



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

# Χημική Ωκεανογραφία

Ενότητα 1: Μορφές - συμπεριφορά στοιχείων στο  
θαλάσσιο περιβάλλον

Εμμανουήλ Δασενάκης  
Σχολή Θετικών Επιστημών  
Τμήμα Χημείας

# ΜΟΡΦΕΣ - ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

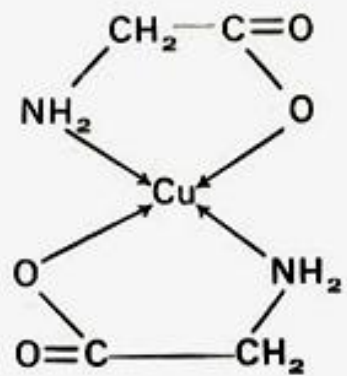
	IA																		0
1	1 <b>H</b>	IIA																	2 <b>He</b>
2	3 <b>Li</b>	4 <b>Be</b>										5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 <b>O</b>	9 <b>F</b>	10 <b>Ne</b>		
3	11 <b>Na</b>	12 <b>Mg</b>	III B	IV B	V B	VI B	VII B	— VII —	IB	IB	13 <b>Al</b>	14 <b>Si</b>	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	18 <b>Ar</b>			
4	19 <b>K</b>	20 <b>Ca</b>	21 <b>Sc</b>	22 <b>Ti</b>	23 <b>V</b>	24 <b>Cr</b>	25 <b>Mn</b>	26 <b>Fe</b>	27 <b>Co</b>	28 <b>Ni</b>	29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>	31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	36 <b>Kr</b>	
5	37 <b>Rb</b>	38 <b>Sr</b>	39 <b>Y</b>	40 <b>Zr</b>	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 <b>Tc</b>	44 <b>Ru</b>	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>	49 <b>In</b>	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	54 <b>Xe</b>	
6	55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	57 <b>*La</b>	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	76 <b>Os</b>	77 <b>Ir</b>	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>Tl</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>	86 <b>Rn</b>	
7	87 <b>Fr</b>	88 <b>Ra</b>	89 <b>+Ac</b>	104 <b>Rf</b>	105 <b>Ha</b>	106 <b>Sg</b>	107 <b>Ns</b>	108 <b>Hs</b>	109 <b>Mt</b>	110 <b>110</b>	111 <b>111</b>	112 <b>112</b>	113 <b>113</b>						

## Classification of Substances in Seawater

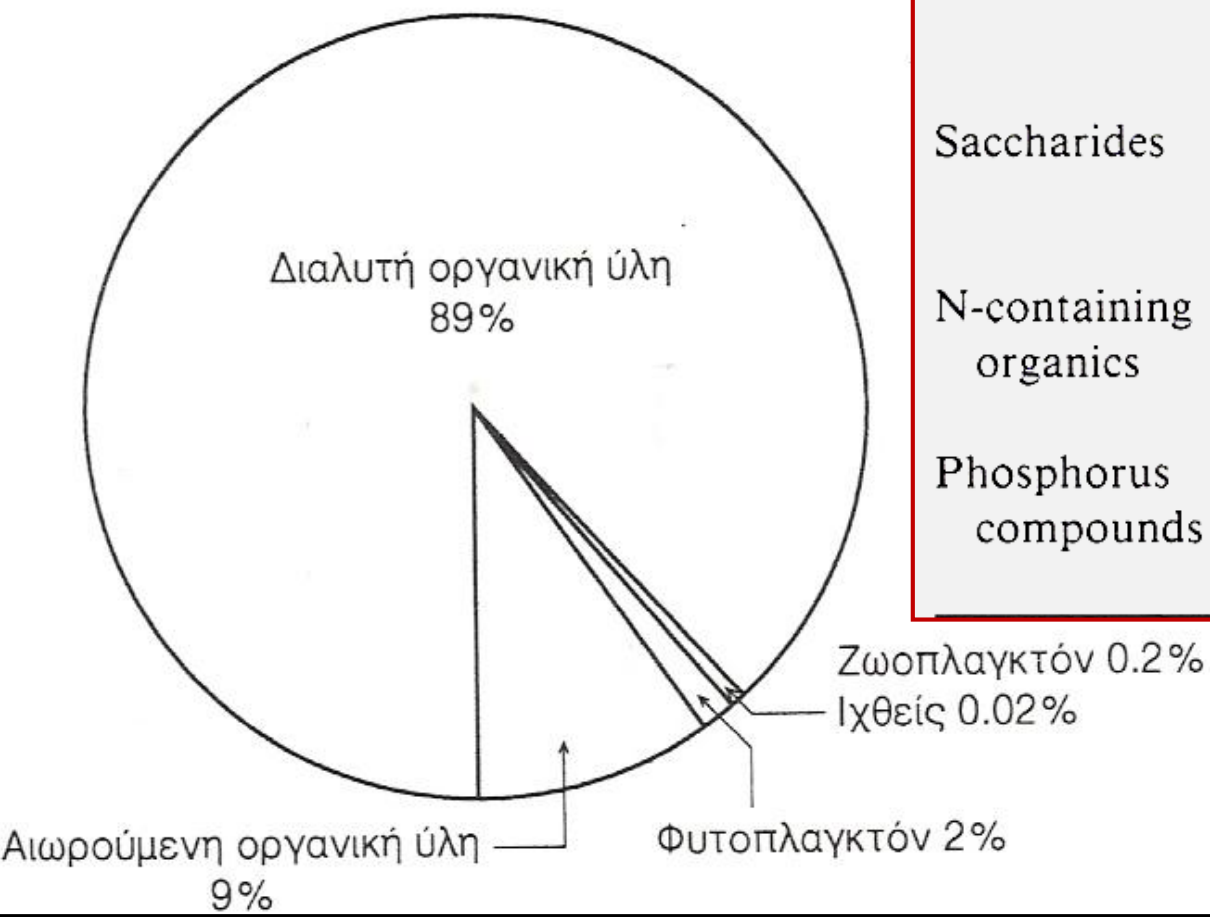
Type	Particle Size	Example Constituents
Solution	$< 10^{-7}$ cm	Inorganic simple and complex ions, molecules, and polymeric species; polyelectrolytes; organic molecules; undissociated solutes, small aggregates.
Colloidal dispersion (submicroscopic)	$10^{-7}$ to $10^{-5}$ cm	Mineral substances, hydrolysis and precipitation products, macromolecules, biopolymers, detritus
Fine particulate dispersion (visible under the microscope)	$10^{-5}$ to $5 \times 10^{-3}$ cm	Mineral substances, precipitated and coagulated particles, detritus, bacteria, plankton, and other microorganisms
Coarse dispersion (visible to the naked eye)	$> 5 \times 10^{-3}$ cm	Mineral substances, precipitated and coagulated particles, detritus, macroplankton, organisms of all types including the largest fish, cephalopods, and mammals

Free metal ions	Inorganic ion pairs; inorganic complexes	Organic complexes, chelates	Metal species bound to high molecular wt. org. material	Metal species in the form of highly dispersed colloids	Metal species sorbed on colloids
-----------------	--	-----------------------------	---	--	----------------------------------

Diameter range:      ← 10 Å ————— 100 Å ————— 1000 Å

<p><i>Examples:</i></p> <p>Cu.<sup>2+</sup> aq.    Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup></p> <p>Fe.<sup>3+</sup> aq.    Pb(CO<sub>3</sub>)<sup>0</sup></p> <p>Pb.<sup>2+</sup> aq.    CuCO<sub>3</sub>  AgSH  CdCl<sup>+</sup>  CoOH<sup>+</sup>  Zn(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>  Ag<sub>2</sub>S<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>2-</sup></p>	<p>Me-SR  Me-OOCR</p> 	<p>Me-lipids  Me-humic-acid polymers</p> <p>"lakes"  "Gelbstoffe"  Me-polysaccharides</p>	<p>FeOOH  Fe(OH)<sub>3</sub></p> <p>Mn(IV) oxides  Mn<sub>7</sub>O<sub>13</sub> · 5H<sub>2</sub>O  Na<sub>4</sub>Mn<sub>14</sub>O<sub>27</sub>  Ag<sub>2</sub>S</p>	<p>Me<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>  MeCO<sub>3</sub>, MeS  etc. on clays,  FeOOH or  Mn(IV) on  oxides</p>
---	--	---	---	---

Compound Type	Composition
Humus	Degradation-resistant residue from plant decay, largely C, H, and O
Fats, resins, and waxes	Lipids extractable by organic solvents
Saccharides	Cellulose, starches, hemi-cellulose, gums
N-containing organics	Nitrogen bound to humus, amino acids, amino sugars, other compounds
Phosphorus compounds	Phosphate esters, inositol phosphates (phytic acid), phospholipids

