt động công nghiệp như chế biến thủy hải sản, sản xuất thuốc trừ sâu và việc sử dụng thuốc trừ sâu trong nông nghiệp... cũng đã đưa vào biển những chất gây ô nhiễm mà vốn dĩ nước biển không có hoặc có ở mức tự nhiên. Nhiều chất độc hại khác (như Cu, Pb, Zn, Cd, Hg... hoặc các chất phóng xạ từ các vụ thử vũ khí hạt nhân) cũng được con người đưa vào biển một cách vô ý thức (hoặc có ý thức) đã gây những hậu quả nghiêm trọng và lâu dài cho đời sống sinh vật biển và cho chính con người khi sử dụng những sản phẩm này.

1.1.3 Phân loại nước biển theo thành phần hoá học

Trên cơ sở các đặc điểm về dạng tồn tại, định lượng, ý nghĩa sinh-hoá học của các hợp phần có trong nước biển, thành phần hoá học nước biển được chia thành 5 nhóm sau đây:

Nhóm 1: Các ion và phân tử chính, bao gồm 11 ion và phân tử là: Cl^- , SO_4^{2-} , $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$, Br^- , H_3BO_3 , F^- , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} .

Nhóm 2: Các khí hoà tan: O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 ...

Nhóm 3: Các hợp chất dinh dưỡng, bao gồm chủ yếu là hợp chất vô cơ của Nitơ, Photpho, Silic.

Nhóm 4: Các nguyên tố vi lượng gồm tất cả các nguyên tố và hợp chất khác không có trong ba nhóm kể trên.

Nhóm 5: Các chất hữu cơ.

Cả năm nhóm hợp phần này khi tồn tại trong nước biển đã xác định nhiều tính chất hoá lý quan trọng của nước, ví dụ tính dẫn điện, khả năng lan truyền ánh sáng, truyền âm, tính ăn mòn, tính kiềm... Để biểu thị định lượng cũng như định tính các tính chất hoá lý của nước biển, người ta đã có những quy ước về "mức độ" những tính chất này, như độ muối, độ cứng, độ kiềm, pH, độ ăn mòn, độ ôxy hoá, độ phóng xạ, độ đục... Đại đa số các tính chất hoá-lý của nước biển được tạo nên từ nhiều hợp phần hoà tan như độ muối, độ cứng, độ ăn mòn v.v..., song cũng có những tính chất chỉ liên quan đến một hoặc một vài hợp phần như độ phóng xạ, độ ôxy hoá, độ đục...

Cả năm nhóm hợp phần kể trên khi tồn tại trong nước biển với những lượng khác nhau đã gây nên những ảnh hưởng không như nhau đến nhiều quá trình vật lý, động lực, sinh hoá xảy ra trong môi trường biển. Ví dụ, nhiều quá trình động lực biển như xáo trộn thẳng đứng, cấu trúc khối nước, đặc điểm dòng chảy... có liên quan trực tiếp tới mật độ nước biển, một đặc trưng vật lý cơ bản phụ thuộc vào nhiệt độ và độ muối, nghĩa là liên quan đến nồng độ của nhóm các ion chính; hoặc cường độ quá trình sản xuất sơ cấp của thực vật sống trong các tầng nước phụ thuộc chặt chẽ vào nồng độ các nguyên tố dinh dưỡng vô cơ Photpho, Nitơ, Silic...

Cách phân loại nước biển như trên có ưu điểm là đã chú ý đến hầu hết các đặc điểm quan trọng tồn tại các hợp phần hoá học trong nước biển như nồng độ, dạng tồn tại, ý nghĩa vật lý, sinh học, hoá học. Tuy nhiên cách phân loại này còn mang tính quy ước, thể hiện ở chỗ:

Thứ nhất: không phân biệt được "ranh giới" giữa các nhóm hợp phần và cũng không phân biệt được ý nghĩa sinh hoá học của một số nguyên tố, hợp chất ở một số nhóm. Ví dụ, các nguyên tố ở nhóm dinh dưỡng cũng có nồng độ rất nhỏ, thậm chí còn nhỏ hơn một số nguyên tố vi lượng; hoặc một số nguyên tố thuộc nhóm ion chính (như Canxi), nhóm khí hoà tan (như CO_2 , O_2) cũng rất cần cho sự sống.

Thứ hai: đã không xếp ion Hydro (H^+) vào một nhóm nào. Mặc dù nồng độ ion Hydro trong nước biển rất nhỏ (khoảng $10^{-7,6} \div 10^{-8,4}$ ion-gam/l), song nó rất có ý nghĩa đối với nhiều quá trình hoá học, sinh học xảy ra trong môi trường nước biển. Thực chất với nồng độ ion Hydro như trên, môi trường nước biển mang đặc trưng kiềm yếu và nhiều quá trình sinh hoá học xảy ra trong môi trường này rất "nhạy cảm" đối với sự biến đổi của nồng độ ion Hydro.

Thứ ba: Cách phân loại trên chỉ chú ý tới các hợp phần hoà tan mà không kể tới hợp phần vật chất lơ lửng. Trong nước biển, các phần tử lơ lửng (đường kính lớn hơn 10^{-5} cm) có thể là các hạt keo, khoáng vô cơ, hữu cơ, các mảnh vụn của xác sinh vật, các hạt phù sa, các bọt khí, bụi vũ trụ... Khi tồn tại trong nước biển, hợp phần này có ảnh hưởng trực tiếp tới một số đặc trưng hoá, lý, sinh học của nước biển như khả năng lan truyền ánh sáng, truyền âm, độ đục, độ ôxy hoá, màu nước...

1.1.4 Biểu diễn nồng độ các hợp phần hoá học trong nước biển

Khi phân tích mẫu nước biển để xác định các hợp phần hoá học hoà tan trong nó, kết quả phân tích phải được biểu diễn bằng nồng độ. Hai cách biểu diễn nồng độ chất tan trong nước biển thường được sử dụng là nồng độ tuyệt đối và nồng độ tương đối.

Nồng độ tuyệt đối: Đó là lượng thực có của chất tan trong một đơn vị thể tích (thường là 1 lít hoặc 1m^3) hoặc một đơn vị trọng lượng (thường là 1kg) nước biển. Lượng thực có của chất tan có thể tính bằng

gam, phân tử gam... (đối với chất rắn, chất khí, ion) hoặc mililit (đối với chất khí).

Nồng độ tương đối: Ở điều kiện cụ thể (nhiệt độ, độ muối và áp suất cho trước), một đơn vị thể tích hoặc trọng lượng nước biển chỉ có thể hoà tan được một lượng chất tan nhất định. Nồng độ chất tan ở trạng thái hoà tan tối đa như vậy gọi là nồng độ bão hoà. Người ta đã đo và tính toán được nồng độ bão hoà của nhiều chất tan trong nước biển tại các điều kiện nhiệt độ, độ muối khác nhau. Trên thực tế, do nhiều điều kiện tự nhiên chi phối nên một đơn vị thể tích hoặc trọng lượng nước biển vẫn có thể chứa nhiều hơn (quá bão hoà) hay ít hơn (chưa bão hoà) lượng chất tan tới hạn kể trên. Nồng độ tương đối của chất tan trong nước biển là tỷ số tính bằng phần trăm giữa lượng thực có (nồng độ tuyệt đối) và lượng có thể có (nồng độ bão hoà) trong cùng một đơn vị thể tích (hoặc trọng lượng) nước biển và ở cùng một điều kiện (nhiệt độ, độ muối). Trong Hoá học biển, nồng độ tương đối thường được sử dụng đối với các khí hoà tan và một vài hợp phần như CaCO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} ... Lý do là các hợp phần này tồn tại trong nước biển với nồng độ tuyệt đối có thể gần bằng hoặc vượt hơn cả nồng độ bão hoà. Những hợp phần khác cũng có nồng độ tuyệt đối biến đổi khá rộng song còn rất xa nồng độ bão hoà nên sử dụng nồng độ tương đối cho chúng ít có ý nghĩa.

Chúng ta sẽ dừng lại kỹ hơn ở cách biểu diễn nồng độ tuyệt đối bởi vì kết quả phân tích mẫu nước biển để xác định các hợp phần hoá học hoà tan trong nó bao giờ cũng được biểu diễn định lượng bằng nồng độ tuyệt đối.

Nồng độ tuyệt đối được cấu thành từ ba yếu tố: thứ nguyên, dạng hợp chất hay nguyên tố và dạng biểu diễn nồng độ. Ví dụ: nói nồng độ Nitrat là 0,113 mgN- NO_3^- /l nghĩa là: đây là nồng độ tuyệt đối có thứ nguyên mg/l của ion Nitrat, được biểu diễn qua nguyên tố Nitơ bằng dạng trọng lượng. Nếu thay đổi một trong ba cấu thành kể trên, giá trị nồng độ tuyệt đối sẽ thay đổi. Chẳng hạn, cũng với nồng độ của Nitrat như trên nhưng nếu biểu diễn qua gốc NO_3 thì giá trị nồng độ sẽ là 0,5 mg NO_3 /l. Ta sẽ xét lần lượt từng yếu tố cấu thành nồng độ tuyệt đối.

Thứ nguyên của nồng độ

Thứ nguyên nồng độ được sử dụng khác nhau cho các hợp phần hoá học khác nhau hoà tan trong nước biển. Sự biểu diễn khác nhau này một mặt do khoảng biến đổi nồng độ các chất tan trong nước biển rất rộng (trong khoảng 10 bậc), mặt khác do lịch sử để lại. Trong Hoá học biển, đã sử dụng các thứ nguyên sau đây cho từng nhóm hợp phần hoá học:

Các ion chính: Thứ nguyên để biểu diễn nồng độ các ion chính trong nước biển là g-ion/kg (hoặc g-ion/l) và các ước số của nó (mg-ion/l, μ g-ion/l...). Riêng đối với độ muối và độ Clo của nước biển, thứ nguyên g/kg còn được ký hiệu là ‰ hoặc ppt (phần nghìn). Cần phải hiểu ‰ hay ppt không phải là thứ nguyên mà chỉ là ký hiệu của thứ nguyên g/kg.

Các khí hoà tan: Sử dụng thứ nguyên nồng độ là ml/l hoặc mg/l. Trong một số nghiên cứu chuyên môn còn sử dụng thứ nguyên nồng độ các khí hoà tan là mol/l và các ước số của nó.

Các hợp chất dinh dưỡng và các nguyên tố vi lượng: Sử dụng thứ nguyên nồng độ là mg/m³ hoặc μ g/l ($1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$). Cũng có thể sử dụng thứ nguyên mol/l và các ước số của nó đối với hợp phần này như mmol/l, μ mol/l. Khi nồng độ các nguyên tố vi lượng rất nhỏ thì vẫn dùng thứ nguyên kể trên nhưng kèm theo lũy thừa âm của 10, ví dụ nồng độ của Chì trong nước biển là $3 \cdot 10^{-5} \text{ mgPb/l}$.

Các chất hữu cơ: Quy đổi sang lượng Cacbon có trong chất hữu cơ hoặc độ ôxy hoá và sử dụng các thứ nguyên như đã nêu, ví dụ 25 mgC/m³. Việc quy đổi lượng chất hữu cơ sang lượng Cacbon có thể sử dụng tỷ lệ là Cacbon chiếm 6% trọng lượng chất tươi hoặc 41% trọng lượng chất khô. Độ ôxy hoá hay còn gọi là nhu cầu ôxy hoá học (Chemical Oxygen Demand - COD) chính là lượng ôxy cần thiết để ôxy hoá hết các chất hữu cơ có trong một lít nước biển.

Dạng hợp chất để biểu diễn nồng độ

Dạng hợp chất có ý nghĩa quan trọng trong việc biểu diễn nồng độ tuyệt đối. Dạng hợp chất sử dụng để biểu diễn kết quả phân tích sẽ chỉ phản ánh nồng độ của một thành phần nào đó trong hợp chất ấy. Không thể nói "nồng độ Nitrat là 0,32 mg/l" mà không có chỉ dẫn rõ hợp chất hay nguyên tố được sử dụng để biểu diễn kết quả này. Ngày nay người ta

đã thống nhất là để biểu diễn nồng độ một thành phần hoá học nào đó trong nước biển cần phải biểu diễn qua một dạng hợp chất, hoặc ion, hoặc nguyên tố được chú ý trong thành phần ấy. Ví dụ: các Phốtphat được biểu diễn qua PO_4^{-3} (nhân tố được chú ý là ion PO_4^{-3}), hoặc biểu diễn qua nguyên tố P có trong PO_4^{-3} (nhân tố được chú ý là nguyên tố P). Trường hợp biểu diễn qua PO_4^{-3} (ví dụ $9,89 \text{ mgPO}_4^{-3}/\text{m}^3$) thì nồng độ Phốtphat thực chất là tổng khối lượng của gốc PO_4 có trong tất cả các dạng tồn tại của Phốtphat (gồm H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{-2} và PO_4^{-3}). Trường hợp biểu diễn qua nguyên tố P (thường ký hiệu là P_{PO_4} hoặc P-PO_4 hoặc P , ví dụ $3,23 \text{ mgP}_{\text{PO}_4}/\text{m}^3$) thì nồng độ Phốtphat chính là khối lượng Phốtpho có trong tổng lượng PO_4^{-3} kể trên, nghĩa là cũng có trong tất cả các dạng tồn tại của Phốtphat.

Tương tự như vậy, chúng ta có thể dễ dàng hiểu được những dạng biểu diễn như NH_4^+ , N_{NH_4} , NO_2^- , N-NO_2 , NO_3^- , N_{NO_3} , H_2PO_4^- , P_{HPO_4} ...

Cách biểu diễn nồng độ ở các dạng như trên rất tiện lợi để so sánh các hợp chất khác nhau của cùng một nguyên tố. Khi cần biểu diễn từ dạng này sang dạng khác ta chỉ cần thực hiện một phép biến đổi không khó khăn. Ví dụ:

Nồng độ Nitrat là $0,5 \text{ mgNO}_3^-/\text{l}$ thì cũng tương đương như $0,5.14/62 = 0,113 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/\text{l}$.

Nồng độ Amôni là $0,36 \text{ mgNH}_4/\text{m}^3$ thì cũng tương đương như $0,36.14/18 = 0,28 \text{ mgN-NH}_4/\text{m}^3$.

Nồng độ Phốtphat là $2,48 \text{ mgP-PO}_4/\text{m}^3$ thì cũng tương đương như $2,48.95/31 = 7,60 \text{ mgPO}_4/\text{m}^3$.

Các dạng nồng độ

Trong Hoá học biển đã sử dụng các dạng nồng độ sau:

Dạng trọng lượng hoặc thể tích: Lượng chất tan tính bằng trọng lượng (thường là gam, miligam...) hoặc thể tích (thường là mililit) có trong một đơn vị trọng lượng (thường là kilôgam) hoặc một đơn vị thể tích (thường là lít, m^3) nước biển. Dạng trọng lượng của nồng độ sử dụng một số ký hiệu như g/kg , g/l , mg/l , mg/m^3 , $\mu\text{g/m}^3$, ml/l ...

Dạng phân tử gam: Số phân tử gam chất tan có trong 1 lít nước

biển. Dạng này có ký hiệu là M. Nồng độ phân tử gam còn gọi là nồng độ Molan và thường viết là, ví dụ, nồng độ khí Ôxy hoà tan trong nước biển là $0,5 \text{ molO}_2/\text{l}$.

Trong Hoá học biển cũng thường sử dụng nồng độ "ion gam", một biến dạng của M, đó là số ion gam của ion đang xét có trong 1 lít nước biển.

Nồng độ Molan và ion gam rất cần cho các tính toán cân bằng hoá học trong nước biển. Sử dụng chúng tiện lợi ở chỗ, ví dụ, 2 dung dịch có cùng M, nếu thể tích bằng nhau thì số phân tử chất tan trong 2 dung dịch như nhau.

Dạng đương lượng (còn gọi là nồng độ nguyên chuẩn): Số đương lượng gam chất tan có trong 1 lít nước biển, ký hiệu N.

Sử dụng N tiện lợi trong việc so sánh nồng độ các ion khác nhau vì các ion tương tác với nhau tỷ lệ thuận với đương lượng của chúng và trong dung dịch số đương lượng của các cation và anion luôn bằng nhau. Ngoài ra, sử dụng nồng độ N còn cho phép kiểm tra dễ dàng kết quả của các phản ứng hoá học thông qua đẳng thức $V_1N_1=V_2N_2$ (V là thể tích, N là nồng độ nguyên chuẩn, chỉ số 1, 2 để chỉ các dung dịch khác nhau tham gia phản ứng).

Dạng nguyên tử gam: Tương tự như nồng độ M, nồng độ nguyên tử gam chính là số nguyên tử gam chất tan có trong 1 lít nước biển, ký hiệu là At/l, m-At/l, μ -At/l. Dạng nồng độ này thường được sử dụng đối với các chất tan là nguyên tố (các nguyên tố vi lượng, một số chất khí...).

Đến đây chúng ta đã dễ dàng hiểu được "Nồng độ Nitrit bằng $3,0 \text{ mgN-NO}_2/\text{m}^3$ " là thế nào, cũng như hiểu được các con số và ký hiệu như $8,53 \text{ mgNH}_4^+/\text{m}^3$, $6,25 \text{ mlO}_2/\text{l}$, $\text{CO}_2\% = 98\%$ độ bão hoà, $[\text{Ra}] = 1,25 \cdot 10^{-7} \mu\text{-At Ra/l}$... Nên nhớ rằng chỉ cần thay đổi một trong ba yếu tố cấu thành nồng độ (thứ nguyên, dạng hợp chất, dạng nồng độ) là trị số của nồng độ tuyệt đối bị thay đổi. Chẳng hạn nồng độ Phôthpat là $0,5 \mu\text{-At P/l}$, cũng tương đương $15,5 \text{ mgP}_{\text{PO}_4}/\text{m}^3$ và tương đương $47,5 \text{ mgPO}_4/\text{m}^3$.

Việc sử dụng cách biểu diễn nồng độ như thế nào là tùy theo yêu cầu cụ thể và mục đích của các nghiên cứu. Khi cần chuyển đổi từ dạng

biểu diễn nồng độ này sang dạng khác ta chỉ việc thực hiện một vài phép tính số học đơn giản.

1.2. CÁC NGUỒN ĐẦU TIÊN TẠO NÊN THÀNH PHẦN HOÁ HỌC NƯỚC BIỂN

Cho đến nay vẫn còn một số vấn đề chưa được sáng tỏ liên quan đến nguồn gốc thành phần hoá học nước biển, như là chưa rõ về thành phần hoá học của thuỷ quyển sơ sinh và những biến đổi của chúng để đạt đến trạng thái như bây giờ. Những vấn đề này đã từng được bàn luận trong nhiều năm với nhiều giả thuyết khác nhau, trong đó có 2 quan điểm trái ngược mặc dù mỗi quan điểm đều có những lý lẽ riêng của mình.

Quan điểm thứ nhất cho rằng thành phần hoá học của thuỷ quyển nói chung và nước biển nói riêng lúc sơ sinh đã gần giống như ngày nay bởi nước vốn là một dung môi hoà tan được mọi chất. Khiếm khuyết cơ bản của quan điểm này là ở chỗ vì sinh quyển xuất hiện sau thạch quyển và thuỷ quyển khá nhiều nên chất hữu cơ và một số hợp phần khác không thể có mặt trong thuỷ quyển sơ sinh.

Quan điểm thứ hai cho rằng thành phần hoá học của thuỷ quyển nói chung và nước biển nói riêng buổi ban đầu rất "nghèo nàn", phải trải qua nhiều thời đại mới được như ngày nay. Quan điểm này tránh được thiếu sót của quan điểm thứ nhất, nhưng cũng không tránh khỏi những nghi ngờ như là: thuỷ quyển ban đầu "nghèo nàn" như thế nào, khối lượng nước của thuỷ quyển ở những phần khác nhau của hành tinh có như bây giờ không?

Ngày nay, người ta đã khẳng định được rằng các quá trình biến đổi của lớp vỏ đất đá và quá trình tiến hoá của khí quyển hành tinh đóng vai trò rất quan trọng trong suốt quá trình tích lũy và biến đổi thành phần hoá học nước tự nhiên, trong đó có nước biển. Đây cũng là cơ sở rất vững chắc cho giả thuyết thứ hai.

Với cơ sở đó, người ta cho rằng nguồn gốc của phần lớn các anion trong nước biển có liên quan đến các khí thoát ra từ Mantri và sau đó khí thâm nhập vào nước biển. Như vậy các anion được tạo ra chủ yếu ngay trong lòng nước biển bằng các quá trình ôxi hoá các khí hoà tan. Còn với

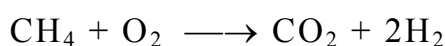
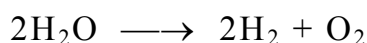
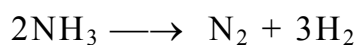
các cation, vì chúng là sản phẩm của quá trình phong hoá trên lục địa nên sự có mặt của chúng trong nước biển chủ yếu là do sông mang đến. Theo tính toán của A.P. Vinogradov, gần 50% muối của biển có nguồn gốc từ sự khử khí của Mantri và gần 50% là sản phẩm phong hoá đất đá trên lục địa rồi được sông đưa ra biển.

1.2.1 Quá trình tiến triển của khí quyển hành tinh và nguồn gốc các anion trong nước biển

Trái đất của chúng ta hình thành cách đây khoảng 4,5 đến 5 tỷ năm. Khi đó khí quyển sơ sinh rất nghèo nàn, nó không có hơi nước, Ôxy và nhiều khí khác như bây giờ mà chỉ có chủ yếu là Hydro, Hêli và bụi vũ trụ. Những biến động của trái đất sau đó đã làm thoát ra từ Mantri nhiều loại khí (tương tự như các khí thoát ra từ hoạt động núi lửa hiện nay). Do đó trong quá khứ (và cả hiện tại), Mantri đã bổ sung cho khí quyển nhiều loại khí như HBr, HI, HCl, HF, NH₃, S, SO₂, H₂S, CH₄, CO₂, CO và cả hơi nước cùng với Hydro, Argon...

Bầu khí quyển như vậy hoàn toàn mang đặc trưng khử, còn gọi là bầu khí quyển khử và đặc trưng này duy trì tương đối ổn định cho tới cách đây khoảng 3 tỷ năm. Kể từ khi hình thành, nhất là từ thời điểm cách đây khoảng 3 tỷ năm, bầu khí quyển khử liên tục bị biến đổi dưới tác động của rất nhiều quá trình, trong đó có 3 quá trình chủ yếu là quang hoá, quang hợp và ôxy hoá.

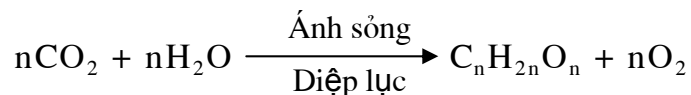
Các phản ứng quang hoá phân huỷ các phân tử khí dưới tác động của tia bức xạ vũ trụ. Ví dụ:



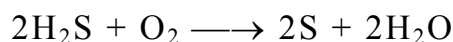
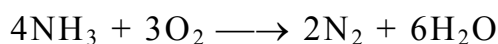
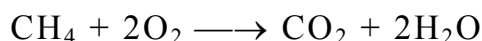
Thời kỳ trái đất mới hình thành, khí quyển còn đơn giản nên các tia bức xạ dễ dàng xâm nhập tới cả bề mặt hành tinh, do đó các phản ứng quang hoá phân huỷ phân tử khí xảy ra ở mọi độ cao trong bầu khí quyển. Theo thời gian, thành phần định tính và định lượng của khí quyển tăng dần, nhất là sự xuất hiện của Ôzon (O₃) đã ngăn cản rất nhiều sự phá hoại của các tia vũ trụ. Ngày nay, tác động của quá trình này chỉ còn

ý nghĩa ở các lớp khí trên cao.

Sự quang hợp của thực vật (xuất hiện cách đây chừng 2-3 tỷ năm) đã bổ sung cho khí quyển khí Ôxy tự do và đưa Cácbon từ khí CO₂ vào liên kết mới. Phản ứng quang hợp được viết đơn giản như sau:



Ôxy hoá các khí (kể từ khi khí quyển có Ôxy tự do):



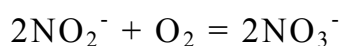
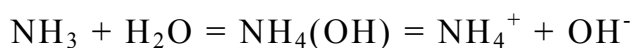
Do ảnh hưởng liên tục của 3 quá trình trên mà bắt đầu từ khoảng 2-3 tỷ năm về trước, khí quyển giàu có dần N₂, O₂, CO₂, H₂ và đặc trưng khử của khí quyển cũng chuyển dần sang đặc trưng ôxy hoá. Trong số 4 khí này chỉ có Nitơ là ổn định (vì là chất khí bền vững và hầu như không bị biến đổi, trừ khi có quá trình phóng điện trong khí quyển), ba khí còn lại giảm dần trong suốt quá trình chúng xuất hiện: CO₂ giảm do quang hợp và tham gia vào các phản ứng phong hoá các nham thạch; H₂ là khí nhẹ nên bị mất dần vào không gian vũ trụ; O₂ bị tiêu thụ trong các phản ứng ôxy hóa và hoạt động hô hấp của sinh vật.

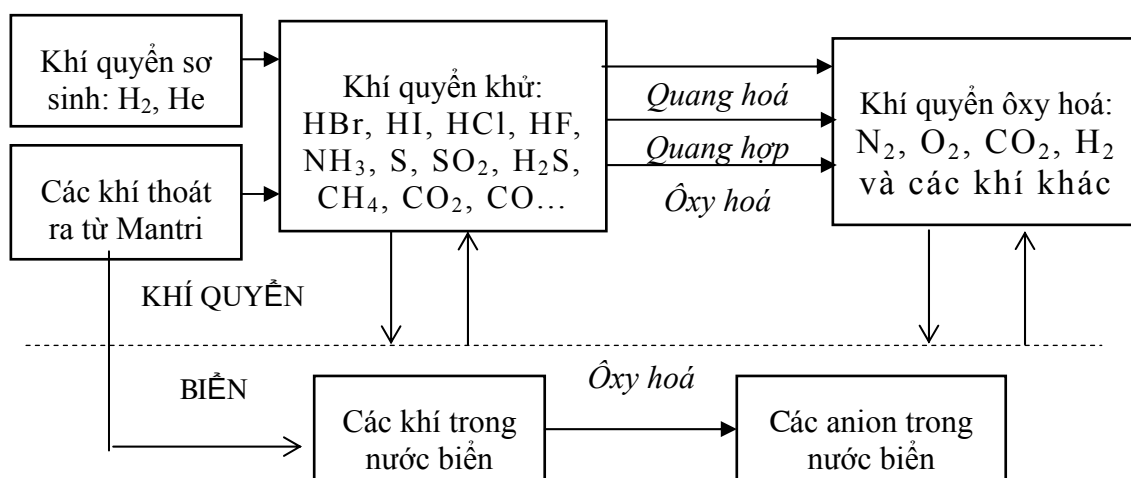
Cách đây khoảng 1 tỷ năm, lượng Ôxy trong khí quyển đạt được 0,6%, trong khoảng 300 triệu năm tiếp theo đạt tới 8% và cho đến cách đây 400-600 triệu năm đạt 20,94%. Kể từ đó cho tới nay, lượng Ôxy trong khí quyển hầu như không biến đổi. Đó cũng là thời điểm quan trọng nhất trong lịch sử tiến triển của khí quyển - thời điểm khí quyển chuyển hoàn toàn từ đặc trưng khử sang đặc trưng ôxy hoá và thành phần định tính của khí quyển tương tự như ngày nay, nghĩa là không có loại khí mới nào xuất hiện thêm trong khí quyển. Mặc dù cả 3 quá trình nêu trên vẫn tiếp tục diễn ra, song kể từ thời điểm khí quyển mang tính ôxy hoá, nó chỉ làm biến đổi về tỷ lệ định lượng giữa các thành phần khí.

Các khí có thể xuất hiện trong nước biển trực tiếp từ sự thoát khí của Mantri qua các con đường ngầm, nhưng cơ bản vẫn là do trao đổi khí

của khí quyển với nước biển. Ở bất kỳ giai đoạn nào, một chất khí nào đó xuất hiện trong khí quyển thì nó cũng sẽ có mặt trong nước biển với sự tuân thủ nghiêm ngặt quy luật Henri-Danton. Chắc chắn rằng trong nước biển trước đây đã có mặt hầu hết các khí mang tính khử của khí quyển ban đầu, song theo thời gian chúng đã mất dần trong các phản ứng ôxy hoá xảy ra trong nước, hoặc thoát trở lại khí quyển trong quá trình giảm dần chính loại khí đó ở khí quyển. Hiện nhiên, trong nước biển hiện nay đang có mặt mọi khí của khí quyển hiện tại và tỷ lệ định lượng của chúng cũng ổn định trong xu thế cân bằng với các khí của khí quyển. Tuy nhiên, trong những trường hợp cụ thể, người ta còn tìm thấy được trong nước biển có những khí mà khí quyển hiện nay không có hoặc có rất ít như H_2S , CH_4 . Ví dụ trong các lớp nước sâu của Biển Đen luôn có mặt H_2S với nồng độ cao. Những khí này ắt không phải là tàn dư của bầu khí quyển khứ xa xưa mà nó là khí thứ sinh, được tạo ra trong các quá trình sinh hoá xảy ra trong nước (chủ yếu là quá trình phân huỷ tàn tích sinh vật xảy ra ở các lớp nước sâu và đáy). Đa số các trường hợp chúng sẽ mất dần trong các phản ứng ôxy hoá.

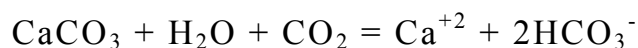
Các anion xuất hiện trong nước biển muộn hơn. Cũng có thể ngay từ đầu khi trong nước biển có khí HCl , HF ... từ Mantri trực tiếp thoát vào biển bằng các đường ngầm thì các ion Cl^- và F^- đã được tạo thành. Từ khi trong khí quyển và do đó trong nước biển giàu có dần khí Ôxy (cách đây khoảng 2-3 tỷ năm) các phản ứng ôxy hoá cũng xuất hiện cả trong khí quyển lẫn trong nước biển. Hầu hết các anion có mặt trong nước biển đều do quá trình này tạo ra, ví dụ:





Hình 1.1. Những quá trình cơ bản thành tạo anion trong nước biển

Các anion còn có thể được tạo ra do phong hoá, hoà tan, thủy phân các đá trầm tích, phun trào trên lục địa, sau đó được sông mang ra biển (nhưng không phải là chủ yếu), ví dụ:



Hình 1.1 Các anion còn có thể được tạo ra do phong hoá, hoà tan, thủy phân các đá trầm tích, phun trào trên lục địa, sau đó được sông mang ra biển (nhưng không phải là chủ yếu), ví dụ:



Hình 1.1 diễn tả tóm lược những nét chủ yếu của quá trình này.

Kết quả của quá trình ôxy hoá các khí có nguồn gốc từ Mantri đã làm xuất hiện trong nước tự nhiên nói chung, nước biển nói riêng các anion SO_4^{-2} , NO_2^- , NO_3^- , H_2BO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{-2} ... Mặc dù một lượng nào đó các anion có thể xuất hiện bằng các con đường khác, song ôxy hoá các khí vẫn là quá trình cơ bản tạo nên các anion trong biển.

Kết quả của quá trình ôxy hoá các khí có nguồn gốc từ Mantri đã làm xuất hiện trong nước tự nhiên nói chung, nước biển nói riêng các anion SO_4^{-2} , NO_2^- , NO_3^- , H_2BO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{-2} ... Mặc dù một lượng nào đó các anion có thể xuất hiện bằng các con đường khác, song ôxy hoá các khí vẫn là quá trình cơ bản tạo nên các anion trong biển.

1.2.2. Quá trình phong hoá đất đá và nguồn gốc cation trong nước biển

Tiếp sau giai đoạn hình thành trái đất (cách đây chừng 4,5 đến 5 tỷ năm) là giai đoạn thành tạo lớp vỏ ban đầu của nó, diễn ra trong vòng 0,5 đến 1 tỷ năm. Ở giai đoạn này khí quyển và thủy quyển của hành tinh còn rất đơn giản. Quá trình phân rã mạnh mẽ của Mantri trái đất diễn ra cách đây chừng 4,1 đến 3,4 tỷ năm đã dần dần hình thành lớp vỏ Macma kết tinh. Từ khi có khí quyển và thủy quyển, lớp vỏ trầm tích cũng dần xuất hiện. Trải qua nhiều thời đại địa chất, vỏ trái đất ngày nay đã ổn định.

Lớp vỏ phong hoá đầu tiên của trái đất bao gồm các nham thạch phun trào kết tinh, tạo nên các loại đá Macma như Grano-diorit, Andezit, Diorit, Bazan... Thành phần hoá học của chúng chủ yếu gồm có Silic và Nhôm (chiếm hơn 70%) và một số kim loại khác nằm ở dạng liên kết phức tạp. Về thành phần khoáng vật thì Fenpat chiếm ưu thế. Bảng 1.2 và 1.3 đưa ra các số liệu của Zavaritski A.N. về thành phần hoá học và thành phần khoáng vật của nham thạch phun trào.

Các đất đá có nguồn gốc trầm tích xuất hiện muộn hơn. Thành phần hoá học của chúng chủ yếu là các kim loại kiềm và kiềm thổ nằm ở dạng muối Cacbonat, Sunfat, Clorit, Photphorit...

Bảng 1.2: Thành phần hoá học trung bình của các nham thạch phun trào (theo Zavaritski A.N)

Hợp phần	%	Hợp phần	%	Hợp phần	%
SiO ₂	59,09	MgO	3,49	H ₂ O	1,40
Al ₂ O ₃	15,35	CaO	5,08	TiO ₂	1,05
Fe ₂ O ₃	3,08	Na ₂ O	3,84	P ₂ O ₅	0,30
FeO	3,08	K ₂ O	3,13		

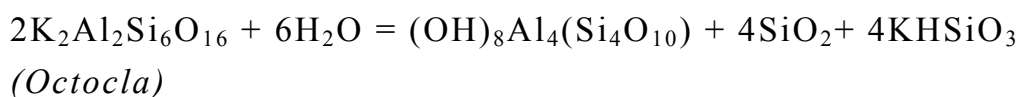
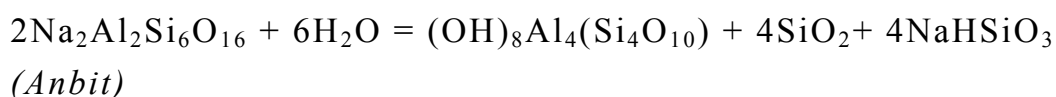
Bảng 1.3: Các khoáng vật chính tạo đá của các nham thạch phun trào (theo Zavaritski A.N)

Khoáng vật	%	Khoáng vật	%
Thạch anh	10-12	Amfibon, Biotit hoặc Piroxen	19-20
Plagiocla (Anbit, Anoctit)	47		
Octocla	16-18	Hêmatit và Apatit	5

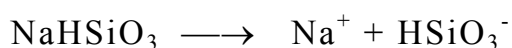
Kể từ khi hình thành, các loại đất đá kể trên đã phải chịu những biến đổi dưới tác động của các quá trình vật lý, hoá học, gọi chung là

quá trình phong hoá (Weathering). Những biến đổi của đất đá do tác động của các quá trình vật lý (gọi là phong hoá lý học) như bị vỡ vụn do thay đổi nhiệt độ, do nước chứa trong nó đóng băng, do bị bào mòn, va đập... làm diện tích tiếp xúc của đất đá với môi trường tăng lên tạo điều kiện thuận lợi cho những biến đổi tiếp theo về mặt hoá học. Quá trình biến đổi hoá học của đất đá (gọi là phong hoá hoá học) làm biến đổi bản chất và cấu trúc đất đá diễn ra dưới tác dụng của nước và có thể có sự tham gia của một số chất khác.

Đối với đất đá có nguồn gốc phun trào, quá trình phong hoá hoá học, ví dụ sự phong hoá khoáng vật Anbit và Octocla dưới tác dụng của nước như sau:



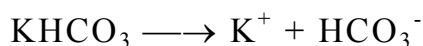
Quá trình này đã tạo ra 2 loại sản phẩm: loại không tan gồm Cao lanh $[(\text{OH})_8\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, Thạch anh (SiO_2) và loại tan được là các muối Hydro Silicat. Các Hydro Silicat hoà tan trong nước sẽ phân ly và tạo nên các cation, theo dòng chảy các cation được chuyển ra biển:



Từ khi trong khí quyển cũng như trong nước xuất hiện khí Cacbonic và các anion của axit Cacbonic, Sunfuric, quá trình phong hoá hoá học đất đá đồng thời còn có thể diễn ra với sự tham gia của những chất này:

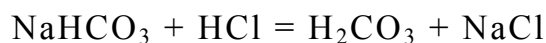
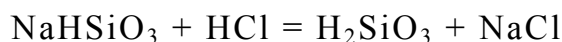
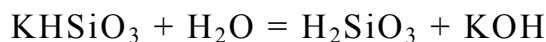
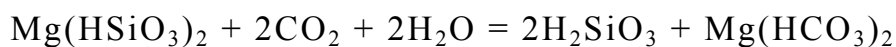


Các sản phẩm hoà tan tạo ra theo hướng này không phải là các Hydro Silicat mà là Hydro Cacbonat hoặc Sunfat, đó là những sản phẩm dễ hoà tan và phân ly hơn:

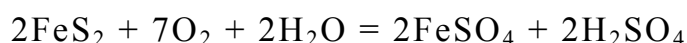


Đồng thời với quá trình phân ly của các Hydro Silicat và Hydro Cacbonat để tạo ra các cation, chính các sản phẩm này còn có thể tiếp

tục bị biến đổi về mặt hoá học để tạo ra những sản phẩm dễ hoà tan và phân ly hơn nữa. Ví dụ:



Quá trình phong hoá hoá học những Sunfít diễn ra theo chiều hướng nếu có Ôxy tham gia thì sản phẩm tạo ra có thể là axit, axit này lại làm tăng tốc độ phong hoá hoá học. Ví dụ sự phong hoá Galenit và Pirit như sau:

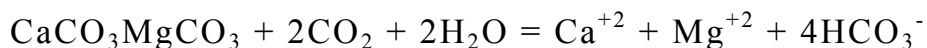


Như vậy, quá trình phong hóa hoá học đá macma đã tạo ra hai loại sản phẩm:

Loại thứ nhất: Sản phẩm không hoà tan gồm các loại sét như Caolinit, Monorionit, Halozit, Hydromica... và các dạng oxuýt khác nhau như Thạch anh, Opan...

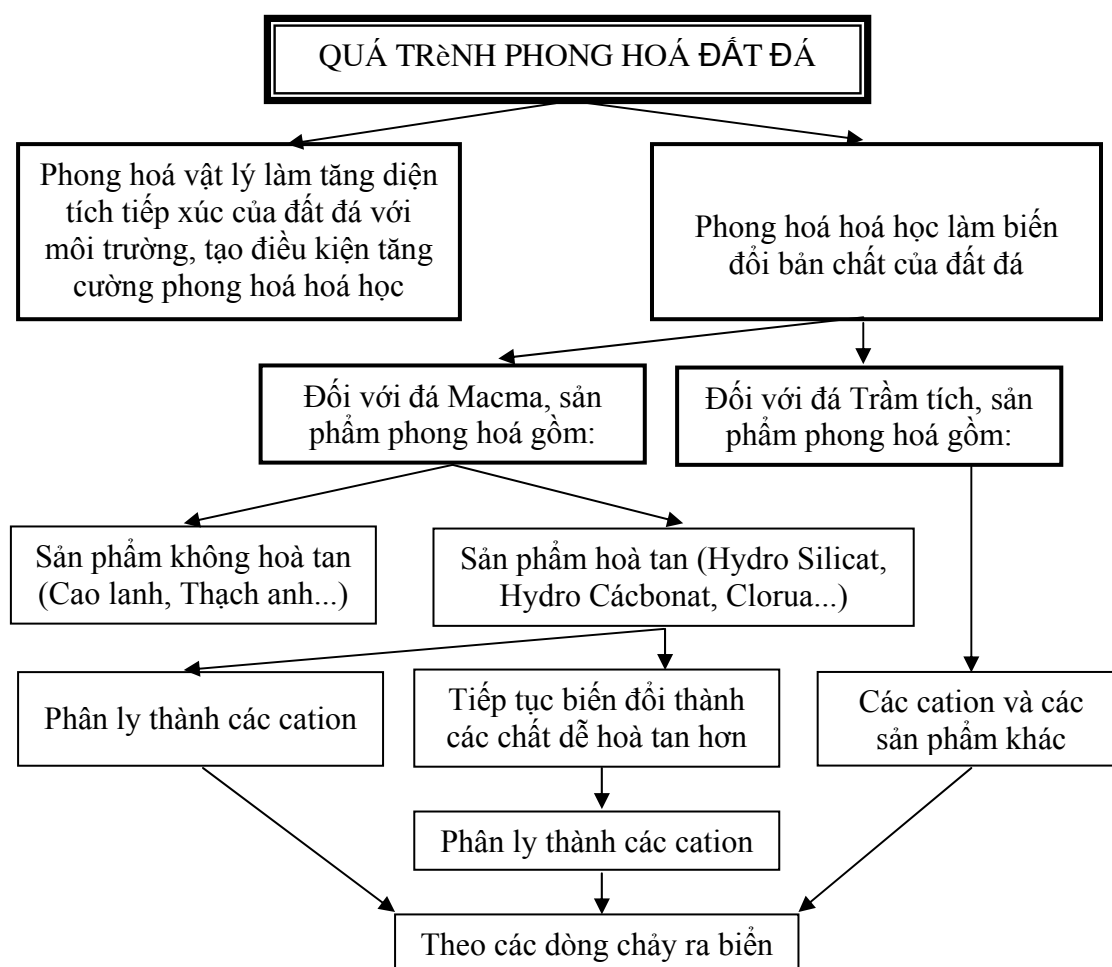
Loại thứ hai: Sản phẩm tan được gồm các muối Hydro Silicat, Hydro Cacbonat, Sunfát (hoặc cũng có thể là Clorua). Các sản phẩm tan được có thể bị hoà tan trực tiếp trong nước tự nhiên và phân ly để tạo ra các cation, mặt khác chúng có thể tiếp tục bị biến đổi về mặt hoá học (giống như quá trình phong hoá) để tạo ra sản phẩm dễ phân ly hơn.

Cùng với quá trình phong hoá đất đá có nguồn gốc phun trào, quá trình phong hoá và hoà tan những đất đá, vữa muối có nguồn gốc trầm tích cũng diễn ra. Sản phẩm của nó lại theo các dòng chảy trở lại nước tự nhiên và nước biển dưới dạng muối dễ tan và các ion. Ví dụ sự phong hoá Đôlômít như sau:



Tóm lại, quá trình phong hoá và hoà tan đất đá ở bề mặt trái đất đã tạo ra các cation Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} và nhiều cation khác.

Theo các dòng chảy, các sản phẩm của quá trình phong hoá đất đá, trong đó có các cation dần được chuyển ra biển. Mặc dù một phần trong số các cation có thể đi vào biển bằng các con đường khác (từ Mantri chẳng hạn), song phong hoá đất đá vẫn là quá trình chủ yếu tạo nên chúng. Sơ đồ hình 1.2 diễn tả tóm lược những nét chính của quá trình này.



Hình 1.2: Tóm lược các quá trình thành tạo cation trong nước biển

1.3 TƯƠNG TÁC HOÁ HỌC CỦA BIỂN

Tương tác hoá học của biển là quá trình trao đổi các chất và các hợp phần hoá học giữa biển với các quyển khác của hành tinh (khí quyển, thạch quyển, sinh quyển). Trong quá trình tương tác, vật chất có thể đi vào và đi ra khỏi biển một cách trực tiếp (như trao đổi khí giữa biển và khí quyển, trao đổi chất của sinh vật biển với môi trường, lắng đọng trầm tích, hoà tan đất đá ở đáy, bờ...), hoặc gián tiếp thông qua các quá trình vận chuyển khác (như bốc hơi, mưa, dòng chảy mặt và dòng

chảy ngầm từ lục địa ra biển, vận chuyển của gió...). Đối với quá trình trao đổi vật chất gián tiếp, vòng tuần hoàn nước của hành tinh đóng vai trò quan trọng.

1.3.1 Vai trò vòng tuần hoàn nước hành tinh đối với tương tác hoá học của biển

Nước trong tự nhiên bao gồm nước biển (nước của các đại dương và biển), nước đóng băng (các khối băng ở hai cực và các đỉnh núi cao), nước trong khí quyển (hơi nước, mây, tuyết, sương mù...), nước trên mặt lục địa (hồ, ao, đầm, phá, sông, suối...), nước ngầm (hơi nước và nước dưới mặt đất, trong các tầng đất đá, túi nước, hồ nước ngầm...). Nước trong sinh quyển (trong các cơ thể sống) không thuộc phạm vi nghiên cứu của giáo trình này. Khối lượng nước của các đối tượng nước khác nhau được cho ở bảng 1.4.

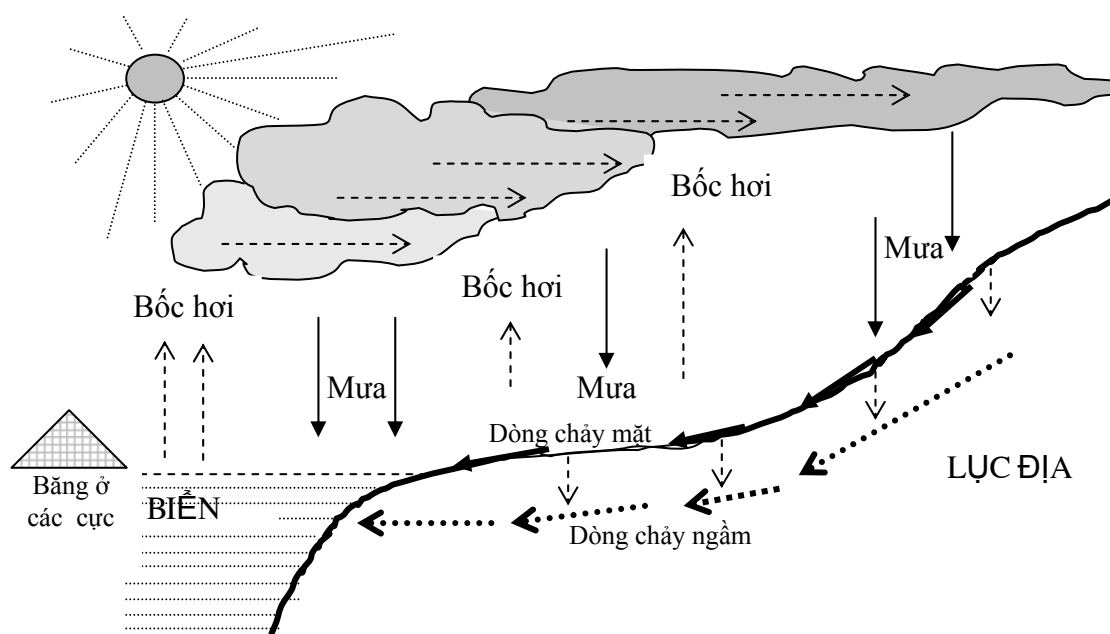
Bảng 1.4: Phân bố nước trong tự nhiên (theo Kalinin và Bykov)

TT	Đối tượng nước	Thể tích (10^3 km^3)	% so với tổng số
1	Nước đại dương	1370000	97,61
2	Băng ở 2 cực và các đỉnh núi	29000	2,08
3	Nước các dòng sông	1,2	0,00009
4	Nước các hồ nước ngọt	125	0,009
5	Nước các hồ nước mặn	104	0,008
6	Nước trong khí quyển	14	0,0009
7	Nước ngầm trao đổi *	4000	0,29
8	Độ ẩm trong đất	67	0,005

Ghi chú: Nước ngầm trao đổi nằm ở độ sâu 0-5000m. Lượng nước nằm sâu hơn chiếm khối lượng lớn và là nước nguyên sinh, chưa tham gia vào chu trình nước.

Những đối tượng nước kể trên luôn có liên quan mật thiết với nhau trong chu trình tuần hoàn khép kín (hình 1.3). Hiển nhiên, trong chu trình nước không chỉ có lượng nước được vận chuyển mà cả lượng vật chất chứa trong nó cũng được vận chuyển theo (dòng rắn). Mặt khác, trong quá trình vận chuyển, nước lại tương tác trực tiếp với khí quyển, thạch quyển và sinh quyển nên có thể trao đổi, bổ sung cho thành phần hoá học của mình một lượng nào đó các nguyên tố và hợp chất. Nói một cách khác, chu trình nước trong tự nhiên ở một mức độ nào đó có vai trò như một "chiếc cầu" của tương tác hoá học giữa biển với các đối tượng khác, đặc biệt là với thạch quyển và khí quyển.