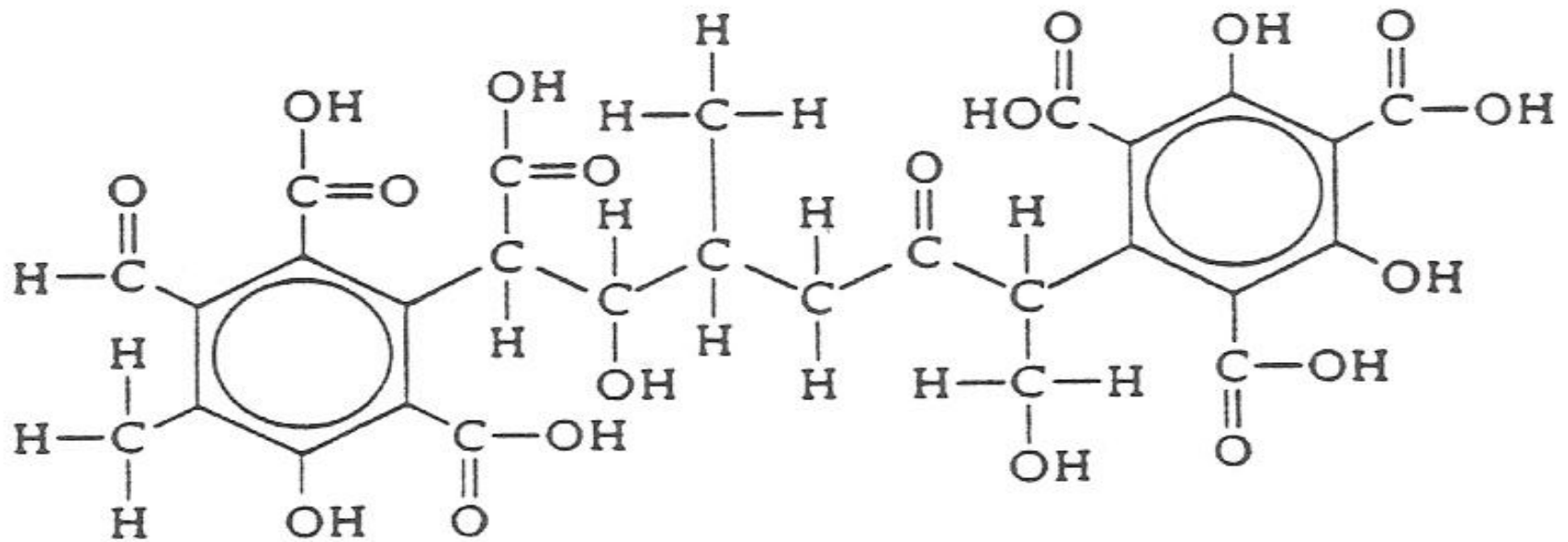


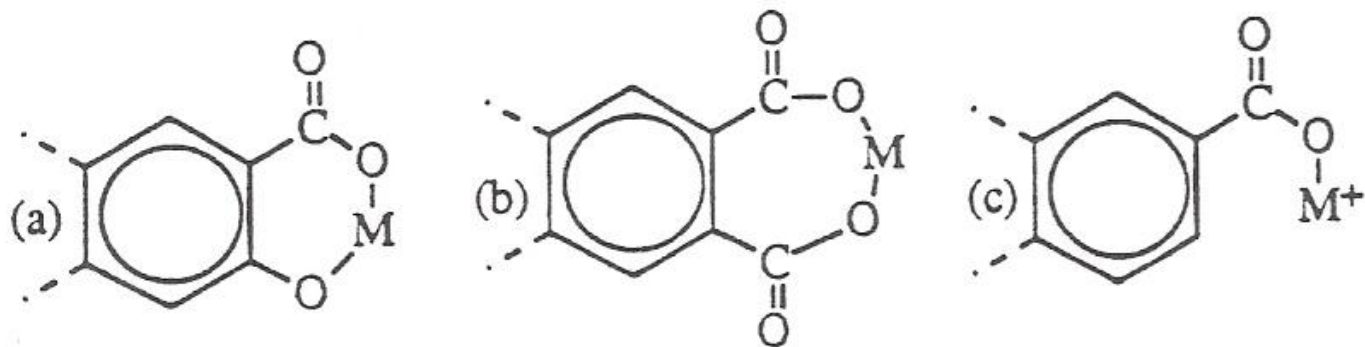
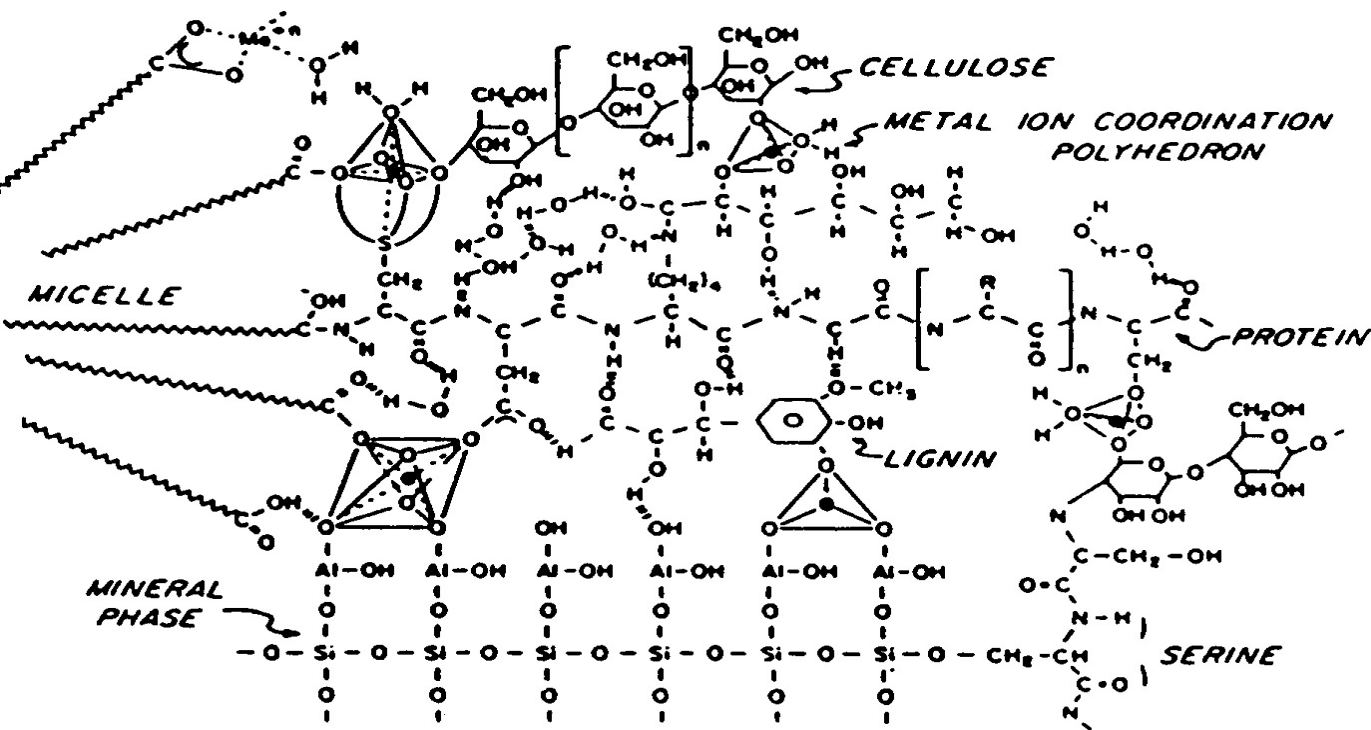
## Χημική ανάλυση DOM σε επιφανειακά (<100m) και βαθιά (>1000m) νερά

<b>DOM</b>	<b>Επιφάνεια</b>	<b>Βάθος</b>
<b>DOC (μmolC/L)</b>	<b>60-90</b>	<b>35-45</b>
<b>DON (μmolC/L)</b>	<b>3.5-7.5</b>	<b>1.5-3.0</b>
<b>DOP (μmolC/L)</b>	<b>0.1-0.4</b>	<b>0.02-0.15</b>
<b>Υδατάνθρακες (μmolC/L C ισοδύναμα γλυκόζης)</b>	<b>10-25</b>	<b>5-10</b>
<b>Ολικά Υδρολυμένα Ουδέτερα Σάκχαρα (nM)</b>	<b>200-800</b>	<b>20-170</b>
<b>(% DOC)</b>	<b>2-6</b>	<b>0.5-2.0</b>
<b>Ολικά Υδρολυμένα Αμινοξέα (nM)</b>	<b>200-500</b>	<b>80-160</b>
<b>(% DOC)</b>	<b>1-3</b>	<b>0.8-1.8</b>
<b>Ολικά Υδρολυμένα Άμινο Σάκχαρα (nM)</b>	<b>42-94</b>	<b>4-9</b>
<b>(% DOC)</b>	<b>0.4-0.6</b>	<b>0.04-0.07</b>
<b>Λιπίδια (nM)</b>	<b>0.2-0.7</b>	<b>-</b>
<b>(% DOC)</b>	<b>0.3-0.9</b>	<b>-</b>

## Χουμικά οξέα

Τα χουμικά οξέα αποτελούνται κυρίως από αρωματικά οργανικά οξέα, που έχουν προκύψει από αποσύνθεση οργανικού υλικού από βακτήρια και ένζυμα. Είναι άμορφο υλικό, χρώματος καφέ ή μαύρου, υδρόφιλο και όξινο. Η δομή του μορίου τους είναι πολύπλοκη και το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μέχρι δεκάδες χιλιάδες. Τα χουμικά οξέα είναι πολύ δύσκολο να υποστούν περαιτέρω αποικοδόμηση, αφού θεωρούνται το τελευταίο στάδιο της μικροβιακής αποικοδόμησης των φυτών και των ζωικής προέλευσης προϊόντων μεταβολισμού. Το μεγαλύτερο ποσοστό των χουμικών οξέων που εμφανίζονται στη θάλασσα προέρχονται από τη ξηρά μέσω των ποταμών





Binding of a metal ion,  $M^{2+}$ , by humic substances (a) by chelation between carboxyl and phenolic hydroxyl, (b) by chelation between two carboxyl groups, and (c) by complexation with a carboxyl group.

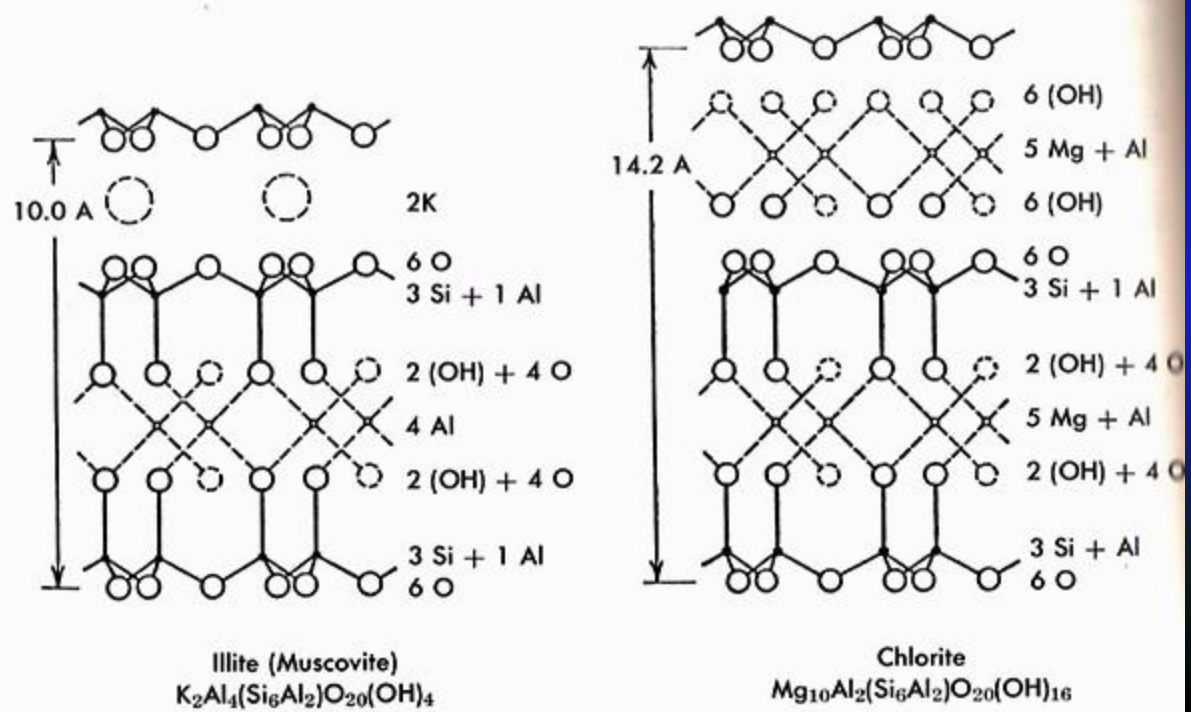
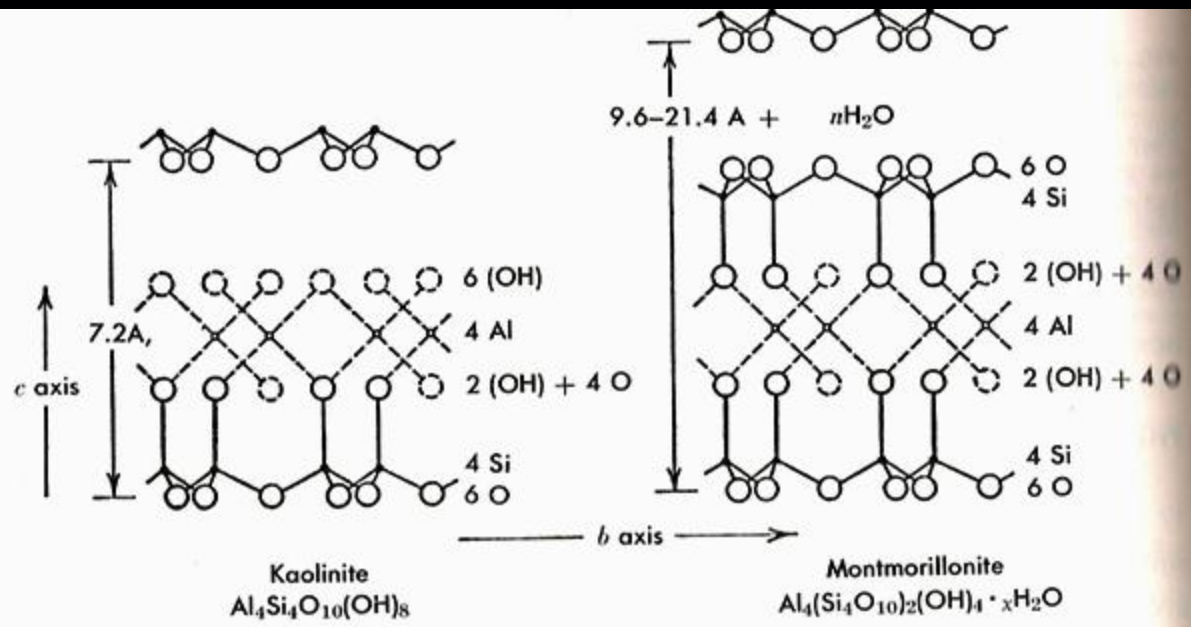


### Settling Velocity of Quartz Spheres in Distilled Water at 20°C

(From Sverdrup, Johnson, and Fleming, 1942, with permission of Prentice-Hall, Inc.)

	Diameter		Settling Velocity		Time To Fall 10 cm				Settling Velocity m/day
	mm	microns	Stokes' Law	Wadell	Days	Hours	Min	Sec	
Boulder	256	256,000	—	—	—	—	—	—	—
Cobble	64	64,000	—	—	—	—	—	—	—
Pebble	4	4,000	—	—	—	—	—	—	—
Granule	2	2,000	—	—	—	—	—	—	—
Very coarse sand	1	1,000	(89.2 cm/sec)	16.0 cm/sec	—	—	—	0.6	—
Coarse sand	1/2	500	(22.3 cm/sec)	7.7 cm/sec	—	—	—	1.2	—
Medium sand	1/4	250	(5.58 cm/sec)	3.4 cm/sec	—	—	—	2.7	—
Fine sand	1/8	125	(1.39 cm/sec)	1.2 cm/sec	—	—	—	8.3	1040
Very fine sand	1/16	62.5	3482 microns/sec	—	—	—	—	29	301
Silt	1/32	31.2	870	—	—	—	1	55	75.2
	1/64	15.6	218	—	—	—	7	40	18.8
	1/128	7.8	54.4	—	—	—	30	38	4.7
	1/256	3.9	13.6	—	—	2	2	32	1.2
Clay	1/512	1.95	3.4	—	—	8	10	—	0.3
	1/1024	0.98	0.85	—	1	8	41	—	0.074
	1/2048	0.49	0.21	—	5	10	42	—	0.018
	1/4096	0.25	0.052	—	21	18	50	—	0.004
	1/8192	0.12	0.013	—	87	3	19	—	0.001

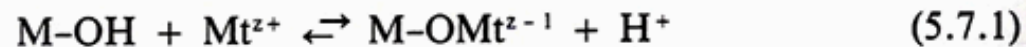
Mineral Group	Examples	Formula
Silicates	Quartz	$\text{SiO}_2$
	Olivine	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
	Potassium feldspar	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Oxides	Corundum	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	Magnetite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Carbonates	Calcite	$\text{CaCO}_3$
	Dolomite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Sulfides	Pyrite	$\text{FeS}_2$
	Galena	$\text{PbS}$
Sulfates	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Halides	Halite	$\text{NaCl}$
	Fluorite	$\text{CaF}_2$
Native elements	Copper	$\text{Cu}$
	Sulfur	$\text{S}$