Có thể phân biệt hai quy mô của chu trình nước trong vòng tuần hoàn nước của hành tinh: chu trình nhỏ và chu trình lớn. Trong chu trình nhỏ, nước bốc hơi từ biển (hoặc từ các nguồn nước trên lục địa) và mưa



Hình 1.3: Vòng tuần hoàn nước của hành tinh

tại chỗ. Trong chu trình lớn, nước bốc hơi từ biển, một phần chuyển vào mưa trên lục địa và theo các dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm trở lại biển. Do đặc điểm về hướng vận chuyển và trao đổi vật chất của nước trong chu trình với các đối tượng mà nó tiếp xúc, đặc biệt là với lớp vỏ phong hoá mà tương tác hoá học giữa biển và lục địa diễn ra mạnh mẽ, nhưng chủ yếu theo một chiều: vật chất được vận chuyển từ lục địa ra biển. Thực ra, hướng vận chuyển vật chất từ biển vào lục địa thông qua bốc hơi và gió cũng diễn ra nhưng do độ khoáng của nước bốc hơi từ biển rất nhỏ và phần lớn lượng nước bốc hơi lại mưa ngay ở biển nên có thể xem lượng vật chất mất đi không đáng kể so với lượng vật chất đem vào. Sự chi phối của đặc điểm này trong suốt lịch sử hình thành và tiến triển của thủy quyển hành tinh tích lũy cho biển khối lượng vật chất khổng lồ.

1.3.2 Tương tác hoá học biển-khí quyển

Tương tác hoá học biển-khí quyển diễn ra qua bề mặt ngăn cách biển và khí quyển. Mỗi tương tác này có ảnh hưởng trực tiếp đến thành

phần và chế độ hoá học của lớp nước biển sát mặt, đặc biệt là hợp phần khí hoà tan. Ảnh hưởng này có thể xuống sâu hơn phụ thuộc vào các quá trình động lực, nhất là quá trình xáo trộn thẳng đứng, song nhìn chung thường không vượt quá độ sâu 200-300m. Biển và khí quyển có thể trao đổi vật chất với nhau chủ yếu thông qua 2 quá trình là: trao đổi trực tiếp các khí giữa biển và khí quyển và trao đổi gián tiếp vật chất qua các dòng bốc hơi và mưa.

Trao đổi trực tiếp các khí giữa biển và khí quyển (đáng kể nhất là các khí N_2 , O_2 , CO_2) giữ vai trò chủ đạo trong tương tác hoá học biển-khí quyển. Như đã biết, quá trình hoà tan một chất khí nào đó từ khí quyển vào nước biển là quá trình thuận nghịch:



Quá trình này xảy ra theo hướng nào là tùy thuộc vào áp suất của khí đó trên mặt nước biển. Nếu áp suất của chất khí trên mặt nước biển lớn hơn áp suất của chính khí đó trong nước biển thì các phân tử khí tiếp tục đi từ khí quyển vào nước biển. Ngược lại, các phân tử khí sẽ từ nước biển đi ra khí quyển. Quá trình này luôn luôn có xu thế đạt tới trạng thái cân bằng, là trạng thái mà áp suất của khí trong khí quyển bằng với áp suất của khí đó trong nước biển. Ở trạng thái cân bằng, có bao nhiêu phân tử khí từ khí quyển đi vào nước biển thì cũng có bấy nhiêu phân tử khí từ nước biển đi ra khí quyển. Nếu có một nguyên nhân nào đó làm tăng lượng của một chất khí trong khí quyển (ví dụ CO_2 thải ra do các hoạt động công nghiệp) thì biển sẽ tiếp nhận nó cho đến khi trạng thái cân bằng tái thiết lập.

Trao đổi khí giữa biển và khí quyển là quá trình diễn ra liên tục. Với khối lượng nước khổng lồ, biển là bộ máy điều chỉnh có hiệu quả nhất áp lực các khí của khí quyển và giữ vai trò rất quan trọng trong việc duy trì chế độ khí hậu ôn hoà của hành tinh. Nhờ có biển mà mặc dù có nhiều nguồn thải khí Cácbonic vào khí quyển (núi lửa, cháy rừng, hoạt động công nghiệp, sinh hoạt...) song lượng khí này không tăng cao nhiều lắm, hiệu ứng nhà kính không diễn ra tới mức gay gắt. Tuy nhiên, không một bộ máy nào lại có công suất vô hạn. Nếu con người không kiểm soát được lượng khí thải vào khí quyển thì sẽ phải gánh chịu hậu quả của hiệu

ứng nhà kính do chính mình gây nên. Điều này trong khoảng 50 năm gần đây đã là sự thật.

Tương tác hoá học biển-khí quyển thông qua các dòng bốc hơi và mưa thực chất là quá trình diễn ra một chiều, bởi vì hơi nước bốc lên nói chung là có độ khoáng không đáng kể (gần như nước tinh khiết), trong khi nước mưa và tuyết rơi xuống biển lại chứa một lượng vật chất nhất định do nó đã có thời gian tồn tại trong khí quyển (bảng 1.5). Bản chất của vấn đề là ở chỗ khi hơi nước “chiếm” được các sol khí (là các phân tử vật chất có nguồn gốc khác nhau lơ lửng trong không khí) và hoà tan nó thì hơi nước (và do đó là nước mưa và tuyết) mới có một lượng chất tan. Độ khoáng của nước mưa rất nhỏ và thường không vượt quá 0,03‰ (30mg/l).

Bảng 1.5: Thành phần hoá học chủ yếu của nước mưa rơi trên mặt các đại dương (theo Bruevich)

Năm	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (meq/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)
Thái Bình Dương					
1955	11,51	4,3	0,317	5,0	0,5
1957	5,73	3,5	0,013	4,0	0,3
1958	5,73	4,4	0,53	11,0	0,4
Ấn Độ Dương					
1959	8,46	4,2	0,164	4,0	1,5
1960	12,52	4,7	0,005	6,0	0,8

Sol khí có nguồn gốc biển được hình thành do sóng, gió cuốn tung các hạt muối từ mặt nước, mặt băng lên không khí. Đa phần chúng lại trở về biển theo mưa, tuyết hoặc lực trọng trường, một phần tồn tại trong không khí và có thể được gió chuyển vào sâu trong lục địa cùng hơi nước. Đây cũng là một hướng của tương tác hoá học biển-khí quyển, theo đó biển là đối tượng “cho” đi vật chất. Do đó, dòng bốc hơi từ biển vốn được coi là không mang theo vật chất song nhờ chiếm được các sol khí, trong đó có các sol khí nguồn gốc biển nên đã trở thành một phương tiện của tương tác hoá học biển-khí quyển.

Đánh giá thành phần hoá học và định lượng của quá trình tương tác này còn gặp nhiều khó khăn. Tuy nhiên bằng trực quan chúng ta cũng có thể thấy rằng không khí ở đại dương và các vùng ven biển có khả năng ăn mòn kim loại tốt hơn không khí ở các vùng sâu trong lục địa. Điều

này chắc chắn có liên quan đến không những lượng hơi nước trong không khí ở các vùng biển (độ ẩm) mà còn liên quan đến thành phần hoá học của nó trong quan hệ với các sol khí nguồn gốc biển. Những khảo sát về thành phần hoá học của nước mưa cho thấy, ở vùng ven Đại Tây Dương và Thái Bình Dương của nước Mỹ, nồng độ Cl^- trong nước mưa thường đạt từ 2-4 mg/l, có vùng đến 8 mg/l, trong khi ở sâu trong lục địa chỉ đạt 0,1-0,2 mg/l. Hiện tượng tương tự cũng diễn ra đối với các vùng của châu Âu: gần biển nồng độ Cl^- của nước mưa đạt 3 mg/l, sâu trong lục địa đạt dưới 1 mg/l. Các ion Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- thường có biến đổi ngược lại với Cl^- , nghĩa là càng gần biển càng giảm (nồng độ Ca^{+2} trong nước mưa vùng ven biển nước Mỹ là 0,5 mg/l, ở sâu trong lục địa là 3 mg/l). Những quá trình động lực của khí quyển và hoạt động của con người thường phá vỡ quy luật biến đổi này. Chẳng hạn nếu gió thổi từ biển vào đất liền thì các sol khí có nguồn gốc biển được đưa sâu vào lục địa làm cho nước mưa ở đó có nồng độ Na^+ , Cl^- tăng cao; ngược lại, nước mưa trên mặt biển sẽ có nhiều Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- hơn do được tiếp xúc với các sol khí từ lục địa đưa ra. Những khu vực con người thải vào khí quyển các khí như H_2S , SO_2 ... thì nồng độ SO_4^{-2} trong nước mưa có thể tăng cao. Khi trong khí quyển có hiện tượng phóng điện thì khí Nitơ được chuyển thành các dạng đạm (NH_4^+ , NO_3^-) hoà tan vào nước mưa và bổ sung thêm cho biển.

Hàng năm có khoảng 450 nghìn km^3 nước biển bốc hơi và khoảng 411 nghìn km^3 nước mưa và tuyết trực tiếp rơi vào biển. Theo đó có khoảng 1-1,3 tỷ tấn muối được trao đổi giữa biển và khí quyển (nếu cho rằng hơi nước bốc lên từ biển do chiếm ngay được sol khí nên có độ khoáng là 3-4 mg/l).

Ngoài 2 quá trình trực tiếp và gián tiếp nêu trên, tương tác hoá học biển-khí quyển còn thể hiện ở chỗ các sol khí có nguồn gốc khác nhau rơi trực tiếp từ khí quyển vào biển (mưa khô). Đó là các hạt bụi vũ trụ, tro bụi núi lửa, các phần tử vật chất được gió cuốn lên từ mặt nước, mặt băng, mặt đất... Đánh giá khối lượng và thành phần hoá học của các đối tượng này gặp rất nhiều khó khăn nên cho đến nay các số liệu về chúng còn chưa nhiều.

1.3.3 Tương tác hoá học biển-thạch quyển

Như đã biết, lớp vỏ phong hoá của hành tinh có vai trò như nguồn đầu tiên cung cấp các cation cho nước tự nhiên và nước biển lại nằm trên lục địa. Bởi vậy, tương tác hoá học biển-thạch quyển nói chung cũng có thể hiểu là tương tác hoá học biển-lục địa. Do đặc thù của vòng tuần hoàn nước của hành tinh nên tương tác này dường như chỉ diễn ra một chiều: vật chất được chuyển từ lục địa ra biển nhờ các dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm.

Các loại đất đá trầm tích nói chung được hình thành từ biển, vật chất cấu tạo nên chúng hoàn toàn có nguồn gốc biển, chủ yếu là các muối Cacbonat, Sunfat, Clorua của Canxi, Magiê và nhiều hợp phần hữu cơ, vô cơ khác (như các kết hạch Sắt-Mangan). Trong các vận động kiến tạo của vỏ trái đất, trầm tích ở đáy biển được đưa lên khỏi mặt nước và chuyển thành đất đá trầm tích trên lục địa. Sản phẩm phong hoá của chúng lại theo các dòng chảy trở về biển. Xét ở góc độ này, tương tác hoá học biển-thạch quyển mang đặc tính chu trình với quy mô thời gian cỡ giai đoạn địa chất (nhiều triệu năm).

Trong tương tác hoá học biển-lục địa, dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm từ lục địa ra biển có vai trò là "chiếc cầu" vận chuyển vật chất. Dòng chảy mặt (bao gồm dòng chảy tràn và dòng chảy các sông) là phần động nhất của thủy quyển, được hình thành ở lớp bề mặt vỏ trái đất. Do chảy qua nhiều miền địa lý khác nhau tùy thuộc vào độ dài các dòng chảy nên nước có điều kiện tiếp xúc và tương tác với nhiều loại đất đá có nguồn gốc, thành phần và cấu trúc khác nhau, đã làm cho thành phần hoá học định tính của dòng chảy mặt khá phong phú. Tuy nhiên, do thời gian tương tác của nước với các lớp đất đá không dài nên lượng vật chất trao đổi và bổ sung vào dòng chảy mặt không nhiều. Thực tế, dòng nước từ lục địa đổ ra biển có độ khoáng rất thấp (thường không quá 0,5‰, rất hiếm dòng có độ khoáng tới 1‰) và chỉ được xem là nước ngọt hoặc ngọt-lợ. Với lưu lượng 35,56 nghìn km³/năm, dòng chảy mặt của hành tinh hàng năm đã cung cấp cho biển khoảng 3200 triệu tấn vật chất các loại cả vô cơ và hữu cơ. Bảng 1.6 và 1.7 đưa ra những hợp phần chủ yếu mà biển nhận được từ đất đá trên lục địa nhờ dòng chảy mặt.

Bảng 1.6: Thành phần hoá học chủ yếu của nước một số sông trên thế giới (theo Alekin, Trần Tuất và Nguyễn Đức Nhật)

Sông	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Ca ⁺ (mg/l)	Mg ⁺² (mg/l)	Na ⁺ +K ⁺ (mg/l)	Độ khoáng (mg/l)
Mixixipi	118,0	25,6	10,3	34,1	13,8	8,8	210,6
Amazôn	18,1	0,8	2,6	5,4	3,3	0,5	30,3
Nin	84,6	46,7	3,4	15,8	11,8	0,8	119,1
Nhêva	27,5	4,5	3,8	8,0	3,8	1,2	48,8
Đông	260,0	112,0	44,0	82,0	18,0	52,2	568,0
Vonga	210,4	112,3	19,9	80,4	12,5	22,3	458,0
Lena	66,4	21,2	15,2	18,0	18,8	3,8	143,0
Hồng (trạm Hà Nội)	79,3-165	0-45,2	1,06-12,6	17-40,7	1,51-10,7	17,5-33	177,0
Đà (trạm Hoà Bình)	58-156	1,3-20,2	0,7-9,03	11,2-25,3	2,22-11,9	1,2-35	163,0
Mã (trạm Giàng)	32,7-48,2	0-8,65	0,96-13,6	9,8-32,4	4,21-6	0,75-30,4	282,0

Bảng 1.7: Nồng độ (µg/l) của một số nguyên tố vi lượng trong nước sông (theo Alekin)

Nguyên tố	Nồng độ	Nguyên tố	Nồng độ	Nguyên tố	Nồng độ
V	0,2-4,5	Mn	1-160	Hg	0,4-2,8
Fe	10-700	Cu	2,3-28	Sr	20-n.10 ⁻³
I	6,4	Mo	2,1-10,6	U	0,012-47.10 ⁻¹²
Br	22	Ni	0,8-5,6	Zn	3-120
Co	n.10 ⁻¹	Ra	0,3-60.10 ⁻¹⁹	F	<2.10 ⁻³

Khối lượng nước ngầm của hành tinh khá lớn, khoảng 4 triệu km³, tồn tại phân tán trong các lớp đất đá hoặc tập trung thành bể, thành hồ, thành dòng ngầm dưới đất. Nói chung, nước ngầm là đối tượng nước ít linh động nên có điều kiện tiếp xúc trực tiếp và tương tác với các lớp đất đá trong thời gian dài, do đó thành phần định tính của nó khá phong phú. Tuy nhiên do điều kiện tương tác rất khác nhau (có thể có sự tham gia của các khí của khí quyển nếu ở gần mặt đất, có thể trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao nếu ở các tầng sâu...) nên nồng độ của các hợp phần và độ khoáng của nước ngầm rất khác nhau (từ vài chục mg/l đến 600-650 g/l). Đánh giá lưu lượng dòng chảy ngầm là công việc hết sức khó khăn, do đó cũng khó biết được khối lượng vật chất mà biển nhận được từ đất đá trên lục địa nhờ dòng chảy ngầm.

Tương tác hoá học biển-thạch quyển còn thể hiện trong các quá trình phá huỷ và hoà tan trực tiếp đất đá ở đáy, bờ biển hay bờ đảo. Quá

trình này chỉ có quy mô địa phương và phụ thuộc rất nhiều vào chế độ động lực của vùng biển, nhất là chế độ sóng và dòng chảy. Đã có khá nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này, song hầu hết lại thiên về hướng nghiên cứu cơ chế vật lý và đánh giá định lượng quá trình bồi tụ, xói lở bờ biển, bờ đảo mà không nghiên cứu tương tác hoá học. Ngoài ra tương tác hoá học biển-thạch quyển còn thể hiện qua các hoạt động của núi lửa ngầm dưới đáy biển, theo đó vật chất được đưa trực tiếp từ lòng đất vào biển. Cho đến nay, định lượng của quá trình tương tác này vẫn chưa đánh giá được.

1.3.4 Tương tác hoá học biển-sinh quyển

Thế giới sinh vật biển rất phong phú và đa dạng, được chia thành 3 nhóm với các chức năng khác nhau.

Sinh vật sản xuất bao gồm các thực vật với chức năng tổng hợp chất hữu cơ từ các chất vô cơ của môi trường. Trong quá trình này, thực vật đã sử dụng CO_2 , H_2O , các nguyên tố dinh dưỡng P, N, Si và nhiều nguyên tố khác cùng năng lượng ánh sáng mặt trời để tổng hợp nên chất hữu cơ đầu tiên trong biển, kèm theo đó là Ôxy được giải phóng. Ngoài thực vật, trong biển còn có một số loài vi sinh vật tự dưỡng cũng có khả năng tổng hợp được chất hữu cơ từ các chất vô cơ.

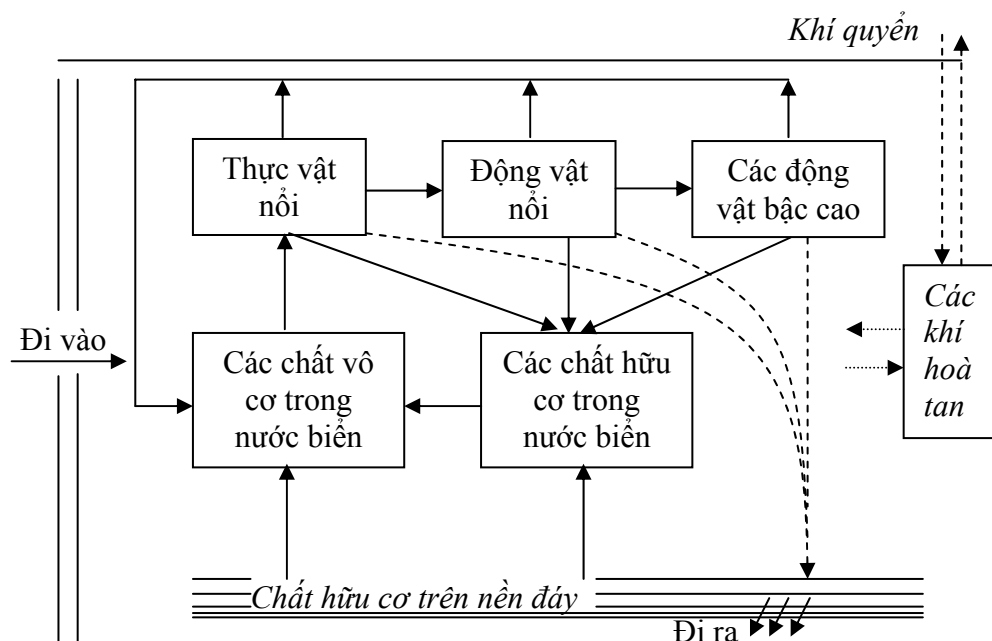
Sinh vật tiêu thụ là các dạng động vật khác nhau từ bậc thấp tới bậc cao, có chức năng sử dụng thức ăn là các chất hữu cơ có sẵn (cả chất sống và chất không sống) để tổng hợp nên chất hữu cơ mới. Như vậy các động vật đã tiếp nhận vật chất từ môi trường một cách gián tiếp thông qua việc sử dụng các dạng thức ăn. Cùng với điều đó, trong các hoạt động sống của mình động vật đã sử dụng Ôxy, thải khí CO_2 (quá trình hô hấp) và thải các chất vô cơ, hữu cơ (quá trình bài tiết) ra môi trường, trong đó có cả những chất vô cơ mà thực vật lại có thể sử dụng ngay trong quang hợp.

Sinh vật hoại sinh hay sinh vật phân giải (chủ yếu là vi sinh vật) có chức năng phân huỷ các chất hữu cơ là xác chết của động thực vật, các tàn tích, cặn bã thải ra trong quá trình hô hấp, bài tiết... Trong quá trình này, nhiều chất khí như CO_2 , CH_4 , H_2S ... được giải phóng và hầu hết các chất vô cơ được thực vật đồng hoá trong quang hợp, tiếp đó được

động vật ở các bậc dinh dưỡng khác nhau đồng hoá đều được hoàn trả lại cho môi trường.

Đặc điểm và chức năng hoạt động của các nhóm sinh vật biển như trên đã làm cho tương tác hoá học biển-sinh quyển luôn mang tính chu trình và có thể diễn ra ở cả các độ sâu lớn và trên nền đáy. Đối với các vùng biển sâu, tương tác này được chia thành 2 lớp: lớp bên trên chủ yếu có hoạt động quang hợp và hoạt động của các loài động vật, lớp bên dưới chủ yếu có hoạt động của các vi sinh vật phân giải. Đối với các vùng biển nông, hoạt động của cả 3 nhóm sinh vật diễn ra trong toàn bộ chiều dày lớp nước.

Tương tác hoá học biển-sinh quyển có liên quan trực tiếp đến hầu hết các hợp phần hoá học của biển, đặc biệt là đối với hợp phần dinh dưỡng Phốtpho, Nitơ, Silic, các khí CO_2 , O_2 , CH_4 , H_2S , nhiều nguyên tố vi lượng như S, Fe, Mn, I, Cu... và cả các ion chính như Ca^{+2} , K^+ , Na^+ ... cùng các chất hữu cơ. Quá trình tương tác này còn liên quan đến các môi tương tác biển-khí, biển-đáy, biển-lục địa và chịu sự chi phối và khống chế chặt chẽ của nhiều nhân tố và điều kiện hải dương, sinh học, sinh thái và môi trường trong một hệ thống nhất - hệ sinh thái biển (Marine Ecosystem).



Hình 1.4: Sơ đồ tổng quát chu trình chuyển hoá vật chất trong biển (theo Đoàn Bộ)

Đây là tương tác “bí ẩn” và phức tạp nhất trong các loại tương tác hoá học của biển. Đã có khá nhiều công trình nghiên cứu liên quan đến tương tác này, song định lượng của tương tác vẫn đang là những đề tài rất thời sự. Có thể thấy sự phức tạp của tương tác hoá học biển-sinh quyển qua sơ đồ tổng quát chu trình chuyển hoá vật chất (hình 1.4.)

1.4 DÒNG VẬT CHẤT TAN CỦA SÔNG ĐƯA RA BIỂN

Dòng vật chất tan của sông (còn gọi là dòng rắn) là khối lượng các chất vô cơ, hữu cơ tồn tại ở dạng ion, phân tử hoặc keo có kích thước nhỏ hơn 10^{-5} cm được sông mang đi khỏi một lãnh thổ nào đó trong một khoảng thời gian nhất định (thường là một năm). Nguồn cung cấp vật chất cho dòng vật chất tan của sông bao gồm sản phẩm của quá trình phong hoá các loại đất đá, thổ nhưỡng, các sản phẩm trong quá trình hoạt động của sinh vật và con người. Dòng vật chất tan (ký hiệu R_{VCT}) được chia thành 5 loại sau đây:

Dòng muối hoà tan hay dòng ion (ký hiệu R_I)

Dòng các nguyên tố dinh dưỡng (R_{DD})

Dòng các nguyên tố vi lượng (R_{VL})

Dòng các chất hữu cơ (R_{HC})

Dòng các keo khoáng (R_{KK}).

Ở mức độ chi tiết hơn có thể phân chia các dòng kể trên thành những đơn vị nhỏ hơn, ví dụ dòng của một ion, một nguyên tố hoặc một hợp phần nào đấy. Trong 5 loại dòng rắn kể trên, dòng muối hoà tan hay ion chiếm khối lượng lớn nhất và cũng được nghiên cứu nhiều hơn. Dưới đây ta sẽ xem xét những khái niệm đối với dòng này, đương nhiên nó cũng đúng cho các dòng rắn khác.

Để đánh giá định lượng dòng R_I , người ta đã sử dụng 2 đặc trưng là đại lượng tuyệt đối và đại lượng tương đối.

Đại lượng tuyệt đối của dòng ion là tổng khối lượng các muối hoà tan và ion (tính bằng tấn) được sông đem đi khỏi một lãnh thổ nào đó trong một năm. Đại lượng này được tính theo công thức:

$$R_I = a.Q.C_I \text{ [Tấn/năm]}$$

Trong đó Q là giá trị trung bình lưu lượng dòng nước trong khoảng thời gian đang xét, C_I - nồng độ trung bình của các muối và ion, a - hệ số quy chuyển của các đơn vị đo tương ứng.

Đại lượng tương đối của dòng ion (K_I) là tỷ số của R_I và diện tích lãnh thổ F (km^2)

$$K_I = R_I/F [\text{Tấn}/\text{km}^2.\text{năm}]$$

Tương tự như vậy có thể tính được các đặc trưng định lượng của các dòng khác.

Dòng ion là nhân tố quan trọng và cơ bản trong quá trình trao đổi muối giữa đại dương và lục địa. Khối lượng toàn bộ dòng vật chất tan của hành tinh rất lớn và đã được xác định là:

$$R_{VCT}=R_I+R_{DD}+R_{VL}+R_{KK}=2316+18+17+175=2526 [\text{triệu tấn}/\text{năm}]$$

Nếu tính cả dòng các chất hữu cơ (674 triệu tấn/năm) thì R_{VCT} sẽ là 3200 triệu tấn/năm.

Dòng vật chất tan phân bố không đều ở các lục địa, phụ thuộc vào các điều kiện khu vực như đặc trưng dòng chảy, diện tích lãnh thổ, cấu trúc địa chất, địa hình... Theo Alekin, riêng dòng ion phân bố ở các châu lục như trong bảng 1.8 và thành phần hoá học được cho ở bảng 1.9.

Bảng 1.8 : Dòng ion từ các châu lục (theo Alekin)

LỤC ĐỊA	Diện tích 10^6 km^2	Lưu lượng nước ($\text{km}^3/\text{năm}$)	R_I ($10^6 \text{ tấn}/\text{năm}$)	K_I ($\text{tấn}/\text{km}^2.\text{năm}$)
Châu Á	42,275	12850	583	13,791
Châu Phi	29,800	5390	425	14,262
Bắc Mỹ	20,400	4655	421	20,637
Nam Mỹ	18,000	7450	442	24,556
Châu Âu	11,320	2845	222	19,611
Châu Úc	7,695	350	79	10,266
Quần đảo Mã Lai	3,200	2020	144	45,000
Toàn bộ lục địa	132,690	35560	2316	17,454

Bảng 1.9: Thành phần hoá học chủ yếu của dòng ion (theo Alekin)

	Ca^{+2}	Mg^{+2}	$\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$	HCO_3^{-}	SO_4^{-2}	Cl^{-}	Tổng
mg/l	10,16	2,41	4,43	34,78	8,66	4,69	65,13
% trọng lượng	15,6	3,7	6,8	53,4	13,3	7,2	100,0
Đưa ra biển ($10^6 \text{ tấn}/\text{năm}$)	361	86	158	1237	308	167	2316

Giá trị tuyệt đối của dòng ion lớn nhất thuộc về Châu Á (583 triệu tấn/năm) nhưng đại lượng tương đối của nó lại thuộc về quần đảo Mã Lai, sau đó đến Nam Mỹ và cuối cùng là Châu Úc. Giá trị trung bình K_I của hành tinh là $17,454 \text{ tấn/km}^2 \cdot \text{năm}$.

Dòng vật chất tan do sông đưa ra biển có ý nghĩa quan trọng trong việc thành tạo thành phần hoá học nước biển, đặc biệt là các cation. Đây là quá trình tích lũy muối lâu dài của biển, phải trải qua nhiều triệu năm mới có được thành phần ổn định như hiện nay. Hiện tại, ảnh hưởng của dòng vật chất tan do sông đưa ra biển đối với các vùng biển khơi và đại dương không nhiều, song lại rất đáng kể ở các vùng biển ven bờ, cửa sông, vũng vịnh, đầm phá... Bởi vậy, nếu các hoạt động của con người gây ảnh hưởng xấu tới thành phần và khối lượng dòng vật chất tan thì ô nhiễm môi trường nước biển vùng ven bờ là điều khó tránh khỏi.

Chương 2

CÁC ION CHÍNH VÀ ĐỘ MUỐI NƯỚC BIỂN

2.1 CÁC ION CHÍNH TRONG NƯỚC BIỂN

2.1.1 Khái niệm chung

Những ion (hoặc phân tử) tồn tại trong nước biển ở dạng hoà tan có nồng độ lớn hơn 0,001 g/kg được gọi là các ion (hoặc phân tử) chính. Với giới hạn định lượng như trên, mặc dù trong nước biển có mặt nhiều ion và phân tử của các chất hoá học khác nhau song chỉ có 11 ion và phân tử chính, đó là: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^- , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^+ , Sr^{+2} và phân tử H_3BO_3 . Riêng hợp phần HCO_3^- cần được hiểu là tổng của 2 ion HCO_3^- và CO_3^{2-} bởi chúng cùng là dẫn xuất phân ly của axit yếu bậc hai H_2CO_3 , do đó chúng không tách rời nhau và cùng nằm trong môi cân bằng động. Tuy nhiên, do hằng số phân ly bậc một của H_2CO_3 ($K_1=4.10^{-7}$ tại 20°C) lớn hơn khoảng 10^4 lần so hằng số phân ly bậc hai ($K_2=4,2.10^{-11}$ tại 20°C) nên thực tế trong nước biển nồng độ của ion HCO_3^- chiếm gần 90% tổng nồng độ các ion của hệ cacbonat.

Mười một ion và phân tử kể trên tạo nên hợp phần hoá học cơ bản của nước biển, còn được gọi là "thành phần chính của nước biển". Về trọng lượng, hợp phần hoá học cơ bản chiếm 99,99% tổng lượng các chất khoáng hoà tan, trong đó tổng lượng 2 ion Cl^- và Na^+ chiếm 83,6%. Như vậy, thực chất giá trị độ khoáng của nước biển được quyết định chỉ bởi nồng độ của 11 ion này.

2.1.2 Dạng tồn tại của các ion chính

Các ion chính trong nước biển tồn tại chủ yếu ở dạng ion tự do (trên 50%), phần còn lại tồn tại ở dạng liên kết với các ion khác (bảng 2.1). Từ bảng 2.1 ta thấy, ví dụ, có tới 54% lượng Sunfat trong nước biển tồn tại ở dạng ion tự do SO_4^{2-} , 3% ở dạng CaSO_4 , 21,5% ở dạng MgSO_4 , 21% ở dạng Na_2SO_4 và 0,5% ở dạng K_2SO_4 ; tương tự, có 87%

lượng Magiê tồn tại ở dạng ion tự do Mg^{+2} , 11% tồn tại ở dạng $MgSO_4$, 1,7% ở dạng $Mg(HCO_3)_2$ và 0,3% ở dạng $MgCO_3$.

Bảng 2.1: Các ion chính của nước biển (theo Bruevích)

Ion và phân tử	Nồng độ (g/kg)	Tỷ lệ nồng độ so với độ Clo*	Dạng tồn tại (%) - theo Garen và Tômxơn					
Các ion âm và phân tử			Ion tự do	Với Ca^{+2}	Với Mg^{+2}	Với Na^+	Với K^+	Tổng
Cl^-	19,3534	0,99894						
SO_4^{-2}	2,7007	0,13940	54	3	21,5	21	0,5	100
$HCO_3^- + CO_3^{-2}$	0,1427	0,00736	69	4	19	8	-	100
Br^-	0,0659	0,00340						
F^-	0,0013	0,00007						
H_3BO_3	0,0265	0,00137						
Các ion dương			Ion tự do	Với SO_4^{-2}	Với HCO_3^-	Với CO_3^{-2}		Tổng
Na^+	10,7638	0,55558	98,79	1,20	0,01	-		100
Mg^{+2}	1,2970	0,06695	87	11	1,7	0,3		100
Ca^{+2}	0,4080	0,02106	91	8	0,8	0,2		100
K^+	0,3875	0,02000	99	1	-	-		100
Sr^{+2}	0,0136	0,00070						
Tổng	35,160							
* Độ Clo là tổng lượng tính bằng gam của các Halogen có trong 1 kg nước biển sau khi quy đổi tương đương sang lượng Clo.								

Tương quan nồng độ các ion chính của nước biển luôn luôn tuân theo quy luật $Cl^- > SO_4^{-2} > [HCO_3^- + CO_3^{-2}]$ và $Na^+ > Mg^{++} > Ca^{++} > K^+$, trong khi ở nước trên lục địa (nước sông, suối, hồ, ao...) tương quan này có thể là $HCO_3^- > SO_4^{-2} > Cl^-$ và $Ca^{++} > Mg^{++} > Na^+$ hoặc $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{-2}$ và $Ca^{++} > Na^+ > Mg^{++}$. Như vậy, đối với nước biển Cl^- và Na^+ luôn luôn chiếm ưu thế, còn ở nước lục địa bất đẳng thức bị đổi chiều. Đây là một trong những đặc điểm quan trọng của sự tồn tại hợp phần hoá học cơ bản của nước biển, từ đó có thể nhận biết định tính ảnh hưởng của nước lục địa tại các vùng nước cửa sông, ven bờ, vùng nước xáo trộn...

2.1.3 Quy luật cơ bản của Hoá học biển

Nghiên cứu cân bằng động lực của đại dương, so sánh trữ lượng muối của đại dương với các nguồn cung cấp nó, thấy rằng tỷ lệ nồng độ

giữa các ion của hợp phần hoá học cơ bản có sự bất biến theo cả không gian và thời gian. Sự đồng nhất theo không gian của các tỷ lệ này được tạo ra do nước đại dương có sự trao đổi rộng rãi, thường xuyên giữa các vùng, sự ổn định theo thời gian có nguyên nhân do khối lượng nước đại dương ($1,37 \cdot 10^9 \text{ km}^3$) và do đó khối lượng muối của nó ($49 \cdot 10^{15}$ tấn) cực lớn so với các đặc trưng tương ứng của dòng từ lục địa đổ ra biển (khối lượng nước $35,5 \cdot 10^3 \text{ km}^3/\text{năm}$, khối lượng muối $2,526 \cdot 10^9$ tấn/năm).

Đặc điểm nêu trên được Marxét phát hiện vào năm 1819 bằng việc phân tích nhiều mẫu nước biển lấy ở các vùng biển khác nhau trên thế giới. Gần 50 năm sau, Maori cũng xác nhận phát hiện của Marxét và ông còn cho rằng hiện tượng trên đúng với cả hợp phần chính của khí quyển là các khí N_2 , O_2 , CO_2 . Kết quả nghiên cứu nổi tiếng của Đitmar từ 1873 đến 1876 bằng việc phân tích 77 mẫu nước lấy ở các độ sâu khác nhau của các đại dương đã thừa nhận Marxét. Phát hiện của Marxét được Đitmar tổng kết và diễn đạt như sau: "Trong nước đại dương xa bờ, tỷ lệ giữa nồng độ của các ion chính luôn không đổi, không phụ thuộc vào nồng độ tuyệt đối của chúng". Kết luận này là quy luật cơ bản của Hoá học biển.

Cho đến nay, quy luật Đitmar vẫn được áp dụng để tính tổng nồng độ các ion chính hoặc nồng độ của một ion chính bất kỳ khi biết nồng độ của chỉ 1 ion chính nào đó. Tiện lợi nhất là dùng độ Clo (tổng lượng các halogen) làm cơ sở vì ion Cl^- có trong nước biển với nồng độ lớn nhất nên xác định nó bằng các phương pháp hoá học thông thường dễ đạt được độ chính xác cao. Tỷ lệ nồng độ của các ion chính với độ Clo đã được cho sẵn trong bảng 2.1, chỉ cần xác định chính xác độ Clo của mẫu nước, ta sẽ tính được tổng nồng độ các ion chính hoặc nồng độ của bất kỳ ion chính nào.

Quy luật Đitmar có những hạn chế sau đây:

Trong số 11 ion chính, tỷ lệ nồng độ của các ion thuộc nhóm cacbonat so với độ Clo ($\text{Cl}\%$) có độ ổn định không cao. Nguyên nhân do hợp phần cacbonat có tham gia vào cả ba môi tương tác: thuỷ quyển-khí quyển, thuỷ quyển-thạch quyển và thuỷ quyển-sinh quyển. Cụ thể, nếu nồng độ các ion chính được tính bằng đương lượng gam trong 1 lít nước

biển thì tỷ lệ của $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$ so với độ Clo ở Thái Bình Dương có giá trị bằng 0,122, khác chút ít so với ở Đại Tây Dương (0,120) và Ấn Độ Dương (0,121). Nếu nồng độ tính bằng g/kg thì tỷ lệ trung bình của $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$ so với độ Clo trong nước đại dương thế giới là 0,00736 (bảng 2.1).

Ở các khu vực biển gần bờ nơi chịu ảnh hưởng của nước lục địa và ở các biển kín hoặc nửa kín, các vũng, vịnh kém trao đổi nước với biển khơi, quy luật trên không còn chính xác. Nguyên nhân do tương quan giữa nồng độ các ion chính của nước trong lục địa và nước biển khác nhau.

Mặc dù tỷ lệ nồng độ các ion chính của nước biển được coi là ổn định, song tính “ổn định” này còn phụ thuộc khá nhiều vào độ chính xác của các phương pháp phân tích hoá học xác định nồng độ chất tan trong nước biển. Thực tế, sai số của các phương pháp phân tích hiện nay còn lớn hơn sai lệch có thể có của các tỷ lệ này. Ví dụ, giá trị sai số cho phép khi phân tích độ muối là $\pm 0,02\%$ còn lớn hơn cả sai khác của tỷ lệ nồng độ các ion cacbonat so với độ Clo (0,002) ở các đại dương như đã nêu trên.

2.2 ĐỘ MUỐI VÀ ĐỘ CLO CỦA NƯỚC BIỂN

2.2.1 Khái niệm độ muối và độ Clo

Trong thực tế hải dương học, người ta sử dụng độ muối để đặc trưng cho độ khoáng của nước biển, nó được hiểu như tổng lượng tính bằng gam của tất cả các chất khoáng rắn hoà tan có trong 1 kg nước biển. Vì tổng nồng độ các ion chính chiếm tới 99,99% tổng lượng các chất khoáng hoà tan nên có thể coi độ muối nước biển chính bằng giá trị này. Điều đó cũng có nghĩa là đối với nước biển khơi, độ muối có thể được tính toán thông qua nồng độ của một ion chính bất kỳ.

Trên cơ sở quy luật Đitmar, việc xác lập mối quan hệ giữa độ muối và độ Clo của nước biển đã được Hội nghị Quốc tế về hải dương học họp tại Stôckhôm năm 1899 giao cho một nhóm chuyên gia thực hiện. Nhóm này bao gồm Knudsen, Jacobsen, Xeresen, Forxo đã thực hiện nhiệm vụ trong 13 năm. Năm 1902 họ đã đưa ra định nghĩa độ muối và mối liên hệ

của nó với độ Clo của nước biển như sau:

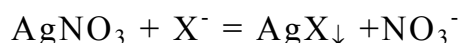
"Độ muối là hàm lượng tổng cộng tính bằng gam của tất cả các chất khoáng rắn (các muối) hoà tan có trong 1000 gam nước biển với điều kiện: các halogen được thay bằng lượng Clo tương đương, các muối cacbonát được chuyển thành ôxít, các chất hữu cơ bị đốt cháy ở 480°C."

Độ muối được ký hiệu là S‰, độ Clo - Cl‰ và mối liên hệ giữa hai đại lượng này là:

$$S‰ = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl‰}$$

Cần phải hiểu ‰ (phần nghìn) không phải là thứ nguyên của độ muối, đó chỉ là ký hiệu để biểu diễn thứ nguyên nồng độ g/kg của các muối hoà tan trong nước biển. Cũng không nên đồng nhất độ muối với "độ mặn" như cách hiểu ở một số địa phương về vị mặn của muối NaCl trong nước biển.

Định nghĩa độ muối như trên được xây dựng từ thực tế công việc xác định nó thông qua xác định độ Clo bằng phương pháp phân tích hoá học - phương pháp Knudsen (còn gọi là phương pháp chuẩn độ Bạc nitrat). Theo phương pháp này, khi chuẩn độ nước biển bằng dung dịch Bạc nitrat (AgNO_3) thì không chỉ có riêng ion Clo mà các ion Flo, Brôm, Iốt cũng bị kết tủa:



Ở đây $\text{X} = [\text{Cl}^-] + [\text{F}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{I}^-]$, trong đó nồng độ F^- , Br^- và I^- đã được quy chuyển tương đương theo nồng độ của Cl^- .

Như vậy, độ Clo thực chất là tổng lượng tính bằng gam của các Halogen (đã được quy đổi tương đương theo lượng Clo) có trong 1000 gam nước biển.

Với cùng bản chất vấn đề như trên, năm 1940 Jacobsen và Knudsen khi so sánh độ Clo (xác định theo nước biển tiêu chuẩn Copenhagen) với đương lượng thực của ion Clo (xác định qua lượng bạc cần thiết để kết tủa nó) đã đưa ra định nghĩa mới về độ Clo như sau: "Độ Clo, về giá trị tương đương với số gam Bạc nguyên chất cần thiết để kết tủa hết các halogen có trong 0,3285234 kg nước biển".

2.2.2 Quan hệ định lượng giữa độ Clo, độ muối và một số đặc trưng vật lý của nước biển

Ngoài công thức biểu diễn quan hệ định lượng giữa độ Clo và độ muối như đã nêu, nhóm nghiên cứu còn xây dựng các công thức thực nghiệm liên hệ giữa một số đặc trưng vật lý của nước biển với độ Clo như sau:

$$\sigma_0 = -0,069 + 1,4708 (Cl\%) - 0,001570 (Cl\%)^2 + 0,0000398 (Cl\%)^3$$

$$\rho_{17,5} = 1,00129(0,1245 + 0,9405\sigma_0 + 0,000155\sigma_0^2)$$

Ở đây, σ_0 là trọng lượng riêng quy ước của nước biển tại 0°C; $\rho_{17,5}$ - trọng lượng riêng quy ước của nước biển tại 17,5°C.

Dựa vào các công thức này, người ta đã lập ra các bảng tính sẵn giá trị độ muối và trọng lượng riêng của nước biển theo độ Clo để tiện sử dụng (bảng 2.2).

Bảng 2.2: Mối liên hệ giữa S‰, σ_0 , $\rho_{17,5}$ với Cl‰ của nước biển (trích từ bảng Hải dương học 1975)

Cl‰	S‰	σ_0	$\rho_{17,5}$	Cl‰	S‰	σ_0	$\rho_{17,5}$
19,30	34,87	28,02	26,63	19,80	35,77	28,75	27,32
.31	.88	.03	.65	.81	.79	.76	.34
.32	.90	.05	.66	.82	.81	.78	.35
.33	.92	.06	.67	.83	.82	.79	.36
.34	.94	.08	.69	.84	.84	.80	.38
.35	.96	.09	.70	.85	.86	.82	.39
.36	.97	.11	.72	.86	.88	.83	.41
.37	.99	.12	.73	.87	.90	.85	.42
.38	35,01	.14	.74	.88	.91	.86	.43
.39	.03	.15	.76	.89	.93	.88	.45
19,40	35,05	28,16	26,77	19,90	35,95	28,89	27,46

Những năm sau này, nhiều tác giả khác cũng đã đưa ra những công thức liên hệ giữa độ Clo và độ muối, giữa độ Clo và tổng nồng độ các ion ($\Sigma\%$). Ví dụ:

Lymen và Fleming, năm 1959:

$$\Sigma\% = 0,069 + 1,8112 Cl\%$$

Kocx, năm 1963:

$$S\text{‰} = 1,80655 \text{ Cl‰}$$

Kocx, năm 1966:

$$\Sigma\text{‰} = 1,81578 \text{ Cl‰}$$

$$\Sigma\text{‰} = 1,005109 \text{ S‰}$$

Giá trị tổng nồng độ các ion ($\Sigma\text{‰}$) gần với độ muối thực hơn là $S\text{‰}$. Tuy nhiên, do phương pháp của Knudsen đưa ra năm 1902 đã được coi là phương pháp chuẩn để xác định độ Clo và độ muối nước biển và những bảng tính sẵn đều đã dựa vào công thức của Knudsen nên các công thức của các tác giả khác chỉ được sử dụng trong một số trường hợp cụ thể mà mục đích công việc đòi hỏi. Nhưng lý do cơ bản là ở chỗ giá trị độ muối tính theo công thức Knudsen và các công thức tính độ muối nêu trên không sai khác quá sai số cho phép ($\pm 0,02\text{‰}$), đặc biệt nó hoàn toàn được coi là trùng nhau khi độ muối là 35‰ và chỉ sai khác không quá $\pm 0,004\text{‰}$ khi độ muối nằm trong khoảng $30\div 40\text{‰}$.

Do quy luật Đitmar có những hạn chế nên tất cả các công thức tính độ muối và tính tổng nồng độ các ion chỉ áp dụng đối với biển khơi, vùng xa bờ và những biển có sự lưu thông tốt với đại dương. Những biển nội địa, biển kín cần phải có công thức riêng. Một số ví dụ về các công thức tính toán độ muối theo độ Clo ở các biển là:

$$\text{Đối với Hắc Hải: } S\text{‰} = 0,184 + 1,795 \text{ Cl‰}$$

$$\text{Đối với biển Azôp: } S\text{‰} = 0,210 + 1,794 \text{ Cl‰}$$

$$\text{Đối với biển Caxpiên: } S\text{‰} = 0,140 + 2,360 \text{ Cl‰}$$

$$\text{Đối với biển Aran: } S\text{‰} = 0,260 + 2,791 \text{ Cl‰}$$

$$\text{Đối với biển Ban tích: } S\text{‰} = 0,115 + 1,805 \text{ Cl‰}$$

Tại các vùng xáo trộn giữa nước lục địa (nước sông) và nước biển đương nhiên không thể sử dụng bất cứ một công thức nào trong số các công thức đã nêu. Mối liên hệ giữa độ muối và độ Clo ở những vùng này được tính toán như sau:

Gọi V là tổng thể tích nước vùng xáo trộn, V_B , V_S tương ứng là thể tích nước biển và nước sông tham gia vào xáo trộn, nghĩa là:

$$V = V_B + V_S \text{ hay } V_S = V - V_B \quad (1^*)$$

Gọi S , Cl là độ muối và độ Clo của nước vùng xáo trộn, các giá trị tương ứng của nước biển và nước sông tham gia xáo trộn là S_B , Cl_B và S_S , Cl_S . Theo nguyên lý bảo toàn ta có các đẳng thức sau:

$$VS = V_B S_B + V_S S_S \quad (2^*)$$

$$VCl = V_B Cl_B + V_S Cl_S \quad (3^*)$$

Thay (1*) vào (2*) và giải phương trình này cho V_B ta được:

$$V_B = \frac{(S - S_S)V}{(S_B - S_S)}$$

Tương tự, thay (1*) vào (3*) và cũng giải phương trình cho V_B :

$$V_B = \frac{(Cl - Cl_S)V}{(Cl_B - Cl_S)}$$

Cân bằng hai đẳng thức của V_B và qua vài bước biến đổi đơn giản ta có:

$$S = \frac{(S_B - S_S)}{(Cl_B - Cl_S)}(Cl - Cl_B) + S_S$$

Đây là biểu thức liên hệ giữa độ muối và độ Clo của vùng nước xáo trộn khi biết độ muối và độ Clo của nước biển và nước sông.

2.2.3 Các nhân tố ảnh hưởng đến độ muối nước biển

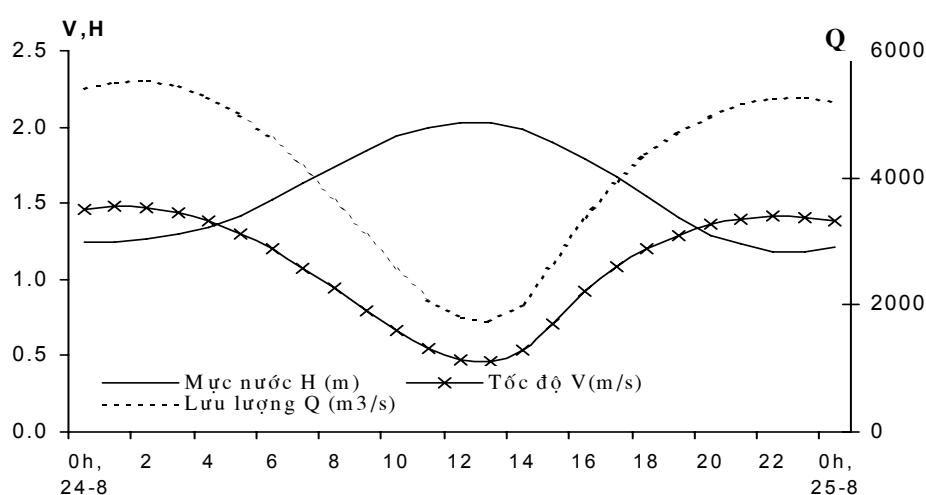
Các nhân tố làm giảm độ muối nước biển

Các quá trình và nhân tố làm giảm độ muối thể hiện sự tác động của chúng theo hướng pha loãng nước biển, bao gồm mưa và tuyết rơi trên đại dương, dòng nước từ lục địa đổ ra biển và băng tuyết tan. Trong số các nhân tố này, mưa và tuyết rơi trên mặt đại dương có ý nghĩa hơn cả, dòng nước từ lục địa chỉ có ý nghĩa ở vùng biển ven bờ, băng tuyết tan có ý nghĩa ở các vùng biển vĩ độ cao.

Nước mưa và tuyết rơi trên mặt các đại dương và biển có độ khoáng rất thấp, thường không vượt quá 0,03‰ và thực tế được coi là nước ngọt. Đây là nhân tố có ý nghĩa nhất làm giảm độ muối lớp nước

mặt các đại dương và biển. Hàng năm, lượng nước mưa và tuyết rơi trên mặt đại dương thế giới vào khoảng 411000 km^3 , có thể phủ một lớp dày gần 1200mm nếu không bốc hơi. Tuy nhiên, lượng nước này phân bố không đều theo không gian và thời gian phụ thuộc vào vĩ độ địa lý và điều kiện khí hậu từng vùng đã dẫn đến hiện tượng nước bề mặt đại dương có nơi, có lúc bị pha loãng nhiều, ít khác nhau.

So với nước biển, dòng nước từ lục địa đổ ra có độ khoáng rất thấp và được xem là nước ngọt hoặc ngọt-lợ. Theo giá trị độ khoáng, các sông trên thế giới được chia thành 4 bậc: bậc 1 có độ khoáng dưới $0,2\text{‰}$, bậc 2 từ $0,2$ đến dưới $0,5\text{‰}$, bậc 3 từ $0,5$ đến dưới 1‰ và bậc 4 từ 1‰ trở lên. Phần lớn các sông trên thế giới có độ khoáng thuộc bậc 1 và 2, rất ít các sông bậc 3, rất hiếm các sông bậc 4. .



Hình 2.1: Ảnh hưởng của thủy triều đến các đặc trưng dòng chảy tại cửa sông Thái Bình trong ngày 24-8-1996 (kết quả tính toán bằng chương trình WASP5 của Đoàn Bộ)

Khối lượng nước do các dòng sông của hành tinh mang ra biển không lớn lắm, khoảng $35,56$ nghìn $\text{km}^3/\text{năm}$ (xem bảng 1.8, chương 1), chỉ chiếm $0,0026\%$ so với khối lượng nước khổng lồ của đại dương thế giới (khoảng $1370,32$ triệu km^3) nên khả năng pha loãng nước đại dương bởi các dòng sông là không đáng kể. Tuy nhiên, ảnh hưởng của các dòng sông đến sự giảm độ muối lại rất đáng kể ở vùng biển ven bờ, đặc biệt là vào mùa mưa lũ. Cường độ tác động của nhân tố này phụ thuộc chặt chẽ vào các điều kiện khí hậu, thời tiết và chế độ thủy văn của các sông, có liên quan chặt chẽ với các điều kiện địa lý khu vực. Ngoài ra, vai trò của

các quá trình động lực ở vùng biển ven bờ, đặc biệt là thủy triều cũng có ý nghĩa rất lớn trong việc làm tăng cường hay hạn chế tác động của dòng nước từ lục địa đổ ra biển. Ví dụ, dòng nước từ sông Thái Bình đổ ra biển đã bị cản trở khi triều lên nhưng nó lại được tăng cường khi triều xuống (hình 2.1)

Các nhân tố làm tăng độ muối nước biển

Các quá trình và nhân tố làm tăng độ muối thể hiện sự tác động của chúng theo hướng cô đặc nước biển, bao gồm bốc hơi trên mặt đại dương và thải muối ra trong quá trình nước biển đóng băng. Trong số các nhân tố này thì bốc hơi trên mặt đại dương có ý nghĩa hơn cả, quá trình đóng băng của nước biển chỉ có ý nghĩa ở các vùng vĩ độ cao. Ngoài ra, quá trình hoà tan (bổ sung) muối vào dung dịch, bao gồm hoà tan đất đá ở bờ, đáy biển hoặc sự thâm nhập của vật chất vào biển từ khí quyển, từ các hoạt động kiến tạo ngầm dưới đáy biển cũng có thể làm tăng độ muối, song chỉ có ý nghĩa địa phương.

Nước bốc hơi từ mặt các đại dương và biển có độ khoáng không đáng kể, gần như nước tinh khiết. Đây là nhân tố có ý nghĩa nhất làm tăng độ muối lớp nước mặt các đại dương và biển. Hàng năm, lượng nước bốc hơi từ bề mặt đại dương vào khoảng 450000 km^3 đã bỏ lại khoảng 15,75 nghìn tỷ tấn muối. Lượng nước bốc hơi này phân bố không đều theo không gian và thời gian phụ thuộc vào vĩ độ địa lý và điều kiện khí hậu từng vùng đã dẫn đến hiện tượng nước bề mặt đại dương có nơi, có lúc bị cô đặc nhiều, ít khác nhau.

2.2.4 Phân bố và biến đổi độ muối trong đại dương

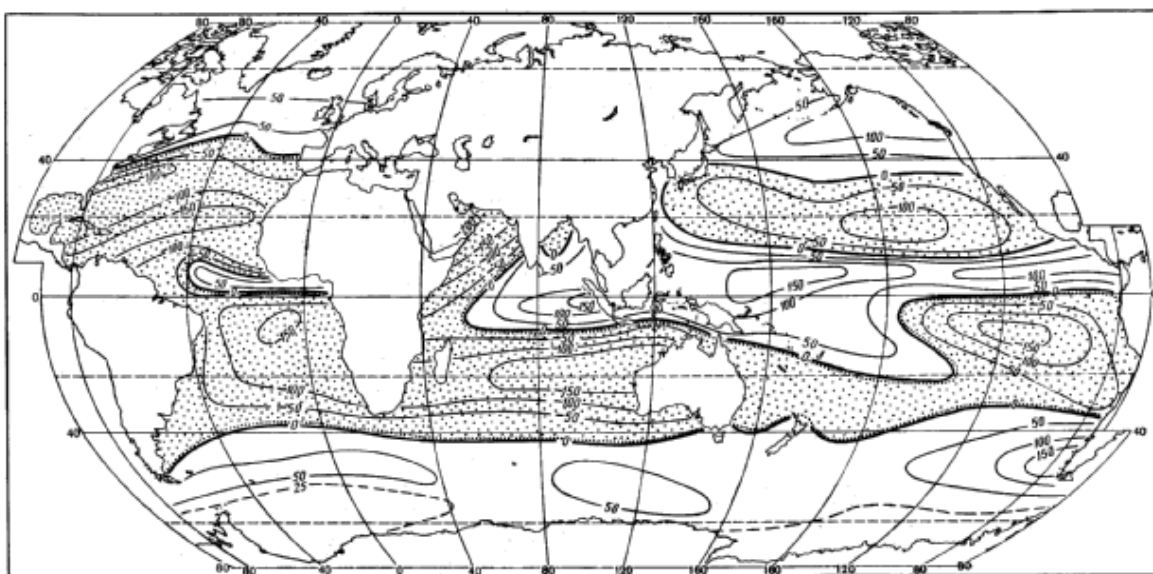
Nhìn một cách tổng quát thấy rằng, trừ các vùng cực và cửa sông, độ muối lớp nước mặt các đại dương ít khi vượt ra ngoài khoảng $32\div 37,5\text{‰}$. Đối với các biển, độ muối có thể biến đổi trong khoảng rộng hơn ($8\div 42\text{‰}$). Giá trị trung bình độ muối lớp nước mặt đại dương thế giới là $34,73\text{‰}$, nếu không kể các đới cận cực trên 70°N và trên 60°S thì giá trị trung bình độ muối là $34,89\text{‰}$. Nói chung, độ muối trong lớp nước mặt các đại dương là không đồng nhất, có vùng tới $36\div 37\text{‰}$, có vùng chỉ $32\div 33\text{‰}$. Sự bất đồng nhất này phụ thuộc vào tương quan của hàng loạt quá trình và nhân tố làm tăng, làm giảm độ muối ở các vùng

khác nhau, trong đó tương quan bốc hơi-mưa có ý nghĩa hơn cả. Hình 2.2 biểu diễn phân bố của hiệu mưa và bốc hơi trên các đại dương, có liên quan trực tiếp tới phân bố độ muối lớp nước mặt.

Phân bố độ muối trong lớp nước mặt đại dương

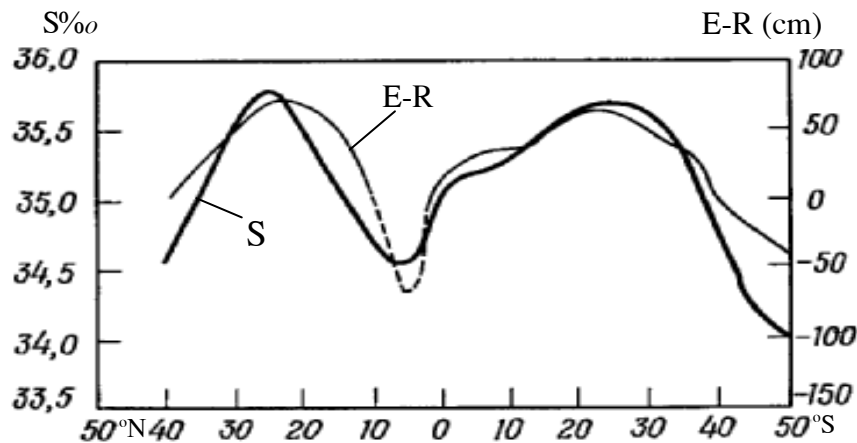
Phân bố độ muối lớp mặt đại dương có các đặc điểm chung là:

Đới vĩ độ thấp có độ muối lớn hơn các đới cực và cận cực. Bắc Băng Dương có độ muối nhỏ nhất so với các đại dương khác do có nhiều sông đổ ra và ít trao đổi nước với Đại Tây Dương và Thái Bình Dương. Độ muối trung bình của lớp mặt Đại Tây Dương là 35,30‰, Thái Bình Dương-34,85‰, Ấn Độ Dương - 34,87‰ và Bắc Băng Dương - 34,10‰.



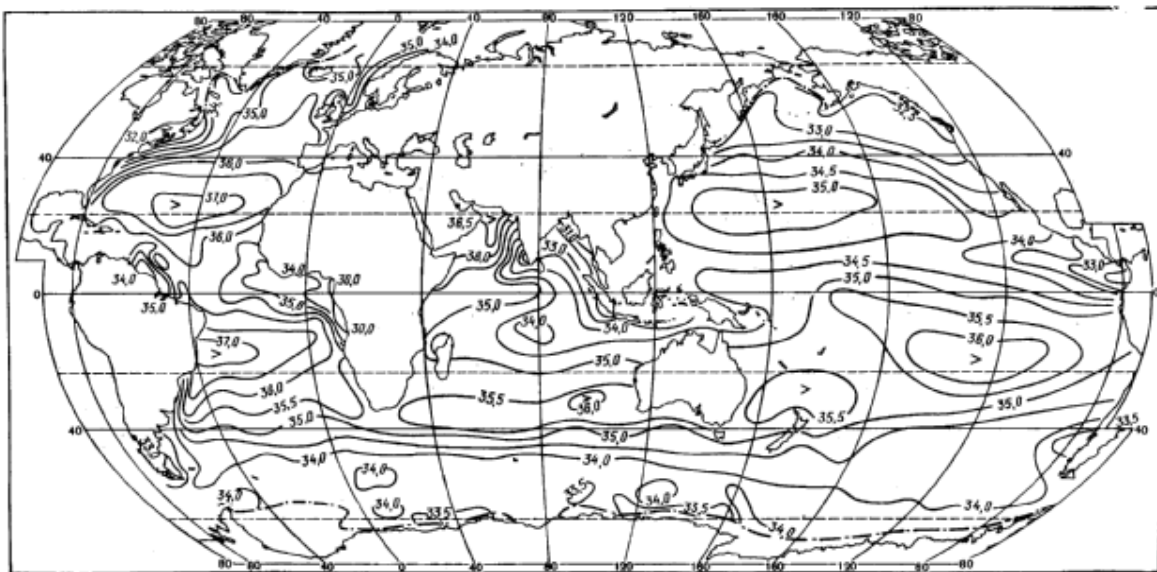
Hình 2.2: Phân bố hiệu số mưa và bốc hơi ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{năm}$) trên các đại dương (theo Borodôpxki)

Đới chí tuyến có độ muối lớn nhất và đới xích đạo có độ muối nhỏ hơn. Hiện tượng này có liên quan đến hiệu số bốc hơi và mưa ở các khu vực trên. Cụ thể, ở đới chí tuyến hiệu số của bốc hơi và mưa mang giá trị dương và đạt cực đại, ở xích đạo hiệu số này mang giá trị âm và đạt cực tiểu (hình 2.3).

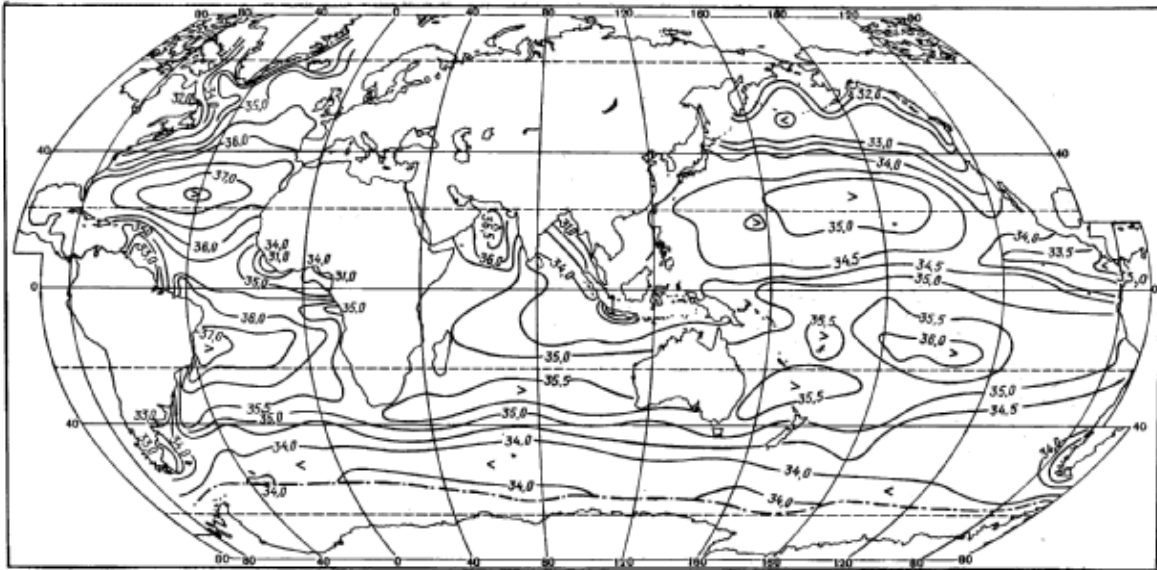


Hình 2.3: Phân bố giá trị trung bình độ muối theo vĩ độ phụ thuộc vào tương quan giữa bốc hơi (E) và mưa (R) - theo Sverdrup

Độ muối lớp nước mặt Đại Tây Dương lớn hơn ở Thái Bình Dương, rõ nhất là ở bắc bán cầu. Điều này có liên quan đến tỷ số giữa diện tích thu thủy với diện tích các đại dương và đặc trưng của vòng tuần hoàn nước. Cụ thể, diện tích Thái Bình Dương ($165,246$ triệu km^2) lớn hơn 2 lần diện tích Đại Tây Dương ($82,411$ triệu km^2). Mặt khác, xung quanh Thái Bình Dương có nhiều dãy núi cao (như ở ven bờ châu Mỹ) đã che chắn không cho hơi nước bốc lên từ biển chuyển sâu vào lục địa nên thường tạo mưa ngay tại chỗ. Trong khi đó, hơi nước bốc lên từ Đại Tây Dương thường được chuyển sâu vào lục địa hơn.



Hình 2.4. Phân bố độ muối lớp nước mặt đại dương trong tháng 2 (theo Borodôpxki)

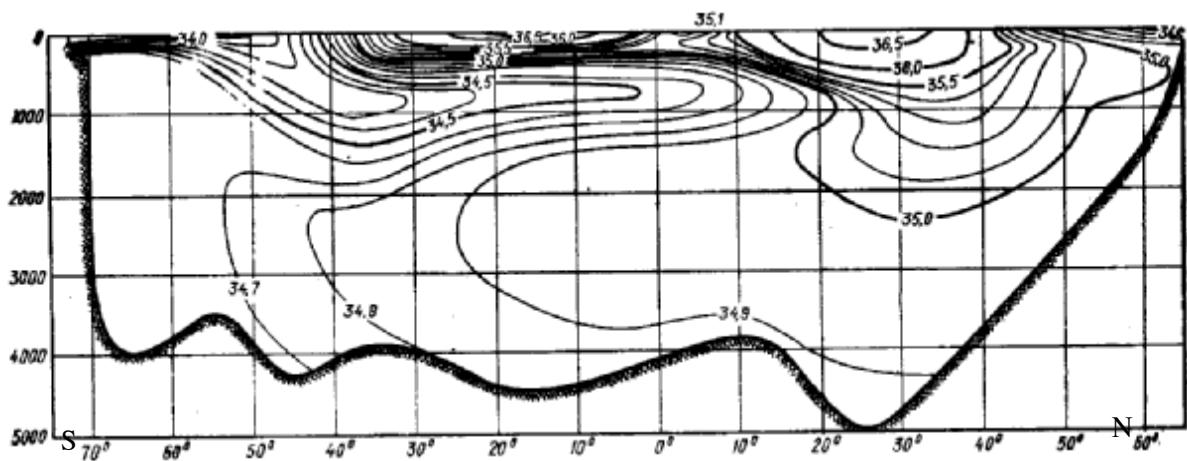


Hình 2.5. Phân bố độ muối lớp nước mặt đại dương trong tháng 8 (theo Borodôpxki)

Độ muối nước tầng mặt các biển nội địa ít liên hệ với đại dương thường rất thấp (Biển Đen - 18‰; Ban Tích - 8‰). Các biển ở vùng khí hậu khô nóng thường có độ muối rất cao (Địa Trung Hải 37÷38‰; Biển Đỏ 40÷42‰). Các dòng chảy thường làm thay đổi phân bố độ muối theo đới, ví dụ dòng Gơnstrim đã đem nước có độ muối 35‰ tới vùng bắc Đại Tây Dương; Dòng Labrado đã làm giảm độ muối vùng biển đông bắc châu Mỹ còn 32‰.

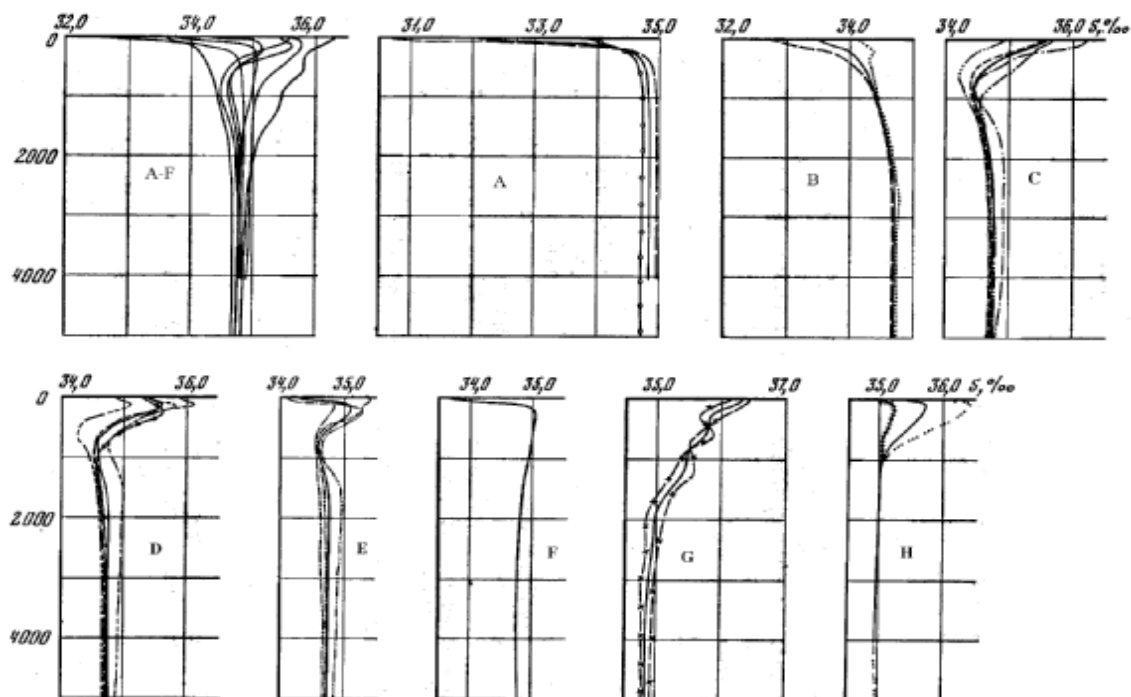
Trên hình 2.4 và 2.5 là phân bố độ muối lớp nước mặt các đại dương trong tháng 2 và tháng 8. *Phân bố độ muối theo độ sâu*

Sự phân bố độ muối theo độ sâu rất phức tạp và đa dạng vì nó liên quan trực tiếp tới sự phân bố các lớp nước theo mật độ. Một ví dụ để minh họa cho sự phức tạp này được thể hiện trên hình 2.6. Thấy rõ chỉ có một lớp nước mỏng sát mặt ở các vĩ độ nhiệt đới và cận nhiệt đới có độ muối cao trên 36‰. Khối nước chính ở các tầng sâu có độ muối biến đổi trong giới hạn rất hẹp (34,5-35‰) và cơ bản được thành tạo từ các lớp nước nam cực có nhiệt độ và độ muối thấp xen kẽ với các lớp nước Bắc Đại Tây Dương có nhiệt độ và độ muối cao hơn.

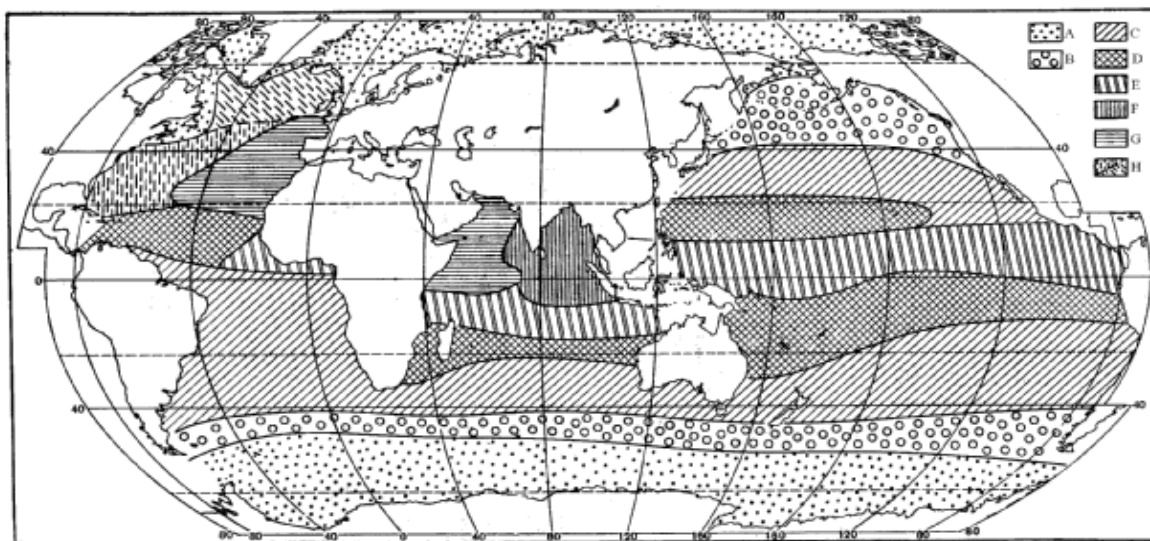


Hình 2.6: Phân bố độ muối trên mặt cắt kinh tuyến giữa Đại Tây Dương

Trên cơ sở lấy trung bình giá trị độ muối ở các vùng khác nhau trong đại dương thế giới, Xtêpanôp và Saghin đã chia phân bố độ muối theo độ sâu thành 8 kiểu là: kiểu cực (A), cận cực (B), ôn đới (C), nhiệt đới (D), xích đạo (E), Ấn Độ- Mã Lai (F), cận Địa Trung Hải (G) và bắc Đại Tây Dương (H) - hình 2.7, 2.8.



Hình 2.7: Tám (8) kiểu biến đổi độ muối theo độ sâu (theo Xtêpanôp và Saghin)



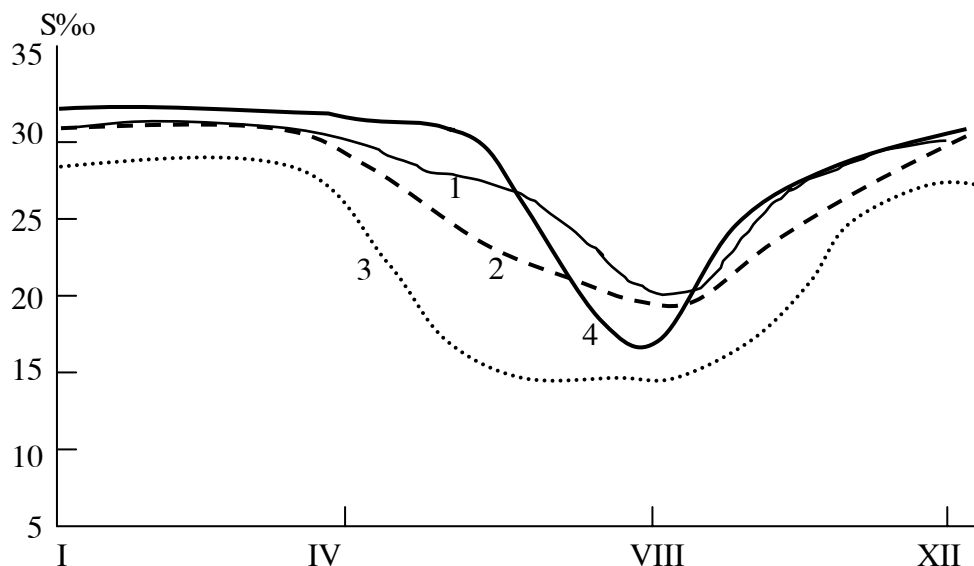
Hình 2.8: Phân bố địa lý của 8 kiểu biến đổi độ muối theo độ sâu
(theo Xtêpanôp và Saghin)

Những biến đổi độ muối theo thời gian

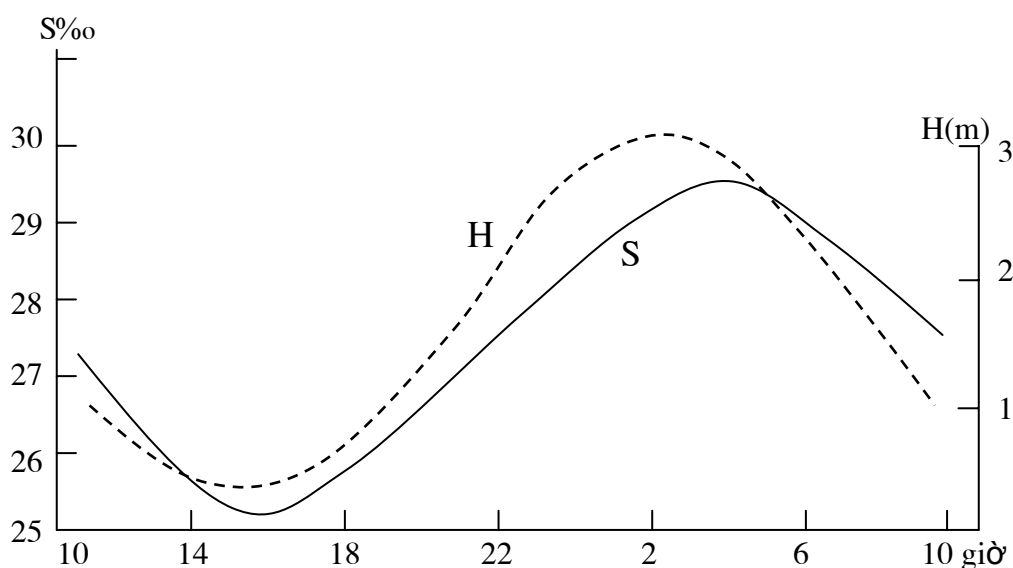
Theo thời gian, độ muối có những biến đổi theo mùa và những biến đổi ngắn hạn khác phụ thuộc vào các điều kiện khí tượng thủy văn. Những biến đổi này thường có biên độ không lớn (ít khi vượt quá 0,5‰) và cũng thường chỉ xuất hiện ở khoảng 300 mét nước trên cùng. Riêng ở vùng cận cực, nơi có quá trình tạo và tan băng, biên độ dao động năm của độ muối có thể lớn hơn 0,7‰ (như ở vùng Đất Mới). Những vùng gần bờ, trong các vịnh, nhất là ở những vùng có nhiều mưa, biên độ dao động năm của độ muối có thể lớn hơn nữa (vịnh Bengan - 3‰; ở eo Xkagherac - hơn 5‰). Đặc biệt, ở những vùng biển gần cửa sông, biên độ năm của độ muối có thể tới 10-15‰ hoặc lớn hơn và phụ thuộc chặt chẽ vào các điều kiện khí hậu (chủ yếu là mưa lũ). Trên hình 2.9 thấy rõ vào mùa mưa lũ ở bắc bộ (tháng 7, 8), độ muối nước biển vùng ven bờ Hải Phòng-Quảng Ninh đạt cực tiểu, vào mùa khô - đạt cực đại.

Các dao động chu kỳ ngày của độ muối chỉ thể hiện rõ ở những vùng biển ven bờ, cửa sông có ảnh hưởng của thủy triều như đã thấy trên hình 2.10, 2.11: vào lúc mực nước dâng cao độ muối đạt cực đại, lúc mực nước hạ thấp - cực tiểu. Biên độ biến đổi ngày của độ muối ngoài sự phụ thuộc vào biên độ của thủy triều còn phụ thuộc chặt chẽ vào chế độ khí tượng thủy văn khu vực, nhất là chế độ mưa lũ và lưu lượng nước từ

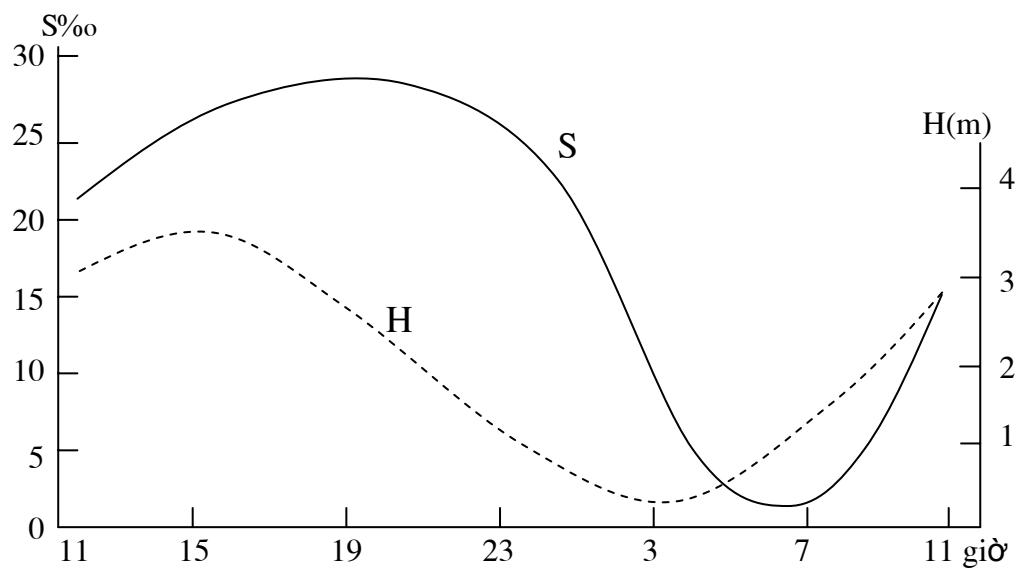
lục địa đổ ra. Có thể thấy rõ điều này khi so sánh biến đổi độ muối tại cửa sông Bạch Đằng (Hải Phòng) vào các thời kỳ mùa khô (tháng 1) và mùa mưa (tháng 8) (hình 2.10, 2.11)



Hình 2.9: Biến trình năm giá trị trung bình độ muối tại ven bờ Đảo Cát Bà (1), vịnh Hạ Long (2), cửa sông Bạch Đằng (3) (theo Lưu Văn Diệu) và ven bờ tây vịnh Bắc Bộ (4) (theo Đoàn Bộ)



Hình 2.10: Biến trình ngày độ muối và mực nước tại cửa sông Bạch Đằng kỳ nước cường trong tháng 1 (theo Lưu Văn Diệu)



Hình 2.11: Biến trình ngày độ muối và mực nước tại cửa sông Bạch Đằng kỳ nước cường trong tháng 8 (theo Lưu Văn Diệu)

Chương 3

CÁC KHÍ HOÀ TAN TRONG NƯỚC BIỂN

Một phần không thể tách rời của thành phần hóa học nước biển là các khí hoà tan. Nước biển hoà tan được tất cả các chất khí, từ các khí có hoạt tính hoá học cao như Ôxy, Cácbonic đến các khí trơ như Argon, Hêli... Ngoài ra, do những nguyên nhân cục bộ nào đó, trong nước biển còn có cả những khí mà khí quyển không có hoặc có rất ít như Sunfuhydro, Metan... Trong số những khí hoà tan trong nước biển, khí Ôxy, Nitơ và Cácbonic có ý nghĩa hơn cả và cũng được nghiên cứu nhiều nhất.

Thành phần định tính và định lượng của hợp phần khí hoà tan trong nước biển có liên quan chặt chẽ với các đối tượng mà nước biển tiếp xúc (đặc biệt là khí quyển) và các quá trình xảy ra trong đó như các phản ứng hoá học, các quá trình sinh hoá, thoát khí từ Mantri...

3.1 QUY LUẬT CHUNG HOÀ TAN CÁC KHÍ TỪ KHÍ QUYỂN VÀO NƯỚC BIỂN

Như đã biết, quá trình hoà tan một chất khí nào đó từ khí quyển vào nước biển là quá trình thuận nghịch và hướng của quá trình phụ thuộc vào áp suất của khí đó trên mặt biển. Nếu áp suất của chất khí trên mặt biển lớn hơn áp suất của chính khí đó trong nước biển thì các phân tử khí tiếp tục đi từ khí quyển vào nước biển, ngược lại, các phân tử khí sẽ từ nước biển đi ra khí quyển. Quá trình này luôn luôn có xu thế đạt tới trạng thái cân bằng, là trạng thái mà áp suất của chất khí trong hai môi trường bằng nhau. Tại trạng thái cân bằng, có bao nhiêu phân tử khí từ khí quyển đi vào nước biển thì cũng có bấy nhiêu phân tử khí từ nước biển đi ra khí quyển. Trạng thái cân bằng như vậy là cân bằng động. Khi trạng thái cân bằng được thiết lập, nồng độ chất khí trong nước biển được gọi là nồng độ bão hoà và được xác định bằng biểu thức của định

luật Henri-Danton như sau:

$$C_i = K_i \cdot P_i$$

trong đó C_i là nồng độ bão hoà của chất khí i trong nước biển, P_i -áp suất của khí đó trên mặt nước biển, K_i -hệ số tỷ lệ (còn gọi là hệ số hấp thụ) phụ thuộc vào bản chất của chất khí, nhiệt độ, độ muối và thứ nguyên của các đại lượng. Khi $P_i=1$ thì K_i chính bằng nồng độ bão hoà và gọi là độ hoà tan của chất khí tại nhiệt độ và độ muối cho trước. Độ hoà tan của hầu hết các chất khí trong nước (trừ Amoniac) tỷ lệ nghịch với nhiệt độ và độ muối. Bảng 3.1 có đưa ra giá trị độ hoà tan của khí Ôxy, Nito trong những điều kiện nhiệt độ, độ muối khác nhau.

Bảng 3.1: Độ hoà tan của khí Ôxy, Nito (ml/l) phụ thuộc nhiệt độ, độ muối (theo Sverdrup và Jhonson)

Khí	T ⁰ C	S = 0 ‰	S = 16 ‰	S = 20 ‰
Ôxy	0	49,24	40,10	38,20
	24	29,38	24,80	23,60
Nito	0	23,0	15,02	14,21
	24	14,63	9,36	8,96

Định luật Henri-Danton cho thấy nếu có một hỗn hợp khí trên bề mặt chất lỏng thì nồng độ bão của một chất khí nào đó chỉ phụ thuộc vào áp suất riêng của chính khí đó mà không phụ thuộc vào sự có mặt của các khí khác có trong hỗn hợp. Khí quyển hành tinh là một hỗn hợp của nhiều khí, áp suất khí quyển chính là tổng của áp suất riêng của từng khí

$$P_{KQ} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{CO_2} + \dots = 0,78 + 0,21 + 0,0003 + \dots = 1(atm)$$

có mặt trong đó:

Bảng 3.2: Nồng độ bão hoà của Ôxy và Nito trong nước biển phụ thuộc vào nhiệt độ và độ muối ở điều kiện áp suất khí quyển bình thường ($P=1atm$) (theo Grin và Đuglax)

Nồng độ bão hoà của Ôxy (ml/l)					Nồng độ bão hoà của Nito (ml/l)				
T ⁰ C Cl ‰	0	10	20	30	T ⁰ C Cl ‰	0	10	20	30
0	10,35	9,08	6,53	5,49	15	19,31	15,54	13,09	11,46
5	9,72	8,54	6,18	5,23	16	19,04	15,36	12,93	11,34
10	9,11	8,04	5,88	4,97	17	18,77	15,18	12,78	11,23
15	8,56	7,57	5,56	4,71	18	18,50	15,00	12,63	11,11
20	8,03	7,13	5,29	4,49	19	18,24	14,81	12,48	11,00
25	7,52	6,73	5,02	4,25	20	17,97	14,63	12,32	10,88
30	7,07	6,34	4,76	4,04	21	17,70	14,45	12,17	10,77

Bảng 3.2 có đưa ra nồng độ bão hoà của Ôxy và Nitơ trong nước biển tại các điều kiện nhiệt muối khác nhau khi áp suất khí quyển bằng 1 atm (nghĩa là áp suất riêng của Nitơ là 0,78 atm, của Ôxy là 0,21 atm).

So sánh những giá trị ở bảng 3.1 và 3.2 thấy rằng, ở cùng một điều kiện nhiệt muối cho trước, mặc dù độ hoà tan của Ôxy lớn hơn của Nitơ (nghĩa là khả năng hoà tan của Ôxy tốt hơn) song nồng độ thực tế trong nước biển của Nitơ lại lớn hơn Ôxy. Áp suất riêng của Nitơ trong khí quyển (0,78 atm) lớn hơn của Ôxy (0,21 atm) chính là nguyên nhân của hiện tượng này.

Định luật Henri-Danton cho phép giải thích nhiều hiện tượng trong quá trình hoà tan các khí từ khí quyển vào nước biển. Là quá trình thuận nghịch, tại những điều kiện nhiệt độ, độ muối cho trước, quá trình hoà tan các khí luôn có xu thế đạt đến sự cân bằng. Nếu nồng độ các khí trong nước biển vượt quá nồng độ bão hoà, nó sẽ tự trở lại khí quyển, ngược lại, khí quyển tiếp tục cung cấp khí cho nước biển. Tuy nhiên, trong những trường hợp cụ thể vẫn có thể tồn tại trạng thái quá bão hoà hoặc chưa bão hoà trong khoảng thời gian dài. Chẳng hạn khi gặp những điều kiện thuận lợi (ánh sáng, nhiệt, muối, dinh dưỡng thích hợp) sinh vật quang hợp phát triển mạnh sẽ làm nồng độ khí Ôxy hoà tan tăng cao trên mức bão hoà. Do chưa kịp thoát ra khí quyển hoặc tốc độ thoát ra khí quyển nhỏ hơn nhiều so với tốc độ giải phóng Ôxy trong quang hợp nên khí Ôxy vẫn tiếp tục được tích lũy, sẽ dẫn đến hiện tượng trạng thái quá bão hoà được duy trì.

Để biểu diễn nồng độ các khí hoà tan, ngoài dạng tuyệt đối (ml/l, mg/l...) người ta còn sử dụng dạng tương đối (phần trăm độ bão hoà).

3.2 KHÍ ÔXY HOÀ TAN

Trong nước biển khí Ôxy hoà tan tồn tại ở dạng phân tử tự do O_2 , đó là một yếu tố thủy hoá quan trọng có liên quan đến hàng loạt quá trình sinh-hoá xảy ra trong môi trường nước biển. Ôxy là một sản phẩm của quang hợp, đồng thời lại là "nguyên liệu" của quá trình hô hấp của sinh vật nên nồng độ Ôxy hoà tan trong nước biển và những biến động của nó có liên quan trực tiếp đến sự sống trong biển. Với khả năng hoạt động hoá học mạnh, Ôxy hoà tan trong nước biển tham gia vào hầu hết

các quá trình ôxy hoá các chất và hợp chất (như ôxy hoá các ion kim loại, ôxy hoá khí độc Sunfuhydro, quá trình đạm hoá...), trong đó đáng kể nhất là quá trình ôxy hoá các chất hữu cơ giữ cho môi trường nước biển trong sạch.

Sự phân bố theo không gian và biến đổi theo thời gian của Ôxy hoà tan trong biển chịu tác động của hàng loạt hiện tượng và quá trình, trong đó đáng kể nhất là các quá trình tương tác biển-khí quyển, hoạt động sống của thủy sinh vật, ô nhiễm môi trường, các quá trình động lực... Chính vì vậy, Ôxy hoà tan trong nước biển được xem là một trong những yếu tố chỉ thị cho khối nước, cho nhiều quá trình hoá-lý-sinh xảy ra trong đó, đồng thời còn được sử dụng như một chỉ tiêu cơ bản để đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường nước biển, nhất là ô nhiễm chất hữu cơ.

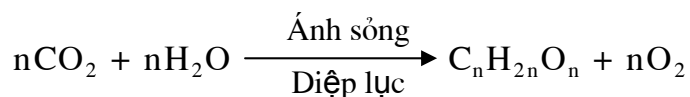
3.2.1 Các nguồn cung cấp và tiêu thụ Ôxy hoà tan trong biển

Sự có mặt của khí Ôxy trong nước biển và những biến động của nó phụ thuộc vào tương quan của hai nhóm quá trình làm tăng và làm giảm sau đây:

Nhóm các quá trình làm tăng Ôxy trong nước biển bao gồm:

Quá trình hấp thụ Ôxy từ khí quyển khi nồng độ của nó trong nước biển chưa đạt bão hoà. Định lượng của quá trình này phụ thuộc vào nhiệt độ, độ muối nước biển, các quá trình động lực ở lớp biên biển-khí như sóng, gió... Hiện nhiên quá trình nước biển hấp thụ Ôxy từ khí quyển chỉ xảy ra ở lớp nước mỏng sát mặt biển, lượng khí hấp thụ này có thể xâm nhập xuống sâu hơn nhờ các quá trình xáo trộn thẳng đứng.

Quá trình quang hợp của các dạng thực vật sống trong biển giải phóng khí Ôxy tự do:



Các dạng thực vật sống trong các tầng nước bao gồm các loài tảo đơn bào kích thước rất nhỏ mà mắt thường không nhìn thấy được, các loài tảo đa bào, các thực vật lớn (như rong, cỏ biển), các thực vật đáy (sông bám ở đáy, vách đá...).

Các sinh vật quang hợp nêu trên chỉ sinh sống ở những tầng nước

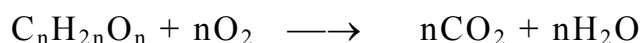
có ánh sáng, do vậy nguồn cung cấp Ôxy cho biển do quang hợp cũng chỉ có ở lớp nước bên trên và thường không vượt quá độ sâu 200-300m. Ở những vùng biển nông, ánh sáng có thể truyền được tới đáy biển thì toàn bộ chiều dày lớp nước đều là vùng quang hợp. Cường độ của quá trình quang hợp phụ thuộc rất nhiều vào các điều kiện sinh học, sinh thái và môi trường.

Trao đổi Ôxy giữa các khối nước do bình lưu và khuếch tán. Các quá trình này chỉ có ý nghĩa trong việc vận chuyển Ôxy hoà tan từ nơi này đến nơi khác, nhất là đối với những tầng nước sâu không có nguồn cung cấp Ôxy.

Nhóm các quá trình làm giảm Ôxy trong nước biển bao gồm:

Quá trình thoát khí Ôxy vào khí quyển khi nồng độ của nó trong nước biển quá bão hoà. Đây là quá trình ngược với quá trình hấp thụ Ôxy từ khí quyển và hiển nhiên nó cũng chỉ xảy ra ở lớp nước gần mặt biển.

Quá trình hô hấp của các dạng sinh vật (chủ yếu là động vật) sống trong các tầng nước. Trong quá trình này, chất hữu cơ trong cơ thể bị ôxy hoá và giải phóng năng lượng cùng khí Cacbonic (sinh vật sử dụng năng lượng này trong các hoạt động sống):



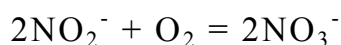
Các dạng động vật thường sinh sống trong các tầng nước bên trên nơi có các điều kiện môi trường thích hợp (nhiệt độ, ánh sáng, áp suất, lượng thức ăn...). Bởi vậy quá trình hô hấp tiêu thụ Ôxy hoà tan trong nước biển cũng chủ yếu xảy ra ở các lớp nước phía trên.

Quá trình ôxy hoá chất hữu cơ trong biển, có thể có sự tham gia của các vi khuẩn đã tiêu thụ đáng kể lượng Ôxy hoà tan.

Quá trình này xuất hiện ở mọi tầng nước nhưng chủ yếu là ở lớp nước sâu và gần đáy, nơi có nhiều xác chết sinh vật và tàn tích, cặn bã thải ra trong các hoạt động sống từ các lớp nước bên trên chìm xuống.

Quá trình ôxy hoá các chất và hợp chất vô cơ như Fe^{+2} , Mn^{+2} , NO_2^- , NH_3 , H_2S ... xảy ra ở mọi tầng nước, ví dụ:



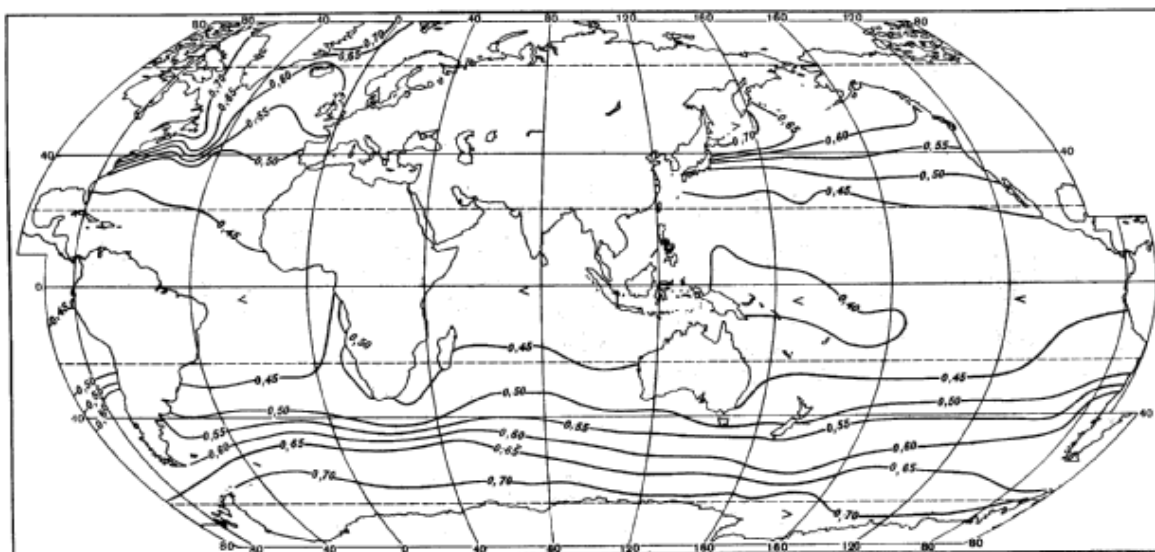


3.2.2 Phân bố Ôxy hoà tan trong lớp nước mặt đại dương

Do trao đổi thường xuyên và trực tiếp với khí quyển, nồng độ Ôxy hoà tan trong lớp nước biển tầng mặt thường đạt gần bão hoà. Nồng độ tuyệt đối của Ôxy thường đạt 8-9 mlO₂/l ở vùng biển cực, cận cực và giảm dần còn 4-5 mlO₂/l ở vùng biển nhiệt đới, xích đạo. Biến đổi này chủ yếu phụ thuộc vào nhiệt độ và độ muối nước biển ở các vùng biển nói trên, có liên quan đến hệ số hấp thụ Ôxy từ khí quyển vào nước biển. Vấn đề này đã được một số tác giả xây dựng thành các công thức thực nghiệm, ví dụ công thức tính nồng độ Ôxy hoà tan trong nước biển phụ thuộc nhiệt độ (T°C) và độ Clo (Cl‰) do Focx xây dựng như sau:

$$\begin{aligned} \text{O}_2 \text{ (ml/l)} = & 10,249 - 0,2809T + 0,006009T^2 - 0,0000632T^3 - \\ & \text{Cl}(0,1161 - 0,003922T + 0,000063T^2) \end{aligned}$$

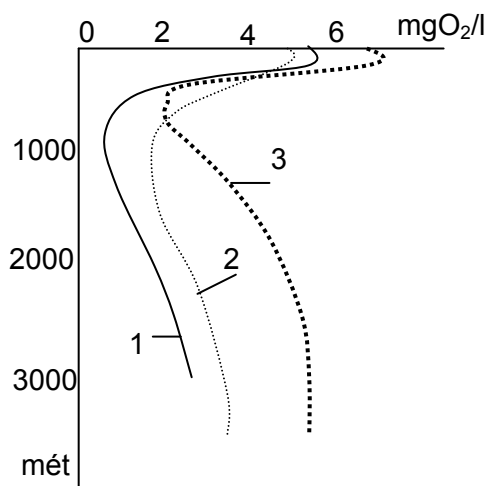
Trên hình 3.1 biểu diễn phân bố nồng độ khí Ôxy hoà tan trong lớp nước mặt đại dương vào thời gian mùa đông của bắc bán cầu. Thấy rõ nồng độ Ôxy hoà tan giảm dần từ 2 cực về phía xích đạo.