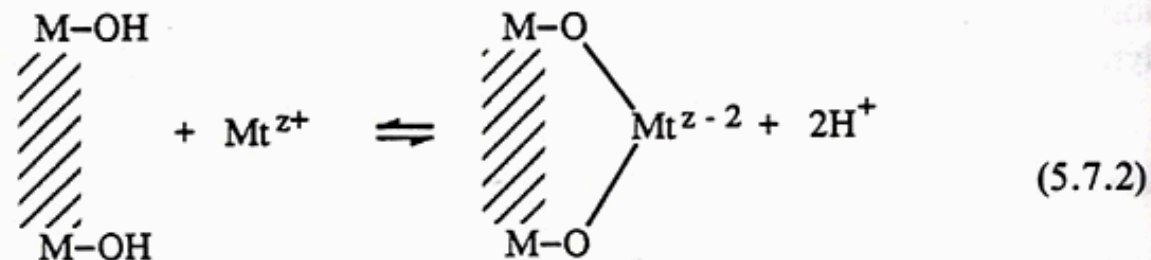
## SURFACE SORPTION BY SOLIDS

Many of the properties and effects of solids in contact with water have to do with the sorption of solutes by solid surfaces. Surfaces in finely divided solids tend to have excess surface energy because of an imbalance of chemical forces among surface atoms, ions, and molecules. Surface energy level may be lowered by a reduction in surface area. Normally this reduction is accomplished by aggregation of particles or by sorption of solute species.

Some kinds of surface interactions can be illustrated with metal oxide surfaces. (Such a surface, its reaction with water, and its subsequent acquisition of a charge by loss or gain of  $H^+$  ion were shown in Figure 5.5 for  $MnO_2$ .) Such a surface may sorb metal ions,  $Mt^{z+}$ , by complexation to the surface,



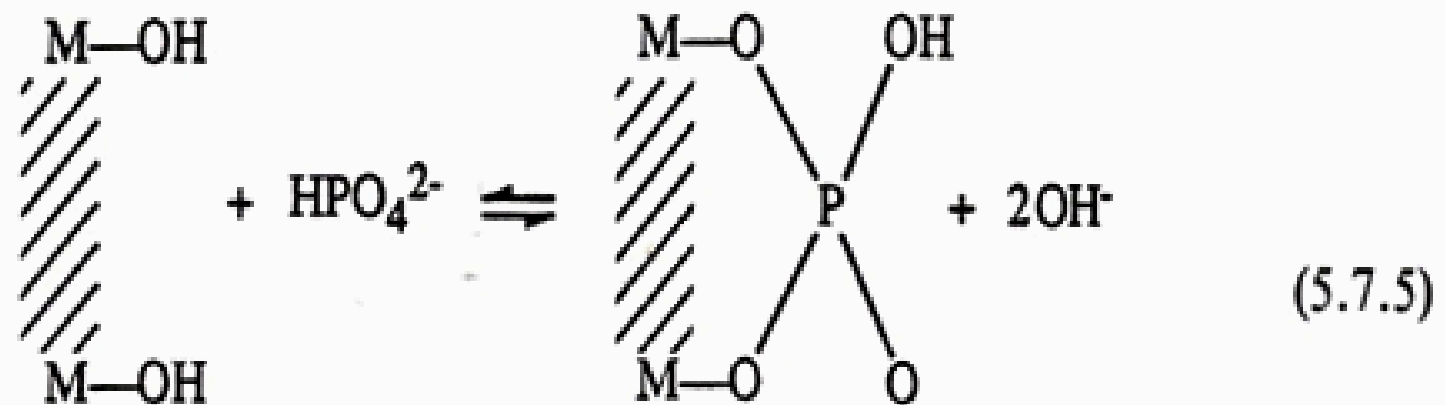
or chelation with a metal ion:



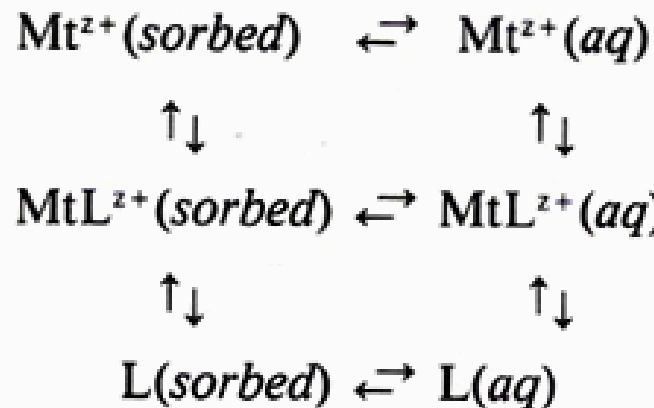
A metal ion complexed with a ligand, L, may bond by displacement of either  $H^+$  or  $OH^-$ :



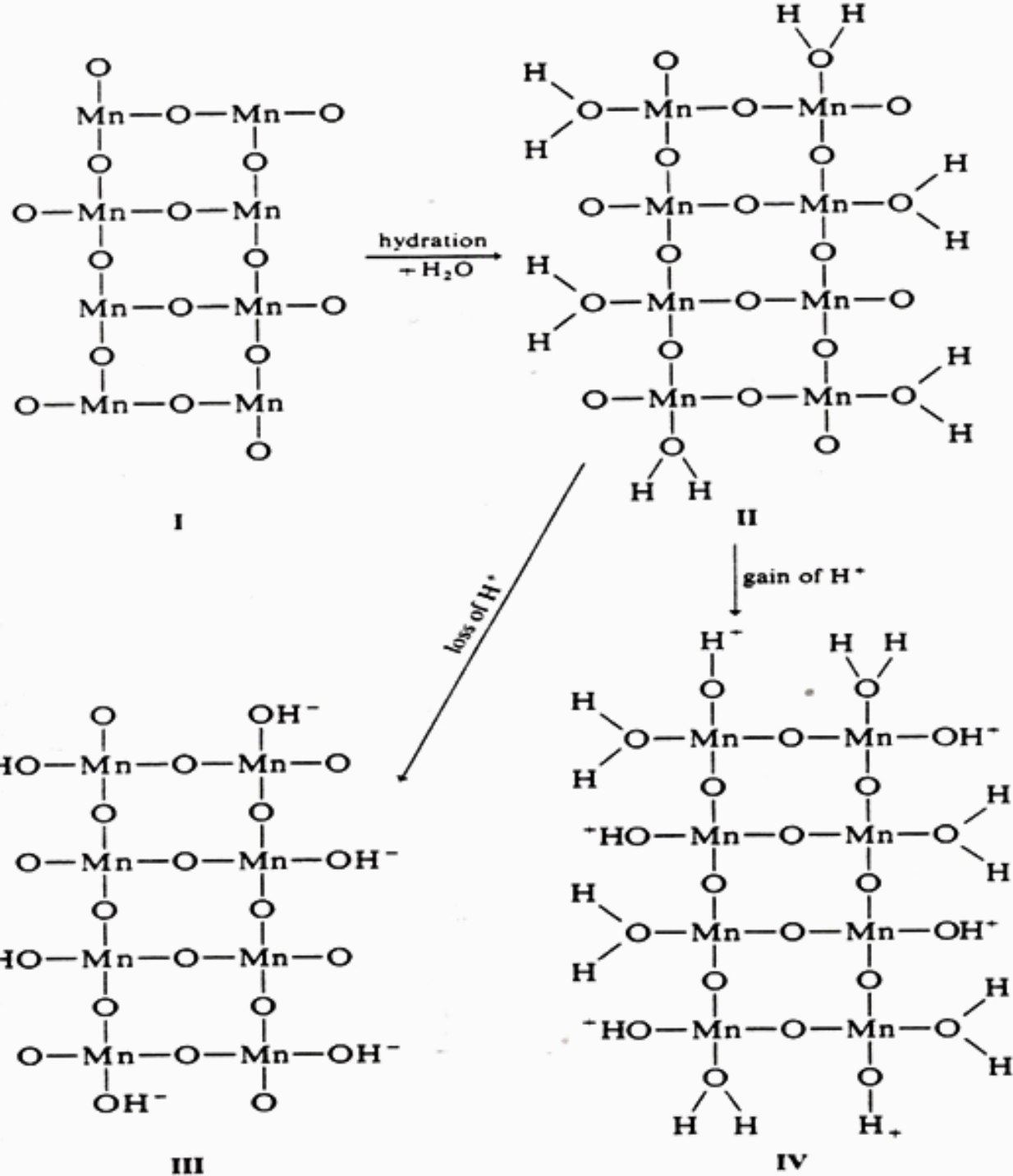
The sorption of anions by solid surfaces is harder to explain than the sorption of cations. Phosphates may be sorbed on hydroxylated surfaces by displacement of hydroxides (ion exchange):



The degree of anion sorption varies. As with phosphate, sulfate may be sorbed by chemical bonding, usually at a pH less than 7. Chloride and nitrate are sorbed by electrostatic attraction, such as occurs with positively charged colloidal particles in soil at a low pH. More specific bonding mechanisms may be involved in the sorption of fluoride, molybdate, selenate, selenite, arsenate, and arsenite anions.

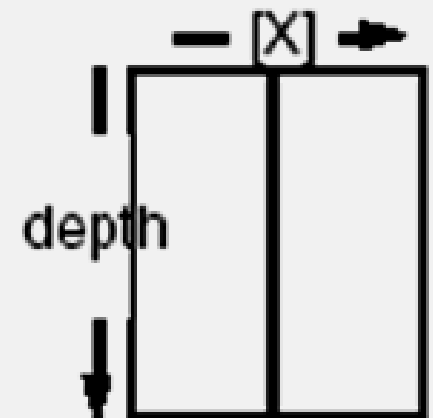


Some hydrated metal oxides, such as manganese(IV) oxide and iron(III) oxide, are especially effective in sorbing various species from aquatic solution. The sorption ability is especially pronounced for relatively fresh metal hydroxides or hydrated oxides such as colloidal  $\text{MnO}_2$ . This oxide usually is produced in natural waters by the oxidation of Mn(II) present in natural waters from the bacterially-mediated reduction of manganese oxides in anaerobic bottom sediments. Colloidal hydrated manganese(II) oxide can also be produced by the reduction of manganese(VII), which often is deliberately added to water as an oxidant in the form of permanganate salts to diminish taste and odor or to oxidize iron(II).



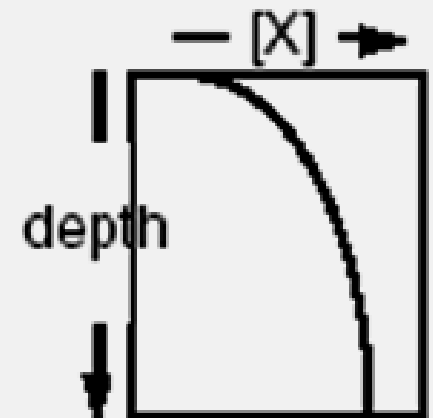
### Accumulated

$$t_R > 100,000 \text{ yr}$$



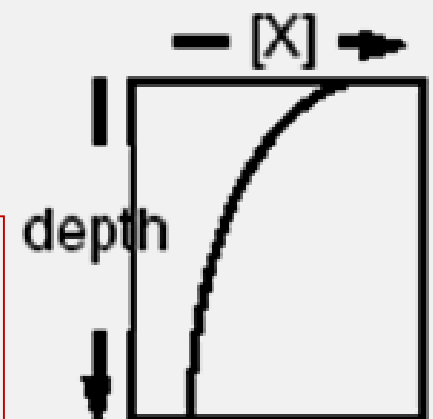
### Recycled

$$t_R = 1,000 - 100,000 \text{ yr}$$



### Scavenged

$$t_R < 1,000 \text{ yr}$$



The vertical profiles of elements in the oceans are usually classified into three main classes in a way that is related to their residence times (Figure 9). The classification given here comes from J. R. Donat & K. W. Bruland (1995) Trace Elements in the Oceans. *In* Trace Metals in Natural Waters, B. Salbu & E. Steinnes (eds), CRC Press.



**“Accumulated” or “conservative” elements have a uniform vertical profile with identical concentrations in surface and deep waters. They are assumed to have no interaction with the particle cycle e.g. Mo, W.**

**“Recycled” elements are intimately involved in the biologically driven particle cycle. They are removed into particulate material in the surface ocean and regenerated at depth in a simple first order process.**

**“Scavenged” elements are rapidly removed by adsorption onto particle surfaces. The particles then sink through the water column, and even though the elements are released at mid-depth through recycling processes, they are rapidly removed again onto those particles that remain. As a result of this rapid removal, these elements typically have short residence times ( $<10^3$  yr).**

The elements colored in green are considered conservative (accumulating) the hatched green marks elements that have minor non-conservative behavior.

Group	1											13	14	15	16	17	18	
1	1 H 1.008											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.30	Transition Elements										13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 181.0	74 W 183.8	75 Re 183.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104	105	106	107											
				Lanthanides														
6	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0				
				Actinides														
7	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (241)	96 Cm (244)	97 Bk (249)	98 Cf (252)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)				

Scavenged Elements

<b>Group</b>																	<b>18</b>	
	<b>1</b>											<b>2</b>						<b>18</b>
<b>1</b>	<b>1</b> H 1.008																<b>2</b> He 4.003	
<b>2</b>	<b>3</b> Li 6.941	<b>4</b> Be 9.012											<b>5</b> B 10.81	<b>6</b> C 12.01	<b>7</b> N 14.01	<b>8</b> O 16.00	<b>9</b> F 19.00	<b>10</b> Ne 20.18
<b>3</b>	<b>11</b> Na 22.99	<b>12</b> Mg 24.30	<b>Transition Elements</b>										<b>13</b> Al 26.98	<b>14</b> Si 28.09	<b>15</b> P 30.97	<b>16</b> S 32.07	<b>17</b> Cl 35.45	<b>18</b> Ar 39.95
<b>4</b>	<b>19</b> K 39.10	<b>20</b> Ca 40.08	<b>21</b> Sc 44.96	<b>22</b> Ti 47.87	<b>23</b> V 50.94	<b>24</b> Cr 52.00	<b>25</b> Mn 54.94	<b>26</b> Fe 55.85	<b>27</b> Co 58.93	<b>28</b> Ni 58.69	<b>29</b> Cu 63.55	<b>30</b> Zn 65.39	<b>31</b> Ga 69.72	<b>32</b> Ge 72.61	<b>33</b> As 74.92	<b>34</b> Se 78.96	<b>35</b> Br 79.90	<b>36</b> Kr 83.80
<b>5</b>	<b>37</b> Rb 85.47	<b>38</b> Sr 87.62	<b>39</b> Y 88.91	<b>40</b> Zr 91.22	<b>41</b> Nb 92.91	<b>42</b> Mo 95.94	<b>43</b> Tc (99)	<b>44</b> Ru 101.1	<b>45</b> Rh 102.9	<b>46</b> Pd 106.4	<b>47</b> Ag 107.9	<b>48</b> Cd 112.4	<b>49</b> In 114.8	<b>50</b> Sn 118.7	<b>51</b> Sb 121.8	<b>52</b> Te 127.6	<b>53</b> I 126.9	<b>54</b> Xe 131.3
<b>6</b>	<b>55</b> Cs 132.9	<b>56</b> Ba 137.3	<b>57</b> La 138.9	<b>72</b> Hf 178.5	<b>73</b> Ta 181.0	<b>74</b> W 183.8	<b>75</b> Re 183.2	<b>76</b> Os 190.2	<b>77</b> Ir 192.2	<b>78</b> Pt 195.1	<b>79</b> Au 197.0	<b>80</b> Hg 200.6	<b>81</b> Tl 204.4	<b>82</b> Pb 207.2	<b>83</b> Bi 209.0	<b>84</b> Po (210)	<b>85</b> At (210)	<b>86</b> Rn (222)
<b>7</b>	<b>87</b> Fr (223)	<b>88</b> Ra (226)	<b>89</b> Ac (227)	104	105	106	107											

**Lanthanides**

<b>6</b>	<b>58</b> Ce 140.1	<b>59</b> Pr 140.9	<b>60</b> Nd 144.2	<b>61</b> Pm (147)	<b>62</b> Sm 150.4	<b>63</b> Eu 152.0	<b>64</b> Gd 157.3	<b>65</b> Tb 158.9	<b>66</b> Dy 162.5	<b>67</b> Ho 164.9	<b>68</b> Er 167.3	<b>69</b> Tm 168.9	<b>70</b> Yb 173.0	<b>71</b> Lu 175.0
----------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

**Actinides**

<b>7</b>	<b>93</b> Th 232.0	<b>91</b> Pa 231.0	<b>92</b> U 238.0	<b>93</b> Np (237)	<b>94</b> Pu (239)	<b>95</b> Am (241)	<b>96</b> Cm (244)	<b>97</b> Bk (249)	<b>98</b> Cf (252)	<b>99</b> Es (252)	<b>100</b> Fm (257)	<b>101</b> Md (258)	<b>102</b> No (259)	<b>103</b> Lr (262)
----------	--------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

**Biologically Required Elements**  
(H also needs to be included)

Group	1																	18	
	1	2																2	
1	H 1.008																	He 4.003	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	18 Ne 20.18	
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.30	<b>Transition Elements</b>										13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	(99)	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 181.0	74 W 183.8	75 Re 183.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)	
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104	105	106	107												