Hình 3.1: Phân bố Ôxy hoà tan (mg-AT/l) trong lớp mặt đại dương vào thời gian mùa đông ở bắc bán cầu (theo Borodôpxki)

3.2.3 Phân bố Ôxy theo độ sâu

Phân bố Ôxy theo độ khá phức tạp vì nguồn cung cấp Ôxy cho biển (khí quyển và quang hợp) hoàn toàn nằm ở lớp nước bên trên trong khi nguồn tiêu thụ nó phân bố ở mọi tầng nước. Mặt khác, các quá trình động lực hải dương, nhất là xáo trộn thẳng đứng và dòng bình lưu tầng sâu lại có ảnh hưởng trực tiếp và đáng kể tới phân bố Ôxy hoà tan. Trên hình 3.2 là profil thẳng đứng của Ôxy trong các đại dương. Theo dạng phân bố này có thể chia đại dương thành ba lớp: lớp bên trên với đặc điểm nồng độ Ôxy đạt cực đại, lớp giữa (trung gian) có nồng độ Ôxy cực tiểu và lớp sâu có nồng độ Ôxy tương đối cao.



Hình 3.2: Phân bố ôxy hoà tan theo độ sâu trong các đại dương (theo Wattenberg)

- 1- Thái Bình Dương
- 2- Ấn Độ Dương
- 3- Đại Tây Dương

Lớp bên trên

Lớp bên trên có chiều dày khoảng 150-200m, có thể tới 250m kể từ mặt biển, là lớp có các điều kiện thuận lợi cho quang hợp của thực vật, lại có bề mặt tiếp giáp với khí quyển nên nồng độ Ôxy thường đạt giá trị cực đại và xấp xỉ nồng độ bão hoà. Bởi vậy lớp bên trên còn được gọi là lớp Ôxy cực đại hoặc lớp quang hợp. Chi tiết hơn có thể chia lớp này thành 3 lớp phụ với các đặc điểm phân bố Ôxy hoà tan như sau:

Lớp phụ bề mặt (còn gọi là lớp bão hoà Ôxy) có chiều dày khoảng 10-20m kể từ mặt biển. Do được trao đổi trực tiếp và thường xuyên với khí quyển nên Ôxy hoà tan trong lớp này thường đạt bão hoà, nồng độ tuyệt đối có thể từ 4-5 mlO₂/l ở các vùng biển nhiệt đới, xích đạo đến 8-

9 mlO₂/l ở các vùng biển vĩ độ cao. Độ sâu biên phía dưới của lớp này có thể thay đổi tùy thuộc vào cường độ của quá trình xáo trộn theo phương thẳng đứng. Trường hợp nhiệt độ nước ở lớp này tăng nhanh, Ôxy chưa kịp thoát ra ngoài khí quyển sẽ dẫn tới hiện tượng quá bão hoà.

Lớp phụ tiếp theo là lớp quang hợp cực đại, bắt đầu từ biên dưới của lớp bão hoà đến độ sâu khoảng 50-75m, có thể tới 100m. Đây là lớp nước có nhiệt độ môi trường và cường độ chiếu sáng ở mức thuận lợi cho quang hợp của thực vật phù du (Phytoplankton), nhất là ở các vùng biển nhiệt đới nên cường độ quá trình sản sinh Ôxy luôn lớn hơn cường độ các quá trình tiêu thụ nó. Bởi vậy Ôxy thường được tích lũy và nồng độ thường đạt bão hoà và quá bão hoà, đặc biệt là vào thời kỳ sinh vật phát triển. Người ta đã quan trắc thấy nồng độ Ôxy hoà tan ở biển Baren đạt 120% độ bão hoà, ở biển Azôp - 200% độ bão hoà. Tuy nhiên, theo độ sâu cường độ quang hợp giảm dần (do cường độ chiếu sáng suy giảm) đồng thời các quá trình tiêu thụ Ôxy (hô hấp của động vật, ôxy hoá chất hữu cơ...) tăng dần đã làm cho tương quan của 2 quá trình sản sinh và tiêu thụ Ôxy thay đổi. Sẽ có một độ sâu mà ở đó 2 quá trình này cân bằng, đó là độ sâu "bù trừ" và cũng chính là biên dưới của lớp quang hợp cực đại. Vị trí của độ sâu bù trừ phụ thuộc vào sinh vật lượng của thực vật phù du, đặc điểm thành phần loài, độ trong suốt của nước biển, cường độ chiếu sáng, nhiệt độ môi trường...

Lớp phụ dưới là phần còn lại của lớp bên trên, mặc dù vẫn là lớp quang hợp song do nằm dưới độ sâu bù trừ nên cường độ tiêu thụ Ôxy lớn hơn cường độ sản sinh nó. Nồng độ Ôxy hoà tan trong lớp này không đạt bão hoà và giảm dần tới giảm nhanh theo độ sâu.

Lớp trung gian

Lớp trung gian có chiều dày từ độ sâu khoảng 200m (biên dưới của lớp bên trên) đến 1400-1600m. Đây là lớp có những đột biến của các đặc trưng vật lý hải dương và hình thành thermoclin, tỷ trọng nước biển tăng đột ngột (lớp vọt). Do vậy, tốc độ chìm lắng của vật chất (chủ yếu là các mảnh vụn chất hữu cơ, xác sinh vật...) khi rơi vào lớp trung gian rất chậm, đã biến lớp này thành "kho chứa" vật chất hữu cơ. Cũng ở lớp này, nhiệt độ môi trường còn tương đối cao (khoảng 5-12°C) mà không lạnh giá như các lớp nước sâu và gần đáy đã tạo điều kiện cho các quá trình

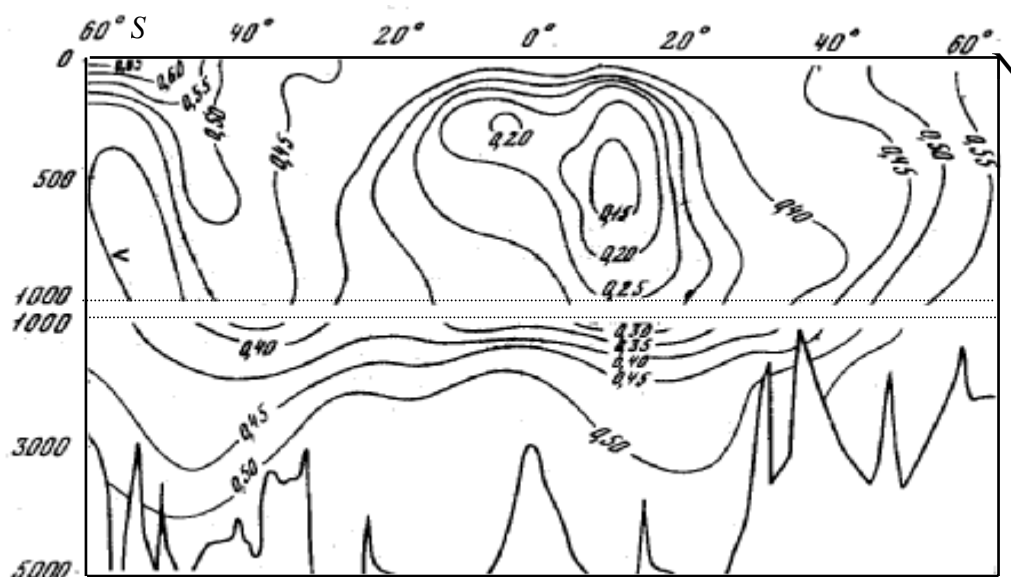
64

Khi Ôxy bị vãng mặt hoàn toàn, quá trình phân huỷ chất hữu cơ sẽ xảy ra trong điều kiện yếm khí và tạo thành CH_4 , H_2S . Tuy nhiên, các quá trình động lực như bình lưu và khuếch tán là những nhân tố quan trọng trong việc trao đổi nước giữa các lớp, đặc biệt là với các lớp nước dưới sâu giàu có Ôxy hơn, làm cho lớp trung gian ít khi vãng mặt hoàn toàn Ôxy.

Lớp Ôxy cực tiểu là hiện tượng phổ biến trong đại dương thế giới, rõ nhất là ở các vùng vĩ độ thấp và trung bình như đã thấy trên các hình 3.3 và 3.4.

Lớp dưới sâu

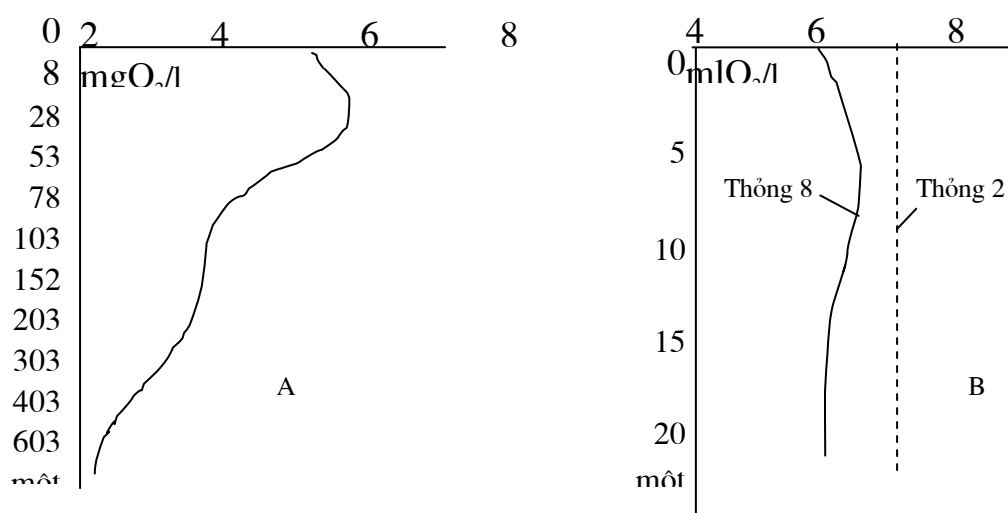
Lớp dưới sâu bắt đầu từ độ sâu khoảng 1400-1600m đến đáy. Nhìn chung, nước ở lớp này được hình thành từ các khối nước ở miền cực và cận cực có nhiệt độ thấp, giàu có Ôxy hoà tan chìm xuống và lan ra khắp tầng sâu và đáy các đại dương. Bởi vậy, lớp này thường có nồng độ Ôxy hoà tan tương đối cao, có thể đạt 4-5 mlO_2/l tương ứng 50-70% độ bão hoà. Trên hình 3.5 thấy rõ khối nước mặt ở các vùng cận cực bắc và nam bán cầu có nồng độ Ôxy cao trên 0,5 mg-AT/l chìm xuống và lan rộng ra các lớp sâu và đáy cả ở vùng nhiệt đới xích đạo. Trong trường hợp này, các quá trình động lực có vai trò như nguồn cung cấp Ôxy cho lớp sâu và đáy các đại dương.



Hình 3.5: Phân bố Ôxy hoà tan (mg-AT/l) dọc mặt cắt kinh tuyến 30°W (theo Borodôpxki)

Tại một số vực thẳm của đại dương, nồng độ Ôxy hoà tan vẫn đạt khá cao do không có nguồn tiêu thụ nó và có thể có sự trao đổi nước tương đối tốt. Ví dụ, quan trắc của tàu nghiên cứu Vityaz tại các độ sâu trên 8000m ở Thái Bình Dương cho thấy nồng độ Ôxy hoà tan tại vực thẳm Tonga và Kermadec là 4,25-4,65 mlO₂/l, tại vực thẳm Philippin là 3,70-3,75 mlO₂/l, tại vực thẳm Marian là 3,7-4,0 mlO₂/l.

Phân bố Ôxy hoà tan theo độ sâu thành 3 lớp như trên là quy luật phổ biến trong các đại dương. Tại các biển riêng biệt và vùng biển ven bờ, do độ sâu không lớn nên toàn bộ lớp nước từ mặt đến đáy đều thuộc lớp quang hợp. Bởi thế, quy luật phân bố Ôxy thành 3 lớp có thể không đầy đủ do mất đi lớp dưới sâu hoặc mất cả lớp trung gian, như đã thấy trên hình 3.6.



Hình 3.6: Phân bố thẳng đứng Ôxy hoà tan trong Biển Đông
A) Tại điểm 13°20'68"N, 116°54'29"E (theo VN-RP JOMSRE-SCS 1996)
B) Tại vùng biển Cát Bà (theo Lưu Văn Diệu)

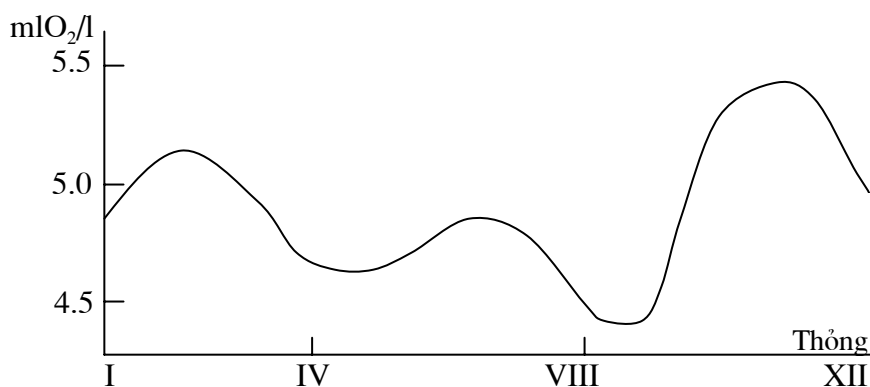
3.2.4 Những biến đổi Ôxy hoà tan theo thời gian

Biến đổi nồng độ Ôxy hoà tan theo thời gian có nguyên nhân do sự thay đổi mối tương quan cường độ của các nguồn sản sinh và tiêu thụ nó. Như đã nêu ở mục 3.2.1, các nguồn sản sinh và tiêu thụ Ôxy trong nước biển phân bố chủ yếu ở các tầng nước phía trên, do vậy những biến đổi của nồng độ Ôxy hoà tan cũng chỉ xảy ra ở các tầng nước này. Ở các tầng nước sâu và đáy (trừ các vùng biển nông và ven bờ) nồng độ Ôxy hoà tan hầu như không thay đổi.

Những biến đổi có chu kỳ của Ôxy hoà tan bao gồm: biến trình năm và biến trình ngày.

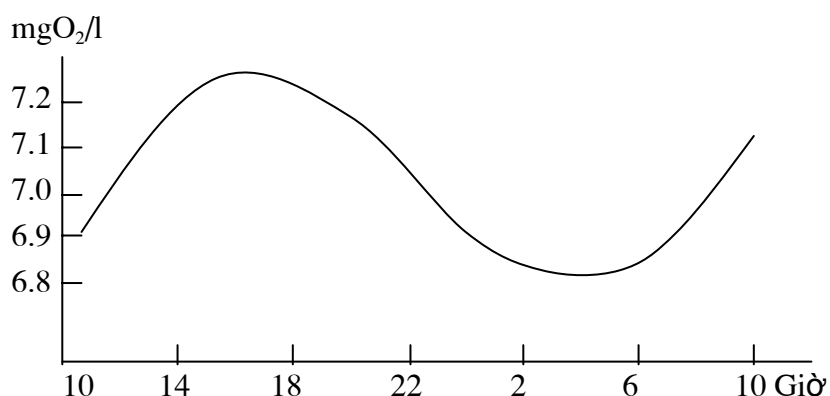
Biến trình năm có liên quan đến hệ số hấp thụ Ôxy từ khí quyển là biến trình phụ thuộc vào sự thay đổi nhiệt độ nước trong năm. Biến trình năm theo nguyên nhân này diễn ra chủ yếu ở các vùng biển vĩ độ cao và trung bình, vì tại đó biên độ năm của nhiệt độ nước biển tương đối lớn, có thể làm thay đổi đáng kể giá trị của hệ số hấp thụ Ôxy. Đặc trưng của biến trình kiểu này là mùa đông nồng độ tuyệt đối của Ôxy cao, mùa hè-thấp. Ở các vùng biển nhiệt đới, biến trình kiểu này thể hiện không rõ ràng.

Biến trình năm có liên quan đến quang hợp là biến trình phụ thuộc vào chu kỳ phát triển của thực vật, đặc biệt là thực vật phù du. Loại biến trình này xảy ra ở mọi vùng biển, trong đó ở vùng biển vĩ độ cao và trung bình thể hiện rõ hơn do điều kiện môi trường sống (nhiệt độ, cường độ chiếu sáng...) có sự thay đổi rõ rệt trong năm. Tại các vùng biển này, vào mùa xuân-hè do các điều kiện môi trường sống nằm ở pha thuận nên quang hợp phát triển mạnh, làm tăng cao nồng độ Ôxy và có thể gặp hiện tượng quá bão hoà, vào mùa đông - ngược lại. Ở các vùng biển nhiệt đới, quanh năm dồi dào ánh sáng, nhiệt độ môi trường biến đổi ôn hoà nên chu kỳ của quang hợp liên quan đến điều kiện sống thể hiện không rõ ràng. Tuy nhiên, do đặc tính đa thành phần loài của sinh vật (trong đó có thực vật phù du) ở các vùng biển nhiệt đới nên đã xuất hiện nhiều chu kỳ sinh học, do đó có thể có nhiều cực đại của Ôxy hoà tan trong năm (hình 3.7).



Hình 3.7: Biến trình năm của Ôxy hoà tan vùng biển Hải Phòng năm 1974-1975 (theo Đoàn Bộ)

Biến trình ngày của Ôxy phụ thuộc trực tiếp vào biến trình ngày của quang hợp và do vậy nó phụ thuộc vào biến trình ngày của bức xạ mặt trời. Đặc điểm của biến trình này là Ôxy được tích lũy trong thời gian ban ngày, đạt cực đại sau buổi trưa, giảm dần trong thời gian ban đêm và đạt cực tiểu lúc gần sáng (hình 3.8). Quy luật này có thể bị biến dạng do nhiều quá trình tác động như sự thay đổi bất thường của thời tiết, tác động của dòng từ lục địa, ô nhiễm môi trường biển...



Hình 3.8: Biến trình ngày đêm của Ôxy hoà tan tại vịnh Hạ Long trong những ngày nước kém tháng 7-1994 (theo Lưu Văn Diệu)

3.3 KHÍ CACBONÍC HOÀ TAN

Khí Cacboníc hoà tan trong nước biển có ý nghĩa rất quan trọng đối với các quá trình sinh học, sinh hoá, địa hoá. Là "nguyên liệu" của quá trình quang hợp, đồng thời lại là sản phẩm của quá trình hô hấp và phân huỷ chất hữu cơ, khí Cacboníc hoà tan trong nước biển được coi là chỉ thị cho các quá trình này. Có thể nói, không có Cacboníc hoà tan thì cũng không có sự sống trong biển. Tuy nhiên, sự dư thừa Cacboníc trong biển lại là điều bất lợi cho sự sống của các động vật.

Trong chu trình Cacbon của tự nhiên, khí Cacboníc là một mắt xích quan trọng trong việc chuyển Cacbon từ khí quyển vào thành phần các khoáng vật và sinh vật. Các muối cacbonat trong biển có kết tủa để tạo nên trầm tích hay không phụ thuộc rất nhiều vào sự có mặt của khí Cacboníc hoà tan. Thực chất, sự có mặt của khí Cacboníc ở các lớp nước tầng sâu và đáy đã giữ cho muối cacbonát ở đó không rơi vào trạng thái kết tủa mà thường nằm ở trạng thái hoà tan, mặc dù nồng độ các muối

này có thể đạt quá bão hoà.

Đặc biệt, tương quan nồng độ CO_2 trong nước biển và trong khí quyển rất có ý nghĩa đối với khí hậu của hành tinh. Nếu không có biển hấp thụ lượng CO_2 dư thừa trong khí quyển thì hiệu ứng nhà kính trên trái đất chắc chắn sẽ gay gắt hơn nhiều so với hiện tại.

Như vậy, Cacbonic hoà tan trong nước biển là một hợp phần hoá học tham gia vào cả 3 mối tương tác: biển-khí quyển, biển-thạch quyển và biển-sinh quyển. Việc nghiên cứu Cacbonic hoà tan trong nước biển có ý nghĩa vô cùng quan trọng.

Khí Cacbonic hoà tan trong nước biển tồn tại ở dạng phân tử tự do CO_2 . Khi hoà tan vào nước biển, Cacbonic tự do có thể kết hợp với nước để tạo thành axit Cacbonic:



Mặc dù theo tính toán chỉ có khoảng 1% lượng CO_2 nằm trong liên kết với H_2CO_3 , nhưng do cân bằng này không rõ ràng nên khó có thể tách biệt được CO_2 với H_2CO_3 . Bởi vậy, nói tới Cacbonic hoà tan thực chất là nói tới tổng $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]$.

Nồng độ Cacbonic trong nước biển không lớn (chỉ vào khoảng $1\text{mgCO}_2/\text{l}$) do áp suất riêng của CO_2 trong khí quyển khá nhỏ (áp suất trung bình của CO_2 trên mặt đại dương là 330.10^{-6} atm). Có thể thấy rõ điều này qua tính toán đơn giản sau: tại điều kiện $S = 35\text{‰}$, $T = 0^\circ\text{C}$, độ hoà tan của CO_2 là $K = 1442 \text{ mlCO}_2/\text{l}$, theo định luật Henri-Danton thì khi cân bằng với CO_2 trong khí quyển, nồng độ CO_2 trong lớp nước mặt biển là $[\text{CO}_2] = 1442.330.10^{-6} = 0,476 \text{ mlCO}_2/\text{l} (\approx 0,93\text{mgCO}_2/\text{l})$.

Các nguồn quan trọng và chủ yếu nhất cung cấp Cacbonic cho nước biển bao gồm: hấp thụ CO_2 từ khí quyển khi nồng độ chưa đạt bão hoà, phân huỷ tàn tích hữu cơ trong nước và trong trầm tích đáy, quá trình lên men, hô hấp của sinh vật sống trong biển. Ngoài ra, CO_2 đi vào biển có thể qua các con đường thứ yếu khác như từ các mạch nước ngầm chảy vào biển, từ các dòng sông tải ra hoặc từ lòng đất qua các núi lửa, khe nứt ngầm dưới đáy biển.

Các nguồn tiêu thụ và làm giảm CO_2 trong nước biển gồm: thoát ra

ngoài khí quyển khi nồng độ quá bão hoà, hoạt động quang hợp của thực vật, hoà tan các muối Cacbonat ở đáy và bờ.

Do áp suất riêng của CO_2 trong khí quyển và trong nước khá nhỏ, lại phải đạt tới trạng thái cân bằng nên về mặt định lượng, tương tác biển-khí quyển không phải là nguồn chính cung cấp CO_2 cho biển. Nhưng quá trình này lại rất có ý nghĩa trong việc điều chỉnh lượng CO_2 dư thừa của biển cũng như của khí quyển. Vì hướng của quá trình này phụ thuộc vào tương quan giữa áp suất riêng của CO_2 trong khí quyển và trong nước biển, nên ngoài các dạng biểu diễn nồng độ thông thường người ta còn sử dụng đại lượng P_{CO_2} (áp suất của khí CO_2). Nếu P_{CO_2} trong khí quyển lớn hơn trong nước biển thì biển hấp thụ CO_2 từ khí quyển, ngược lại biển sẽ giải phóng CO_2 vào khí quyển.

Trong lớp nước mặt biển, P_{CO_2} thường ở trạng thái cân bằng với P_{CO_2} trong khí quyển. Nước tầng mặt Đại Tây Dương có P_{CO_2} bằng $330 \cdot 10^{-6}$ atm (theo Wattenberg), ở biển Baren $230 \div 280 \cdot 10^{-6}$ atm (theo Bruevich), Bắc Băng Dương $150 \div 200 \cdot 10^{-6}$ atm (theo Bukhov). Cũng trong lớp nước mặt biển, P_{CO_2} có thể bị biến đổi do các nguyên nhân sau:

Các nhân tố làm tăng P_{CO_2} trong lớp nước mặt

Khi nhiệt độ, độ muối nước biển tăng lên nhanh chóng do một nguyên nhân nào đó (ví dụ do bức xạ mặt trời) thì giá trị nồng độ bão hoà của CO_2 trong lớp nước mặt ứng với điều kiện nhiệt độ, độ muối mới sẽ giảm đi. Hiện tượng này làm cho nồng độ CO_2 đang có trong nước biển sẽ tiến tới và có thể vượt quá nồng độ bão hoà ở điều kiện mới, dẫn đến P_{CO_2} trong nước tăng cao.

Khi quá trình hô hấp của sinh vật diễn ra mạnh mẽ sẽ giải phóng nhiều CO_2 tự do.

Các khối nước từ các lớp nước tầng sâu giàu có CO_2 trôi lên tầng mặt.

Các nhân tố làm giảm P_{CO_2} trong lớp nước mặt

Khi nhiệt độ, độ muối nước biển giảm đi nhanh chóng sẽ làm cho nồng độ bão hoà CO_2 trong nước ứng với điều kiện nhiệt độ muối mới tăng cao. Do vậy lượng CO_2 hiện có sẽ càng xa dần nồng độ bão hoà ở điều kiện mới, dẫn đến P_{CO_2} trong nước giảm thấp.

Quang hợp phát triển mạnh là nguyên nhân cơ bản làm giảm CO_2 trong nước biển, dẫn đến sự giảm đáng kể P_{CO_2} .

Theo độ sâu, P_{CO_2} tăng dần do CO_2 được giải phóng trong quá trình ôxy hoá và phân huỷ chất hữu cơ, đồng thời quá trình quang hợp tiêu thụ CO_2 giảm dần và tiến tới chấm dứt ở các tầng nước sâu không có ánh sáng. P_{CO_2} có thể đạt giá trị rất lớn ở những lớp nước sâu ít có sự trao đổi nước, chứa nhiều tàn tích hữu cơ (như lớp ôxy cực tiểu). Ví dụ đã thấy được P_{CO_2} bằng $1200 \cdot 10^{-6}$ atm ở lớp nước sâu 400-500 m có nhiệt độ 8°C thuộc phần phía đông vùng nhiệt đới xích đạo Thái Bình Dương.

Tương tự như Ôxy hoà tan, nồng độ CO_2 (và do đó P_{CO_2}) trong biển cũng có sự thay đổi theo thời gian với hai chu kỳ chính: chu kỳ ngày đêm và chu kỳ mùa. Cả hai biến đổi này đều có liên quan tới quang hợp, trong đó biến đổi ngày đêm phụ thuộc vào biến trình của bức xạ mặt trời, còn biến đổi năm phụ thuộc vào biến đổi của các điều kiện quang hợp. Như vậy, biến đổi theo thời gian của CO_2 hoàn toàn ngược pha với biến đổi của O_2 .

Ngoài hai biến đổi có chu kỳ như trên, CO_2 hoà tan trong nước biển còn có những biến đổi khác liên quan tới nhiều quá trình và điều kiện như khí tượng thuỷ văn, động lực, biến động bất thường của thời tiết, ô nhiễm môi trường, đặc tính đa thành phần loài của sinh vật... Các quá trình này thường làm biến dạng hoặc biến đổi hoàn toàn hai kiểu biến đổi có chu kỳ như đã nêu.

3.4. KHÍ NITƠ HOÀ TAN

Khí Nitơ hoà tan trong nước biển tồn tại ở dạng phân tử tự do N_2 . Là một khí bền vững về mặt hoá học và rất khó bị sinh vật đồng hoá, Nitơ hoà tan trong nước biển là hợp phần hoá học khá ổn định. Nồng độ Nitơ ở lớp nước mặt thường đạt bão hoà, giá trị tuyệt đối thay đổi từ $14,1 \text{ mlN}_2/\text{l}$ ở các vùng biển vĩ độ cao đến $8,2 \text{ mlN}_2/\text{l}$ ở các vùng biển nhiệt đới, xích đạo. Biến đổi này phụ thuộc chủ yếu vào biến đổi của nhiệt độ nước có liên quan đến hệ số hấp thụ Nitơ từ khí quyển vào nước biển.

Xác định nồng độ khí Nitơ hoà tan trong nước biển bằng các

phương pháp phân tích hoá học là rất khó khăn do tính trơ của nó. Tuy nhiên, do quy luật hoà tan của Nitơ trong nước biển có liên quan đến biến đổi của nhiệt độ và độ muối cũng tương tự như quy luật hoà tan của Ôxy, nên thay cho các phương pháp phân tích hoá học người ta thường tính nồng độ Nitơ theo nồng độ Ôxy hoà tan qua công thức của Havey:

$$N_2[\text{ml/l}] = 1,7331 O_2[\text{ml/l}] + 0,3813$$

Do là thành phần bền vững về hoá học nên nồng độ Nitơ ở các lớp nước sâu cũng rất gần với nồng độ bão hoà, thường chỉ sai khác không quá 5%. Khi xáo trộn các khối nước bão hoà Nitơ nhưng có nhiệt độ khác nhau thì hỗn hợp sẽ trở nên quá bão hoà. Vì vậy khi nước lạnh dưới sâu (thường gần bão hoà Nitơ) trôi lên xáo trộn với nước ấm trên mặt (bão hoà Nitơ) ta sẽ thấy được hiện tượng quá bão hoà. Căn cứ vào mức độ quá bão hoà của Nitơ trong khối nước và độ lệch khỏi mối quan hệ Nitơ-Ôxy nêu trên, có thể biết được nguồn gốc và tuổi của khối nước.

Ngoài ra, trong các biển còn có thể có một số điều kiện cho phép vi sinh vật thực hiện một số quá trình làm thay đổi nồng độ Nitơ. Ví dụ, một số loài vi khuẩn (như *Azotobacter* và *Clostridium*) có khả năng chuyển Nitơ tự do thành hợp chất, ngược lại cũng có một số loài khử được Nitơ của Nitrat thành Nitơ tự do:



Do tính trơ về mặt hoá học nên không có một phương pháp hoá học hữu hiệu nào để xác định nồng độ khí Nitơ hoà tan trong nước biển. Xác định nồng độ Nitơ bằng các phương pháp khác khá phức tạp về mặt kỹ thuật. Cùng với điều đó, khí Nitơ hoà tan trong biển lại ít có ý nghĩa về mặt sinh hoá học nên cho đến nay các nghiên cứu về Nitơ hoà tan trong biển còn rất nghèo nàn.

3.5 KHÍ SUNFUHYDRO VÀ CÁC KHÍ KHÁC

3.5.1 Khí Sunfhydro hoà tan

Khí Sunfhydro hoà tan trong biển tồn tại ở dạng phân tử H_2S . Là một chất có hoạt tính hoá học cao mang đặc trưng khử nên Sunfhydro

để bị mất khi trong nước biển có khí Ôxy hoà tan và những chất ôxy hoá khác. Do vậy ở lớp nước gần mặt biển hầu như không có Sunfhydro, nó chỉ xuất hiện ở một số khu vực có những điều kiện đặc biệt như: ở các lớp nước sâu nghèo Ôxy, kém trao đổi với lớp nước mặt, nhất là vùng Ôxy cực tiểu, hay ở đáy các vũng, vịnh, vực sâu không có trao đổi nước với các vùng kế cận.

Sunfhydro là một khí độc nên sự xuất hiện của nó trong biển sẽ là mối nguy hiểm cho đời sống của sinh vật, thậm chí có thể tiêu diệt sự sống của hầu hết các loài ở khu biển đó. Cũng sẽ là một bất lợi cho cảnh quan và môi trường (vì mùi thối) nếu Sunfhydro xuất hiện cả ở các lớp nước mặt, nhất là gần các khu du lịch, nghỉ mát vùng biển, hải đảo. Bởi vậy, sự xuất hiện của Sunfhydro trong biển là một dấu hiệu ô nhiễm môi trường nghiêm trọng.

Khi xuất hiện và hoà tan trong nước biển, Sunfhydro (H_2S) bị phân ly theo 2 bậc:



Ở điều kiện áp suất khí quyển, hằng số phân ly bậc một là $K_1 \approx 10^{-7}$, bậc hai $K_2 \approx 10^{-12}$. Như vậy H_2S là một chất phân ly yếu và hệ cân bằng Sunfhydro trong biển luôn tồn tại 3 tiểu phần là H_2S , HS^- và S^{-2} . Theo tính toán, trong hệ cân bằng này có 12,89% H_2S , 87,10% HS^- và 0,01% S^{-2} . Do không thể tách rời H_2S với các dẫn xuất phân ly của nó nên cần phải hiểu nồng độ H_2S chính là tổng nồng độ của cả hệ Sunfhydro:

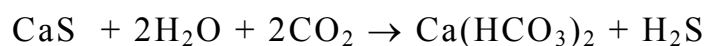
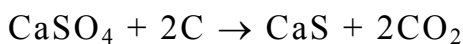
$$\Sigma H_2S = [H_2S] + [HS^-] + [S^{-2}]$$

Độ hoà tan của Sunfhydro lớn hơn rất nhiều so với các khí khác do phân tử H_2S có cấu tạo như một lưỡng cực. Khi áp suất riêng của H_2S là 1 atmôtphe thì độ hoà tan của nó là 4630 ml/l. Tuy nhiên, do lượng H_2S trong khí quyển không đáng kể nên sự có mặt của nó trong biển đương nhiên không phải do tương tác biển-khí quyển đem lại. Có 2 nguyên nhân xuất hiện H_2S trong biển là:

Quá trình thối rữa, phân huỷ các hợp chất hữu cơ có lưu huỳnh. Các chất hữu cơ là xác sinh vật, cặn bã thải, mảnh vụn... khi bị vi khuẩn

phân huỷ trong điều kiện yếm khí (thiếu Ôxy) sẽ giải phóng H_2S , CH_4 ...

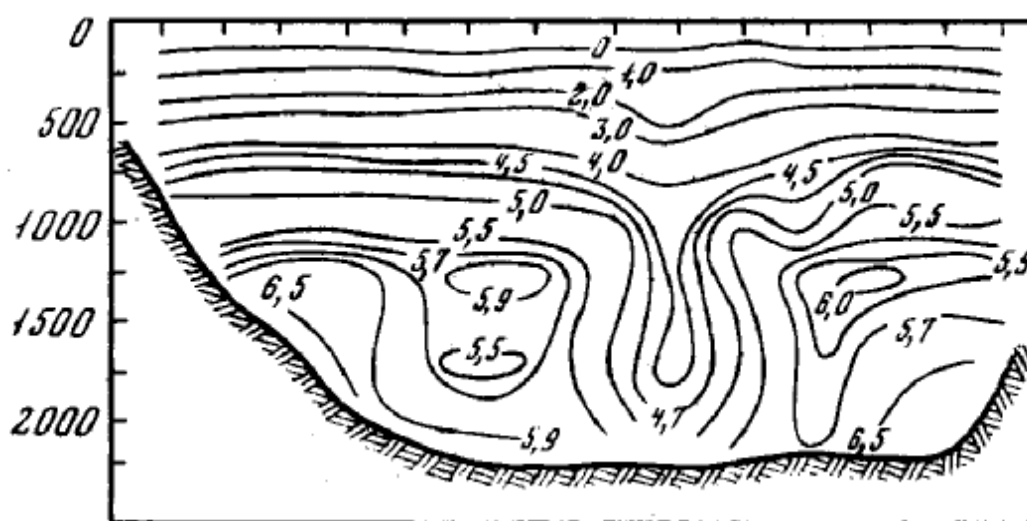
Quá trình khử các sunphát do các loài vi khuẩn Microspirs thực hiện trong môi trường thiếu Ôxy và giàu có chất hữu cơ. Quá trình này theo Lêbêđinxep diễn tả là:



Hoặc theo Alekin:



Trong đại dương thế giới chỉ có một số ít khu vực có H_2S thường xuyên như: Biển Đen, vực Kariako (biển Caribê), vực Orka (vịnh Mếch xích) hay một số phio ở Biển Bắc, Ban tích, Hồng Hải, biển Ảập... Ở gần đáy của Biển Đen, nồng độ Sunfuhydro đạt trên 6 mgS/l. Hình 3.9 mô tả phân bố Sunfuhydro trong Biển Đen, thấy rõ chỉ có một lớp nước mỏng bề mặt (khoảng 200m) không có H_2S .



Hình 3.9: Phân bố H_2S (mgS/l) trên mặt cắt kinh tuyến $43^{\circ}30'W$ trong tháng 10-1960 tại Biển Đen (theo Xkôpinsev và Xmirnôv)

3.5.2 Các khí khác

Ngoài O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , các khí khác hoà tan trong nước biển được chia thành hai nhóm:

Nhóm các khí trơ, chủ yếu là He, Ne, Ar, Kr và Xe có nồng độ khá

nhỏ (Ar có nồng độ bậc 10^{-2} ml/l, các khí khác 10^{-6} ml/l). Sự có mặt các khí trơ trong nước biển có liên quan đến quá trình tương tác biển-khí quyển.

Nhóm các khí cacbua hydro chủ yếu là Metan, Etan, Propan... có nồng độ ở bậc $10^{-4} \div 10^{-6}$ ml/l. Các khí này có nguồn gốc chủ yếu từ quá trình phân huỷ chất hữu cơ trong biển.

Chương 4

HỆ CACBONAT CỦA BIỂN

4.1 ION HYDRO VÀ TRỊ SỐ PH CỦA NƯỚC BIỂN

4.1.1 Sự phân ly của nước và khái niệm về trị số pH

Như đã biết, nước là chất phân ly rất kém, sản phẩm phân ly là các ion Hydro và Hydroxyl:



Theo định luật tác dụng khối lượng, ở trạng thái cân bằng ta có:

$$K = \frac{a(H^+).a(OH^-)}{a(H_2O)} \quad (4.1)$$

K được gọi là hằng số phân ly của nước (hay còn gọi là hằng số cân bằng); $a(H^+)$, $a(OH^-)$, $a(H_2O)$ tương ứng là hoạt độ của H^+ , OH^- và H_2O . Hoạt độ của các ion và của nước được tính như sau:

$$\begin{aligned} a(H^+) &= f_H \cdot [H^+] \\ a(OH^-) &= f_{OH^-} \cdot [OH^-] \\ a(H_2O) &= f_{H_2O} \cdot [H_2O] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Trong đó f_H , f_{OH^-} , f_{H_2O} tương ứng là các hệ số hoạt độ và $[H^+]$, $[OH^-]$, $[H_2O]$ tương ứng là nồng độ của các ion H^+ , OH^- và của nước.

Do có lực tương tác giữa các ion trong dung dịch mà số lượng các ion hoạt động (hoạt độ) luôn nhỏ hơn số lượng thực của các ion (nồng độ), nghĩa là hệ số hoạt độ luôn có giá trị nhỏ hơn 1. Hệ số này phụ thuộc vào điện tích các ion và lực tương tác giữa chúng. Nếu lực giữa các ion trong dung dịch rất nhỏ (ví dụ trong nước sạch hoặc trong dung dịch loãng) thì hệ số hoạt độ rất gần với 1. Khi đó hoạt độ xấp xỉ bằng nồng độ.

Thay các biểu thức tính hoạt độ (4.2) vào (4.1) ta có:

$$K = \frac{[H^+].[OH^-].f_H.f_{OH}}{[H_2O].f_{H_2O}} \quad (4.3)$$

Vì nước phân ly rất kém, nghĩa là số ion có trong dung dịch rất ít nên lực ion giữa chúng không đáng kể. Như vậy đối với nước sạch có thể coi $f_H.f_{OH}/f_{H_2O}=1$, do đó từ (4.3) ta có:

$$K = \frac{[H^+].[OH^-]}{[H_2O]}$$

$$\text{hay } K.[H_2O] = [H^+].[OH^-]$$

Ở trạng thái cân bằng ứng với nhiệt độ 22°C và áp suất 760 mmHg, nước sạch trung tính có hằng số phân ly $K \approx 1,8.10^{-16}$. Cũng do nước phân ly rất kém nên có thể coi nồng độ phân tử gam của nước là không đổi, có giá trị $[H_2O]=1000/18 \approx 55,56$ mol/l. Từ đó suy ra $K.[H_2O]=[H^+].[OH^-]=1.10^{-14}$ cũng là đại lượng không đổi và được gọi là hằng số tích ion của nước. Khi nước phân ly, do số lượng ion Hydro và Hydroxyl được tạo ra bằng nhau nên nước sạch trung tính luôn có:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (ion - gam / l)}$$

Mặc dù nồng độ các ion Hydro và Hydroxyl trong nước có thể bị biến đổi do nhiều quá trình khác nhau, song tích nồng độ của chúng luôn là một hằng số và bằng 10^{-14} . Điều đó có nghĩa là nếu có quá trình nào đó làm tăng nồng độ H^+ (ví dụ sự phân ly của các muối bicacbonat hoà tan trong nước) thì nồng độ OH^- phải giảm tương ứng, ngược lại nếu H^+ giảm thì OH^- phải tăng, sao cho tích nồng độ của chúng không đổi. Trong trường hợp nồng độ H^+ tăng lên, nghĩa là $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ thì môi trường sẽ mang tính axit, ngược lại - môi trường mang tính kiềm.

Do nồng độ ion Hydro (và Hydroxyl) quá nhỏ bé nên để tiện lợi cho việc biểu diễn định lượng nồng độ của chúng, người ta sử dụng các trị số pH hoặc pOH:

$$pH = -\lg [H^+] \quad \text{hoặc} \quad pOH = -\lg [OH^-]$$

Với cách biểu diễn này thì môi trường trung tính có $pH=pOH=7$,

môi trường axit tính có $pH < 7$ (hay $pOH > 7$) và môi trường kiềm tính có $pH > 7$ (hay $pOH < 7$).

Trong nước tự nhiên cũng như nước biển có nhiều hợp phần hoá học hoà tan và phân ly, tạo ra nhiều loại ion khác nhau với khối lượng đáng kể. Vì vậy, hệ số hoạt độ của các ion nói chung, của ion Hydro và Hydroxyl nói riêng luôn nhỏ hơn đơn vị. Điều đó có nghĩa là nồng độ thực của ion Hydro trong nước biển luôn lớn hơn hoạt độ của nó. Các tính toán đối với nước biển cho thấy, trạng thái $[OH^+] = [OH^-]$ xảy ra khi $pH = pOH = 6,93$ (không phải bằng 7 như trong nước sạch).

Thực tế, bằng các phương pháp phân tích ta không xác định được nồng độ thực $[H^+]$ mà chỉ xác định được nồng độ của các ion hoạt động $a(H^+)$, nghĩa là ta chỉ xác định được $pa(H) = -\lg a(H^+)$. Tuy nhiên, do thói quen và cũng là để đơn giản, sau khi phân tích mẫu nước xác định nồng độ ion Hydro, ta vẫn quy ước sử dụng cách gọi pH để đặc trưng định lượng cho nó, song cần phải hiểu thực chất đó là $pa(H)$. Khi cần tính toán nồng độ thực $[H^+]$ ta cần phải tính lại thông qua hệ số hoạt độ của nó.

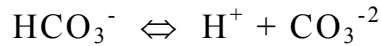
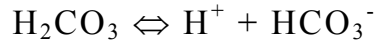
4.1.2 Ion Hydro trong nước biển và ý nghĩa của nó

Sự thành tạo ion Hydro trong nước biển

Trong nước biển, ion Hydro được thành tạo trong quá trình phân ly của nước, của các axit yếu (như H_2CO_3 , H_3PO_4 , $H_2SiO_3...$) và của các muối (như $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2...$). Do nước là chất phân ly rất kém nên sự phân ly của nước không phải là quá trình chính tạo ra ion Hydro. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, ion Hydro trong nước biển được tạo ra chính là do sự phân ly của các axit yếu và các muối, trong đó axit Cacbonic và các muối bicacbonat đóng vai trò chủ yếu.

Vì có liên quan nhiều nhất với axit Cacbonic và các muối bicacbonat nên nồng độ ion Hydro (do đó trị số pH) của nước biển cũng có liên quan chặt chẽ với hàm lượng khí Cacbonic hoà tan, nói đúng hơn, có quan hệ trực tiếp với mối tương quan giữa khí Cacbonic, axit Cacbonic và các dẫn xuất phân ly của axit này. Cụ thể là:





Theo định luật tác dụng khối lượng, các hằng số phân ly của axit Cacbonic được biểu diễn sau:

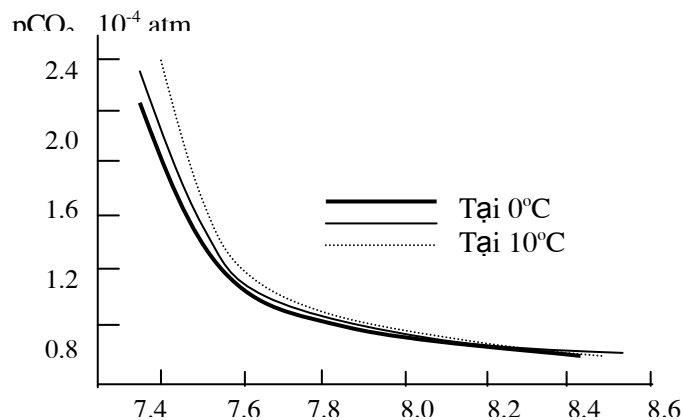
$$\text{Phân ly bậc 1: } K_1 = [\text{H}^+].[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$\text{Phân ly bậc 2: } K_2 = [\text{H}^+].[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$$

Giá trị K_1 đo được tại 22°C và áp suất 760 mmHg là 4.10^{-7} , lớn hơn 4 bậc so với giá trị K_2 ($4,2.10^{-11}$), cho thấy phân ly bậc 1 của axit Cacbonic chiếm ưu thế. Điều đó chứng tỏ nồng độ ion Hydro trong nước biển phụ thuộc chủ yếu vào cân bằng của phân ly bậc 1, nghĩa là:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (4.4)$$

Cân bằng (4.4) cho thấy nồng độ ion Hydro có quan hệ tỷ lệ thuận với nồng độ axit Cacbonic (H_2CO_3) và tỷ lệ nghịch với nồng độ ion bicacbonat (HCO_3^-). Nhưng trong nước biển, nguồn chính tạo ra ion HCO_3^- không phải do axit Cacbonic phân ly mà do những muối bicacbonat như $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$... vốn có nhiều trong nước biển phân ly. Vì vậy, hoà tan các muối bicacbonat trong nước biển sẽ làm tăng nồng độ HCO_3^- , do đó giảm $[\text{H}^+]$ tức là tăng pH, còn hoà tan khí CO_2 vào nước biển sẽ làm tăng nồng độ axit H_2CO_3 và do đó tăng $[\text{H}^+]$ tức là giảm pH. Sơ đồ suy diễn sau thể hiện định tính các quá trình này:



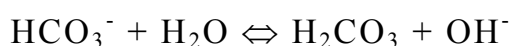
Hình 4.1 Quan hệ của pH và áp suất khí CO_2 hoà tan trong nước biển có độ muối 35‰, độ kiềm 2,38 meq/l (theo Bukhor)

Hoà tan những bicacbonat $\longrightarrow [\text{HCO}_3^-]^\uparrow \longrightarrow [\text{H}^+]^\downarrow \longrightarrow \text{pH}^\uparrow$

Hoà tan khí Cacbonic $\longrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3]^\uparrow \longrightarrow [\text{H}^+]^\uparrow \longrightarrow \text{pH}^\downarrow$

Mối quan hệ giữa pH nước biển với khí CO_2 hoà tan được thể hiện trên hình 4.1.

Theo biểu thức phân ly bậc 1 của axit Cacbonic thì sự tăng nồng độ ion HCO_3^- sẽ làm giảm H^+ . Bản chất của vấn đề là ở chỗ khi ion này kết hợp với nước sẽ tạo ra OH^- :



Sự xuất hiện thêm của OH^- (do đó H^+ giảm, pH tăng) là quá trình cơ bản làm cho nước đại dương có tính kiềm yếu.

Các axit yếu khác như axit Boric (H_3BO_3), axit Silisíc (H_2SiO_3), axit Phốtphoric (H_3PO_4)... mặc dù cũng phân ly và tạo ra H^+ nhưng chúng ít có ý nghĩa đối với pH nước biển bởi nồng độ của chúng rất nhỏ và hằng số phân li rất bé. Khí Sunfuhydro (H_2S) có ảnh hưởng tới pH nhiều hơn, nhưng không phải chỗ nào và bao giờ cũng có.