**Lanthanides**

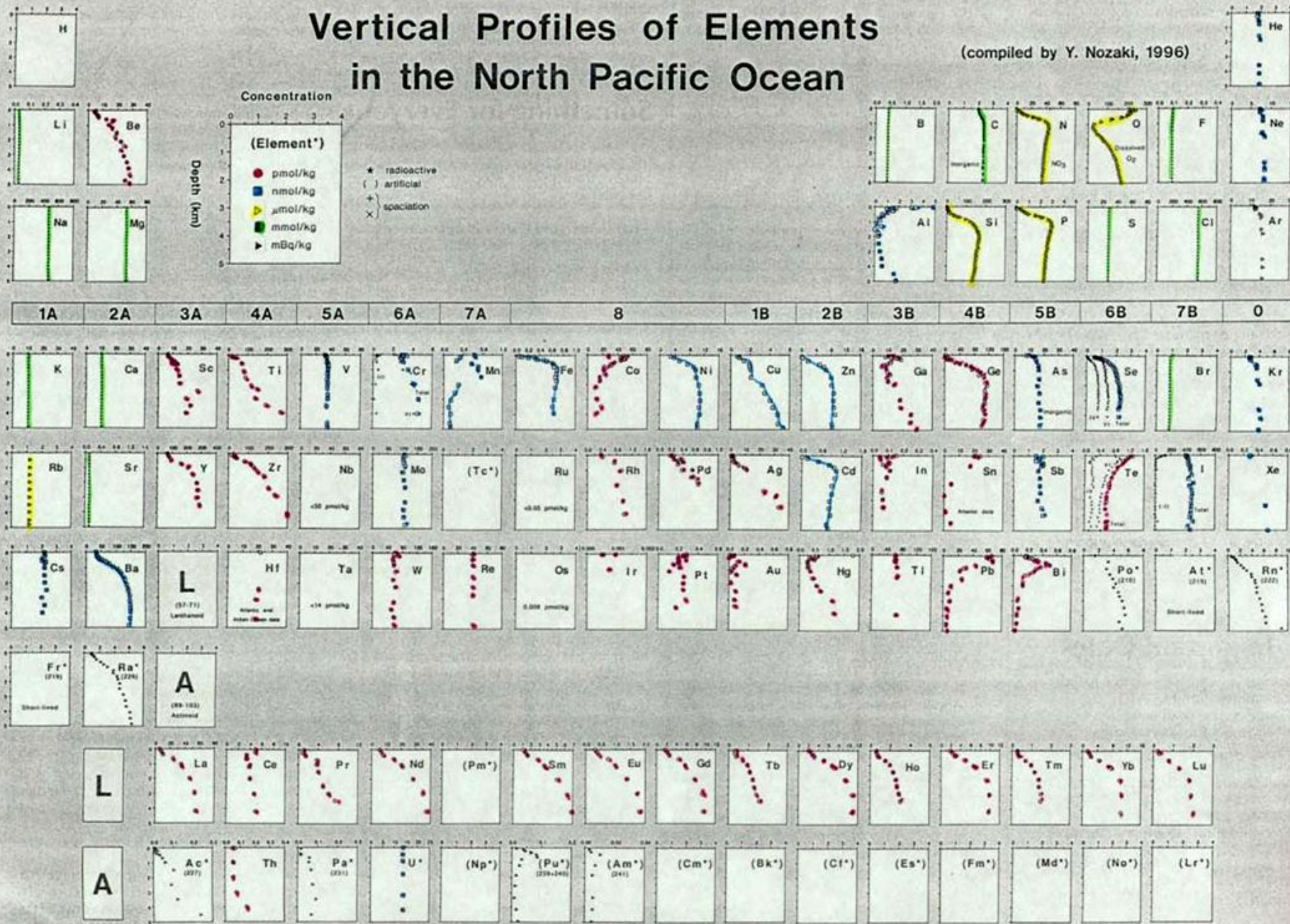
6	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
---	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

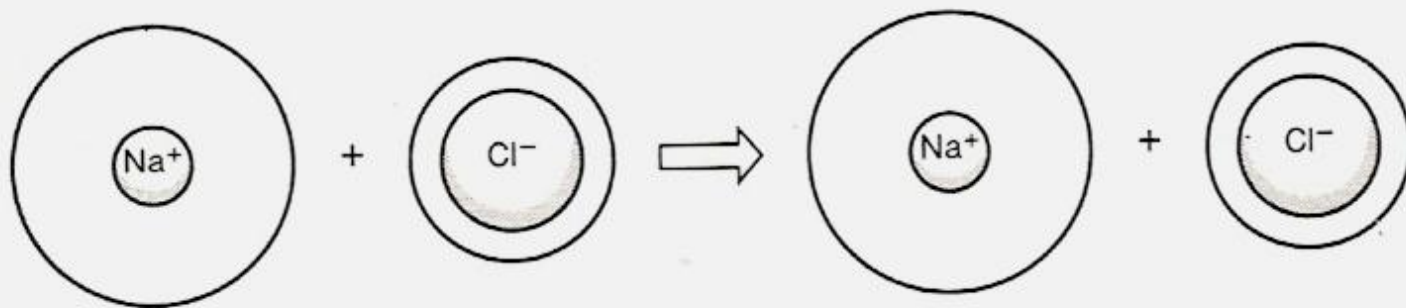
**Actinides**

7	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (241)	96 Cm (244)	97 Bk (249)	98 Cf (252)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
---	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

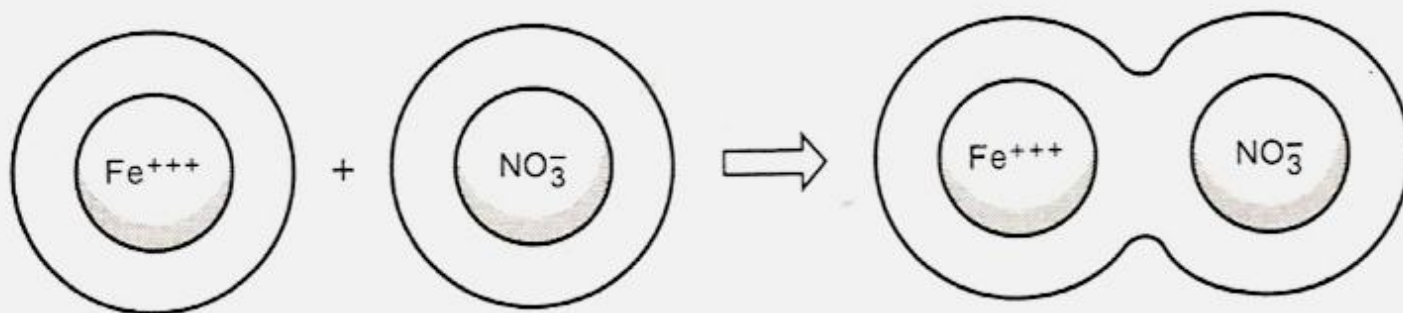
# Vertical Profiles of Elements in the North Pacific Ocean

(compiled by Y. Nozaki, 1996)

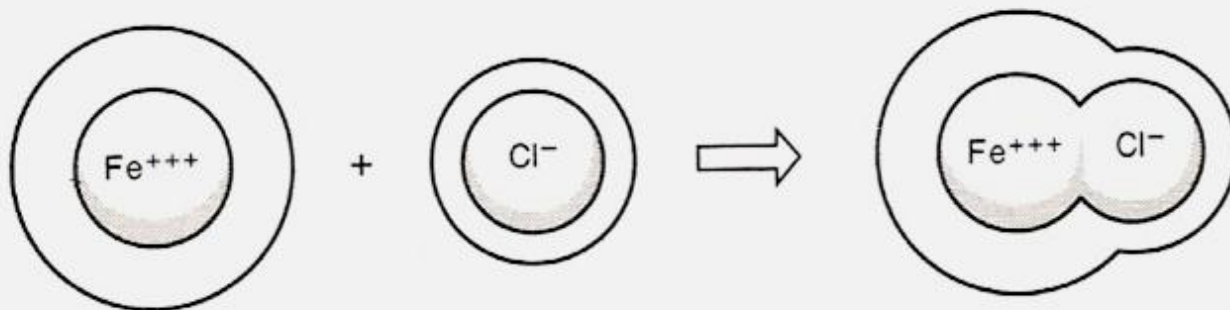




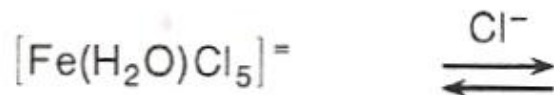
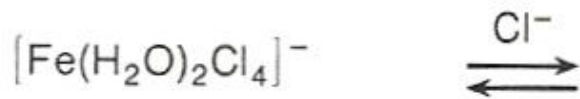
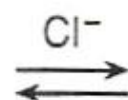
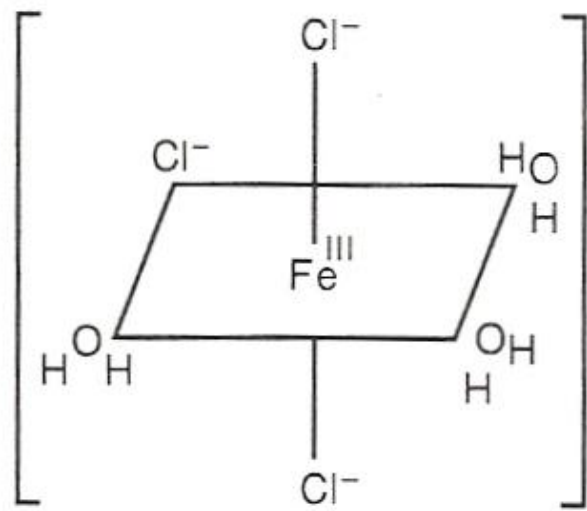
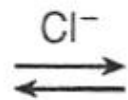
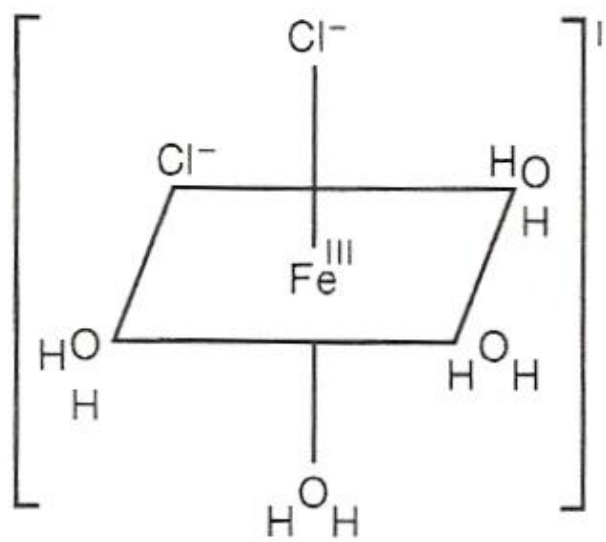
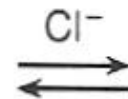
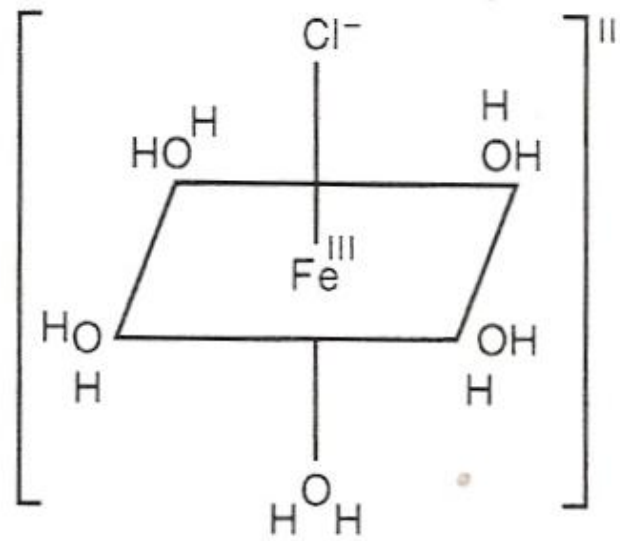
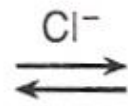
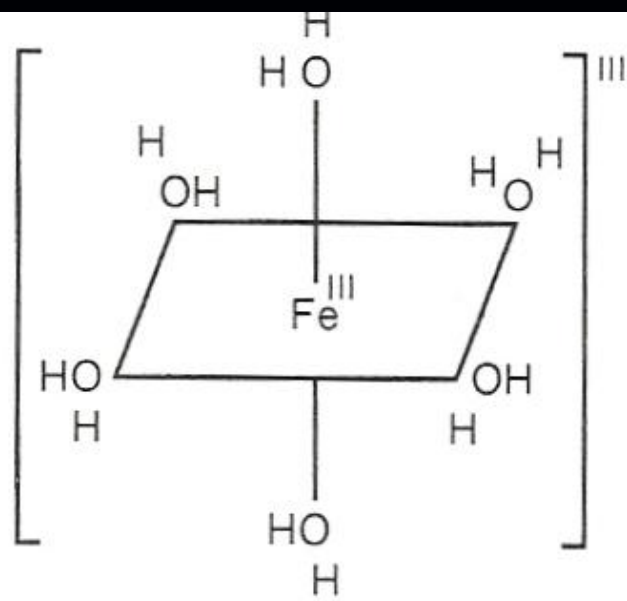
ΙΣΧΥΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ, ΙΟΝΤΑ



Σχηματισμός ΙΟΝΙΚΟΥ ΖΕΥΓΟΥΣ



Σχηματισμός ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ  
 $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{++} + \text{H}_2\text{O})$



Σταθερές σχηματισμού (εκφρασμένες ως  $\log K$  στους  $25^\circ\text{C}$ )  
για ιονικά ζεύγη σε ένα μέσο το οποίο να μην προκαλεί  
σύμπλεξη, ιονικής ισχύος όμοιας με αυτήν του θαλάσσιου νερού  
(Sillén, 1964)

Υποκαταστάτης $\log c$ (υποκ/του)	$\text{OH}^-$ -6,9	$\text{F}^-$ -4,2	$\text{Cl}^-$ -0,3	$\text{Br}^-$ -3,1	$\text{SO}_4^{2-}$ -1,6	$\text{CO}_3^{2-}$ -3,7
$\text{Be}^{2+}$	- 6	<b>5,0</b>	1	-	0,7	*
$\text{Mg}^{2+}$	- 12	1,3	0,2	-	1,0	2
$\text{Ca}^{2+}$	- 13	0,5	-	-	1,0	2
$\text{Sc}^{3+}$	- 5	<b>6,2</b>	1,1	1,2	.	*
$\text{Y}^{3+}$	- 9	3,9	0,4	0,5	2	*
$\text{La}^{3+}$	- 10	2,7	0		1,5	7
$\text{Th}^{4+}$	- 4	7,5	0,3		3,3	*
$\text{UO}_2^{2+}$	- 6	4,5	0	- 0,3	1,8	*
$\text{Fe}^{3+}$	- 3	5,2	0,6	0	2,3	
$\text{Cu}^{2+}$	- 8	0,7	0	0	1	5
$\text{Ag}^+$	- 12	0,2	3	4	0,2	
$\text{Zn}^{2+}$	- 9	0,7	0	0	1	
$\text{Cd}^{2+}$	- 10	0,5	<b>1,5</b>	1,6	1	
$\text{Hg}^{2+}$	- <b>3,5</b>	1,0	<b>6,7</b>	<b>9,0</b>	1,3	
$\text{Al}^{3+}$	- 5	6,1	-		1,3	
$\text{Pb}^{2+}$	- 8	0,3	<b>1,0</b>	1,3	1,3	
$\text{Bi}^{3+}$	- 2	*	2,2	2,3		

Οι συντελεστές ενεργότητας των διαλυμένων ιόντων, ριζών και ιονικών ζευγών στο θαλάσσιο νερό σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  και χλωριότητα = 19‰ (ιονική ισχύς = 0,7) (Riley και Chester, 1971)

Ιόν, Ριζα ή ιοντικό ζεύγος	Συντελεστής ενεργότητας
$\text{Na}^+$	0,68
$\text{K}^+$	0,64
$\text{Mg}^{2+}$	0,36 0,06
διάφορες εκτιμήσεις	
$\text{Ca}^{2+}$	0,21
$\text{SO}_4^{2-}$	0,12
$\text{CO}_3^{2-}$	0,022
$\text{HCO}_3^-$	0,56
$\text{MgCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{CaCO}_4, \text{NaHCO}_3$	1,13
$\text{NaCO}_3, \text{NaSO}_4, \text{CaHCO}_3, \text{MgHCO}_3$	
$\text{KSO}_4$	0,68
$\text{F}^-$	0,39



$$\omega + x + \psi + z = 2 \times 10^{-9} \text{ M} \quad (1)$$

$$K_{\text{CdSO}_4} = 10 = \frac{a_{\text{CdSO}_4}}{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{1,0 \cdot x}{z \cdot 0,1 \cdot (2,84 \times 10^{-2}) \cdot 0,1} \quad (2)$$

και

$$x = 2,8 \times 10^3 z \quad (3)$$

$$K_{\text{CdCl}^+} = 32 = \frac{a_{\text{CdCl}^+}}{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,7 \cdot \psi}{z \cdot 0,1 \cdot (0,536) \cdot 0,7} \quad (4)$$

και

$$\psi = 1,715 z \quad (5)$$

Τέλος

$$K_{\text{CdOH}^+} = 10^{-10} = \frac{a_{\text{CdOH}^+}}{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}} = \frac{0,7 \cdot \omega}{z \cdot 0,1 \cdot (10^{-6}) \cdot 0,7} \quad (6)$$

και

$$\omega = 10^{-17} z \quad (7)$$

όπου οι τιμές στην παρένθεση είναι οι αντίστοιχες μοριακές συγκεντρώσεις  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  και  $\text{OH}^-$ .