Các nhân tố ảnh hưởng tới nồng độ ion Hydro

Ảnh hưởng của áp suất thuỷ tĩnh:

Áp suất thuỷ tĩnh ảnh hưởng đến nồng độ ion Hydro trong nước biển theo hướng làm thay đổi hằng số phân ly của nước và của các axit yếu. Nếu áp suất thuỷ tĩnh tăng (chẳng hạn xuống càng sâu) thì hằng số phân ly của H_2O , H_2CO_3 ... tăng, sẽ tạo thành nhiều H^+ và do đó làm giảm pH. Quá trình sẽ diễn ra ngược lại nếu áp suất thuỷ tĩnh giảm. Bảng 4.1: Giá trị của hệ số β phụ thuộc áp suất thuỷ tĩnh (theo Bukhơ)

Áp suất thuỷ tĩnh (bar)	Nhiệt độ (°C)			
	5	15	25	35
1	1,000	1,000	1,000	1,000
200	1,246	1,225	1,202	1,180
400	1,543	1,490	1,435	1,384
600	1,896	1,800	1,703	1,612
800	2,317	2,163	2,009	1,868
1000	2,816	2,585	2,358	2,154

Bảng 4.1 dưới đây cho thấy rõ ảnh hưởng của áp suất thuỷ tĩnh tới hằng số phân ly của nước, qua sự biến đổi của hệ số $\beta = K_P / K_{P=1}$ với K_P là hằng số phân ly của nước tại áp suất P và $K_{P=1}$ - tại áp suất P=1 bar.

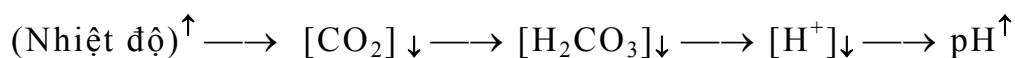
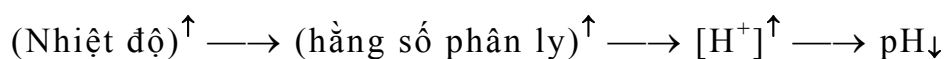
Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Nhiệt độ ảnh hưởng tới nồng độ ion Hydro theo 2 hướng ngược nhau:

Theo hướng thứ nhất, khi nhiệt độ thay đổi sẽ làm thay đổi hằng số phân ly của nước và của các axit yếu (giống như ảnh hưởng của áp suất thuỷ tĩnh). Cụ thể, nếu nhiệt độ tăng thì hằng số phân ly tăng, dẫn tới $[H^+]$ tăng, do đó pH giảm. Hiện tượng sẽ diễn ra ngược lại nếu nhiệt độ giảm. Như vậy, về lý thuyết thì pha ảnh hưởng của nhiệt độ hoàn toàn trùng với pha ảnh hưởng của áp suất thuỷ tĩnh. Nhưng trên thực tế, ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất thuỷ tĩnh tới pH nước biển hoàn toàn ngược nhau bởi càng xuống sâu nhiệt độ càng giảm, áp suất càng tăng. Tuy nhiên ưu thế ảnh hưởng tới pH thuộc về áp suất thuỷ tĩnh bởi theo độ sâu chênh lệch áp suất lớn hơn nhiều so với chênh lệch nhiệt độ. Điều này giải thích hiện tượng pH giảm dần theo độ sâu.

Theo hướng thứ hai, khi nhiệt độ thay đổi sẽ làm thay đổi lượng khí Cacbonic hoà tan. Cụ thể nếu nhiệt độ tăng thì sự hoà tan khí CO_2 trong nước biển giảm, dẫn tới ít tạo ra H_2CO_3 và do đó ít tạo thành H^+ , pH sẽ tăng lên. Hiện tượng sẽ hoàn toàn ngược lại nếu nhiệt độ giảm.

Sơ đồ suy diễn sau đây thể hiện định tính ảnh hưởng ngược chiều nhau của nhiệt độ môi trường tới pH nước biển (viết cho trường hợp nhiệt độ nước biển tăng):



Hướng tác động nào chiếm ưu thế còn tùy thuộc vào các điều kiện cụ thể. Chẳng hạn nếu ở lớp nước mặt thì ảnh hưởng của nhiệt độ theo hướng thứ hai làm thay đổi lượng khí CO_2 hoà tan sẽ chiếm ưu thế (vì sự thay đổi hệ số hấp thụ khí Cacbonic từ khí quyển có ý nghĩa hơn nhiều so với sự thay đổi của các hằng số phân ly). Ở các lớp nước sâu do không tiếp xúc trực tiếp với khí quyển nên sự thay đổi của nhiệt độ chỉ gây ảnh hưởng theo hướng thứ nhất đến các hằng số phân ly.

Nếu coi ảnh hưởng của nhiệt độ đến pH nước biển theo hướng thứ hai là ổn định (nghĩa là coi nồng độ axit Cacbonic không đổi) thì có thể

tính toán sự thay đổi pH dưới tác động của nhiệt độ theo hướng thứ nhất làm thay đổi các hằng số phân ly của nước và các axit yếu bằng công thức sau:

$$pH_{T_2} = pH_{T_1} + \gamma(T_2 - T_1)$$

Ở đây pH_{T_2} , pH_{T_1} là trị số pH nước biển ở nhiệt độ T_2 , T_1 ; γ - biến đổi pH khi nhiệt độ thay đổi 1°C , biến đổi này do sự biến đổi hằng số phân ly của nước và của axit Cacbonic gây nên (bảng 4.2).

Bảng 4.2: Sự giảm pH nước biển khi nhiệt độ tăng lên 1°C (theo Bukhor)

pH	Khoảng nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)			Khoảng nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)		
	0-10	10-20	20-30	0-10	10-20	20-30
	Cl‰=10‰			Cl‰=19,5‰		
7,4	0,0087	0,0084	0,0069	0,0089	0,0087	0,0081
7,6	0,0092	0,0092	0,0079	0,0095	0,0095	0,0081
7,8	0,0100	0,0101	0,0089	0,0104	0,0104	0,0096
8,0	0,0108	0,0109	0,0094	0,0110	0,0109	0,0102
8,2	0,0114	0,0115	0,0098	0,0114	0,0112	0,0103
8,4	0,0117	0,0117	0,0099	0,0116	0,0114	0,0104
	Cl‰=15‰			Cl‰=21‰		
7,4	0,0088	0,0087	0,0076	0,0092	0,0089	0,0079
7,6	0,0095	0,0096	0,0083	0,0097	0,0098	0,0088
7,8	0,0105	0,0105	0,0090	0,0106	0,0108	0,0093
8,0	0,0112	0,0112	0,0094	0,0112	0,0114	0,0096
8,2	0,0117	0,0117	0,0096	0,0116	0,0116	0,0098
8,4	0,0118	0,0118	0,0098	0,0118	0,0119	0,0100

Từ bảng này thấy rằng, ví dụ giả sử mẫu nước có $T=20^\circ\text{C}$, $\text{Cl‰}=19,5\text{‰}$ và $\text{pH}=8,4$ thì khi ở nhiệt độ 27°C sẽ có:

$$\text{pH}=8,4 - 0,0104.(27-20)=8,327$$

Như vậy, khi mẫu nước được đưa từ các tầng sâu lên để phân tích, nhiệt độ của nó tăng lên làm cho trị số pH giảm đi và chúng ta chỉ tìm được trị số pH "biểu kiến" này. Để đưa về trị số pH thực tại nhiệt độ in situ, cần phải cộng thêm vào trị số pH phân tích một lượng tương ứng suy ra từ bảng 4.2.

Ảnh hưởng của các quá trình sinh hoá học:

Nhiều quá trình sinh hoá học xảy ra trong biển có ảnh hưởng mạnh mẽ tới nồng độ khí CO_2 hoà tan (và do đó nồng độ H_2CO_3 và sự phân ly

của axit này), như quá trình quang hợp, hô hấp, phân huỷ chất hữu cơ... Đây là những nguyên nhân gián tiếp nhưng nhiều khi lại có tính quyết định làm biến đổi pH nước biển. Quang hợp mạnh sẽ tiêu thụ nhiều CO_2 dẫn tới tăng pH, hô hấp và phân huỷ chất hữu cơ bổ sung thêm CO_2 sẽ làm giảm pH. Cường độ những quá trình này phụ thuộc chặt chẽ vào các điều kiện sinh thái-môi trường.

Vai trò của ion Hydro trong nước biển

Mặc dù tồn tại trong nước biển với nồng độ cực kỳ nhỏ bé nhưng ion Hydro lại giữ vai trò rất quan trọng trong nhiều quá trình sinh-địa-hoá học xảy ra trong biển. Trước hết, nồng độ ion Hydro quyết định và đặc trưng định lượng cho tính chất của môi trường nước biển. Nó được xem như cái "nền" trên đó xảy ra các phản ứng hoá học, sinh-hoá học, ví dụ như sự ăn mòn bê tông của nước biển, khả năng hoà tan đất đá ở bờ và đáy, chiều hướng của các phản ứng ôxy hoá-khử, điều kiện tồn tại và phát triển của thủy sinh vật... trong đó có nhiều loài rất nhạy cảm với sự biến đổi pH nước biển.

Do có liên quan chặt chẽ với hàm lượng các axit yếu và muối của chúng có mặt trong nước biển, nhất là axit Cacbonic và các muối cacbonat, ion Hydro còn là một thành phần quan trọng trong các cân bằng hoá học của các hệ cân bằng nói chung, hệ Cacbonat nói riêng trong biển.

Do pH nước biển khá ổn định nên người ta đã sử dụng nó như một chỉ số đặc trưng của nước biển. Trong khi đó, nước trên lục địa (nước sông, suối, hồ, ao...) thường có pH nhỏ hơn và ít khi đạt tới 7,6. Bởi vậy cùng với độ kiềm, pH còn được sử dụng để tính toán sự lan truyền của nước lục địa ở các vùng biển ven bờ, cửa sông...

4.1.3 Sự phân bố và biến đổi pH trong biển

Sự phân bố pH trong biển có những đặc điểm và quy luật sau:

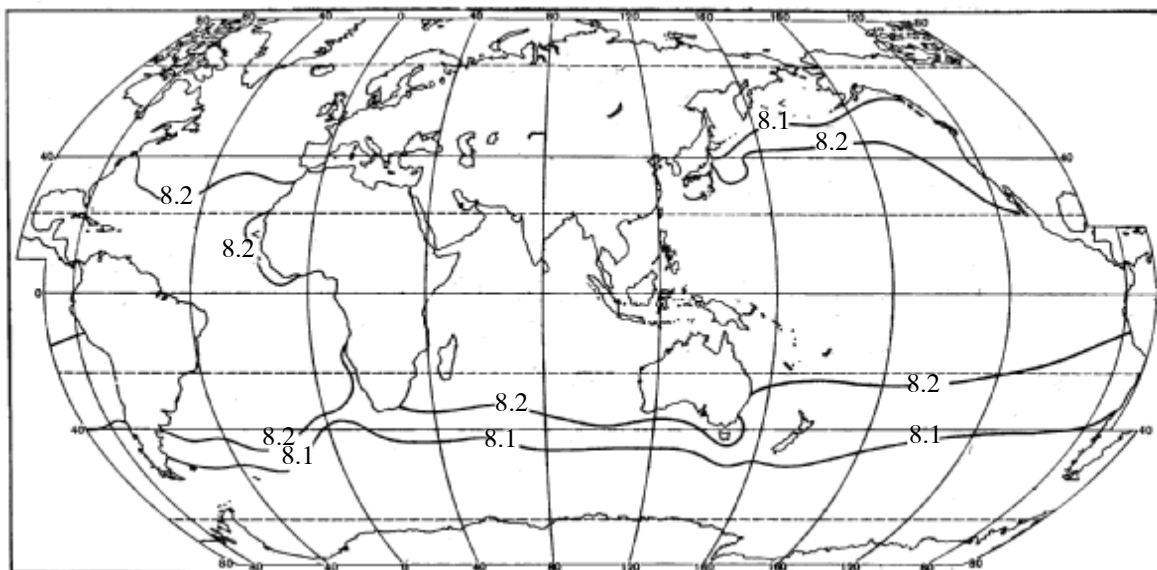
Nước biển ở mọi vùng trên thế giới đều lệch khỏi phản ứng trung hoà và mang tính kiềm yếu với trị số pH khá ổn định. Đối với nước biển khơi, pH chỉ biến đổi trong khoảng hẹp từ 7,6 đến 8,4. Đối với nước biển ở các vùng cửa sông, ven bờ và các biển riêng biệt, pH cũng khá ổn định song có thể biến đổi trong giới hạn rất khác nhau, ví dụ pH ở biển Ban

Tích biến đổi từ 7,0 đến 8,6, ở biển Azóp: 8,1-8,75, biển Trắng: 7,95-8,20. Đặc tính ổn định của pH nước biển do 2 nguyên nhân sau đây chi phối:

Thứ nhất, do có các axit yếu và các muối của chúng hoà tan nên nước biển đã trở thành một dung dịch đệm. Bản chất của các dung dịch đệm là có pH ổn định, ít biến đổi.

Thứ hai, do nồng độ ion Hydro trong nước biển có liên quan trực tiếp và nhiều nhất với nồng độ CO_2 và H_2CO_3 hoà tan, hai thành phần này lại luôn được điều hoà với CO_2 trong khí quyển và có quan hệ chặt chẽ với các ion chính HCO_3^- , CO_3^{2-} vốn là hợp phần ổn định.

pH ở các vùng biển nhiệt đới, xích đạo lớn hơn ở các vùng biển vĩ độ cao. Đặc điểm này có liên quan đến nồng độ CO_2 hoà tan trong nước vùng biển nhiệt đới nhỏ hơn vùng biển vĩ độ cao. Trên hình 4.2 thấy rõ đặc điểm ổn định của pH nước biển và giá trị pH cao hơn thuộc về vùng biển nhiệt đới xích đạo.



Hình 4.2: Phân bố pH lớp nước mặt đại dương (theo Borodópski)

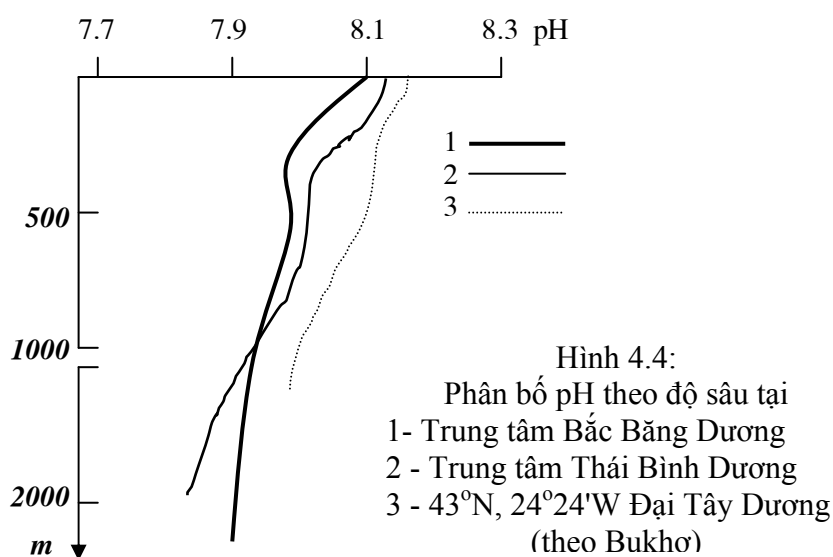
Theo độ sâu, pH có xu thế giảm dần do sự tăng dần của CO_2 và áp suất thuỷ tĩnh. Trong lớp nước mặt (lớp quang hợp) pH đạt giá trị lớn nhất, tiếp đó giảm nhanh tới khoảng 250-500m và tiếp tục giảm chậm và rất chậm khi càng xuống sâu. Hình 4.3 biểu diễn phân bố của pH tại độ sâu 1000m và hình 4.4 là profil thẳng đứng của pH trong các đại dương.

So với trị số pH lớp nước mặt (hình 4.2), trị số pH ở độ sâu 1000m (hình 4.3) nhỏ hơn không nhiều.

Riêng trong lớp nước quang hợp (khoảng 150-200m trên cùng), sự phân bố pH cũng tương tự như Ôxy hoà tan, nghĩa là cũng có thể được chia thành 3 lớp phụ, trong đó lớp phụ quang hợp cực đại có pH lớn nhất do tại đó lượng CO_2 bị tiêu thụ nhiều nhất. Hình 4.5 thể hiện rõ xu thế phân bố này trong lớp nước gần mặt.

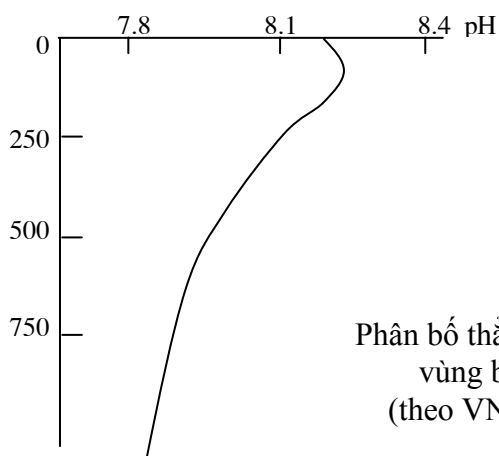


Hình 4.3: Phân bố pH tại độ sâu 1000m (theo Borodôpski)



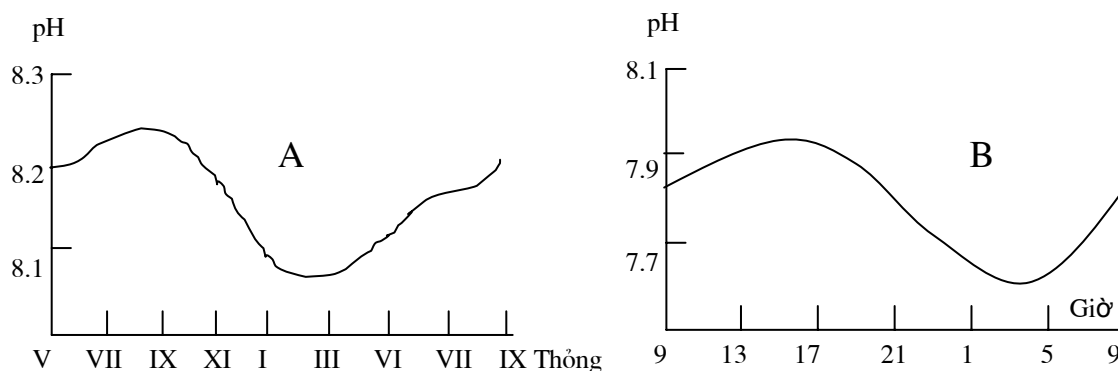
Theo thời gian, pH có 2 chu kỳ biến đổi: chu kỳ năm và chu kỳ ngày đêm. Cả 2 biến đổi này đều phụ thuộc chủ yếu vào sự biến đổi của hàm lượng CO_2 hoà tan và do vậy nó phụ thuộc vào biến đổi của nhiệt độ có liên quan tới sự hấp thụ CO_2 từ khí quyển, đặc biệt có liên quan chặt chẽ với biến đổi của cường độ quang hợp. Cả 2 biến đổi chỉ xảy ra ở các lớp nước phía trên, ít khi xuất hiện ở độ sâu vài trăm mét trở xuống.

Biến đổi pH với chu kỳ năm có đặc điểm vào thời kỳ xuân-hè pH có giá trị lớn nhất, mùa đông - nhỏ nhất. Đặc điểm này được chi phối bởi 2 nguyên nhân: thứ nhất do quang hợp phát triển mạnh trong mùa xuân-hè đã tiêu thụ nhiều CO_2 hoà tan, thứ hai vào mùa đông nhiệt độ giảm



Hình 4.5:
Phân bố thẳng đứng trị số trung bình pH
vùng biển sâu giữa Biển Đông
(theo VN-RP JOMSRE-SCS 1996)

thấp là điều kiện tốt để CO_2 từ khí quyển thâm nhập vào biển. Biến đổi pH với chu kỳ ngày đêm cũng chủ yếu phụ thuộc vào quang hợp, song chỉ thể hiện rõ trong điều kiện thời tiết yên tĩnh. Ở vùng biển phong phú sự sống, biến đổi ngày đêm của pH thể hiện rõ hơn. Đặc điểm biến đổi



Hình 4.6: Các biến đổi pH nước biển theo thời gian

A: Biến trình năm tại biển Baren (theo Vecjobinski)

B: Biến trình ngày đêm tại cửa sông Bạch Đằng (theo Lưu Văn Diệu)

ngày đêm của pH là tăng cao vào thời gian ban ngày, đạt cực đại sau buổi trưa, giảm thấp vào thời gian ban đêm và đạt cực tiểu lúc sáng sớm. Như vậy, cả hai biến đổi đều có cùng pha với biến đổi của Ôxy hoà tan. Trên hình 4.6 là ví dụ thể hiện các biến đổi có chu kỳ của pH nước biển.

4.2 ĐỘ KIỀM NƯỚC BIỂN

4.2.1 Khái niệm độ kiềm nước biển và ý nghĩa của nó

Thuật ngữ "độ kiềm" nước biển (Alkalinity) xuất phát từ khả năng nước biển có thể trung hoà được một lượng nào đó axit thêm vào. Khả năng này có được là do một số hợp phần mang tính bazơ có trong nước biển tạo nên. Theo định nghĩa của Bronsted-Lourie, axit là chất có khả năng cho proton (H^+) còn bazơ là chất nhận proton. Với quan điểm đó, bất kỳ một anion nào cũng có thể được xem là bazơ. Tuy nhiên, trong nước biển chỉ có các anion của các axit yếu mới là những thành phần tạo nên độ kiềm, bởi vì chỉ có chúng khi được nhận H^+ (thêm vào) mới tạo nên các axit yếu kém phân ly. Ví dụ:



Như vậy, có thể hiểu độ kiềm (còn gọi là độ kiềm chung, ký hiệu Alk) chính là tổng nồng độ các anion của các axit yếu có trong nước biển:

$$Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{-2}] + [H_2BO_3^-] + [HSiO_3^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{-2}] + [HS^-] + ([OH^-] - [H^+]) + \dots$$

Ở đây cần phân biệt rõ khái niệm *độ kiềm* với *tính chất môi trường kiềm* (yếu) của nước biển. Môi trường mang tính chất kiềm, trung tính hay axit được quyết định bởi nồng độ ion Hydro (pH), còn độ kiềm là tổng nồng độ các anion của các axit yếu có trong nước biển.

Trong số các thành phần tạo nên độ kiềm chung của nước biển như trên, có ý nghĩa nhất là các anion HCO_3^- và CO_3^{-2} của axit Cacbonic (H_2CO_3) và anion $H_2BO_3^-$ của axit Boric (H_3BO_3) bởi chúng có hàm lượng lớn nhất. Các anion khác có hàm lượng không đáng kể nên thường

bị bỏ qua trong độ kiềm chung, chỉ được tính đến trong một số trường hợp cần thiết. Anion HS^- có thể có ý nghĩa nào đấy song không phải ở đâu và bao giờ cũng có. Hiệu số ($[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$) có giá trị rất nhỏ (khoảng 0,001-0,0025 meq/l khi pH=8,0-8,4, chỉ tương đương sai số của phép phân tích) nên cũng được bỏ qua. Bởi vậy, độ kiềm chung của nước biển được coi gần đúng là tổng của độ kiềm Cacbonat và độ kiềm Borac:

$$\text{Alk} = \text{Alk}_C + \text{Alk}_B$$

Trong đó: $\text{Alk}_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ là độ kiềm Cacbonat;

$\text{Alk}_B = [\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ là độ kiềm Borac.

Về mặt định lượng, độ kiềm được xác định bằng số miligam đương lượng của các anion của các axit yếu có trong 1 lít nước biển (meq/l). Trong thực tế phân tích hoá học nước biển, trị số tuyệt đối của độ kiềm được đo bằng lượng axit mạnh (ví dụ HCl) cần thiết để thêm vào 1 lít mẫu nước biển cho tới khi pH của mẫu ổn định trong khoảng 5,5 đến 5,7.

Ngoài cách biểu diễn độ kiềm bằng trị số tuyệt đối như trên, người ta còn biểu diễn bằng trị số tương đối. Đó là các hệ số kiềm-muối ($A_S = \text{Alk} \cdot 10^4 / S$) hoặc hệ số kiềm-Clo ($A_{Cl} = \text{Alk} \cdot 10^4 / \text{Cl}$) hay hệ số kiềm-sunfat ($A_{\text{SO}_4} = \text{Alk} \cdot 10^4 / \text{SO}_4$), trong đó S, Cl và SO_4 tương ứng là độ muối, độ Clo và hàm lượng ion Sunfat của nước biển.

Độ kiềm nước biển khá ổn định do tính ổn định của các anion Cacbonat và Borac (là những ion chính). Tương tự như vậy, hệ số kiềm cũng thường là hằng số đối với nước biển khơi. Tuy nhiên, ở các vùng nước gần bờ, các vịnh kín, các vùng cửa sông... độ kiềm cũng như hệ số kiềm có thể biến đổi trong giới hạn rất rộng do tỷ lệ thành phần ion của nước lục địa khác với nước biển. Vì vậy, độ kiềm (hoặc các hệ số kiềm) thường được sử dụng để tính toán mức độ xáo trộn nước ở vùng gần bờ, cửa sông. Do tính ổn định cao của độ kiềm trong nước biển nên nó còn được sử dụng như một chỉ số của khối nước.

Do có quan hệ mật thiết với các dẫn xuất phân ly của các axit yếu, đặc biệt là axit Cacbonic nên cùng với pH, độ kiềm được sử dụng để tính toán các dạng tồn tại của axit Cacbonic trong nước biển, tính toán về cân bằng CO_2 , cân bằng hệ Cacbonat...

4.2.2 Độ kiềm chung của nước biển

Độ kiềm chung của nước các vùng biển trên thế giới khá ổn định, chỉ dao động trong khoảng 2,0-2,5 meq/l. Ví dụ: nước vùng biển giữa Đại Tây Dương có độ kiềm 2,07-2,42 meq/l, ở đông bắc biển Baren 2,111-2,409 meq/l. Mặc dù là hợp phần ổn định song độ kiềm cũng có thể bị biến đổi dưới ảnh hưởng của một số nhân tố. Chẳng hạn ở các vùng biển khơi, sự "cô đặc" hoặc "pha loãng" lớp nước biển tầng mặt do bốc hơi, mưa sẽ làm biến đổi tương ứng độ muối trong đó có các ion HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2BO_3^- là những thành phần cơ bản của độ kiềm. Như vậy pha biến đổi của độ kiềm hoàn toàn trùng với pha biến đổi độ muối và ta có thể sử dụng biến đổi độ muối để suy đoán định tính và định lượng biến đổi độ kiềm. Cụ thể, những vùng biển có độ muối thấp (hoặc ít trao đổi với đại dương) thì độ kiềm cũng có giá trị thấp và ngược lại. Biển Ban Tích có độ muối thường không vượt quá 11‰ nên độ kiềm chỉ đạt 1,3-1,5 meq/l ở tầng mặt và 1,7 meq/l ở tầng đáy. Wattenberg H. đã xây dựng được quan hệ giữa độ kiềm chung với độ muối nước Đại Tây Dương như sau:

$$\text{Alk} = 0,123.\text{Cl}\text{‰} \pm 1\%$$

Hoặc Bukhor đã xây dựng quan hệ giữa độ kiềm cacbonat với độ muối là:

$$\text{Alk}_C = 0,119.\text{Cl}\text{‰} \pm 1\%$$

Tuy nhiên ở các vùng biển ven bờ, cửa sông chịu ảnh hưởng trực tiếp của dòng nước từ lục địa, mặc dù độ muối thấp nhưng độ kiềm lại có giá trị cao do nước lục địa có nồng độ HCO_3^- khá lớn.

Ở các vùng biển này, biến đổi độ kiềm ngược pha với biến đổi độ muối. Nước tầng mặt của Biển Đen có độ muối không cao lắm, chỉ khoảng 17,5-18‰ nhưng độ kiềm đạt tới 3,25 meq/l ở lớp nước mặt và 4,20 meq/l ở gần đáy.

Theo độ sâu, độ kiềm có xu thế tăng nhưng không đáng kể. Hiện tượng này được chi phối bởi sự tăng dần theo độ sâu của độ muối và nồng độ khí CO_2 hoà tan ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$). Số liệu ở bảng 4.3 dưới đây là một ví dụ cho thấy rõ điều đó.

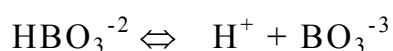
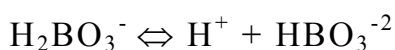
Bảng 4.3: Giá trị trung bình độ kiềm chung (meq/l)
ở vùng biển sâu giữa Biển Đông (theo VN-RP JOMSRE-SCS 1996)

Lớp nước (mét)	Vị trí trạm khảo sát			
	14°58'N-118°11'E	12°50'N -116°37'E	11°10'N -113°46'E	10°46'N -110°42'E
0-50	2,871	2,867	2,787	2,790
50-100	2,889	2,913	2,794	2,814
100-200	2,923	2,947	2,820	2,886
>200	2,942	2,997	2,869	2,892

4.2.3. Độ kiềm Borac

Trước đây, độ kiềm Cacbonat được coi gần đúng là độ kiềm chung của nước biển. Từ những năm 30 của thế kỷ XX người ta đã khẳng định vai trò của các dẫn xuất phân ly của axit Boric trong độ kiềm chung. Tuy nhiên so với độ kiềm chung, độ kiềm Borac có giá trị không lớn, cực đại chỉ vào khoảng 0,14 meq/l.

Trong nước biển, axit Boric (H_3BO_3) là 1 trong số 11 thành phần hoá học chính. Là axit yếu bậc ba nên hệ Borac trong biển bao gồm 4 tiểu phần H_3BO_3 , $H_2BO_3^-$, HBO_3^{-2} và HBO_3^{-3} được tạo ra theo các cơ chế sau:



Do các hằng số phân ly bậc 2 và bậc 3 quá bé nên thực tế nồng độ chung của hệ Borac tính theo lượng nguyên tố Bo (ký hiệu là [B]) trong biển chỉ bao gồm 2 tiểu phần có trong phân ly bậc 1:

$$[B] = [H_3BO_3] + [H_2BO_3^-]$$

Năm 1944, Havây đã thiết lập được mối quan hệ giữa nồng độ của hệ Borac với độ Clo của nước biển như sau:

$$[B] = 0,00024.Cl\text{‰} \text{ (tính theo trọng lượng)}$$

$$\text{hoặc } [B] = 2,2.10^{-5}.Cl\text{‰} \text{ (tính theo phân tử)}$$

Do đó:

$$[H_3BO_3] = 2,2.10^{-5}.Cl\text{‰} - [H_2BO_3^-] \quad (4.5)$$

Nếu chỉ kể đến phân ly bậc 1, bỏ qua các phân ly bậc 2, bậc 3 của axit Boric thì:

$$[H_2BO_3^-] = [H_3BO_3] \cdot K_B / a(H^+) \quad (4.6)$$

Trong đó K_B là hằng số phân ly bậc 1 của axit Boric, $a(H^+)$ là hoạt độ của ion Hydro. Bảng 4.4 dưới đây đưa ra các giá trị của K_B ứng với các điều kiện nhiệt muối khác nhau.

Bảng 4.4: Giá trị hằng số phân ly bậc một ($K_B \cdot 10^{-8}$) của axit Boric trong nước biển (trích từ bảng Hải dương)

Độ Clo ‰	T=5°C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
17	0.117	0.132	0.148	0.166	0.182	0.200
18	0.123	0.138	0.155	0.174	0.191	0.204
19	0.126	0.141	0.158	0.178	0.195	0.214
20	0.132	0.148	0.166	0.182	0.204	0.224
21	0.135	0.151	0.170	0.191	0.209	0.229
25	0.158	0.178	0.200	0.219	0.240	0.257

Thay (4.5) vào (4.6) và giải ra đối với $[H_2BO_3^-]$ ta có:

$$[H_2BO_3^-] = \frac{2,2 \cdot 10^{-5} \cdot K_B \cdot Cl\text{‰}}{a(H^+) + K_B}$$

Từ đây thấy rằng độ kiềm Borac ($Alk_B = [H_2BO_3^-]$) không những phụ thuộc vào độ muối (Cl‰) mà còn phụ thuộc vào cả nhiệt độ (liên quan tới K_B) và pH nước biển.

4.3 HỆ CACBONAT

4.3.1 Giới thiệu chung

Các hợp phần vô cơ của Cacbon tồn tại trong nước biển dưới dạng khí Cacbonic (CO_2), axit Cacbonic (H_2CO_3) và các dẫn xuất phân ly của nó (HCO_3^- , CO_3^{2-}). Các tiểu phần này liên hệ tương hỗ với nhau trong mỗi cân bằng động và cùng nhau tạo thành hệ Cacbonat. Quan điểm hiện đại cho rằng đại dương là một hệ động lực học phức tạp và thống nhất, trong đó bao gồm nhiều hệ thành phần mà hệ Cacbonat là một trong các hệ thành phần phức tạp nhất. Trong mỗi cân bằng động của hệ, các tiểu phần có thể chuyển hoá nhau. Bất cứ một sự biến đổi dù nhỏ của một tiểu phần nào cũng kéo theo sự biến đổi của các tiểu phần khác và làm cho hệ chuyển sang trạng thái cân bằng mới.

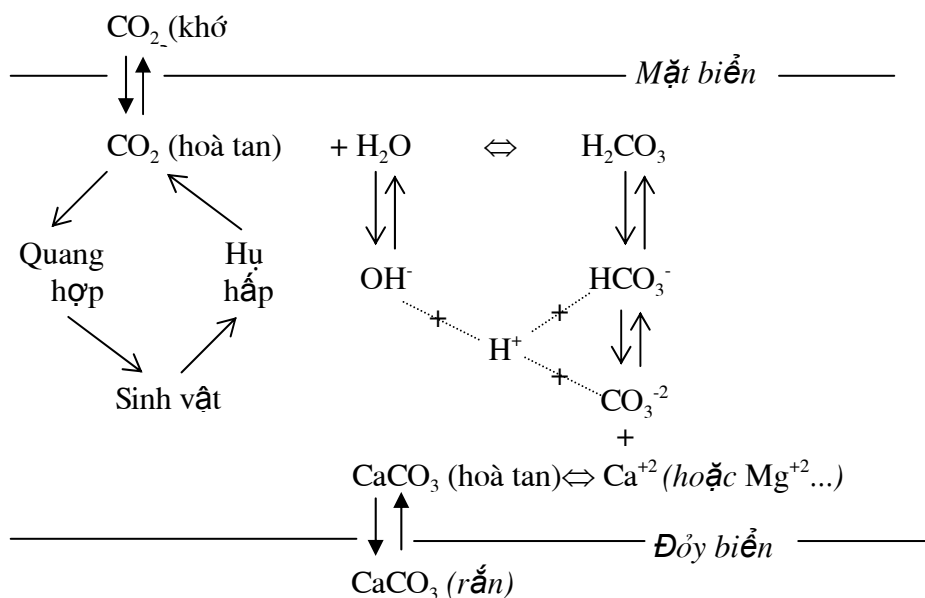
Nồng độ tổng cộng các hợp phần của hệ Cacbonat (ký hiệu ΣC) được biểu diễn dưới dạng:

$$\Sigma C = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Đại lượng ΣC tỷ lệ thuận với độ muối nước biển, song mối quan hệ này không chặt chẽ lắm, nhất là ở những vùng có độ muối thấp. Đối với nước đại dương có độ muối cao và nhiệt độ $8\div 12^\circ\text{C}$, khi áp suất khí CO_2 hoà tan trong nước cân bằng với áp suất riêng của khí CO_2 trong khí quyển và có giá trị $P_{\text{CO}_2} = (270\div 320)10^{-6}\text{at}$, thì mối quan hệ của ΣC với độ Clo nước biển (theo Bukhơ) được biểu diễn gần đúng là:

$$\Sigma C = 0,108 \text{ Cl}\text{‰} (\pm 1,5\%) \text{ mmol/l}$$

Ở các phần trước đã đề cập đến khí CO_2 hoà tan, nồng độ ion hydro và độ kiềm. Cả ba hợp phần này, như chúng ta đã thấy, đều có liên quan trực tiếp tới hệ Cacbonat. Nhìn tổng quát hơn nữa, hệ Cacbonat còn có quan hệ trực tiếp và có vai trò rất quan trọng trong cả 3 quá trình tương tác: biển - khí quyển, biển - thạch quyển và biển - sinh quyển. Bức tranh tổng quát về mối cân bằng động của hệ Cacbonat được mô tả theo sơ đồ hình 4.7 như sau:



Hình 4.7: Sơ đồ hệ Cacbonat trong biển

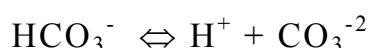
Nghiên cứu hệ Cacbonat của đại dương rất có ý nghĩa đối với nhiều lĩnh vực khoa học như: lịch sử trái đất, lịch sử khí quyển, sinh quyển,

địa chất học, địa hoá học, khí tượng học... Việc xác định nồng độ các tiểu phần của hệ bằng phương pháp hoá học, về mặt lý thuyết là không thể được, bởi vì nếu tách riêng bất kỳ một tiểu phần nào ra khỏi hệ để đo đạc sẽ làm thay đổi ngay trạng thái cân bằng của hệ. Vì vậy người ta phải tính toán chúng thông qua một số yếu tố dễ xác định như độ kiềm, pH và các hằng số nhiệt động: hằng số nồng độ, hoạt độ, hệ số hoạt độ.

4.3.2. Quan hệ định lượng giữa các tiểu phần của hệ Cacbonat

Dựa trên nguyên tắc cân bằng hoá học và định luật tác dụng khối lượng, năm 1932 Bukhor, Havây và các cộng tác viên đã xây dựng lý thuyết hệ cacbonat trong biển.

Axit Cacbonic có hai bậc phân li:



Theo định luật tác dụng khối lượng, ở nhiệt độ 22°C và áp suất 760 mmHg, ta có:

$$\frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 = 4.10^{-7}$$

$$\frac{[H^+].[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 4,2.10^{-11}$$

Ở đây K_1 và K_2 là hằng số cân bằng nhiệt động của axit Cacbonit (hằng số phân ly bậc 1 và bậc 2), phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Đối với nước biển, do có nhiều ion nên cần phải thay nồng độ các tiểu phần bằng hoạt độ của chúng. Do đó:

$$\frac{a(H^+).a(HCO_3^-)}{a(H_2CO_3)} = \frac{a(H^+).f_{HCO_3}[HCO_3^-]}{f_{H_2CO_3}[H_2CO_3]} = K_1 \quad (4.7)$$

$$\frac{a(H^+).a(CO_3^{2-})}{a(HCO_3^-)} = \frac{a(H^+).f_{CO_3}[CO_3^{2-}]}{f_{HCO_3}[HCO_3^-]} = K_2 \quad (4.8)$$

Trong đó kí hiệu $a(..)$ chỉ hoạt độ và f - hệ số hoạt độ của ion.

Theo lý thuyết hiện đại về dung dịch loãng, việc tính các hệ số

hoạt độ theo lực ion chỉ áp dụng được đối với nước biển có độ muối nhỏ hơn 2‰. Thực tế độ muối nước biển lớn hơn nhiều. Để khắc phục điều này, ngày nay người ta không sử dụng các hằng số nhiệt động K_1 , K_2 mà sử dụng các hằng số nồng độ K_1^* và K_2^* . Các hằng số này bất biến đối với nhiệt độ và áp suất cho trước, nhưng lại biến đổi theo độ muối. Từ (4.7), (4.8) ta có:

$$\frac{a(H^+).[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 \cdot \frac{f_{H_2CO_3}}{f_{HCO_3}} = K_1^* \quad (4.9)$$

$$\frac{a(H^+).[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 \cdot \frac{f_{HCO_3}}{f_{CO_3}} = K_2^* \quad (4.10)$$

Đưa vào các hằng số nồng độ K_1^* và K_2^* đã khắc phục được việc sử dụng các hệ số hoạt độ f , thực ra chúng đã được tính tới trong khi xác định chính các hằng số này bằng thực nghiệm (tương tự như khi xác định pH ta chỉ xác định được nồng độ của các ion Hydro hoạt động). Để việc sử dụng được thuận lợi, người ta thường biểu diễn hằng số nồng độ qua logarit của nó với dấu ngược lại (chỉ số "p"):

$$pK_1^* = -\lg(K_1^*) \quad \text{và} \quad pK_2^* = -\lg(K_2^*)$$

Bukhor đã thiết lập được mối liên hệ giữa pK_1^* , pK_2^* với độ Clo của nước biển tại nhiệt độ 20°C và các số hiệu chỉnh cho nó dưới ảnh hưởng của áp suất thủy tĩnh thông qua độ sâu Z :

$$pK_1^* = 6,47 - 0,188 (Cl\text{‰})^{1/3} \quad ; \quad \Delta pK_1^* = -0,48 \cdot 10^{-4} Z$$

$$pK_2^* = 10,38 - 0,510 (Cl\text{‰})^{1/3} \quad ; \quad \Delta pK_2^* = -0,18 \cdot 10^{-4} Z$$

Giá trị K_1^* và K_2^* đối với nước biển có độ Clo và nhiệt độ khác nhau được tính trước và cho trong bảng 4.5.

Bảng 4.5: Giá trị hằng số nồng độ K_1^* và K_2^* của axit Cacbonic trong nước biển (trích từ bảng Hải dương)

Cl ‰	Nhiệt độ (°C)										
	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
$K_1^* (10^{-8})$											
15	0,74	0,77	0,80	0,83	0,86	0,89	0,92	0,95	0,97	0,99	1,01
16	0,75	0,78	0,81	0,84	0,87	0,91	0,93	0,96	0,99	1,01	1,03
17	0,76	0,79	0,82	0,86	0,89	0,92	0,95	0,98	1,00	1,02	1,05
18	0,77	0,81	0,84	0,87	0,90	0,93	0,97	0,99	1,02	1,04	1,06
19	0,79	0,82	0,85	0,88	0,92	0,95	0,98	1,03	1,05	1,06	1,08

Cl ‰	Nhiệt độ (°C)										
	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
20	0,80	0,83	0,87	0,90	0,93	0,97	1,00	1,04	1,06	1,07	1,10
$K_2^* (10^{-9})$											
15	0,60	0,63	0,66	0,69	0,73	0,76	0,79	0,83	0,86	0,90	0,93
16	0,63	0,67	0,71	0,74	0,78	0,81	0,85	0,88	0,92	0,96	0,99
17	0,67	0,71	0,74	0,78	0,83	0,86	0,90	0,93	0,97	1,01	1,05
18	0,71	0,75	0,79	0,83	0,87	0,91	0,95	0,99	1,03	1,07	1,11
19	0,75	0,79	0,83	0,88	0,92	0,96	1,01	1,05	1,10	1,14	1,18
20	0,80	0,84	0,89	0,93	0,98	1,02	1,07	1,12	1,16	1,21	1,26

Như vậy, nếu biết trước trị số pH nước biển và các hằng số K_1^* , K_2^* thì trong hai phương trình (4.9), (4.10) còn lại 3 ẩn số là $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ và $[H_2CO_3]$.

Để tính được chúng cần sử dụng phương trình thứ ba, đó là công thức độ kiềm Cacbonat (đã được nói tới ở mục 4.2 chương này):

$$Alk_C = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (4.11)$$

Giải hệ 3 phương trình (4.9-4.10-4.11) ta có:

$$[HCO_3^-] = \frac{Alk_C}{1 + (2K_2^* / aH^+)} \quad (4.12)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{Alk_C}{2 + (aH^+ / K_2^*)} \quad (4.13)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{aH^+ Alk_C}{K_1^* + (2K_1^* K_2^* / aH^+)} \quad (4.14)$$

Nồng độ khí CO_2 hoà tan được xác định thông qua áp suất pCO_2 như sau:

Vì $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ và trong nước biển do H_2CO_3 phân ly rất kém nên có thể coi hoạt độ của các phân tử H_2CO_2 không phân ly bằng với chính nồng độ của nó. Do đó:

$$[H_2CO_3] = a(H_2O) \cdot a(CO_2)$$

Biết rằng $a(CO_2) = pCO_2 \cdot \alpha_o$ (công thức của định luật Henri-Danton), trong đó pCO_2 là áp suất riêng của khí CO_2 còn α_o là độ hoà tan của CO_2 trong nước cất (cho sẵn trong các bảng hải dương chuyên dụng). Thay các giá trị này vào (4.14) ta có:

$$pCO_2 = \frac{aH^+ \cdot Alk_C}{\alpha_o \cdot a(H_2O)(K_1^* + 2K_1^* K_2^* / aH^+)} \quad (4.15)$$

$$\text{Do đó: } [CO_2] = \alpha_s \cdot pCO_2 \quad (4.16)$$

Ở đây, α_s là độ hoà tan của CO_2 trong nước biển (cho sẵn trong các bảng Hải dương), còn hoạt độ của nước có thể được tính qua quan hệ sau:

$$a(H_2O) = 1 - 0,000969 \cdot Cl\text{‰}$$

Dựa theo các công thức (4.12)-(4.16) đã tính được nồng độ các hợp phần của hệ Cacbonat nước biển phụ thuộc vào nhiệt độ, độ muối, độ kiềm và pH.

Kết quả cho ở bảng 4.6.

Bảng 4.6: Tương quan nồng độ các tiểu phần (%) so với ΣC của hệ cacbonat phụ thuộc vào pH và nhiệt độ khi $S = 35\text{‰}$, $Alk \text{ chung} = 2,4 \text{ meq/l}$ (Kết quả tính toán)

T°C	Tiểu phần \ pH						
		7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
0	$CO_2 + H_2CO_3$	5,1	3,3	1,9	1,3	0,8	0,5
	HCO_3^-	93,5	94,6	94,8	93,5	91,2	87,5
	CO_3^{-2}	1,4	2,1	3,3	5,2	8,0	12,0
20	$CO_2 + H_2CO_3$	3,6	2,2	1,3	0,9	0,5	0,3
	HCO_3^-	94,1	94,3	93,0	90,3	86,1	80,0
	CO_3^{-2}	2,3	3,5	5,7	8,8	13,4	19,7

Từ bảng trên thấy rằng ứng với mọi giá trị pH thường gặp, nồng độ của tiểu phần HCO_3^- luôn luôn chiếm ưu thế. Hợp phần ($H_2CO_3 + CO_2$) có nồng độ khá nhỏ, chỉ lớn hơn nồng độ CO_3^{-2} trong trường hợp pH có giá trị thấp. Khi pH tăng, nồng độ ($H_2CO_3 + CO_2$) giảm còn CO_3^{-2} tăng. Xu thế sẽ xảy ra ngược lại khi pH giảm. Nếu pH không đổi thì sự tăng của độ muối và nhiệt độ sẽ làm nồng độ CO_3^{-2} tăng lên. Cụ thể khi độ muối tăng thì sự tăng tương đối của nồng độ CO_3^{-2} xảy ra đồng thời với sự tăng tương đối của nồng độ HCO_3^- , còn khi nhiệt độ tăng thì sự tăng tương đối của nồng độ CO_3^{-2} xảy ra do giảm nồng độ khí CO_2 và ion HCO_3^- .

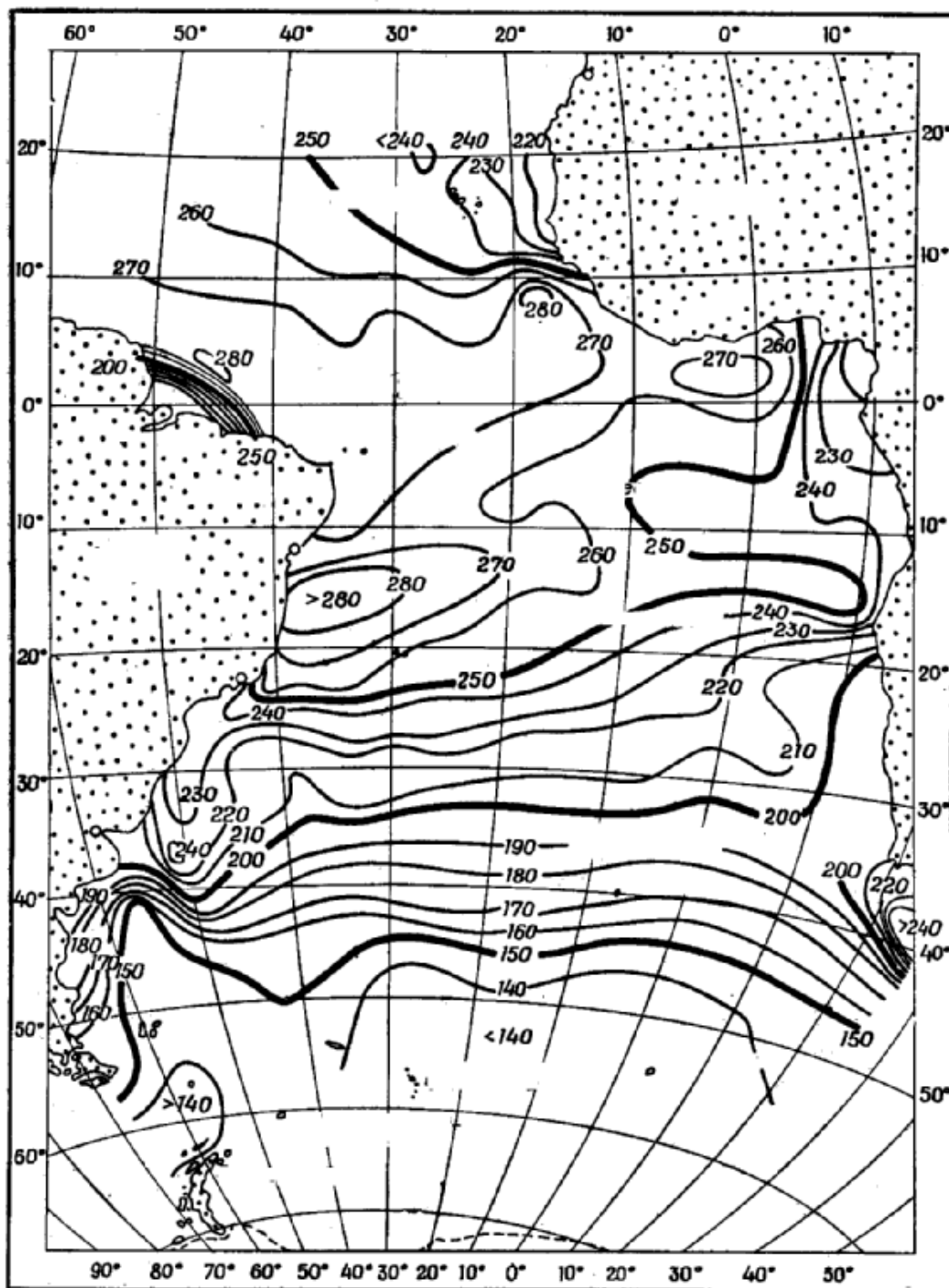
Tuy nồng độ ($H_2CO_3 + CO_2$) nhỏ bé nhưng nó lại là nhân tố cơ bản

ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng của hệ Cacbonat trong biển. Điều này đã được thể hiện trên sơ đồ hệ Cacbonat hình 4.7. Sơ đồ này còn chỉ rõ cân bằng giữa áp suất khí CO_2 trong khí quyển và trong nước biển đã duy trì nồng độ tất cả các hợp phần của hệ Cacbonat trong những giới hạn nhất định. Trong những giới hạn đó, nồng độ các tiểu phần trước hết được xác định bởi tương quan giữa các quá trình sản sinh và tiêu thụ CO_2 , sau đó mới tới các điều kiện nhiệt muối và áp suất. Ví dụ, nồng độ CO_2 giảm xuống không nhiều lắm (thường xảy ra trong quá trình quang hợp ở lớp nước tầng trên) thì sẽ có một lượng ion hydrocacbonat chuyển thành ion cacbonat và pH sẽ tăng. Ngược lại, ở các lớp nước sâu và gần đáy nồng độ CO_2 có thể tăng cao do quá trình phân huỷ chất hữu cơ đã làm chuyển gần hết ion cacbonat thành hydrocacbonat và pH giảm.

4.3.3 Khái quát về sự bão hoà cacbonat Canxi trong biển

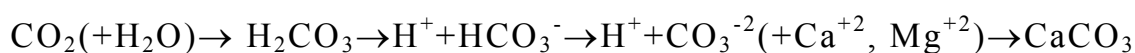
Như đã thấy trên sơ đồ hình 4.7, hệ cacbonat là một hệ thống phức tạp. Có thể nhận thấy một cách định tính sự phức tạp đó qua việc xét sự thăng bằng nồng độ khí CO_2 hoà tan. Giả sử có một nguyên nhân nào đó làm giảm lượng CO_2 hoà tan (ví dụ quang hợp phát triển mạnh) thì tương quan giữa các tiểu phần của hệ với CO_2 bị phá huỷ.

Các tiểu phân phải "tự tìm con đường" để giảm bớt nồng độ của mình cho đến lúc cân bằng với trạng thái CO_2 mới. Cụ thể: H^+ sẽ liên kết với CO_3^{2-} , với HCO_3^- , với OH^- ... do vậy nồng độ H^+ giảm và pH tăng. Những



tiểu phân HCO_3^- , CO_3^{2-} ngoài liên kết với H^+ chúng còn liên kết với các ion Ca^{+2} , Mg^{+2} vốn rất giàu có trong nước biển để tạo thành CaCO_3 , MgCO_3 . Chỉ đến khi tương quan giữa các tiểu phân của hệ thoả mãn các

mối quan hệ định lượng (4.12)-(4.15) thì trạng thái cân bằng của hệ mới được tái thiết lập. Kết quả của sự giảm nồng độ CO_2 hoà tan đã dẫn đến pH nước biển tăng và cùng với nó là một lượng CaCO_3 , MgCO_3 được hình thành. Lượng này cộng với lượng vốn có cacbonát Canxi, Magiê trong nước biển sẽ dẫn đến trạng thái quá bão hoà. Độ quá bão hoà cacbonát Canxi, Magiê có thể rất lớn (đến 400-500%) do tính chất đặc biệt của dung dịch này. Kết tủa được những muối cacbonat cần phải có nhiều điều kiện kèm theo như phải có tinh thể mầm hoặc độ quá bão hoà cực lớn. Nhìn một cách tổng quát, khi nồng độ khí CO_2 giảm thì cân bằng của hệ Cacbonat sẽ dịch chuyển từ trái qua phải theo hướng của sơ đồ dưới đây để chống đỡ với sự giảm đó:



Thực tế trong nước biển tầng mặt luôn quan trắc thấy sự quá bão hoà cacbonát canxi, nhất là ở vùng nhiệt đới, xích đạo (do CO_2 bị tiêu thụ nhiều trong quang hợp). Độ bão hoà cực đại của cacbonat Canxi ở Thái Bình Dương tới 500-600%, ở Đại Tây Dương - gần 300% (hình 4.8).

Khi lượng CO_2 trong nước tăng lên, hệ cacbonát sẽ "tự điều chỉnh" trạng thái cân bằng của mình, nghĩa là cân bằng sẽ dịch chuyển từ phải qua trái theo sơ đồ trên. Do vậy CaCO_3 sẽ bị thuỷ phân và dẫn đến trạng thái chưa bão hoà muối cacbonát. Ở các lớp nước sâu, do có nhiều CO_2 hoà tan nên rất hay gặp trạng thái chưa bão hoà CaCO_3 . Đặc biệt, ở sâu hơn 4000m không thể có hiện tượng này (một phần còn do áp suất lớn đã làm tăng khả năng hoà tan của CaCO_3). Chính vì vậy ở đáy các vùng biển sâu hơn 4000m không gặp thấy trầm tích đá vôi.

Chương 5

CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG VÔ CƠ VÀ CÁC NGUYÊN TỐ VI LƯỢNG TRONG BIỂN

Theo cách gọi, các chất dinh dưỡng là các chất và hợp chất hoá học cần thiết cho sự sống. Với quan niệm đó, trong tự nhiên nói chung và trong nước biển nói riêng có rất nhiều chất và hợp chất vô cơ được gọi là "dinh dưỡng" như P, N, Si, Ca, K, S, Fe... Tuy nhiên, trong mọi trường hợp các hợp chất vô cơ của Phốtpho, Nitơ, Silic luôn giữ vai trò trọng yếu, tương tự như vai trò của lân, đạm trong đất đối với cây trồng. Đặc tính quan trọng này được quy định bởi 2 nguyên nhân: một là, các nguyên tố P, N, Si là những đơn vị cơ bản của cấu trúc tế bào nên thiếu nó thì không có sự sống; hai là, sự tồn tại trong nước biển với nồng độ nhỏ bé đã làm cho các nguyên tố này trở thành các điều kiện giới hạn của các quá trình sinh học (cụ thể là quá trình quang hợp). Chính vì vậy, nồng độ và chế độ của các nguyên tố dinh dưỡng trong biển luôn luôn có liên quan chặt chẽ với các quá trình sinh hoá học xảy ra trong môi trường nước biển.

5.1 CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG PHÓTPHO VÔ CƠ

5.1.1 Dạng tồn tại các hợp chất Phốtpho trong nước biển

Trong nước biển, Phốtpho không tồn tại ở dạng nguyên tử độc lập mà có mặt trong thành phần của nhiều hợp chất hữu cơ (kể cả chất sống) và vô cơ, dưới dạng lơ lửng hay hoà tan. Nếu không kể đến Phốtpho trong tế bào của các cơ thể sống thì trong nước biển Phốtpho có 4 dạng tồn tại là Phốtpho hữu cơ lơ lửng (Phcll), Phốtpho hữu cơ hoà tan (Phcht), Phốtpho vô cơ lơ lửng (Pvcll) và Phốtpho vô cơ hoà tan (Pvcht). Tổng lượng Phốtpho trong biển được biểu diễn như sau:

$$\Sigma P = Phcll + Phcht + Pvcll + Pvcht$$

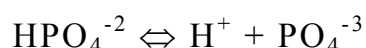
Phốtpho hữu cơ tồn tại ở dạng lơ lửng trong nước biển có trong thành phần các chất hữu cơ là xác chết động thực vật, mảnh vụn hay cặn bã của quá trình hô hấp, bài tiết của sinh vật... Dưới tác dụng của các quá trình sinh hoá với sự tham gia của vi khuẩn hoặc men, Phốtpho hữu cơ dạng lơ lửng có thể chuyển thành dạng hoà tan. Thực chất, đây là một trong các giai đoạn của quá trình phân huỷ chất hữu cơ lơ lửng để chuyển thành dạng chất hữu cơ hoà tan trong đó có Phốtpho.

Phốtpho hữu cơ hoà tan trong nước biển có mặt trong các hợp chất cao phân tử phức tạp dưới dạng gốc axit Phốtphoric và các este của nó, trong phức chất protêin hydrat cacbon... Có thể một phần Phốtpho hữu cơ hoà tan tồn tại dưới dạng keo.

Phốtpho vô cơ dạng lơ lửng trong nước biển có nguồn gốc từ các nham thạch phun trào hoặc trầm tích. Trong dạng tồn tại này, ưu thế nhất thuộc về các Apatít, Phốtphorit và phần lớn chúng tồn tại dưới dạng muối Canxi. Các chất lơ lửng này do sông đưa ra biển, một phần bị kết tủa hoặc lắng chìm xuống đáy, một phần sẽ chuyển sang dạng hoà tan nhờ tác dụng của nước.

Phốtpho vô cơ hoà tan trong nước biển tồn tại ở dạng axit Phốtphoric và các dẫn xuất phân ly của nó. Đây là dạng tồn tại có ý nghĩa nhất của các hợp chất Phốtpho trong biển bởi vì thực vật đã sử dụng chủ yếu Phốtpho dạng này để tổng hợp chất hữu cơ. Phốtpho với ý nghĩa là một hợp phần dinh dưỡng trong biển cũng hoàn toàn do dạng tồn tại này tạo nên, mặc dù có ý kiến cho rằng thực vật cũng có thể đồng hoá được Phốtpho có trong một số chất hữu cơ đơn giản. Từ đây và trong các phần tiếp theo, chúng ta chỉ dành sự xem xét đối với Phốtpho vô cơ ở dạng hoà tan.

Như đã biết, axit Phốtphoric là một axit yếu bậc 3, trong nước biển nó phân li như sau:



Như vậy, hệ Phốtphoric trong biển thường xuyên tồn tại với 4 tiểu

phần (4 dạng) là H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Cả 4 dạng này được gọi chung là các Phốt phát, chúng tồn tại trong mỗi cân bằng động và có thể chuyển hoá cho nhau tùy từng điều kiện cụ thể. Do không thể tách riêng từng tiểu phần nên xác định nồng độ Phốt phát trong nước biển thực chất là xác định tổng nồng độ của cả 4 tiểu phần này và thường biểu diễn qua khối lượng của nguyên tố Phốtpho hoặc ion PO_4^{3-} có trong các dạng đó.

Theo định luật tác dụng khối lượng, các cân bằng kể trên được biểu diễn định lượng như sau:

$$[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = K_1$$

$$[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = K_2$$

$$[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = K_3$$

Trong đó K_1 , K_2 , K_3 là các hằng số cân bằng, có các giá trị tương ứng tại 22°C là $7,51 \cdot 10^{-3}$, $6,23 \cdot 10^{-8}$ và $4,80 \cdot 10^{-13}$. Các tính toán chỉ ra rằng với các hằng số cân bằng như đã cho và pH của nước biển nằm trong khoảng 8,0-8,3 thì ion HPO_4^{2-} có khối lượng lớn nhất, tại pH=8,0 nó chiếm 86,2% tổng nồng độ ion-gam của các dạng Phốt phát và tại pH=8,3 nó chiếm 92,6%. Cũng với các giá trị pH đó, ion H_2PO_4^- chiếm 13,8% và 7,4%, các dạng H_3PO_4 và PO_4^{3-} chỉ chiếm khoảng 0,01%.

5.1.2 Vai trò của các hợp chất dinh dưỡng Phốtpho vô cơ hoà tan trong nước biển

Phốtpho là một nguyên tố dinh dưỡng quan trọng, có trong thành phần của ATP (Adennozin Triphotphat) và TPN-H (Triphotpho peridin nucleotit), đó là các hợp chất hữu cơ tích trữ được nhiều năng lượng dinh dưỡng. Các chất này chỉ được hình thành trong cơ thể khi sinh vật sử dụng Phốtpho.

Cũng như một số chất vô cơ khác, Phốtpho trong biển có sự vận chuyển tuần hoàn từ môi trường vào sinh vật rồi lại trở lại môi trường tạo nên chu trình Phốtpho. Cụ thể, khi Phốtpho vô cơ ở dạng các Phốt phát có trong môi trường được thực vật sử dụng vào quang hợp, nó đã được chuyển hoá thành Phốtpho liên kết trong tế bào thực vật (nằm chủ yếu ở cấu trúc ATP và TPN-H), tiếp đó được chuyển hoá thành Phốtpho liên kết trong tế bào các động vật từ bậc thấp tới bậc cao trong chuỗi

thức ăn ở biển. Khi các sinh vật chết đi, Phốtpho được chuyển hoá thành dạng liên kết lơ lửng, để rồi nhờ quá trình phân huỷ và khoáng hoá, Phốtpho vô cơ (các Phốt phát) được tái phục hồi cho môi trường.

Mức độ và cường độ sử dụng Phốtpho vô cơ có trong môi trường nước biển của các dạng thực vật là rất khác nhau, phụ thuộc vào nhiều điều kiện sinh học, sinh thái học và môi trường như sinh vật lượng, tính chất thành phần loài, kích thước cá thể, nhiệt độ môi trường, cường độ chiếu sáng... và do vậy có liên quan tới rất nhiều yếu tố hải dương. Tuy nhu cầu Phốtpho của các sinh vật biển nói chung không nhiều như nhu cầu đối với Nitơ và Silic (kém Nitơ khoảng 7 lần, kém Si lic khoảng 32 lần) nhưng Phốtpho lại dễ trở thành yếu tố giới hạn quang hợp bởi nồng độ các Phốt phát trong nước biển quá nhỏ bé, thậm chí có lúc không thoả mãn nhu cầu của quang hợp. Khi quang hợp phát triển mạnh, nồng độ các Phốt phát có thể giảm đến 0 sẽ dẫn đến hiện tượng quang hợp tạm ngừng lại. Cho đến khi Phốt phát được tái phục hồi (hoặc được bổ sung từ một nguồn nào đó), quang hợp lại tiếp tục phát triển ở một chu kỳ mới.

Hútchinson (1957) khi đề cập đến vai trò của Phốtpho trong biển đã nói: “Trong số tất cả các nguyên tố có mặt trong cơ thể sống thì Phốtpho chắc chắn có ý nghĩa sinh thái hơn, bởi vì tỷ lệ khối lượng của nó so các nguyên tố khác có trong cơ thể thường cao hơn rất nhiều so với cũng tỷ lệ ấy trong các nguồn mà từ đó các sinh vật chọn được các nguyên tố cần thiết. Rõ ràng rằng sự thiếu hụt Phốtpho trong môi trường đã hạn chế sức sản xuất sơ nhiều hơn so với sự thiếu hụt bất kỳ một chất nào, loại trừ nước”.

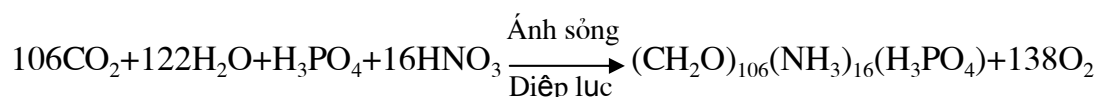
Như vậy, giữa Phốt phát và thực vật phù du biển có mối quan hệ rất chặt chẽ. Mối quan hệ này là cơ sở cho việc đánh giá khối lượng chất hữu cơ được thành tạo trong quá trình quang hợp (năng suất sơ cấp - primary productivity), đó là một thông số quan trọng trong việc đánh giá tiềm năng nguồn lợi sinh vật của vùng biển.

5.1.3 Các nguồn tiêu thụ và bổ sung Phốtpho vô cơ trong biển

Quang hợp của thực vật, chủ yếu là thực vật nổi (Phytoplankton) là quá trình duy nhất làm giảm nồng độ Phốt phát trong nước biển. Phương trình phản ứng quang hợp được Sverdrup viết ở dạng sau:

$1300 \text{ Kcal năng lượng ánh sáng} + 106\text{CO}_2 + 90\text{H}_2\text{O} + 16\text{NO}_3 + \text{PO}_4 + \text{các nguyên tố khoáng} = 13\text{Kcal thế năng chứa trong } 3258 \text{ gam nguyên sinh chất} (106\text{C}, 180\text{H}, 46\text{O}, 16\text{N}, 1\text{P}, 815 \text{ gam chất tro}) + 154\text{O}_2 + 1287 \text{ Kcal năng lượng nhiệt phát tán}.$

Một dạng khác của phản ứng quang hợp được Nihoul, Beckers mô tả như sau:



Theo các phương trình trên, để tạo ra một lượng chất hữu cơ trong đó có 106 phân tử Cacbon, thực vật đã lấy ở môi trường 16 phân tử Nitơ và 1 phân tử Phốtpho (quy về tỷ lệ theo khối lượng sẽ là C:N:P=41:7,2:1 hay 100:17,5:2,4). Một số tác giả lại đánh giá tỷ lệ sử dụng các nguyên tố trong quang hợp (tính theo khối lượng) vào khoảng C:N:P=100:(20-23):(2-3). Mặc dù có khác nhau ít nhiều, song các tỷ lệ này đều cho thấy nhu cầu định lượng của thực vật đối với các nguyên tố cơ bản trong quá trình tổng hợp chất hữu cơ.

Trong biển, quang hợp chỉ xuất hiện ở lớp nước trên cùng (khoảng 0-200m) nơi có ánh sáng lan truyền tới nên nguồn tiêu thụ Phốtpho của biển cũng hoàn toàn nằm ở lớp nước này. Tốc độ tiêu thụ Phốtpho đương nhiên phụ thuộc vào tốc độ quá trình quang hợp và do đó phụ thuộc vào nhiều điều kiện sinh học, sinh thái và môi trường.

Trong biển không có hiện tượng kết tủa Phôt phát bằng con đường hoá học vì nồng độ các muối này còn rất xa độ bão hoà.

Dòng từ lục địa là một nguồn bổ sung Phốtpho vô cơ cho biển. Hàng năm, các dòng sông của hành tinh đã tải ra biển khoảng 300 đến 1000 tấn Phốtpho dưới dạng các hợp chất vô cơ và hữu cơ. Tuy nhiên, nguồn này chỉ có ý nghĩa trực tiếp ở các vùng biển ven bờ, cửa sông và phụ thuộc rất nhiều vào các đặc trưng của dòng chảy từ lục địa ra biển.

Nguồn chính tạo ra Phốtpho vô cơ trong nước biển là quá trình tái sinh. Phần lớn lượng Phốtpho đã được thực vật đồng hoá, tiếp theo là các động vật ở các bậc dinh dưỡng khác nhau đồng hoá sẽ trở lại môi trường nước biển trong các hoạt động sống và trong quá trình phân huỷ và

khoáng hoá các tàn tích hữu cơ. Harvey H.W. đã phân biệt hai kiểu tái sinh là trực tiếp và gián tiếp.

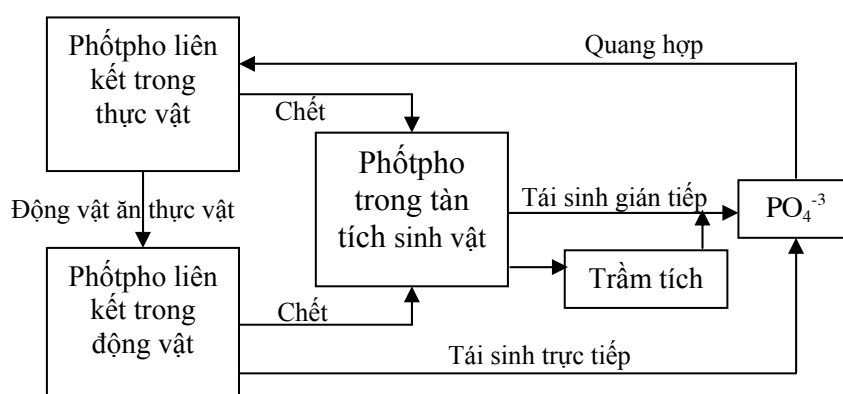
Tái sinh trực tiếp Phốtpho vô cơ xảy ra trong các quá trình hô hấp, bài tiết của sinh vật biển. Trong quá trình này, các sản phẩm của hoạt động hô hấp, bài tiết (kể cả thức ăn thừa chưa tiêu hoá hết) trong đó có chứa các Phốt phát được sinh vật thải trực tiếp vào môi trường. Như vậy một phần Phốtpho vô cơ mặc dù đã được các sinh vật sử dụng nhưng đã nhanh chóng trở lại môi trường và lại tiếp tục được thực vật sử dụng trong quang hợp. Quá trình tái sinh trực tiếp chỉ xảy ra ở lớp nước tầng trên nơi có hoạt động sống của sinh vật biển.

Tái sinh gián tiếp Phốtpho vô cơ xảy ra trong các giai đoạn khác nhau của quá trình phân huỷ và khoáng hoá tàn tích sinh vật là xác chết của động thực vật, các mảnh vụn hữu cơ, cặn bã thải của hoạt động bài tiết, hô hấp... Quá trình này do các vi sinh vật phân giải hoặc các men thực hiện, có thể xảy ra trong điều kiện có Ôxy hoặc không có Ôxy. Sản phẩm cuối cùng của quá trình phân huỷ và khoáng hoá chất hữu cơ là các chất vô cơ, trong đó có các Phốt phát được trả lại cho môi trường. Quá trình tái sinh gián tiếp Phốtpho xảy ra chủ yếu ở các lớp nước sâu và đáy (có thể xảy ra ở cả các lớp trầm tích), nơi có nhiều tàn tích sinh vật lắng chìm từ các lớp nước bên trên xuống. Giới hạn trên của vùng tái sinh gián tiếp trong biển chính là lớp nhảy vọt mật độ. Tại đây mật độ nước biển biến đổi đột ngột theo độ sâu là nguyên nhân làm giảm tốc độ chìm lắng của vật chất lơ lửng và biến lớp này thành "kho chứa" các tàn tích sinh vật.

Như vậy, đối với biển sâu và đại dương, Phốt phát được giải phóng trong quá trình tái sinh sẽ rơi vào hai vùng với ranh giới là lớp nhảy vọt: vùng bên trên có quá trình tái sinh trực tiếp xảy ra với tốc độ nhanh và Phốtpho vô cơ hoàn trả cho môi trường lại có thể được thực vật sử dụng ngay vào quang hợp; vùng bên dưới có quá trình tái sinh gián tiếp xảy ra với tốc độ chậm hơn nhưng do sản phẩm tái sinh không được sử dụng ngay nên đã trở thành vùng tích luỹ và dự trữ Phốt phát cho biển. Đối với các vùng biển nông và ven bờ, mọi kiểu tái sinh Phốt phát đều có thể nằm ngay trong tầng quang hợp. Mặc dù quá trình tái sinh gián tiếp ở các

lớp nước sâu và đáy xảy ra với tốc độ chậm (phụ thuộc vào bản chất hoá học của chất hữu cơ và các điều kiện phân giải) song đó lại là nguồn chủ yếu tạo nên hợp phần dinh dưỡng Phốtpho vô cơ cho biển. Nhờ các quá trình động lực, xáo trộn thẳng đứng và khuếch tán mà lớp quang hợp luôn luôn được bổ sung Phốt phát từ các lớp nước sâu và đáy nên đã không bị trở thành vùng "cần cỗi" dinh dưỡng. Ví dụ, theo tính toán của Đoàn Bộ, trong mùa hè mỗi mét khối nước của lớp quang hợp ở vùng biển nam Trung bộ sau 1 ngày đêm được nước trời cung cấp thêm khoảng 1-2 mg Phốtpho để chi dùng cho quang hợp. Đây là một trong những điều kiện thuận lợi để tốc độ tổng hợp sản phẩm sơ cấp ở vùng biển này đạt khá cao, khoảng 50-80 mgC/m³/ngày, biến vùng biển này thành vùng sinh thái trù phú.

Tóm lược các quá trình tác động đến nồng độ Phốt phát trong biển được thể hiện trên sơ đồ chu trình Phốtpho (hình 5.1).

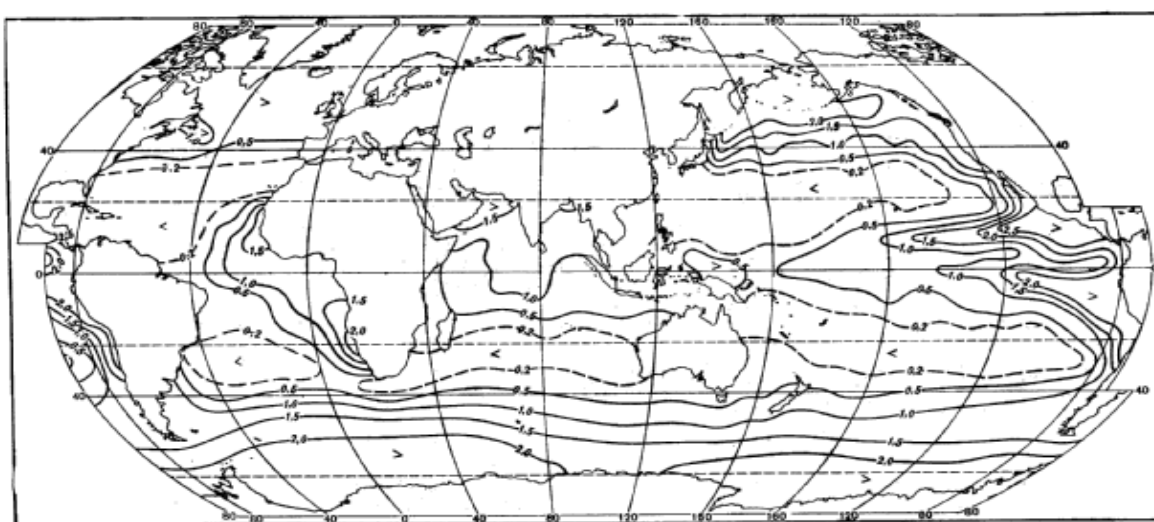


Hình 5.1: Sơ đồ chu trình Phốtpho trong biển (theo Đoàn Bộ)

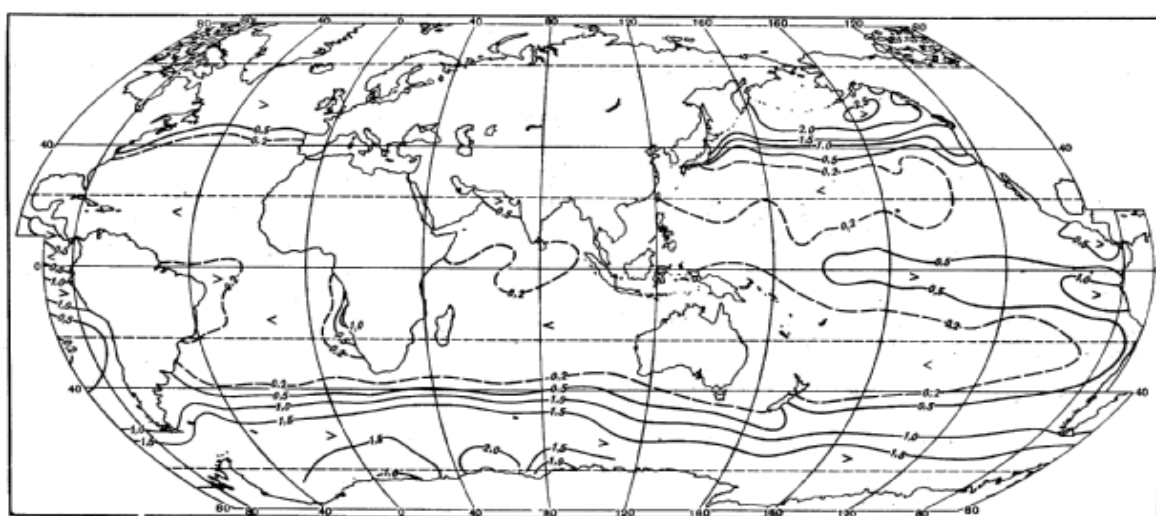
5.1.4 Phân bố Phốt phát trong biển

Nồng độ các Phốt phát hoà tan trong nước biển thường dao động trong giới hạn tương đối rộng, từ 0 đến 100 mgP/m³. Tại mỗi vị trí và mỗi thời điểm, nồng độ các Phốt phát phụ thuộc vào tương quan giữa quá trình tiêu thụ và sản sinh chúng. Phân bố Phốt phát theo mặt rộng trong lớp nước tầng mặt (tầng quang hợp) của đại dương thế giới có quy luật chung là nồng độ Phốt phát ở vùng biển nhiệt đới và cận nhiệt đới thấp nhất (thường nhỏ hơn 0,2 µg-At.P/l), ở vùng xích đạo cao hơn (khoảng 0,2 đến trên 0,5 µg-At.P/l) và đạt cực đại ở các vùng biển vĩ độ cao (trên

1,5 $\mu\text{g-At.P/l}$) - hình 5.2, 5.3. Đặc điểm này hoàn toàn tương ứng với đặc điểm phân bố các điều kiện của quang hợp như nhiệt độ, độ muối, cường độ bức xạ... Cụ thể, các vùng biển nhiệt đới và cận nhiệt đới có nhiều điều kiện thuận lợi cho sự sống, đặc biệt là năng lượng bức xạ dồi dào, đó chính là các vùng biển có cường độ quang hợp mạnh nhất nên Phốt phát bị tiêu thụ nhiều nhất. Cùng với điều đó, mức độ ổn định cao theo phương thẳng đứng của các khối nước vùng biển nhiệt đới đã cản trở xáo trộn, dẫn đến hạn chế sự bổ sung Phốt phát từ lớp nước tầng sâu lên lớp quang hợp.



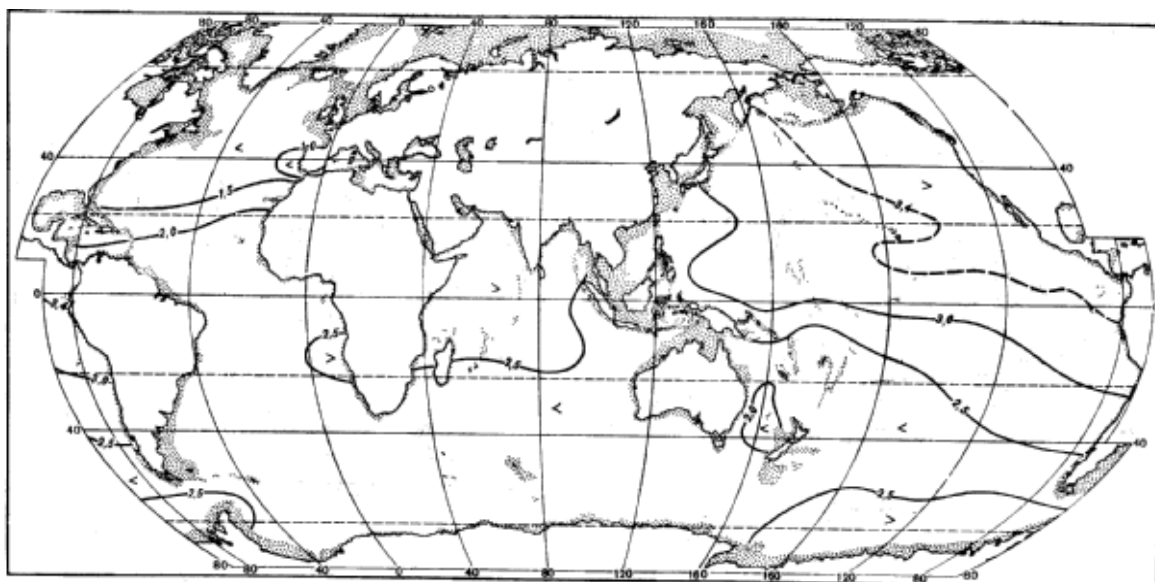
Hình 5.2: Phân bố Phốt phát ($\mu\text{g-At.P/l}$) trong lớp mặt đại dương vào thời gian mùa đông ở bắc bán cầu (theo Borodôpxki)



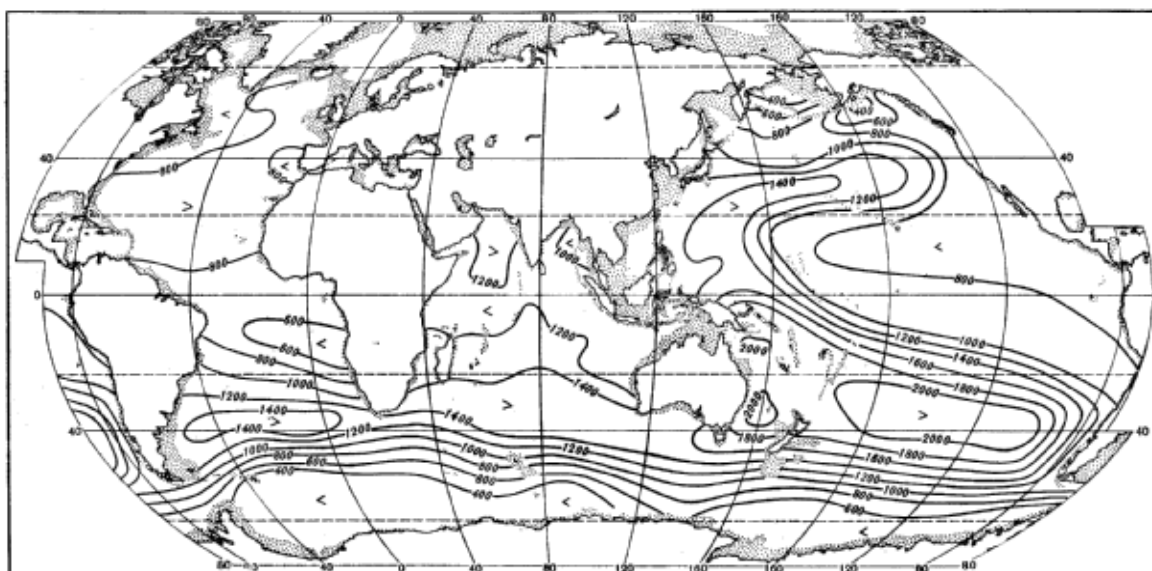
Hình 5.3: Phân bố Phốt phát ($\mu\text{g-At.P/l}$) ở độ sâu 100m trong đại dương vào thời gian mùa đông ở bắc bán cầu (theo Borodôpxki)

Phân bố Phốt phát theo độ sâu trong biển và đại dương có đặc điểm chung là nồng độ Phốt phát trong các lớp nước tầng trên, nhất là lớp quang hợp nhỏ hơn trong các lớp nước sâu và đáy. Xu thế phân bố này gặp thấy trong tất cả các đại dương và đa số các biển và được quyết định bởi tương quan vị trí và cường độ các nguồn sản sinh và tiêu thụ Phốtpho. Trong lớp nước mặt, nồng độ Phốt phát có giá trị nhỏ và tương đối đồng nhất, trong lớp nhảy vọt mật độ - tầng nhanh, trong lớp Ôxy cực tiểu (ở độ sâu khoảng 500-1200m) - đạt cực đại và sau đó lại tương đối đồng nhất và giảm đôi chút ở các độ sâu lớn (hình 5.4).

Như đã thấy trên hình 5.4, cực đại nồng độ Phốt phát ở độ sâu khoảng 500-1200m trong tất cả các đại dương thể hiện khá rõ. Giá trị cực đại nồng độ Phốt phát và phân bố độ sâu có cực đại được thể hiện trên các hình 5.5, 5.6. Nguyên nhân hình thành vùng cực đại nồng độ Phốt phát cũng chính là nguyên nhân hình thành vùng cực tiểu Ôxy hoà tan. Có thể thấy rõ sự trùng hợp độ sâu cực đại Phốt Phát với độ sâu cực tiểu Ôxy hoà tan khi so sánh tương ứng các hình 5.4, 5.6 với các hình 3.2, 3.3 ở chương 3 (hình 3.2 là profil thẳng đứng của Ôxy hoà tan trong các đại dương và hình 3.3 - phân bố độ sâu cực tiểu Ôxy).



Hình 5.5: Phân bố giá trị cực đại nồng độ Phốt phát ($\mu\text{g-At.P/l}$) trong các đại dương (theo Borodôpxki)



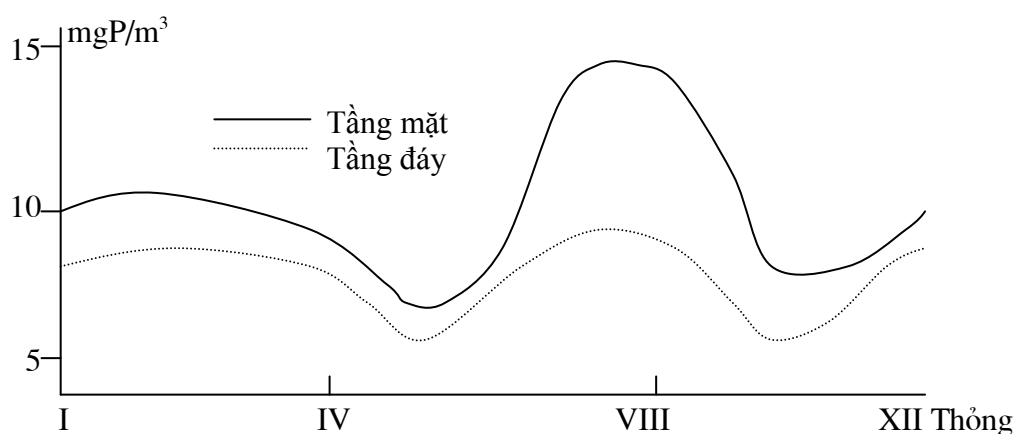
Hình 5.6: Phân bố độ sâu (m) có cực đại nồng độ Phốt phát trong các đại dương (theo Borodôpxki)

Theo thời gian, nồng độ Phốt phát có 2 chu kỳ biến đổi: chu kỳ mùa và chu kỳ ngày đêm. Cả 2 biến đổi này đều phụ thuộc vào biến đổi của quang hợp và do vậy nó chỉ xảy ra ở lớp nước tầng trên. Riêng đối với vùng biển ven bờ, quy luật biến đổi mùa của Phốt phát còn có thể bị chi phối bởi sự biến thiên của lưu lượng nước từ lục địa đổ ra biển.

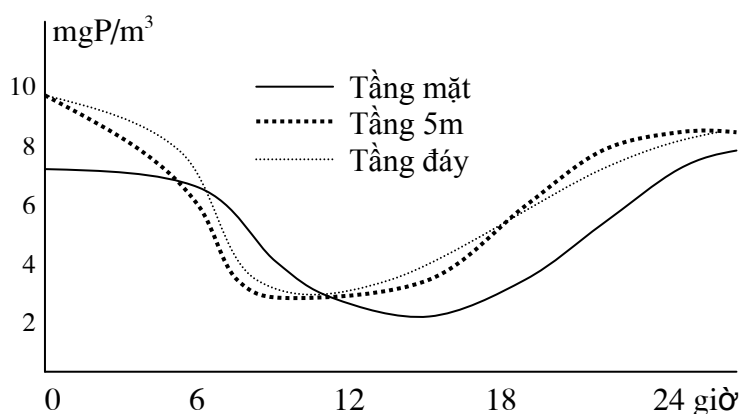
Chi phối mạnh mẽ đối với biến đổi mùa của Phốt phát trong biển chính là sự biến đổi mùa của các điều kiện quang hợp, trong đó biến đổi của năng lượng bức xạ mặt trời và nhiệt độ môi trường có ý nghĩa nhất. Các biến đổi này diễn ra ở các vùng biển vĩ độ cao rõ rệt hơn so với vùng biển nhiệt đới nên biến đổi mùa của Phốt phát cũng chủ yếu xảy ra ở vùng biển vĩ độ cao. Trong chu kỳ mùa, nồng độ Phốt phát đạt cực tiểu vào mùa xuân-hè là thời gian quang hợp phát triển mạnh, cực đại vào mùa thu-đông là thời gian tích lũy Phốt phát trong các quá trình phân huỷ chất hữu cơ. Như vậy biến đổi mùa của Phốt phát hoàn toàn ngược pha với biến đổi mùa của Ôxy hoà tan.

Ở các vùng biển nhiệt đới, biến đổi mùa của Phốt phát thể hiện không rõ ràng do tại đây quanh năm bức xạ dồi dào, nhiệt độ "ấm áp" và biên độ năm của các điều kiện này không lớn - đó là những điều kiện sinh thái thuận cho quang hợp. Tuy nhiên, do tính chất đa thành phần loài của thực vật nổi vùng biển nhiệt đới với nhiều chu kỳ phát triển khác nhau đã dẫn tới có thể xuất hiện nhiều cực tiểu xen lẫn các cực đại

của nồng độ Phốt phát trong năm. Đối với các vùng biển ven bờ, vùng cửa sông, vũng, vịnh... biến đổi mùa của Phốt phát chủ yếu phụ thuộc vào biến đổi của lưu lượng nước từ lục địa đổ ra bởi đó là một nguồn quan trọng bổ sung Phốt phát cho vùng biển ven bờ. Điều này được thể hiện rõ trên hình 5.7 với cực đại mùa hè của Phốt phát trong nước biển vùng ven bờ tây vịnh Bắc bộ trùng với mùa mưa lũ (tháng 7-8) ở miền Bắc Việt Nam.



Hình 5.7: Biến trình năm giá trị trung bình nồng độ Phốt phát vùng biển ven bờ tây vịnh Bắc Bộ (theo Đoàn Bộ)



Hình 5.8:
Biến trình nồng độ Phốt phát ngày 27-7-1980 tại trạm Bạch Hổ, vùng biển Đông Nam bộ (theo Đoàn Bộ)

Biến đổi Phốt phát trong một ngày đêm hoàn toàn phụ thuộc vào biến đổi của cường độ quang hợp và có đặc điểm chung là ban ngày nồng độ Phốt phát giảm thấp do bị tiêu thụ, ban đêm nồng độ Phốt phát tăng cao do được tích lũy trong quá trình tái sinh (hình 5.8). Quy luật này thường bị phá huỷ do các hiện tượng thời tiết bất thường hoặc chế độ động lực của vùng biển diễn biến phức tạp.

5.2 CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG NITƠ VÔ CƠ

5.2.1 Dạng tồn tại và ý nghĩa

Các hợp chất của Nitơ trong biển cũng đa dạng như của Phốtpho, nhưng các quá trình ảnh hưởng tới nồng độ của chúng còn phức tạp hơn nhiều. Nitơ tồn tại trong nước biển ngoài dạng phân tử (khí N_2 đã được xét ở chương 3) còn tồn tại trong các hợp chất vô cơ và hữu cơ khác nhau (kể cả trong các cơ thể sống), dưới dạng lơ lửng hay hoà tan. Tương tự các dạng tồn tại của Phốtpho, trong nước biển các hợp chất của Nitơ cũng có 4 dạng tồn tại: Nitơ hữu cơ lơ lửng (Nhcll), Nitơ hữu cơ hoà tan (Nhcht), Nitơ vô cơ lơ lửng (Nvcll) và Nitơ vô cơ hoà tan (Nvcht).

Nitơ hữu cơ có trong thành phần protit của các mô sinh vật và các sản phẩm phân huỷ protit trong biển. Các hợp chất hữu cơ chứa Nitơ tồn tại trong nước biển dưới dạng lơ lửng (tàn tích sinh vật) hoặc các phân tử hoà tan được tạo ra trong các quá trình sinh học và phân huỷ sinh hoá các tàn tích hữu cơ. Nitơ vô cơ lơ lửng có trong thành phần các keo khoáng có nguồn gốc từ nham thạch phun trào hoặc trầm tích được sông đưa ra biển.

Phần quan trọng và có ý nghĩa nhất của các hợp chất Nitơ trong biển là hợp phần Nitơ vô cơ hoà tan, tồn tại ở dạng ion Amoni (NH_4^+), Nitrit (NO_2^-) và Nitrat (NO_3^-). Đây là dạng tồn tại mà thực vật có thể đồng hoá được Nitơ trong quá trình quang hợp để tổng hợp nên chất hữu cơ. Vai trò của hợp phần này trong nước biển cũng tương tự các loại đạm trong đất đối với cây trồng. Ý nghĩa dinh dưỡng của Nitơ trong biển hoàn toàn do dạng này tạo nên.

Giữa các dạng Nitơ vô cơ và hữu cơ cũng có sự chuyển hoá lẫn nhau tương tự Phốtpho. Sự chuyển hoá được thực hiện trong hai quá trình trái ngược: quang hợp và phân huỷ chất hữu cơ. Nitơ trong các hợp chất Nitơ vô cơ (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) khi được thực vật đồng hoá trong quá trình quang hợp đã tham gia vào thành phần mô của thực vật và trở thành Nitơ liên kết trong tế bào thực vật, tiếp đó được chuyển hoá thành Nitơ liên kết trong tế bào động vật ở các bậc dinh dưỡng khác nhau. Ngược lại, quá trình phân huỷ và khoáng hoá các tàn tích hữu cơ ở các

giai đoạn khác nhau đã chuyển hầu hết Nitơ liên kết trong các chất hữu cơ thành các hợp chất Nitơ vô cơ trả lại cho môi trường.

Từ đây chúng ta cũng dành sự xem xét đối với riêng hợp phần Nitơ vô cơ hoà tan.

5.2.2 Các nguồn tiêu thụ và bổ sung Nitơ vô cơ trong biển

Như đã thấy trong phương trình phản ứng quang hợp (đã nêu ở mục 5.1.3), tỷ lệ đồng hoá Nitơ vô cơ (và Phốtpho) để tổng hợp chất hữu cơ của thực vật là $C:N:P=41:7,2:1$. Tương tự như đối với Phốtpho, quang hợp của thực vật biển, chủ yếu là thực vật phù du là quá trình duy nhất làm giảm nồng độ Nitơ vô cơ trong biển. Do vậy nguồn tiêu thụ các hợp chất dinh dưỡng Nitơ vô cơ cũng chỉ xuất hiện ở các lớp nước tầng trên, nơi có hoạt động quang hợp. Tốc độ tiêu thụ Nitơ vô cơ đương nhiên phụ thuộc vào tốc độ quá trình quang hợp và do đó phụ thuộc vào nhiều điều kiện sinh học, sinh thái và môi trường. Khi gặp các điều kiện thuận lợi, thực vật phù du phát triển mạnh có thể làm triệt tiêu nồng độ các hợp chất dinh dưỡng Nitơ vô cơ, khi đó thực vật tạm ngừng phát triển. Cho đến khi Nitơ vô cơ được tái phục hồi (hoặc được bổ sung từ một nguồn nào đó), thực vật lại tiếp tục phát triển ở một chu kỳ mới. Mặc dù đã biết khá rõ về lượng Nitơ được thực vật đồng hoá, song tỷ lệ đồng hoá Nitơ ở các dạng NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- còn chưa được nghiên cứu nhiều. Theo một số tác giả, dạng Nitrat thường được thực vật biển sử dụng nhiều hơn, tiếp đó là dạng Amoni và cuối cùng là Nitrit.

Dòng nước từ lục địa là một nguồn từ bên ngoài bổ sung Nitơ vô cơ cho biển. Với lưu lượng nước 35,5 nghìn km^3 /năm và nồng độ trung bình các hợp chất Nitơ vô cơ trong nước sông khoảng 0,3 mgN/l, hàng năm dòng từ lục địa đã tải ra biển trên 10 triệu tấn Nitơ vô cơ dưới dạng các muối Amoni và Nitrat. Tuy vậy, nguồn này chỉ có ý nghĩa đối với các vùng biển ven bờ, cửa sông, vũng, vịnh... và phụ thuộc chặt chẽ vào các đặc trưng của dòng chảy từ lục địa đổ ra.

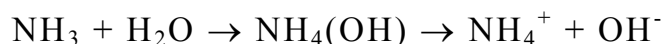
Nước rơi khí quyển cũng là một nguồn từ bên ngoài bổ sung Nitơ vô cơ cho biển. Nồng độ trung bình các hợp chất Nitơ vô cơ trong nước mưa khoảng 0,1-0,2 mgN/l, khi có hiện tượng phóng điện trong khí quyển có thể cao hơn. Hàng năm, lượng nước rơi từ khí quyển (411

nghìn km³/năm) đã bổ sung cho lớp nước mặt đại dương khoảng 40-80 triệu tấn các hợp chất Nitơ vô cơ. Do sự phân bố không đều theo thời gian và không gian của lượng nước rơi khí quyển nên nguồn này chỉ có ý nghĩa ở một số khu vực, trong một số giai đoạn phụ thuộc vào các đặc trưng khí hậu của vùng biển.

Ngoài ra, quá trình chuyển Nitơ tự do trong khí quyển (khí N₂) thành Nitơ liên kết dưới tác dụng của vi khuẩn họ *Bacteriaceae* (các giống *Clostridium* và *Azotobacter*) và sau đó theo nước mưa đi vào biển cũng có thể là một nguồn bổ sung Nitơ vô cơ cho biển. Tuy nhiên quá trình này còn chưa được nghiên cứu nhiều.

Nguồn cơ bản của các hợp chất Nitơ vô cơ trong biển là quá trình tái sinh. Tái sinh trực tiếp Nitơ vô cơ xảy ra ở các lớp nước tầng trên trong các hoạt động hô hấp, bài tiết của sinh vật. Các sản phẩm hô hấp, bài tiết trong đó có cả thức ăn chưa tiêu hoá hết bao gồm các hợp chất khác nhau như Amoniac, Ure, Trimetylamin, axit amin và Amôni, Nitrit, Nitrat được thải trực tiếp ra môi trường có thể sẽ được thực vật sử dụng ngay trong quang hợp. Tái sinh gián tiếp Nitơ vô cơ xảy ra trong quá trình phân giải chất hữu cơ là phần còn lại của các sản phẩm hô hấp, bài tiết cùng các xác chết sinh vật, các tàn tích, mảnh vụn hữu cơ có nguồn gốc khác nhau. Sản phẩm cuối cùng của quá trình phân giải chất hữu cơ là các chất vô cơ trong đó có các hợp chất Nitơ vô cơ được trả lại cho môi trường. Tái sinh gián tiếp diễn ra chủ yếu ở các lớp nước sâu và đáy dưới tác động của các vi sinh vật phân giải hoặc các men. So với tái sinh gián tiếp Phốtpho vô cơ, tái sinh gián tiếp Nitơ xảy ra chậm hơn nhiều do Nitơ tham gia vào thành phần của chất hữu cơ rất bền vững, như là một trong những đơn vị cấu trúc cơ bản của Protit.

Khác với các hợp chất Phốtpho vô cơ là dẫn xuất phân ly của axit yếu H₃PO₄, các hợp chất Nitơ vô cơ tồn tại trong nước biển ở dạng ion độc lập nên chúng không nằm trong hệ cân bằng kiểu axit phân ly. Tuy nhiên trong những điều kiện nhất định chúng vẫn có thể chuyển hoá lẫn nhau bằng các quá trình sinh hoá học. Như đã biết, Amoniac (NH₃) cũng là một trong các sản phẩm của quá trình tái sinh Nitơ vô cơ. Sản phẩm này có thể chuyển thành Amoni (NH₄⁺) theo cơ chế sau:

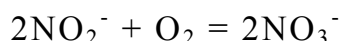


Tiếp đó Amôni có thể được thực vật đồng hoá trong quang hợp nhưng cũng có thể bị ôxy hoá và chuyển thành Nitrit. Đến lượt mình, Nitrit cũng được thực vật đồng hoá và cũng có thể bị ôxy hoá chuyển thành Nitrat. Quá trình chuyển Nitơ từ NH_3 thành NH_4^+ , tiếp đó thành NO_2^- và NO_3^- trong biển được thực hiện có thể có sự tham gia của vi khuẩn và gọi là quá trình nitrat hoá hay đạm hoá (Nitrification).

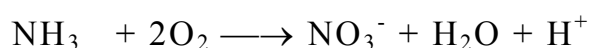
Giai đoạn thứ nhất của quá trình đạm hoá chuyển NH_4^+ thành NO_2^- được thực hiện dưới tác động của các vi khuẩn nitrat hóa (họ *Bacteriaceae*, giống *Nitrocomonas* Win) theo cơ chế sau:



Giai đoạn tiếp theo của quá trình đạm hoá được thực hiện dưới tác động của các vi khuẩn họ *Bacteriaceae* giống *Nitrobaeter* Win:



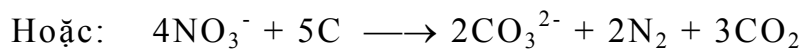
Cả hai phản ứng đạm hoá đều toả nhiệt và các vi khuẩn đã sử dụng năng lượng này để tồn tại và phát triển. Các sản phẩm NH_3 và NH_4^+ được gọi là sản phẩm ban đầu của đạm hoá, NO_2^- là sản phẩm trung gian nên kém bền vững và NO_3^- là sản phẩm sau cùng nên rất ổn định. Trên thực tế, đạm hoá có thể không xảy ra tuần tự theo các giai đoạn như đã nêu mà có thể diễn ra gọn hơn theo các cơ chế sau:



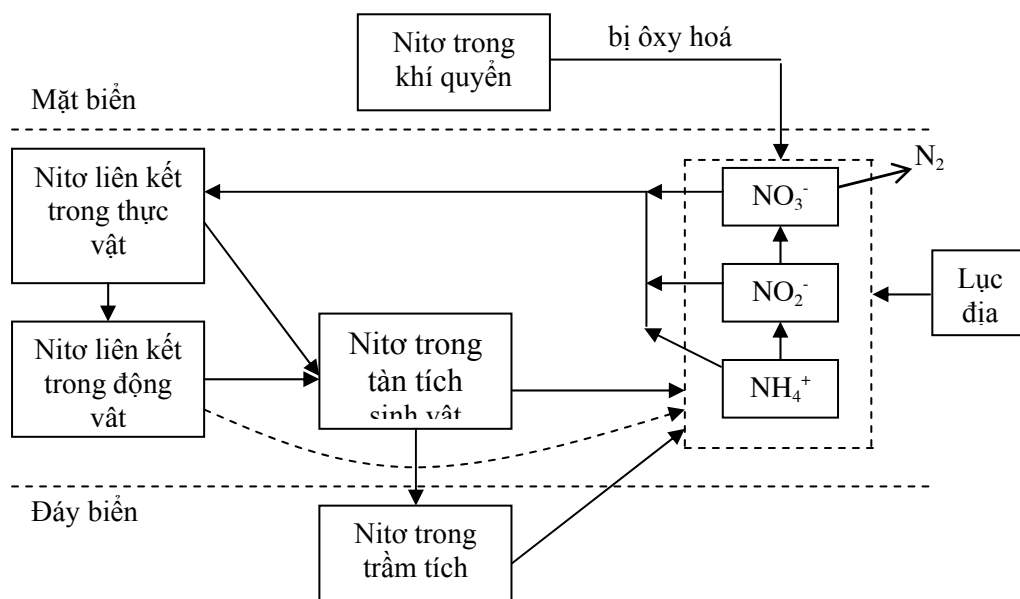
Ngoài ra, trong lớp nước biển sát mặt, dưới tác dụng mạnh của tia cực tím có thể xảy ra quá trình ôxy hoá Amôni để chuyển thành Nitrit, và cũng không loại trừ khả năng các phản ứng ôxy hoá này xảy ra dưới tác dụng xúc tác của các men.

Như vậy, đạm hoá chỉ có thể xảy ra trong các điều kiện ưa khí (có Ôxy hoà tan). Ngược lại với quá trình đạm hoá là quá trình khử Nitơ của NO_3^- , được gọi là quá trình nghịch đạm hoá (Denitrification). Trong điều kiện yếm khí (thiếu Ôxy) và có mặt các chất phi Nitơ (ví dụ tinh bột, xenlulo...), quá trình khử Nitơ của Nitrat thành Nitơ tự do (khí N_2) xảy ra dưới tác dụng của nhóm vi khuẩn thuộc họ *Pseudomonadaceae* diễn ra

như sau:



Tóm lược các quá trình và các nguồn tác động đến hợp phần dinh dưỡng Nitơ vô cơ trong biển được mô tả trên sơ đồ (hình 5.9).



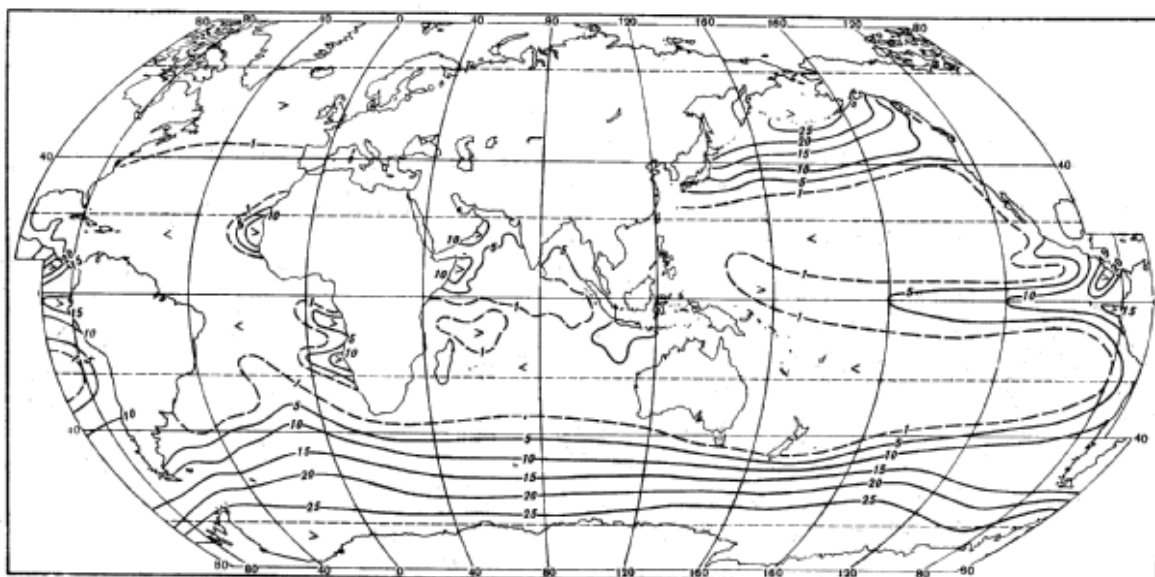
Hình 5.9: Sơ đồ chu trình Nitơ trong biển (theo Đoàn Bộ)

5.2.3 Phân bố các hợp chất Nitơ vô cơ trong biển

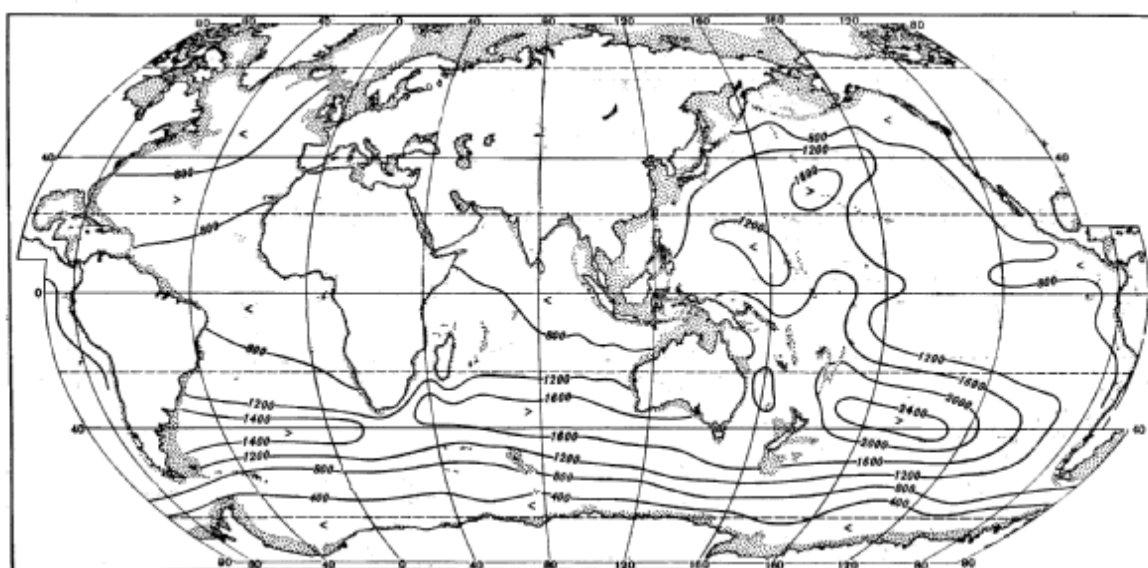
Đối với Nitrat, quy luật phân bố, biến động cùng các nguyên nhân chi phối đến nó hoàn toàn tương tự Phốt phát. Riêng đối với Nitrit và Amoni do ảnh hưởng quá trình đạm hoá nên xu thế phân bố và biến động bị biến dạng ít nhiều.

Trong nước biển, nồng độ Nitrat có thể biến đổi từ 0 đến 400-500 mgN/m³. Phân bố nồng độ Nitrat trong lớp mặt đại dương có quy luật giảm dần từ các vùng biển vĩ độ cao xuống vùng biển nhiệt đới và xích đạo. Trong lớp nước sát mặt ở vùng biển nhiệt đới rất hay gặp hiện tượng không có Nitrat vì chúng bị thực vật phù du hấp thụ nhanh chóng, mặt khác, sự ổn định của cấu trúc thẳng đứng các khối nước đã cản trở sự trao đổi dinh dưỡng giữa tầng quang hợp với các tầng sâu. Ở các vùng biển vĩ độ cao vào thời gian xuân-hè khi thực vật phát triển mạnh cũng có thể gặp trường hợp nồng độ Nitrat bằng 0. Hình 5.10 mô tả phân bố

Nitrat trong lớp nước bề mặt đại dương.



Hình 5.10: Phân bố Nitrat ($\mu\text{g-At.N/l}$) trong lớp mặt đại dương vào thời gian mùa đông ở bắc bán cầu (theo Borodôpxki)



Hình 5.11: Phân bố độ sâu (m) có cực đại Nitrat trong đại dương (theo Borodôpxki)

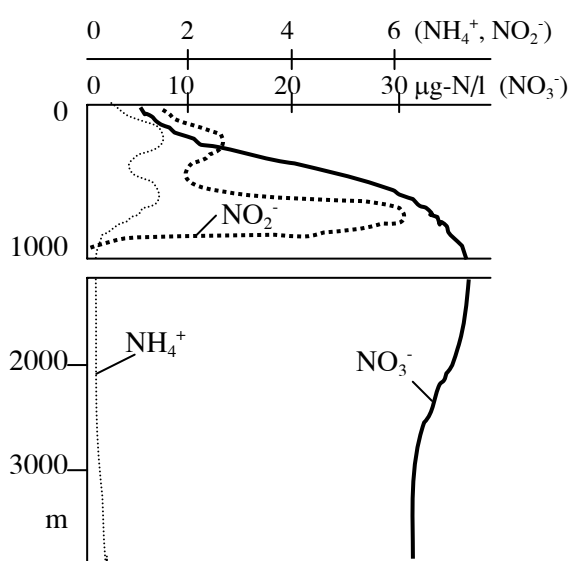
Theo độ sâu, phân bố nồng độ Nitrat cũng tương tự như Phốt phát với xu thế tăng theo độ sâu và đạt cực đại trong lớp Ôxy cực tiểu. Tuy nhiên, do quá trình tái sinh gián tiếp Nitơ ở các lớp nước sâu và đáy chậm hơn so với tái sinh Phốtpho nên cực đại của Nitrat thường nằm sâu hơn của Phốt phát. Hình 5.11 dưới đây mô tả phân bố độ sâu cực đại

nồng độ Nitrat.

Theo thời gian, Nitrat cũng có 2 chu kỳ biến đổi: chu kỳ mùa và chu kỳ ngày đêm. Cả hai biến đổi này đều phụ thuộc vào biến đổi của quang hợp tương tự như đối với Phốt phát.

Nồng độ trung bình Nitrit trong lớp nước mặt biển khá nhỏ, chỉ vào khoảng 10 mgN/m^3 , ít khi đạt tới $20\text{-}30 \text{ mgN/m}^3$. Nitrit là sản phẩm trung gian của quá trình đạm hoá nên không bền, mùa đông thường biến mất do bị chuyển thành Nitrat, mùa xuân xuất hiện do bắt đầu phân huỷ và khoáng hoá chất hữu cơ mới, cuối hè-đầu thu đạt cực đại. Nitrit chỉ tồn tại ở các lớp nước tầng trên, cực đại thường ở dưới lớp quang hợp, khoảng hơn 50m sâu. Cực đại của Nitrit thể hiện rõ nhất vào mùa thu khi cường độ quá trình khoáng hoá chất hữu cơ lớn nhất. Ở các độ sâu lớn hơn nồng độ Nitrit không đáng kể.

Nồng độ trung bình Amôni trong lớp nước mặt biển vào khoảng $20\text{-}25 \text{ mgN/m}^3$. Theo độ sâu do ảnh hưởng của quá trình đạm hoá nên nồng độ Amôni giảm. Amôni thường tăng cao trong mùa thu đông khi quá trình phân huỷ chất hữu cơ xảy ra mạnh mẽ, giảm vào mùa xuân hè khi quang hợp phát triển. Trên hình 5.12 mô tả phân bố theo độ sâu của hợp phần dinh dưỡng Nitơ vô cơ ở vùng biển tây bắc Thái Bình Dương. Thấy rõ xu thế phân bố của Nitrat (sản phẩm cuối cùng của quá trình đạm hoá) hoàn toàn tương tự Phốt phát. Các ion Amôni và Nitrit do bị chi phối bởi quá trình đạm hoá nên xu thế phân bố bị biến dạng



Hình 5.12:
Phân bố theo độ sâu
của hợp phần dinh
dưỡng Nitơ vô cơ ở
vùng biển tây bắc
Thái Bình Dương
(Khảo sát của tàu
Vitiazo)

5.3 CÁC HỢP CHẤT DINH DƯỠNG SILIC VÔ CƠ

5.3.1 Ý nghĩa và dạng tồn tại trong nước biển của các hợp chất dinh dưỡng Silic vô cơ

Silic là một trong các nguyên tố dinh dưỡng được các sinh vật đồng hoá để tạo nên lớp vỏ của mình. Cũng như các hợp chất dinh dưỡng vô cơ Photpho và Nitơ, Silic trước hết được các thực vật đồng hoá trong quá trình quang hợp, tiếp đó được các động vật ở các bậc dinh dưỡng khác nhau đồng hoá. Nhu cầu Silic trong quang hợp của các loài thực vật biển là không như nhau, có thể có loài cần nhiều, có loài cần ít. Theo Sverdrup, tỷ lệ đồng hoá Silic so với các nguyên tố dinh dưỡng khác trong quang hợp của các loài tảo khuê (tảo silic) là $C:Si:N:P=42:28:7:1$.

Nhìn chung, nhu cầu của thực vật quang hợp đối với Silic lớn hơn nhu cầu đối với Nitơ và Photpho. Tuy nhiên, do có nguồn dự trữ dồi dào trong vỏ trái đất nên Silic luôn có mặt trong nước biển với nồng độ khá lớn, bao giờ cũng thoả mãn nhu cầu quang hợp của thực vật. Do vậy, Silic không bao giờ là giới hạn của quá trình quang hợp.

Trong nước biển, Silic tồn tại ở nhiều dạng: dung dịch phân tử (của các phần tử Silicat và axit Silicic), huyền phù (của dạng ôxyt Silic $xSiO_2.yH_2O$, các khoáng chất, các hạt sét) và liên kết trong tế bào sinh vật hoặc trong các chất hữu cơ. Trong số các dạng tồn tại này, dạng dung dịch phân tử chiếm ưu thế và cũng được nghiên cứu nhiều hơn do ý nghĩa "dinh dưỡng" của nó. Thực tế, các sinh vật quang hợp cũng chỉ đồng hoá được Silic ở dạng này.

Trong trạng thái dung dịch, Silic tồn tại ở dạng axit Metasilicic H_2SiO_3 và các dẫn xuất phân ly của nó:



Hằng số phân ly của axit Silicic trong nước biển còn chưa được nghiên cứu nhiều, nhưng người ta cho rằng trong hệ Silicat của biển, khối lượng tiểu phần H_2SiO_3 là lớn nhất, ion $HSiO_3^-$ chiếm không quá 10% và SiO_3^{2-} không đáng kể. Do không thể tách rời các tiểu phần của hệ Silicat nên nồng độ Silic vô cơ trong nước biển thực chất là tổng

nồng độ của H_2SiO_3 , HSiO_3^- và SiO_3^{2-} .

5.3.2 Các nguồn của Silic vô cơ trong biển

Trong biển, các nguồn làm tăng và giảm nồng độ Silic cũng tương tự như đối với Phốt Phát, đó là bị thực vật hấp thụ trong quá trình quang hợp, được tái sinh trực tiếp từ các hoạt động hô hấp, bài tiết của sinh vật, được tái sinh gián tiếp từ quá trình phân huỷ và khoáng hoá tàn tích hữu cơ ở các lớp nước sâu và đáy và được bổ sung từ dòng lục địa. Quá trình tái sinh gián tiếp Silic xảy ra thường nhanh hơn so với tái sinh Nitơ và Phốtpho vì sau khi động vật ăn khuê tảo chết đi, vỏ Silic dễ dàng bị tách khỏi xác của chúng. Nhưng chuyển Silic thành dung dịch phân tử đòi hỏi khoảng thời gian nhất định.

Ngoài các nguồn như đã nêu, trong biển Silic còn có những nguồn riêng của mình, đó là: hoà tan các khoáng chất lơ lửng, các nham thạch ở đáy và bờ biển, bờ đảo, hoà tan các bộ xương và các lớp vỏ silic của xác sinh vật; Silic có thể bị hấp phụ bởi các vật lơ lửng trong nước biển và do đó bị lắng đọng theo chúng xuống các lớp nước sâu và đáy.

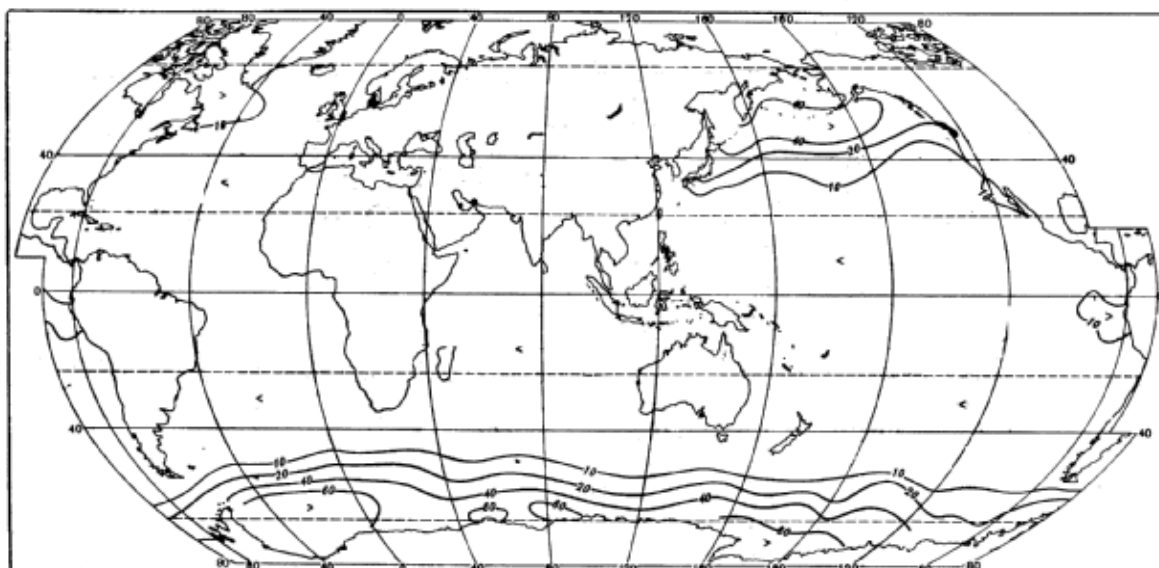
Trong nước biển, mặc dù Silic tồn tại với nồng độ khá lớn (từ vài chục tới vài nghìn mgSi/m^3) song giá trị này còn nhỏ hơn nhiều so với độ hoà tan của nó. Vì vậy nước biển không thể bão hoà các ion Silicat và do đó không thể có kết tủa Silic bằng con đường hoá học. Tuy vậy lượng Silic được tách khỏi nước biển và đi vào trầm tích khá lớn. Điều này chính do các vật thể khác nhau có mang Silic chìm lắng xuống đáy biển. Ví dụ, bùn khuê tảo chiếm tới 10% diện tích đại dương thế giới.

5.3.3 Phân bố Silic vô cơ trong biển

Nồng độ của Silic vô cơ trong nước biển dao động khá rộng từ vài chục tới vài nghìn mgSi/m^3 , ở các vùng biển ven bờ, cửa sông có thể tới vài chục nghìn mgSi/m^3 . Nét đặc trưng nhất của Silic vô cơ trong nước biển là luôn luôn có mặt với nồng độ cao kể cả lúc sinh vật quang hợp phát triển mạnh nhất.

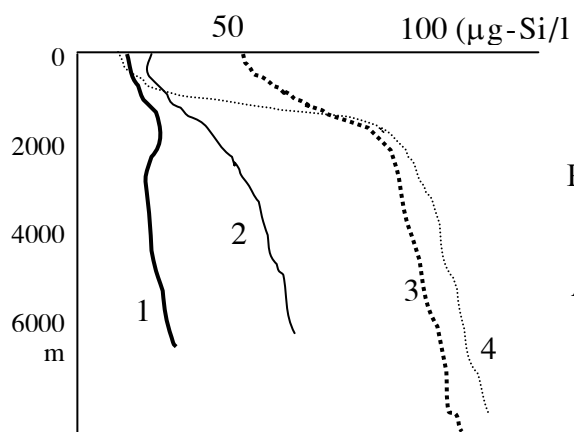
Trong lớp nước biển bề mặt, phân bố Silic vô cơ có xu thế giảm dần từ các vùng biển vĩ độ cao tới các vùng biển nhiệt đới-xích đạo (hình 5.13). Đặc trưng này hoàn toàn do cường độ quang hợp của thực

vật nổi ở các vùng biển chi phối, tương tự như đối với Phốtpho và Nito.

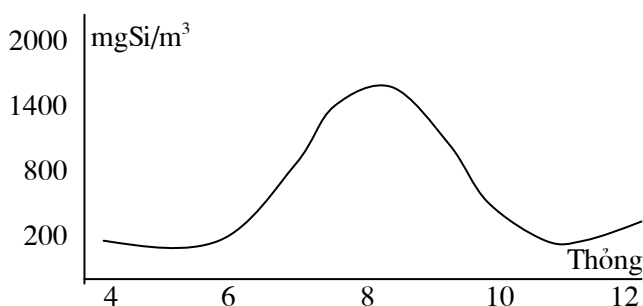


Hình 5.13: Phân bố Silic vô cơ ($\mu\text{g-At.Si/l}$) trong lớp nước mặt đại dương (theo Borodôpxki)

Theo độ sâu, nồng độ Silic tăng dần, song không thể hiện rõ vùng cực đại như đối với Phốt phát và Nitrat. Cực đại của Silic thường xuất hiện ở độ sâu rất lớn hoặc ở đáy (hình 5.14). Các biến đổi theo thời gian của Silic cũng tương tự của Phốt phát, nghĩa là cũng liên quan với pha hoạt động quang hợp. Tuy nhiên do nồng độ Silic trong nước biển khá lớn nên các dao động nồng độ Silic do hoạt động quang hợp gây nên không rõ như dao động của Phốtpho và Nito. Đối với các vùng biển ven bờ, biến đổi năm của nồng độ Silic phụ thuộc chặt chẽ vào biến đổi của lưu lượng nước từ lục địa đổ ra biển (hình 5.15)



Hình 5.14:
Phân bố Silic vô cơ theo độ sâu
ở
Đại Tây Dương (1),
Ấn Độ Dương (2), Cận cực (3)
và Thái Bình Dương (4)
(theo Bôgôiaplenxki)



Hình 5.15:
Biến đổi hàm lượng
Silicat trong nước vùng
biển ven bờ vịnh Hạ Long
(theo Lưu Văn Diệu)

5.4 CÁC NGUYÊN TỐ VI LƯỢNG TRONG BIỂN

5.4.1 Giới thiệu chung

Các nguyên tố vi lượng là các nguyên tố mà nồng độ của chúng trong nước biển nhỏ hơn 1 mg/l. Đây là nhóm có số lượng nhiều nhất trong thành phần hoá học của nước biển nhưng khối lượng chỉ chiếm khoảng 0,01% tổng các chất khoáng rắn hoà tan. Nồng độ của các nguyên tố vi lượng trong nước biển được cho ở bảng 5.1.

Bảng 5.1: Nồng độ trung bình các nguyên tố vi lượng trong biển ($\mu\text{g/l}$)
(Theo Gôndber)

Nguyên tố	Nồng độ	Nguyên tố	Nồng độ	Nguyên tố	Nồng độ
Li	200	U	3	Bi	0,2
Rb	120	V	2	Cd	0,11
I	60	Mn	2	Pb	0,1
Ba	30	Ni	2	W	0,1
In	20	Ti	1	Ge	0,07
Al	10	Th	0,7	Cr	0,05
Fe	10	Co	0,5	Sc	0,04
Zn	10	Sb	0,5	Ga	0,03
Mo	10	Cs	0,5	Hg	0,03
Se	4	Ce	0,4	Nb	0,01
Cu	3	Ag	0,3	Te	0,01
As	3	La	0,3	Au	0,004
Sn	3	Y	0,3	Ra	1.10^{-7}

Các nguyên tố vi lượng có nồng độ lớn nhất trong nhóm là Li (200 $\mu\text{g/l}$), Rb (120 $\mu\text{g/l}$), I (60 $\mu\text{g/l}$) và bé nhất là Au (0,004 $\mu\text{g/l}$) và Ra (1.10^{-7} $\mu\text{g/l}$). Tuy nồng độ của các nguyên tố vi lượng rất nhỏ bé nhưng khối lượng tổng cộng của mỗi một nguyên tố trong biển lại rất đáng kể,

như đã thấy trong một tính toán giả định ở phần đầu chương 1 về khối lượng Vàng chiết ra từ toàn bộ nước đại dương thế giới.

Các nguyên tố vi lượng trong biển rất có ý nghĩa đối với các quá trình sinh vật và địa hoá trong biển. Người ta đã chứng minh và khẳng định rằng sự tồn tại của Kẽm, Đồng, Vanadi, Côban, Bo và nhiều nguyên tố khác trong mô sinh vật có ý nghĩa sinh lý lớn lao. Ví dụ, Đồng không chỉ cấu tạo nên Hemoxyanin (sắc tố hô hấp của nhiều động vật không xương sống) mà còn là thành phần của hồng cầu, Vanadi tham gia vào quá trình hô hấp của một số động vật xoang tràng, Sắt rất cần thiết cho khuê tạo phát triển... Ngoài ra, các nguyên tố vi lượng còn có mặt trong một số hoạt chất sống khác như Vitamin, Hoocmôn...

Tuy nhiên, nhiều nguyên tố vi lượng trong nước biển lại là các độc tố có hại cho đời sống của thủy sinh vật và cho con người khi sử dụng các sản phẩm biển (như thủy ngân, Cadimi, các chất phóng xạ, thuốc trừ sâu...). Cũng như vậy, mặc dù nhiều nguyên tố vi lượng có ý nghĩa sinh-hoá-lý đối với đời sống sinh vật biển song sự hấp thụ và tích lũy quá giới hạn trong cơ thể lại là điều bất lợi. Ví dụ sau đây cho thấy tính nghiêm trọng của vấn đề này. Vào năm 1956, nhiều người dân thành phố Minatama của Nhật Bản đã gặp phải một chứng bệnh lạ lùng. Trong số 89 người mắc bệnh đã có hơn ba chục thiệt mạng. Nguyên nhân gây bệnh thật đơn giản - họ đã ăn phải những con cá bắt được ở vịnh Minatama. Thế nhưng gần 20 năm sau trách nhiệm của một nhà máy trong khu vực mới chính thức được xác nhận: nhà máy này đã đổ thải xuống biển những chất có chứa Metyl Thủy ngân. Sự kiện nêu trên đã trở thành "Hiện tượng Minatama" mà cả thế giới biết đến.

Về mặt địa hoá học, nguồn gốc thành tạo nhiều mỏ khoáng sản ở đáy biển và đại dương có liên quan đến sự tồn tại các nguyên tố vi lượng trong nước. Đá kết Sắt-Mangan trong đó có cả Đồng, Côban và các kim loại khác chiếm diện tích khá lớn ở đáy đại dương. Theo đánh giá của Menard và Shepec, đá kết này phủ từ 20 đến 50% diện tích đáy vùng tây nam Thái Bình Dương.

Ngày nay vai trò và nhu cầu sử dụng các kim loại quý trong công nghệ càng tăng và mức độ ảnh hưởng của các nguyên tố vi lượng tới chất

lượng môi trường nước biển càng nhiều thì người ta càng quan tâm tới sự tồn tại và biến động của hợp phần vi lượng trong biển. Tuy nhiên, nghiên cứu các nguyên tố vi lượng trong biển lại gặp nhiều khó khăn do nồng độ của chúng quá bé, rất khó xác định và tách chiết. Mặc dù Hoá học hải dương đã có các thiết bị phân tích tinh vi như các máy phân tích quang phổ, sắc ký khí... song các nghiên cứu về nguyên tố vi lượng trong biển nói chung còn chưa nhiều.

Các nguyên tố vi lượng trong biển được chia thành hai nhóm là các nguyên tố vi lượng bền và các nguyên tố vi lượng phóng xạ.

5.4.2 Các nguyên tố vi lượng bền

Dạng tồn tại

Các nguyên tố vi lượng bền trong biển là các nguyên tố không có tính phóng xạ, tồn tại trong nước biển ở nhiều dạng khác nhau như dung dịch phân tử-ion, hoặc trong các hợp chất hữu cơ lơ lửng hay hoà tan (cả chất hữu cơ sống và tàn tích sinh vật), trong các hạt keo, khoáng (thường gặp nhất là $x\text{Fe}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$).

Trong số các dạng tồn tại này, dạng dung dịch phân tử-ion là dạng phức tạp nhất và được nghiên cứu nhiều hơn. Tính phức tạp của dạng tồn tại các nguyên tố vi lượng trong biển thể hiện ở chỗ cùng một nguyên tố song có thể đồng thời tồn tại trong dạng dung dịch của nhiều tiểu phần hoà tan khác nhau (có thể là ion, phân tử độc lập, các phức chất...) phụ thuộc vào trị số pH và điện thế ôxy hoá-khử của nước biển. Ví dụ, nguyên tố Đồng có thể tồn tại trong dung dịch (nước biển) ở dạng ion độc lập Cu^{+2} , CuCl^+ hoặc các phức chất không phân ly CuCl_2 , Kẽm có thể tồn tại ở dạng Zn^{+2} , ZnCl_2 , Chì tồn tại ở dạng PbCl^+ , Cadimi - Cd^{+2} và CdCl_2 , Côban - Co^{+2} , CoCl^+ và $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Ngoài các dạng tồn tại là dung dịch của các ion mang điện tích dương và các phân tử không phân ly như trên, một số nguyên tố vi lượng còn tồn tại dưới dạng dung dịch của các phức ion mang điện tích âm như CuCl_3^- , CuCl_4^{-2} , HgCl_4^{-2} , AgCl_2^- ..., một số lại có thể tồn tại ở dạng dung dịch của nhiều loại phức hợp khác nhau như trường hợp của nguyên tố Vàng (bảng 5.2).

Bảng 5.2: Các dạng tồn tại và nồng độ (mol/l) của Vàng trong nước biển (tính toán của Pisevitski tại điều kiện điện thế ôxy hoá-khử bằng 740 mV)

Phức chất	Nồng độ	Phức chất	Nồng độ	Phức chất	Nồng độ
AuCl_2^-	10^{-7}	$\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$	$2 \cdot 10^{-10}$	$\text{AuCl}(\text{OH})^-$	10^{-11}
AuClBr^-	10^{-8}	$\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$	$9 \cdot 10^{-11}$	$\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$	$5 \cdot 10^{-12}$
AuBr_2^-	10^{-10}	$\text{Au}(\text{OH})_4^-$	$8 \cdot 10^{-11}$	AuCl_4^-	$3 \cdot 10^{-14}$

Các nhân tố và quá trình cơ bản ảnh hưởng tới sự tồn tại các nguyên tố vi lượng trong biển

Nguồn cung cấp các nguyên tố vi lượng cho biển là dòng từ lục địa. Hàng năm tất cả các dòng sông trên thế giới đã tải ra biển khoảng 17 triệu tấn các nguyên tố vi lượng khác nhau. Hiện nhiên nguồn này hiện tại chỉ có ý nghĩa ở các vùng biển ven bờ. Ví dụ về nguồn cung cấp các nguyên tố vi lượng cho vùng biển ven bờ cho trong bảng 5.3.

Bảng 5.3: Lưu lượng (tấn/năm) của một số nguyên tố vi lượng từ lục địa Việt Nam đưa ra biển (theo Phạm Văn Ninh và cộng sự)

Từ các sông	Cu	Pb	Cd	Zn	Co	Ni	As	Hg
Sông Hồng	2816,7	730,5	117,8	2014,6	253,7	142,0	447,7	11,6
Sông Thái Bình	3974,2	154,3	163,9	3352,0	19,8	111,0	342,5	16,5
Sông Hàn	37,5	15,9	-	79,5	-	-	27,8	-

So sánh độ hoà tan của các nguyên tố vi lượng với nồng độ thực của chúng trong nước biển thấy rằng, nước biển ở mọi vùng trên thế giới chưa bão hoà bất cứ một nguyên tố vi lượng nào. Điều đó có nghĩa là trong biển không thể có kết tủa các nguyên tố vi lượng bằng con đường hoá học. Khi so sánh nồng độ các nguyên tố vi lượng trong nước biển với nước sông và tính toán thời gian tồn tại của các nguyên tố theo nguồn gốc từ lục địa thấy rằng thời gian tồn tại các nguyên tố vi lượng trong biển quá ngắn so với lịch sử hình thành và tiến triển của đại dương. Ví dụ, theo Gôndber, thời gian tồn tại của Kẽm trong biển là 180 nghìn năm, của Côban là 18 nghìn năm, của Đồng là 65 nghìn năm. Như vậy trong suốt lịch sử tiến triển của biển và đại dương, một khối lượng lớn các nguyên tố vi lượng đã chuyển từ trạng thái hoà tan vào trầm tích. Điều đó là thực tế vì trong các lớp trầm tích ở đáy đại dương đã gặp rất nhiều các mỏ kết hạch. Rõ ràng phải có một nguyên nhân nào đó tách các nguyên tố vi lượng ra khỏi nước biển.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, sự có mặt của các nguyên tố vi

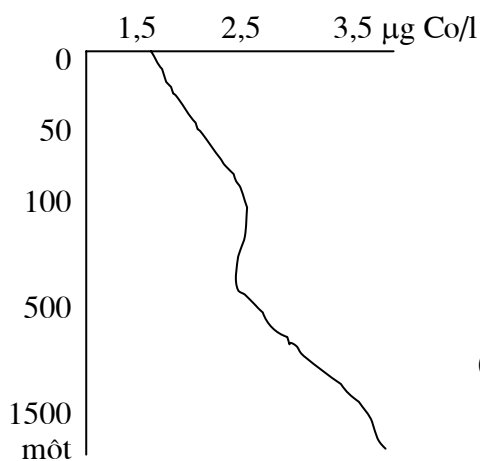
lượng trong các lớp trầm tích đại dương là do chìm lắng của các vật chất lơ lửng hữu cơ, vô cơ và các keo khoáng mà trong thành phần của chúng có các nguyên tố vi lượng. Đáng kể nhất là sự hấp phụ các nguyên tố vi lượng hoà tan trong nước của các vật thể lơ lửng và theo thời gian các vật thể này cũng bị chìm xuống các lớp trầm tích. Cũng như vậy, việc đồng hoá một số nguyên tố vi lượng với ý nghĩa nguyên tố ấy tham gia vào cấu trúc mô của các sinh vật biển và sau khi sinh vật chết đi xác của chúng cũng có thể đi vào các lớp trầm tích.

Như vậy, các nguyên tố vi lượng đi ra khỏi biển hoàn toàn do quá trình lắng chìm của các vật thể mang chúng. Đây là nguyên nhân cơ bản hình thành các mỏ kết hạch ở đáy biển.

Phân bố các nguyên tố vi lượng trong biển

Do khó khăn về mặt phân tích nên các nghiên cứu về chế độ của các nguyên tố vi lượng và quy luật phân bố chúng trong biển còn chưa nhiều. Tuy vậy, từ nguồn số liệu và các nghiên cứu hiện có cũng có thể rút ra một số nhận định sau:

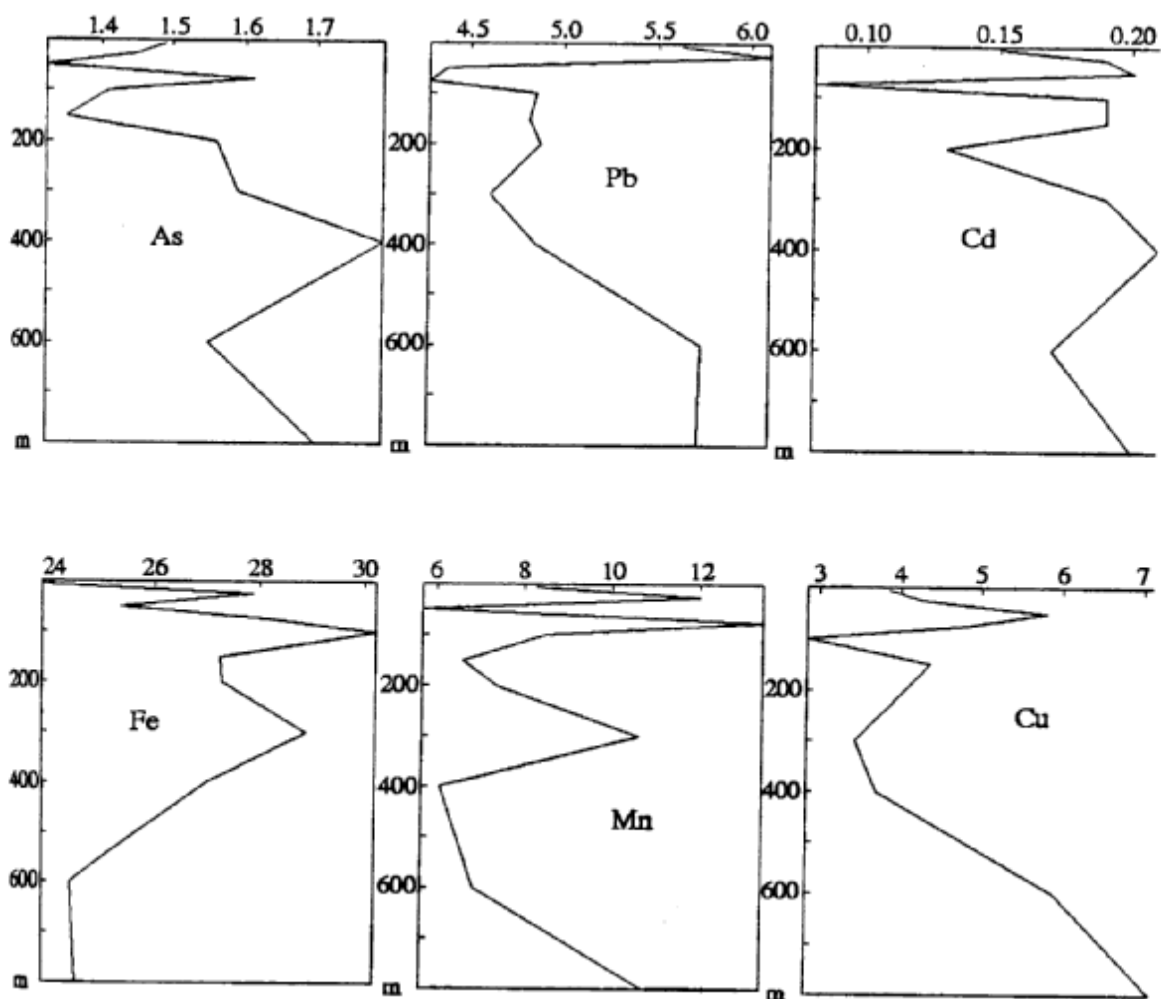
Nồng độ các nguyên tố vi lượng tăng theo độ sâu là xu hướng chung trong các vùng biển trên thế giới (hình 5.16). Hiện tượng này liên



Hình 5.16:
Phân bố thẳng đứng nồng độ
Coban ở phần phía đông của
Biển Đen
(theo số liệu của Romankevich)

quan chặt chẽ với vị trí của các nguồn tiêu thụ và tích lũy chúng. Các lớp nước sâu và đáy là kho chứa các tàn tích sinh vật, các chất vô cơ, hữu cơ lơ lửng đã mang theo hoặc hấp phụ các nguyên tố vi lượng từ các lớp nước tầng trên chìm xuống. Xu thế này cũng gặp thấy ở Biển Đông mặc dù đường phân bố nồng độ các nguyên tố vi lượng có thể bị biến dạng do

nhiều nguyên nhân chi phối (hình 5.17).



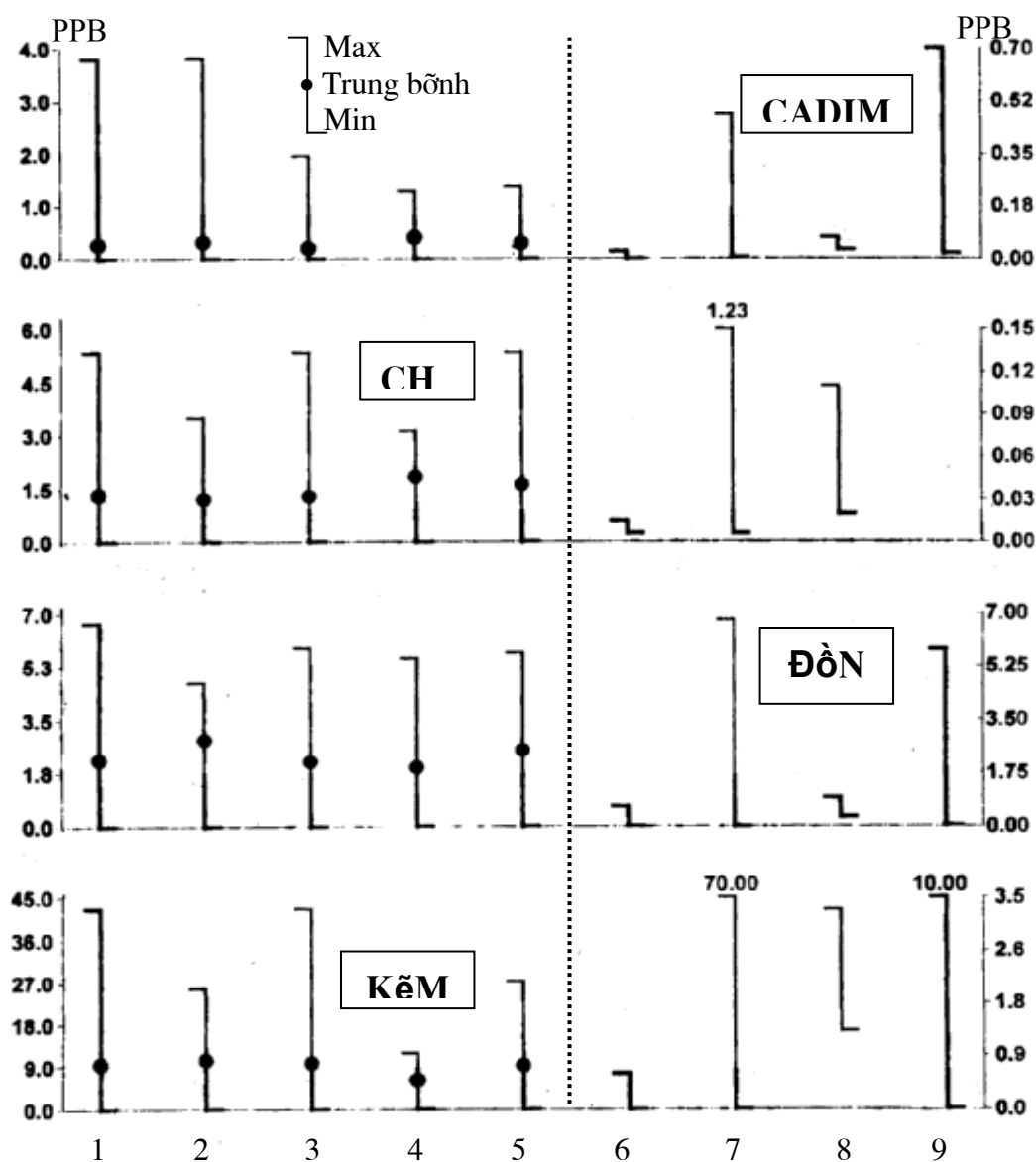
Hình 5.17: Phân bố thẳng đứng một số kim loại nặng vùng biển sâu giữa Biển Đông (theo VN-RP JOMSRE-SCS 1996)

Dao động nồng độ các nguyên tố vi lượng thường cao hơn dao động độ muối và mối liên hệ giữa chúng với độ muối thường không chặt chẽ. Các quá trình hấp phụ và hoạt động của sinh vật biển ảnh hưởng rất mạnh tới nồng độ các nguyên tố vi lượng. Một số ví dụ về khoảng biến đổi nồng độ các nguyên tố vi lượng trong nước biển được cho ở hình 5.18.

5.4.3 Các nguyên tố vi lượng phóng xạ trong biển

Đặc điểm cơ bản của các nguyên tố phóng xạ là hạt nhân của chúng không bền, liên tục bị phân huỷ tạo ra các nguyên tố khác hay các đồng vị của nguyên tố đó và phát ra các tia phóng xạ α , β hay γ . Vì vậy nồng

độ các nguyên tố phóng xạ trong biển không chỉ được đo bằng đơn vị thông thường mà còn được đo bằng đơn vị phóng xạ như Curi, Rozefo.



Ghi chú: 1- Toàn vùng biển sâu Biển Đông, 2- Vùng phía đông Biển Đông, 3 - Vùng giữa Biển Đông, 4 - Vùng phía tây Biển Đông, 5 - Trung bình trong lớp xỏ trộn ở Biển Đông, 6 - Vùng khơi đại dương thế giới, 7 - Biển Bắc và ven bờ châu Âu, 8 - Biển Ban tóch, 9 - Địa Trung Hải.

Hình 5.18: Dao động nồng độ kim loại nặng ở Biển Đông và một số vùng biển trên thế giới (theo Jacinto)

Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên

Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên thâm nhập vào biển thông qua dòng từ lục địa, gió, nước rơi khí quyển... Nồng độ của chúng trong nước

biển rất nhỏ bé (khoảng 5.10^{-8} g/l và bé hơn). Đây là hợp phần đặc biệt của các nguyên tố vi lượng trong biển. Hợp phần này được chia thành 3 nhóm:

- Nhóm các đồng vị của các nguyên tố thường, ví dụ ^{40}K , ^{87}Rb ...
- Nhóm Uran, Thôri. Nhóm này tạo ra hàng loạt các dẫn xuất phóng xạ và đồng vị có thời gian tồn tại rất khác nhau, từ hàng triệu năm tới vài phần giây.
- Nhóm các đồng vị của các nguyên tố xuất hiện do tác động của tia vũ trụ như ^3H , ^2H , ^{14}C , ^{10}Be , ^{32}Si ...

Trong số các nguyên tố phóng xạ tự nhiên thuộc nhóm thứ nhất có mặt trong nước biển thì ^{40}K có khối lượng lớn nhất, chiếm 0,012% nồng độ tổng cộng của Kali, độ phóng xạ của nó chiếm hầu như toàn bộ nên phóng xạ của đại dương. Tiếp theo là ^{87}Rb . Các nguyên tố phóng xạ khác có độ phóng xạ không đáng kể.

Trong số các nguyên tố phóng xạ thuộc nhóm thứ hai có mặt trong nước biển thì đáng kể nhất là các nguyên tố thuộc họ Uran, trong đó ^{238}U và ^{226}Ra có ý nghĩa hơn cả. Đây cũng là các nguyên tố phóng xạ thường gặp trong thạch quyển và thủy quyển. Mặc dù trong nước sông, nồng độ của Uran có thể bị biến đổi nhiều song trong nước biển nồng độ của nó lại khá đồng nhất. Theo Baranôp, nồng độ của Uran ở Ấn Độ Dương là $1,8.10^{-6}$ g/l, ở Đại Tây Dương và Thái Bình Dương xấp xỉ $3,7.10^{-6}$ g/l, trong toàn đại dương thế giới vào khoảng 3.10^{-6} g/l. Nồng độ cực đại của Uran quan trắc được ở độ sâu 1000-2000m, cực tiểu ở khoảng 400m. Trong nước biển, Uran tồn tại chủ yếu ở dạng hợp chất và mang hoá trị +6, hoặc dưới dạng ion phức $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-4}$. Ion này khá bền khi $\text{pH} > 7,5$, song lại thường bị chuyển sang các sản phẩm dễ hoà tan khi pH nhỏ và do đó dễ bị các chất lơ lửng hấp phụ. Khi giảm điện thế ôxy hoá - khử, ion phức kể trên có thể chuyển sang các hợp chất hoá trị bốn của Uran ($\text{U}(\text{OH})_4$) ít hoà tan hơn và thiên về thành tạo giả keo trong dung dịch.

Nồng độ Rađi trong nước biển rất bé, chỉ khoảng $0,2.10^{-13}$ g/l. Giá trị nồng độ này bé hơn rất nhiều giá trị cần phải có trong trạng thái cân bằng với Uran. Như đã biết, trong dãy phóng xạ bất kỳ, giữa nồng độ N_1

và N_2 của hai nguyên tố phóng xạ (1) và (2) có mối liên hệ chặt chẽ với chu kỳ bán huỷ T_1 và T_2 của chúng là:

$$N_1 T_2 = N_2 T_1$$

Với chu kỳ bán huỷ của Uran là 4,5 tỷ năm, của Rađi là 1622 năm, nồng độ trung bình của Uran trong nước biển là $3 \cdot 10^{-6}$ g/l thì nồng độ cân bằng của Rađi sẽ là $1,08 \cdot 10^{-12}$ g/l, lớn hơn 54 lần nồng độ thực của nó trong biển. Điều này chứng tỏ Rađi bị tách khỏi nước biển nhanh hơn Uran. Hiện tượng này có nguyên nhân do, một mặt Uran dạng ion phức trong môi trường nước biển có độ bền cao, mặt khác ion Rađi mang điện dương rất dễ bị các chất khoáng lơ lửng hấp phụ, hơn nữa Thôri là nguyên tố gốc của Rađi cũng bị các vật lơ lửng hấp phụ mạnh mẽ.

Trong nước biển hiện đang tiềm trữ khối lượng Uran khá lớn, khoảng 4 tỷ tấn. Trong trầm tích đáy khối lượng Uran còn lớn hơn nhiều. Nếu cho rằng trong biển đang tồn tại trạng thái cân bằng ổn định giữa lượng Uran nhập vào và mất đi, nghĩa là lượng Uran lắng đọng xuống đáy bằng lượng Uran do sông đưa ra, thì hàng năm biển đã cung cấp cho trầm tích đáy khoảng 20 nghìn tấn Uran.

Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên thuộc nhóm thứ ba xuất hiện dưới tác động của các tia vũ trụ gồm ^{14}C , ^3H , ^{10}Be , ^{32}Si và nhiều nguyên tố khác tồn tại trong thời gian ngắn như ^{22}Na , ^{32}P ... Trong nhóm này, đáng chú ý nhất là Cacbon phóng xạ (^{14}C) và Hydro nặng (Triti - ^3H , Deteri - ^2H). Các nguyên tố này được tạo ra trên các tầng cao của khí quyển dưới tác dụng của tia bức xạ vũ trụ có năng lượng cao.

Sau khi xuất hiện, ^{14}C lập tức tác dụng với Ôxy để tạo ra $^{14}\text{CO}_2$. Khí này phân tán trong khí quyển cùng với $^{12}\text{CO}_2$ và tham gia vào mọi quá trình lý-sinh-địa-hoá học trong tự nhiên. Nếu một đối tượng nào đó ngừng trao đổi CO_2 với khí quyển (ví dụ sinh vật chết, khối nước chìm xuống sâu...) thì tỷ số $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ trong nó sẽ giảm dần do ^{14}C bị phân huỷ (chu kỳ bán huỷ của ^{14}C là 5500 năm). Xác định giá trị tỷ số $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ trong đối tượng đó và so sánh với tỷ số ấy trong khí quyển sẽ tính được thời gian trôi qua kể từ lúc đối tượng ngừng trao đổi với khí quyển.

Thời gian tồn tại của Triti tương đối ngắn (chu kỳ bán huỷ của ^3H

gần 12,5 năm) nên lượng tích lũy của nó trong khí quyển và biển không lớn. Trung bình trong 10cm^3 không khí chỉ có 1 nguyên tử Triti. Khi liên kết với Ôxy, Triti hoặc Deteri tạo ra các phân tử nước nặng như $^1\text{H}^3\text{HO}$, $^1\text{H}^2\text{HO}$. Nồng độ Triti trong lớp nước mặt biển vào khoảng 0,6-1,0 TE/l, ở các lớp nước tầng sâu khoảng 0,02 TE/l (TE là đơn vị Triti, theo đó cứ 10^8 nguyên tử Hydro thường thì có 1 nguyên tử Triti)

Các nguyên tố phóng xạ nhân tạo và ô nhiễm phóng xạ ở biển

Nước biển vốn chứa một khối lượng các chất phóng xạ tự nhiên có cường độ phóng xạ xác định, tạo nên nền phóng xạ tự nhiên của biển. Sinh vật sống trong biển nhiều thế hệ luôn chịu tác động của nền phóng xạ đó và đã thích nghi với liều lượng phóng xạ ấy. Trong khoảng nửa cuối của thế kỷ XX, các thành tựu lớn lao của khoa học và kỹ thuật đã tạo ra khả năng và triển vọng tuyệt vời trong việc chinh phục và sử dụng năng lượng hạt nhân, đồng thời cũng gây ra thảm họa ô nhiễm phóng xạ. Phân huỷ nhân tạo hạt nhân nguyên tử của nguyên tố nào đó gắn liền với việc tạo ra hàng loạt nguyên tố phóng xạ mới, làm tăng nền phóng xạ tự nhiên, trong đó có những nguyên tố có độ phóng xạ cao gây tác hại cho toàn bộ sự sống của hành tinh. Vấn đề đặt ra trước loài người là ngăn ngừa nguy hiểm của ô nhiễm phóng xạ đối với hành tinh nói chung và biển nói riêng.

Có hai nguồn gây ô nhiễm phóng xạ cho biển. Nguồn thứ nhất là các sản phẩm sản sinh trong các vụ thử vũ khí hạt nhân và nhiệt hạch thâm nhập vào biển qua khí quyển. Trong các vụ này, nhiều đồng vị phóng xạ được tạo ra, trong đó nguy hiểm nhất là các đồng vị tồn tại lâu như Xeri-144 (^{144}Ce), Stronti-90 (^{90}Sr), Xezi-137 (^{137}Cs) và các đồng vị tồn tại trong thời gian ngắn như Natri-24 (^{24}Na), Mangan-56 (^{56}Mn). Nguồn thứ hai là các chất thải của công nghiệp nguyên tử và năng lượng. Chỉ riêng trong những năm 1965-1967, mỗi năm trên toàn thế giới sản xuất ra khoảng 80 tấn chất thải phóng xạ với độ phóng xạ tổng cộng là 50-70 nghìn Curi.

Trong đại dương, "số phận" các nguyên tố phóng xạ gây ô nhiễm cũng giống như các nguyên tố vi lượng, nghĩa là chúng cũng bị các chất khoáng và chất hữu cơ lơ lửng hấp phụ rồi lắng đọng, bị các sinh vật đồng hoá. Vấn đề nguy hiểm là ở chỗ các nguyên tố phóng xạ sẽ thâm

nhập vào cơ thể con người khi sử dụng các nguồn thực phẩm khai thác từ biển. Vì vậy việc tìm ra các phương pháp tận dụng các phế liệu của công nghiệp nguyên tử và đặc biệt là việc đấu tranh loại bỏ vũ khí hạt nhân là những vấn đề quan trọng và cấp bách đối với toàn thể loài người.

Chương 6

CÁC CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN

6.1 ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN CỦA CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN

6.1.1 Phân loại chất hữu cơ trong biển

Theo nguồn gốc, chất hữu cơ trong biển được chia thành 2 loại:

Loại thứ nhất: Các chất hữu cơ được thành tạo ngay trong biển, chủ yếu là từ quá trình quang hợp của các dạng thực vật. Ngoài ra có một số vi khuẩn cũng tổng hợp được chất hữu cơ từ các chất vô cơ có trong môi trường, song khối lượng sản phẩm tạo ra không đáng kể. Toàn bộ lượng chất hữu cơ trong biển sau khi được thành tạo sẽ tiếp tục trải qua các giai đoạn khác nhau của chu trình chuyển hoá vật chất.

Loại thứ hai: Các chất hữu cơ được thành tạo bên ngoài biển, chủ yếu là trên lục địa, sau đó thâm nhập vào biển bằng các con đường khác nhau. Có thể khẳng định rằng chất hữu cơ có nguồn gốc từ lục địa cũng đã được thành tạo vào một lúc nào đó trong quá trình quang hợp và các giai đoạn khác nhau của chu trình chuyển hoá vật chất trên đất liền, trước khi thâm nhập vào biển chúng đã trải qua các biến đổi lý-sinh-hoá phức tạp và lâu dài. Trong thành phần của chất hữu cơ loại này, chất hữu cơ động vật chiếm một tỷ lệ rất nhỏ, có thể xem như một chỉ số của các điều kiện nước ngọt.

Như vậy, toàn bộ lượng chất hữu cơ trong biển dù có nguồn gốc khác nhau nhưng đều do quá trình quang hợp của thực vật tạo nên.

Hàng năm, một khối lượng khổng lồ chất hữu cơ được tạo thành trong biển, tính theo lượng Cacbon liên kết là khoảng 21 tỷ tấn (tương đương khoảng trên 50 tỷ tấn chất khô). Bảng 6.1 đưa ra các dẫn liệu về sự đóng góp hàng năm của các nguồn chất hữu cơ cho đại dương thế giới. Từ bảng này thấy rằng nguồn chất hữu cơ từ lục địa khá nhỏ, chiếm không đầy 5% tổng lượng chất hữu cơ trong biển và được coi là không

đáng kể so với lượng chất hữu cơ do thực vật phù du biển tạo ra (gần 95%). Rõ ràng thực vật phù du biển đóng vai trò quan trọng nhất trong việc tạo thành chất hữu cơ của biển.

Bảng 6.1: Sự tạo thành và gia nhập hàng năm của chất hữu cơ trong đại dương thế giới (*Theo Rômankêvich*)

Nguồn Cácbon hữu cơ	10 ⁹ tấn C/năm	g.C/m ² .năm	Tỷ lệ (%)
Thực vật phù du: sản phẩm tổng cộng (và tinh khiết)	30 (20)	83,033 (55,35)	- (94,72)
Thực vật đáy	0,112	0,310	0,53
Dòng nước sông	0,212	0,587	1,00
Dòng băng (Nam cực)	0,002	0,006	0,01
Dòng nước ngầm	0,0594	0,164	0,28
Dòng chất rắn của nước sông	0,3925	1,086	1,86
Vận chuyển do gió	0,32	0,886	1,52
Dòng chất rắn của băng	0,0015	0,004	<0,01
Vật liệu mài mòn bờ	0,002	0,006	0,01
Vật liệu núi lửa ngầm (không kể chất hoà tan)	0,001	0,028	0,05
Chất nhiễm bẩn độc hại	0,005	0,014	0,02
Vật liệu vũ trụ	<4.10 ⁻⁶	<0,001	<0,01
Tổng số	21,116	58,445	100
Phần thành tạo ngay trong biển	20,112	55,67	95,2
Phần từ bên ngoài đưa vào biển	1,004	2,78	4,8

6.1.2 Dạng tồn tại và khối lượng chất hữu cơ trong biển

Chất hữu cơ trong biển bao gồm chất hữu cơ “sống” (toàn bộ sinh vật biển) và chất hữu cơ “không sống” (chất hữu cơ đã chết). Tuy nhiên trong tất cả các công trình nghiên cứu về chất hữu cơ trong nước biển người ta lại chia thành chất hữu cơ hoà tan và chất hữu cơ lơ lửng. Mặc dù còn chưa thống nhất về các tiêu chuẩn để phân biệt 2 dạng tồn tại của chất hữu cơ như trên, song một số nhà nghiên cứu sinh thái, địa hoá, hoá học hải dương như Khailôv, Vangioxkaia, Striclendor, Rômankêvich, Liusarev... cho rằng chất hữu cơ hoà tan là chất hữu cơ đi qua được màng lọc có kích thước lỗ nằm trong khoảng 0,45-1µm, các chất hữu cơ bị giữ lại trên màng lọc (không kể các mảnh sinh khối lớn kích thước 0,15-0,20mm) là chất hữu cơ lơ lửng.

Với cách phân chia như trên thì hai dạng tồn tại của chất hữu cơ trong biển chỉ khác nhau ở kích thước, nghĩa là trong mỗi dạng đều có cả chất sống và chất không sống, tất nhiên với tỷ lệ khác nhau. Chất sống trong dạng hoà tan bao gồm các vi khuẩn, còn trong dạng lơ lửng chính là các loài sinh vật phù du (chủ yếu là tảo đơn bào).

Do việc phân chia hai dạng tồn tại của chất hữu cơ trong biển chỉ có tính quy ước về kích thước, mà sự quy ước này lại không thống nhất nên mỗi tác giả đã đưa ra những đánh giá của mình về khối lượng chất hữu cơ trong biển (bảng 6.2). Khó có thể nói số liệu của tác giả nào chính xác hơn!

Bảng 6.2: Khối lượng tổng cộng chất hữu cơ trong biển
(theo đánh giá của một số tác giả)

TT	Tác giả	Chất hữu cơ hoà tan (tỷ tấn Cacbon)	Chất hữu cơ lơ lửng (tỷ tấn Cacbon)
1	Vernatxki (1934)	2500	
2	Uyliam (1969)	665-820	
4	Xkôpinsev (1971)	2000	
3	Mengiel (1974)		14
5	Giannas (1971, 1973)		15-20
6	Railây (1970)		≈34
7	Bagđanôv (1971)		15-70
8	Rômankêvich (1977)		30
	Trung bình	1800	30

Nếu chấp nhận giá trị trung bình qua các đánh giá kể trên thì tổng lượng chất hữu cơ trong biển vào khoảng $1830 \cdot 10^9$ tấn Cacbon, trong đó lượng chất sống được Rômankêvich đánh giá là 0,153% (khoảng $2,8 \cdot 10^9$ tấn Cacbon).

6.1.3 Thành phần cơ bản của chất hữu cơ trong biển

Đến nay người ta đã biết có khoảng 40 nguyên tố tham gia vào thành phần chất hữu cơ, trong đó các nguyên tố Cacbon, Hydro, Ôxy, Nitơ, Photpho và Lưu huỳnh là các nguyên tố cơ bản cấu tạo nên Protein, Lipit, Gluxit, các enzym, hoocmon... (bảng 6.3).

Bảng 6.3: Một số nguyên tố tham gia cấu tạo chất hữu cơ trong biển
(theo Vinogradov)

Các nguyên tố	Tỷ lệ %
C, H, O, P, N, S	1-60
Na, Mg, Ca, K, Cl, Fe, B, F, Si, Mn, Cu, I	0,05-1

Trong phần này ta chỉ quan tâm tới một số nguyên tố chủ yếu tham gia cấu tạo chất hữu cơ ở biển và cũng đã được nghiên cứu nhiều nhất,

đó là Cacbon, Nitơ và Phốt pho. Để cho đơn giản và dễ phân biệt với Cacbon trong các chất vô cơ (như CO_2 , H_2CO_3 ...) ta quy ước gọi Cacbon trong chất hữu cơ là “Cacbon hữu cơ”. Do chất hữu cơ có hai dạng tồn tại là hoà tan và lơ lửng nên ta cũng quy ước dùng thuật ngữ "Cacbon hữu cơ hoà tan" để chỉ Cacbon trong chất hữu cơ dạng hoà tan, "Cacbon hữu cơ lơ lửng" để chỉ Cacbon trong chất hữu cơ dạng lơ lửng. Các thuật ngữ đối với Nitơ và Phốtpho trong chất hữu cơ cũng hoàn toàn tương tự.

Các bon hữu cơ trong biển

Trong chất hữu cơ, tỷ lệ trung bình khối lượng Cacbon so với khối lượng chất khô là khoảng 40-50% (có tác giả đánh giá khoảng 33%). Tỷ lệ này khá ổn định, vì vậy trong các công trình nghiên cứu về chất hữu cơ trong biển người ta thường quy khối lượng chất hữu cơ về Cacbon hữu cơ (bảng 6.4).

Nitơ và Phốtpho hữu cơ

Trong sinh vật biển, Nitơ chiếm 1,6-15%, Phốtpho chiếm 0,3-3,3% trọng lượng chất khô. Như vậy Nitơ và Phốtpho dao động trong khoảng rộng hơn nhiều so với Cacbon. Tỷ lệ C:N:P trong sinh vật biển được các tác giả đánh giá rất khác nhau (bảng 6.4).

Bảng 6.4: Tỷ lệ khối lượng các thành phần cơ bản trong sinh vật phù du biển

Loại	C (% tổng khối lượng khô)	N/C (% khối lượng)	P/C (% khối lượng)	Tác giả
Sinh vật phù du		17,7	2,45	Fleming, 1940
Rong xanh	46,2	11,6	2,9	Parsons, 1961
Rong nâu xám	50,0	20,0	3,0	Vinogradov, 1953
Động vật phù du	43,0	23,0	2,2	Beers, 1966
Thực vật phù du đại dương		23,0	3,0	Meallister, 1960
Thực vật phù du gần bờ		21,0	3,0	Antia, 1963
Sinh vật phù du		16,0	1,0	Redfield, 1963
Sinh vật phù du		18,4	3,0	Holm-Hansen, 1966

Đa số các nhà nghiên cứu đánh giá tỉ lệ khối lượng C:N:P trong chất hữu cơ vào khoảng 100:(20-23):(2-3). Tỉ lệ này cho thấy nhu cầu định lượng các nguyên tố cơ bản C, N, P của sinh vật trong quá trình tổng hợp chất hữu cơ trong biển. Trong môi trường nước biển, nếu tỉ lệ này bị thay đổi (do thừa hoặc thiếu một hoặc một vài nguyên tố nào đó) sẽ có ảnh hưởng xấu đến sự phát triển của sinh vật và làm giảm năng

suất sinh học sơ cấp của vùng biển. Dựa vào tỷ lệ này và lượng Cácbon hữu cơ được tạo thành, ta có thể tính được lượng Nitơ, Phốtpho hữu cơ tạo thành hàng năm cũng như tổng khối lượng Nitơ, Phốtpho hữu cơ trong trong biển.

6.1.4 Qui luật phân bố chất hữu cơ trong biển

Trong biển, Cácbon hữu cơ hoà tan là dạng chiếm ưu thế, nồng độ trung bình của nó trong nước đại dương thế giới là $1,36 \pm 0,20$ mgC/l, ở Thái Bình Dương là 1,22 mgC/l, Ấn Độ Dương - 1,48 mgC/l và Đại tây Dương - 1,53 mgC/l. Phân bố thẳng đứng chất hữu cơ hoà tan trong biển có quy luật chung là nồng độ đạt cực đại ở lớp nước tầng mặt 0-100m và giảm theo độ sâu (bảng 6.5). Cực đại nồng độ chất hữu cơ hoà tan trong lớp nước tầng mặt có nguyên nhân là (theo Khailôv) có khoảng 45-75% Cácbon hữu cơ do khuê tao và thực vật lớn tổng hợp được chuyển thành Cácbon hữu cơ hoà tan sau khi chết. Điều đó cho thấy phân bố chất hữu cơ hoà tan có liên quan trực tiếp với phân bố của thực vật phù du.

Bảng 6.5: Giá trị trung bình nồng độ Cacbon hữu cơ hoà tan (mgC/l) trong nước biển (theo Rômankêvich)

Tầng nước	Thái Bình Dương	Ấn Độ Dương	Đại Tây Dương
0-100	1,44	1,74	1,76
100-200	1,22	1,58	1,65
200-1000	1,14	1,63	1,60
> 1000	1,10	1,41	1,46

Theo phương nằm ngang, nồng độ chất hữu cơ hoà tan giảm từ bờ ra khơi: vùng biển ven bờ có nồng độ lớn nhất 5-12,5 mgC/l, vùng thềm lục địa 2-5 mgC/l, ngoài khơi đại dương 0,6-1,5 mgC/l. Quy luật phân bố này cũng liên quan chủ yếu tới khối lượng thực vật phù du ở các vùng biển khác nhau.

So với chất hữu cơ hoà tan, chất hữu cơ lơ lửng trong nước biển có nồng độ nhỏ hơn nhiều. Nồng độ trung bình Cácbon hữu cơ lơ lửng trong lớp nước mặt 0-7m ở Thái Bình Dương là 36,7 μ gC/l, ở Đại tây dương - 61,2 μ gC/l, Ấn độ dương - 61,3 μ gC/l và trung bình cho cả 3 đại dương là 53,1 μ gC/l (số liệu của Bagđanôp và Rômankêvich). So với Đại Tây Dương và Ấn Độ Dương, nồng độ Cácbon hữu cơ lơ lửng trong lớp nước bề mặt ở Thái Bình Dương là nhỏ nhất do diện tích vùng nước nghèo

đinh dưỡng của đại dương này lớn nhất, chiếm 55% diện tích toàn đại dương (diện tích này ở Đại Tây Dương chỉ là 31% và Ấn Độ Dương là 27%). Nếu thừa nhận tổng lượng Cacbon hữu cơ lơ lửng trong đại dương thế giới là 30.10^9 tấn (xem bảng 6.1) thì nồng độ trung bình của nó là $22 \mu\text{gC/l}$.

Phân bố thẳng đứng chất hữu cơ lơ lửng cũng có quy luật chung là nồng độ giảm theo độ sâu, đạt cực đại trong lớp nước bề mặt 0-50m do liên quan đến thực vật phù du. Giá trị cực đại nồng độ chất hữu cơ lơ lửng dao động trong khoảng khá rộng $15-450 \mu\text{gC/l}$. Đối với Thái Bình Dương, quy luật phân bố chất hữu cơ lơ lửng cho ở bảng 6.6.

Bảng 6.6: Hàm lượng trung bình của Cacbon, Nitơ, Phốtpho hữu cơ lơ lửng trong vùng nhiệt đới Thái Bình Dương (theo Bagdanôp và Xapônhicôp)

Độ sâu (m)	C ($\mu\text{gC/l}$)		N ($\mu\text{gN/l}$)		P ($\mu\text{gP/l}$)	
	Khoảng	Trung bình	Khoảng	Trung bình	Khoảng	Trung bình
0-200	37,8-94,9	56,0	3-15	8,4	0-1,7	0,7
200	6,6-53	38,4	4-12	7,3	0-0,5	0,2

Theo phương ngang, nồng độ chất hữu cơ lơ lửng giảm dần từ bờ ra khơi. Dẫn liệu ở bảng 6.7 cho thấy rõ điều đó.

Bảng 6.7: Hàm lượng trung bình và tổng lượng Cacbon hữu cơ lơ lửng ở các vùng trong đại dương thế giới (theo Rômankêvich)

Các vùng	Diện tích		Độ sâu (km)	Thể tích (10^6 km^3)	Cacbon hữu cơ lơ lửng		
	10^6 km^2	%			$\mu\text{gC/l}$	gC/m^2	10^9 T.C
Thềm lục địa	26,66	7,4	0,08	2,1	100	8	0,2
Sườn lục địa	57,42	16	1,6	91,4	40	64	3,6
Vực thẳm	276,15	77	4,6	1270	10-15	46-69	13-19
Toàn đại dương	360,23	100	3,8	1370	15	57	21

6.2 TỔNG HỢP VÀ PHÂN HUỶ CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN

Tổng hợp-phân giải chất hữu cơ là hai mặt đối lập trong một thể thống nhất hệ sinh thái. Hai quá trình này giúp cho hệ tồn tại và phát triển đến trạng thái trưởng thành và cân bằng ổn định.

Điều quan trọng nằm trong hai quá trình này là tỷ lệ giữa nhịp độ tổng hợp và nhịp độ phân giải.

Hãy tưởng tượng nếu hệ sinh thái trái đất của chúng ta có tốc độ phân giải chất hữu cơ lớn hơn tốc độ tổng hợp chúng thì hiện trạng sẽ ra

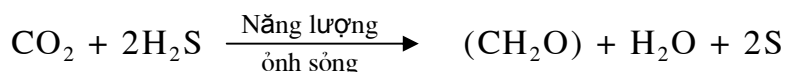
sao? con người sẽ thiếu dinh dưỡng, thiếu Ôxy để thở, sẽ không có dầu lửa, khí đốt và than đá... và tất nhiên sẽ không có xã hội văn minh như ngày nay. Đối với hệ sinh thái biển, sự mất cân bằng của các quá trình tổng hợp và phân giải chất hữu cơ cũng sẽ dẫn đến nhiều nguy hại chưa lường hết được.

6.2.1 Quá trình tổng hợp chất hữu cơ trong biển

Quá trình tổng hợp chất hữu cơ trong biển được tiến hành bằng 2 phương thức: quang hợp và hoá tổng hợp.

Như đã biết, thực vật (chủ yếu là thực vật phù du) là bộ phận chính sản xuất chất hữu cơ trong hệ sinh thái biển. Quá trình sản xuất chất hữu cơ của chúng được thực hiện trong quá trình quang hợp. Trong quang hợp, diệp lục (Chlorophyll) đóng vai trò như một chất xúc tác giúp cho thực vật sử dụng được năng lượng mặt trời để biến đổi CO_2 , H_2O và các chất khoáng thành chất hữu cơ, đồng thời giải phóng O_2 . Phương trình quang hợp đã được đề cập trong mục 5.1.3 chương 5. Trong môi trường biển quá trình quang hợp của thực vật chỉ có thể xảy ra khi cường độ chiếu sáng có giá trị từ $0,18 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{giờ}$ trở lên. Do sự suy giảm nhanh chóng của ánh sáng khi đi vào các tầng nước nên lớp quang hợp ở biển không dày, thường không vượt quá 250 mét sâu.

Ngoài thực vật, quá trình quang hợp trong biển còn được thực hiện bởi một số vi khuẩn có màu như vi khuẩn lưu huỳnh xanh và đỏ (*Chlorobacteriaceae* và *Thiorhodaceae*) hay vi khuẩn không lưu huỳnh đỏ và nâu (*Athiorhodaceae*). Trong quang hợp của vi khuẩn, chất bị ôxy hoá không phải là nước mà là hợp chất vô cơ chứa lưu huỳnh (ví dụ H_2S) và quang hợp kiểu này không giải phóng khí Ôxy:

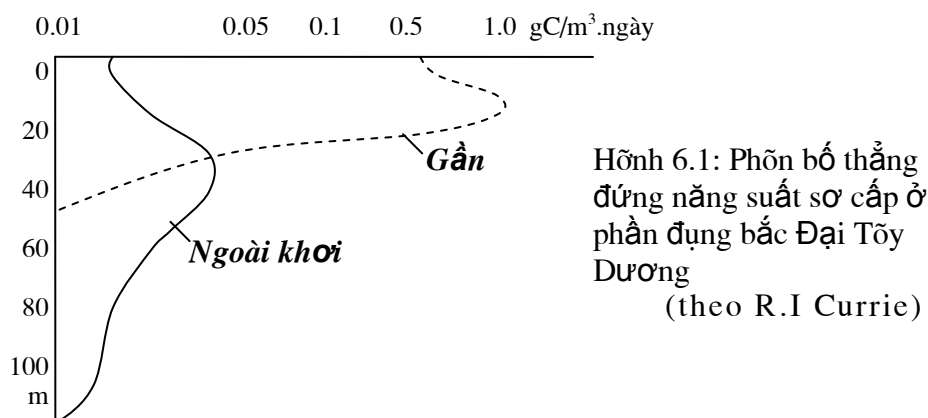


Sản phẩm hữu cơ tạo ra do quang hợp của các vi khuẩn trong biển không đáng kể, nhưng vi khuẩn lại có khả năng hoạt động trong những điều kiện hoàn toàn không thích hợp cho thực vật. Do vậy vi khuẩn quang hợp cũng đóng vai trò nhất định trong chu trình chuyển hoá vật chất ở biển.

Quá trình tổng hợp chất hữu cơ từ các chất vô cơ trong biển bằng con đường hoá tổng hợp được một số nhóm vi khuẩn thực hiện. Trong quá trình này, các vi khuẩn hoá tổng hợp không cần năng lượng ánh sáng mặt trời nhưng lại cần Ôxy để ôxy hoá các chất. Năng lượng trong các phản ứng ôxy hoá các chất vô cơ do vi khuẩn thực hiện được chúng sử dụng để đưa CO_2 vào trong thành phần tế bào của mình. Vi khuẩn hoá tổng hợp chủ yếu tham gia vào việc sử dụng lại các hợp chất Cacbon hữu cơ chứ không tham gia vào việc thành tạo nguồn thức ăn sơ cấp trong biển, nói đúng hơn chúng sống nhờ vào sản phẩm phân huỷ các chất hữu cơ. Nhờ khả năng hoạt động trong bóng tối ở các lớp nước tầng sâu và đáy hay trong các lớp trầm tích mà vi khuẩn hoá tổng hợp không chỉ lôi cuốn các chất vô cơ vào quá trình sản xuất chất hữu cơ trong biển mà còn là bộ phận sử dụng có hiệu quả nguồn năng lượng "rơi vãi" mà các sinh vật tiêu thụ không thể tiết kiệm được. Tuy nhiên khối lượng sản phẩm tạo ra trong biển bằng phương thức này cũng không đáng kể.

Như vậy, trong các phương thức tổng hợp chất hữu cơ trong biển thì quang hợp của thực vật, chủ yếu là thực vật phù du là quá trình chiếm ưu thế. Khối lượng chất hữu cơ do thực vật tổng hợp được hàng năm trong đại dương thế giới rất lớn, khoảng 20 tỷ tấn Cacbon, chiếm trên 95% tổng lượng chất hữu cơ của biển (bảng 6.1).

Trước đây, một số người lầm tưởng càng có nhiều ánh sáng thì thực vật càng tổng hợp được nhiều chất hữu cơ. Thực tế với ánh sáng có cường độ cao (như ở vùng nhiệt đới-xích đạo) sự ôxy hoá các men đã làm giảm quá trình tổng hợp, còn sự hô hấp tăng mạnh lại tiêu hao nhiều sản phẩm quang hợp. Trong điều kiện thích hợp, hô hấp của thực vật đã tiêu hao khoảng 50% sản phẩm do chính nó tạo ra. Vì vậy ở vùng biển nhiệt đới tốc độ tổng hợp chất hữu cơ thường thấp. Cũng với nguyên nhân đó, quá trình tổng hợp chất hữu cơ của thực vật thường đạt cực đại ở độ sâu dưới mặt biển, nơi có cường độ chiếu sáng thích hợp. Điều này được thấy rõ trên hình 6.1.



Giá trị trung bình tốc độ tổng hợp chất hữu cơ của thực vật trong lớp quang hợp của đại dương thế giới là $55 \text{ gC/m}^2.\text{năm}$, ở Thái Bình Dương là $46,4 \text{ gC/m}^2.\text{năm}$, ở Đại Tây Dương - $69,4 \text{ gC/m}^2.\text{năm}$ và Ấn Độ Dương - $81,0 \text{ gC/m}^2.\text{năm}$. Ở Thái Bình Dương tốc độ này thấp nhất chính là do tỷ lệ diện tích vùng nước nghèo dinh dưỡng lớn nhất (như đã nói ở trên). Tại vùng biển ven bờ, các biển nội địa, biển kín, quá trình sản xuất chất hữu cơ cao hơn nhiều so với đại dương. Từ vùng ven bờ ra vùng ngoài khơi, sản phẩm thực vật phù du giảm khoảng 10 lần. Sản phẩm thực vật phù du ở tâm phân kỳ xích đạo và vùng cận cực lớn hơn ở vùng xa tâm phân kỳ và vùng nước chuyển tiếp giữa cận cực - nhiệt đới (bảng 6.8).

Bảng 6.8: Giá trị trung bình sản phẩm thực vật phù du ở các khu vực khác nhau trong đại dương thế giới (theo Koblens-Miske).

Vùng nước	Diện tích		Sản phẩm thực vật phù du	
	10^6 km^2	%	$\text{gC/m}^2.\text{năm}$	10^9 T.C/năm
Vùng nghèo dinh dưỡng phần trung tâm khu vực dòng chảy yếu cận nhiệt đới	148	40,3	25,6	3,79
Vùng chuyển tiếp giữa cận nhiệt đới và cận cực, vùng xa tâm phân kỳ xích đạo	83	22,7	51,1	4,22
Vùng phân kỳ xích đạo và các vùng cận cực	86	23,4	73,0	6,31
Vùng nước gần bờ	39	10,6	124,1	4,80
Vùng nước ven bờ	11	3,0	365,0	3,90
Tổng số	367	100	-----	23,0

6.2.2 Quá trình phân giải chất hữu cơ trong biển

Quá trình phân giải chất hữu cơ nói chung bao gồm phân giải vô sinh và hữu sinh, nhưng trong biển chỉ có các quá trình phân giải hữu sinh. Trong quá trình này vi sinh vật dị dưỡng, vi khuẩn hoại sinh và sinh vật ăn bã vụn là các tác nhân chính. Sự phân giải chất hữu cơ trong biển (chất hữu cơ chết) là một tập hợp các quá trình sinh hoá phức tạp với sự tham gia của tất cả sinh vật phân giải cùng các chất như Ôxy và nước. Cho đến nay đã có nhiều công trình nghiên cứu vấn đề này song vẫn còn nhiều điều chưa sáng tỏ.

Trong quá trình phân giải, các chất hữu cơ phức tạp được phân tích thành các chất đơn giản hơn (sản phẩm trung gian) và sau đó thành các chất vô cơ như CH_4 , H_2S , H_2O , NH_3 , CO_2 , NO_3^- , PO_4^{3-} ... Trong các giai đoạn phân giải đó, các vi khuẩn đã sử dụng những sản phẩm trung gian để tổng hợp nên chất hữu cơ mới (sản phẩm thứ cấp). Các sản phẩm khoáng hoá hoàn toàn là các chất dinh dưỡng vô cơ, CO_2 , H_2O ... được trả lại môi trường và lại được thực vật sử dụng.

Các chất hữu cơ khác nhau bị phân giải với tốc độ khác nhau. Chất hữu cơ là xác động vật thường bị phân giải nhanh hơn chất hữu cơ là xác thực vật. Odum đã chia thành ba thời kỳ phân giải là: 1) nghiền nát bã vụn bằng tác động vật lý và sinh vật, 2) giải phóng khá nhanh chất hữu cơ hoà tan và tạo "mùn", 3) sự khoáng hoá chậm chất mùn.

Thấy rõ rằng chất hữu cơ bã vụn cũng đã được chia thành hai phần: phần dễ phân giải (B_D) và phần khó phân giải (B_K). Cả hai phần này có thể bị phân giải đồng thời, tất nhiên với tốc độ khác nhau (có thể khác nhau đến 10 lần và hơn nữa). Thời gian đầu sự phân giải chủ yếu xảy ra đối với phần chất hữu cơ dễ bị phân giải. Sản phẩm trung gian (giai đoạn hai) được vi khuẩn sử dụng một phần làm thức ăn và xây dựng tế bào, một phần bị khoáng hoá hoàn toàn, phần nhỏ còn lại là hợp phần bền vững (mùn) sẽ tiếp tục bị khoáng hoá chậm hoặc có thể đi ra khỏi hệ sinh thái biển.

Trên thực tế, sự phân giải phần B_D diễn ra tương đối nhanh (sau 10 ngày đầu lượng bã vụn gốc sinh vật phù du đã giảm đi 50%) và kết thúc chỉ sau khoảng 30-40 ngày. Sự phân giải phần B_K diễn ra chậm hơn và có

thể kết thúc trong khoảng từ 50 ngày đến vài năm, thậm chí lâu hơn.

Sự phân giải bã vụn hữu cơ diễn ra mạnh nhất ở lớp quang hợp, ở các lớp nước sâu và đáy diễn ra rất chậm chạp. Có 2 nguyên nhân của hiện tượng này: một là, ở các lớp nước sâu điều kiện nhiệt độ, áp suất thuỷ tĩnh đã hạn chế hoạt động của vi khuẩn; hai là chất hữu cơ lắng chìm từ lớp trên xuống có bản chất khó phân giải.

6.3. CHU TRÌNH VẬT CHẤT-CHẤT HỮU CƠ TRONG BIỂN

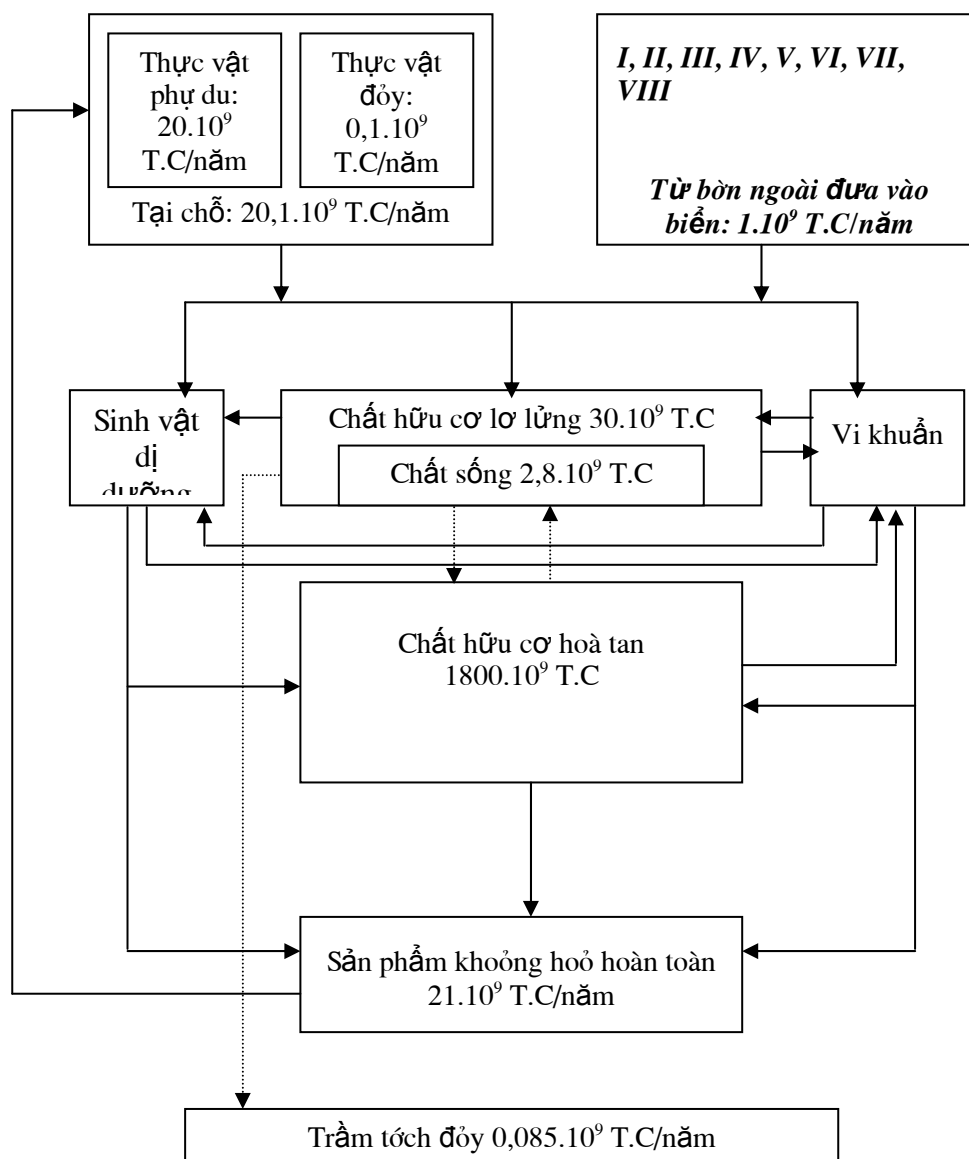
Để có khái niệm về chu trình tuần hoàn các nguyên tố hoá học trong hệ sinh thái biển, chúng ta sử dụng định nghĩa của Odum: "Các nguyên tố hoá học, bao gồm cả các nguyên tố cơ bản của chất nguyên sinh thường thường tuần hoàn trong sinh quyển theo các con đường đặc trưng, từ môi trường vào sinh vật rồi lại ra môi trường. Đó là chu trình sinh địa hoá học."

Dưới đây chúng ta sẽ thiết lập sơ đồ tổng quát chu trình tuần hoàn vật chất-chất hữu cơ trong hệ sinh thái biển. Sơ đồ được lập dựa trên các số liệu mà Rômankevich đã thu thập và tính toán (bảng 6.1, 6.2).

Theo số liệu ở các bảng này thấy rằng, tốc độ tổng hợp chất hữu cơ của thực vật phù du trong đại dương thế giới là $20 \cdot 10^9$ T.C/năm, của thực vật đáy là $0,1 \cdot 10^9$ T.C/năm và tổng lượng chất hữu cơ được thành tạo ngay trong biển là $20,1 \cdot 10^9$ T.C/năm. Tổng lượng chất hữu cơ từ bên ngoài chuyển tới là $1 \cdot 10^9$ T.C/năm. Toàn bộ đại dương thế giới chứa khoảng $1800 \cdot 10^9$ T.C hoà tan, $30 \cdot 10^9$ T.C lơ lửng (trong đó dạng chất sống là $2,8 \cdot 10^9$ T.C gồm động vật phù du $2 \cdot 10^9$ T.C, thực vật phù du $0,8 \cdot 10^9$ T.C). Do hoạt động sống của các sinh vật dị dưỡng và các vi khuẩn và do quá trình ôxi hoá, lượng chất hữu cơ bị phân giải hoàn toàn (đến CO_2) là $21 \cdot 10^9$ T.C/năm. Phần chất hữu cơ lơ lửng bị lắng đọng (tạo thành trầm tích đáy) là $0,085 \cdot 10^9$ T.C/năm. Như vậy nếu chỉ xét đến các thành phần chuyển hoá cơ bản trong đại dương thế giới, chúng ta sẽ lập được sơ đồ chung tổng quát chu trình tuần hoàn vật chất-chất hữu cơ trong hệ sinh thái biển như hình 6.2. Các quá trình vô sinh và hữu sinh được chỉ ra trên sơ đồ bằng các mũi tên.

Cho rằng chu trình vật chất-chất hữu cơ trong biển là ổn định, nghĩa

là lượng chất hữu cơ được tạo thành và gia nhập hàng năm trong đại dương thể giới đúng bằng tổng lượng chất hữu cơ bị phân giải hoàn toàn và lượng chất hữu cơ bị lắng đọng trong trầm tích biển thì có hai vấn đề đáng lưu ý là:



Ghi chú:

- | | |
|--|--|
| I- Nước sông mang ra: $600 \cdot 10^6$ T.C/năm | V- Chất độc hại $5 \cdot 10^6$ T.C/năm |
| II- Gió vận chuyển: $320 \cdot 10^6$ T.C/năm | VI- Sản phẩm bào mòn bờ $2 \cdot 10^6$ T.C/năm |
| III- Nước ngầm: $59 \cdot 10^6$ T.C/năm | VII- Dòng băng $1,5 \cdot 10^6$ T.C/năm |
| IV- Núi lửa ngầm $10 \cdot 10^6$ T.C/năm | VIII- Từ vũ trụ $0,004 \cdot 10^6$ T.C/năm |

Hình 6.2: Sơ đồ tổng quát chu trình vật chất-chất hữu cơ trong hệ sinh thái biển

Mối liên hệ của các khối chất hữu cơ hoà tan, lơ lửng và chất sống là 1800:30:2,8 phản ánh kết quả của sự cân bằng động giữa các quá trình tổng hợp - phân giải và lắng đọng chất hữu cơ hiện nay trong hệ sinh thái biển. Tỷ lệ này có thể được xem là một hằng số hành tinh, rất có ý nghĩa về mặt sinh thái học.

Trong đại dương thế giới hiện nay, quá trình tổng hợp lớn hơn một chút so với quá trình phân giải. Kết quả là hàng năm có gần $0,1 \cdot 10^9$ T.C được dự trữ trong trầm tích biển. Nếu trước đây quá trình tổng hợp vẫn lớn hơn quá trình phân giải thì đó có thể là nguồn chất hữu cơ đã tham gia vào quá trình tạo thành các mỏ dầu, khí đốt và các khoáng sản khác dưới biển?

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. Đoàn Bộ, 1990: Giáo trình Hoá học nước tự nhiên. NXB ĐHTH HN, 150 tr.
2. Đoàn Bộ, 1994: Mô hình hoá sự phân bố sinh vật nổi và năng suất sinh học sơ cấp vùng biển Nam Trung bộ. Luận án PTS khoa học Hải dương, ĐHTH HN, 105 tr.
3. Đoàn Bộ, 2001: Các phương pháp phân tích hoá học nước biển. NXB ĐHQG HN, 123 tr.
4. Lưu Văn Diệu, 1996: Nghiên cứu đặc điểm thuỷ hoá và chất lượng nước vùng biển ven bờ Quảng Ninh-Hải Phòng (từ vịnh Hạ Long đến bán đảo Đồ Sơn). Luận án PTS khoa học Hoá học, ĐH KHTN, ĐHQG HN. 158 tr.
5. ODUM E.P., 1978: Cơ sở sinh thái học, tập I. (bản dịch từ tiếng Nga của Phạm Bình Quyền, Hoàng Kim Nhuệ, Lê Vũ Khôi, Mai Đình Yên). NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp HN, 423 tr.
6. Vũ Trung Tạng, 2000: Cơ sở sinh thái học. NXB Giáo dục HN, 263 tr.
7. Gregoire M., Beckers J-M., Nihoul J.C.J, Stanev E., 1997: Coupled hydrodynamic ecosystem model of the Black Sea at the basin scale. Sensitivity to Change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea, Ed. by Ozsoy E. and A. Mikaelyan, pp 487-499.
8. Horne R. A., 1969: Marine Chemistry. Wiley-Interscience, a Division of John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 398 pp.
9. Proceedings of Scientific Conference on the Philippines-Vietnam Joint Oceanographic and Marine Scientific Research Expedition in the South China Sea 1996 (RP-VN JOMSRE-SCS 1996), Hanoi, 1997, 164 pp.