Έτσι τελικά

$$C_{\text{Cd}^{2+}} = 0,74 \times 10^{-9} \text{ M} \quad (8)$$

$$C_{\text{CdSO}_4} = 0,002 \times 10^{-9} \text{ M} \quad (9)$$

$$C_{\text{CdCl}^+} = 1,26 \times 10^{-9} \text{ M} \quad (10)$$

$$C_{\text{CdOH}^+} = 2 \times 10^{-26} \text{ M} \quad (11)$$

Από αυτά συνάγεται ότι το ιονικό ζεύγος  $\text{CdCl}^+$  είναι η κυρίαρχη μορφή με την οποία απαντά το κάδμιο όπως επιβεβαιώθηκε και πειραματικά από τους Baric και Branica το 1967.

#### 4. Τρόπος υπολογισμού των σχετικών ποσοστών των διαφόρων μορφών με τις οποίες ένα κατιόν βρίσκεται στο θαλάσσιο νερό

Για τον υπολογισμό αυτό θα χρησιμοποιήσουμε ένα συγκεκριμένο παράδειγμα, το κάδμιο του οποίου η συγκέντρωση στο θαλάσσιο νερό είναι  $2 \times 10^{-9} \text{ M}$ . Έστω ότι  $\omega = C_{\text{CdOH}^+}$ ,  $x = C_{\text{CdSO}_4}$ ,  $\psi = C_{\text{CdCl}^+}$  και  $z = C_{\text{Cd}^{2+}}$ . Αν λάβουμε τις σταθερές σχηματισμού των διαφόρων συμπλόκων εκφρασμένες ως λογαρίθμους από τον Πίνακα 24 και αν υποθέσουμε ότι οι συντελεστές ενεργότητας για τα μονοσθενή ιόντα είναι 0,7, για τα δισθενή ιόντα 0,1 και για τα αφόρτιστα σωματίδια μοριακής κλίμακας 1,0 μπορούμε να γράψουμε:

Αν θέλουμε να διαπιστώσουμε ποια είναι η κύρια μορφή συμπλόκου ενός μετάλλου π.χ. αν θέλουμε να δούμε αν υπερτερεί το σύμπλοκο με τα θειικά έναντι αυτού με τα υδροξυλιόντα ένας απλός τρόπος είναι να χρησιμοποιήσουμε τον πίνακα ξεκινώντας από τη σκέψη ότι πρέπει η ενεργότητα  $a_{\text{M}_{\text{MSO}_4}} > a_{\text{M}_{\text{MOH}}}$ . Από τις σταθερές ισορροπίας έχουμε:

$$\log a_{\text{M}_{\text{MSO}_4}} = \log K_{\text{MSO}_4} + \log a_{\text{M}} + \log a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (1)$$

$$\log a_{\text{M}_{\text{MOH}}} = \log K_{\text{MOH}} + \log a_{\text{M}^{2+}} + \log a_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

δεδομένου ότι πρέπει

$$\log a_{\text{M}_{\text{MSO}_4}} > \log a_{\text{M}_{\text{MOH}}} \quad (3)$$

από το συνδυασμό των (1), (2) και (3) έχουμε και

$$\log K_{\text{MSO}_4} + \log a_{\text{SO}_4^{2-}} + \log a_{\text{M}^{2+}} > \log K_{\text{MOH}} + \log a_{\text{M}^{2+}} + \log a_{\text{OH}^-} \quad (4)$$

και απλοποιώντας έχουμε την (5)

$$\log K_{\text{MSO}_4} - \log K_{\text{MOH}} > -\log a_{\text{SO}_4^{2-}} + \log a_{\text{OH}^-} \quad (5)$$

Πράγματι αντικαθιστώντας τις τιμές από τον Πίνακα 23 για για  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$  έχουμε την (6)

$$1 - (-12) = +13 > +1,6 + (6,9) = -5,3 \quad (6)$$

Έτσι αποδεικνύεται ότι σύμπλοκα των θειικών σχηματίζονται με διάφορα δισθενή μέταλλα όπως το  $\text{Mg}^{2+}$  και το  $\text{Ca}^{2+}$  τα οποία δίνουν μόνο ασθενή σύμπλοκα με υδροξυλιόντα. Στην θάλασσα όπου  $\log C_{\text{SO}_4^{2-}} = -1,6$  ποσοστό 5-10% των μετάλλων αυτών είναι με μορφή θειικών συμπλόκων.

Η σύμπλεξη με χλωριόντα είναι συνηθισμένη για μικρότερο αριθμό ιόντων με εξωτερική στιβάδα  $18 e^-$  όπως είναι τα κατιόντα  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Αυτά πιθανόν είναι τα  $\text{AgCl}^0$ ,  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2^0$  ή και περισσότερο πολύπλοκα όπως  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$  και  $\text{CdCl}_2^0$  και μικτά σύμπλοκα με συμμετοχή και άλλων υποκαταστατών όπως  $\text{HgClX}$  όπου  $\text{X} = \text{Br}$  κ.λπ.

Element	Probable main species	Element	Probable main species
H	H <sub>2</sub> O	Rb	Rb <sup>+</sup>
Li	Li <sup>+</sup>	Sr	Sr <sup>2+</sup>
Be	BeOH <sup>+</sup> , (?)	Y	Y(OH) <sub>n</sub> <sup>3-n</sup>
B	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Zr	Zr(OH) <sub>n</sub> <sup>4-n</sup> (12)
C	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
N	N <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ag	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
O	H <sub>2</sub> O	Cd	CdCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> (6,13)
F	F <sup>-</sup> , MgF <sup>+</sup>	Sn	SnO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> (?)
Na	Na <sup>+</sup>	Sb	Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup> (?)
Mg	Mg <sup>2+</sup>	Te	HTeO <sub>3</sub>
Al	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	I	I <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (14, 15)
Si	Si(OH) <sub>4</sub> , MgH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>+</sup> (?) (1)	Cs	Cs <sup>+</sup>
P	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , MgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ba	Ba <sup>2+</sup>
S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	La	La <sup>3+</sup>
Cl	Cl <sup>-</sup>	Ce	Ce <sup>3+</sup> (16)
K	K <sup>+</sup>	Pr	Pr <sup>3+</sup>
Ca	Ca <sup>2+</sup>	Nd	Nd <sup>3+</sup> , NdOH <sup>2+</sup>
Sc	Sc(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	other	
Ti	?	rare	Me <sup>3+</sup> , MeOH <sup>2+</sup> (16, 17, 18)
V	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (2)	earths	
Cr	Cr(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (3, 4, 5)	Lu	LuOH <sup>2+</sup>
Mn	Mn <sup>2+</sup> , MnCl <sup>+</sup>	W	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Fe	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Re	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Co	Co <sup>2+</sup> , CoCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (?)	Au	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (19)
Ni	Ni <sup>2+</sup> , NiCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (?)	Hg	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (20)
Cu	CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , CuOH <sup>+</sup> (6)	Tl	?
Zn	ZnOH <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (6-9)	Pb	PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (6, 21)
Ga	Ga(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Bi	BiO <sup>+</sup> , Bi(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Bi <sub>6</sub> (OH) <sub>12</sub> <sup>6+</sup>
Ge	GeO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , GeO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (?)	Ra	Ra <sup>2+</sup>
As	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Th	Th(OH) <sub>n</sub> <sup>4-n</sup> Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>4-2n</sup>
Se	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (10, 11)	U	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup> (23)
Br	Br <sup>-</sup>		

*Εκατοστιαία ποσοστά μορφών κύριων συστατικών του θαλάσσιου νερού (% του συνόλου)*

Ιόν	Συγκέντρωση (molality)		% ελεύθερο ιόν		% ζεύγος MI - SO <sub>4</sub>		% ζεύγος MI - HCO <sub>3</sub>		% ζεύγος MI - HCO <sub>3</sub>	
	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T
Na <sup>+</sup>	0,4823	0,4752	99,0	99	1,0	1,2	0,0	0,01	0,0	0
K <sup>+</sup>	0,01020	0,0100	98,5	99	1,5	1	0,0	0	0,0	0
Mg <sup>2+</sup>	0,05485	0,0540	89,9	87	9,2	11	0,6	1	0,3	0,3
Ca <sup>2+</sup>	0,01062	0,0104	91,5	91	7,6	8	0,7	1	0,2	0,2

Ρίζα	Συγκέντρωση (molality)		% ελεύθερη ρίζα		% ζεύγος Na - X		% ζεύγος K - X		% ζεύγος Mg - X		% ζεύγος Ca - X	
	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T	Hazoz	G. & T
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,02909	0,0284	62,9	54	16,4	21	0,5	0,5	17,4	21,5	2,8	3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00186	0,00238	74,1	69	8,3	8	0,0	0	14,4	19	3,2	4
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,00011	0,000269	10,2	9	19,4	17	0,0	0	63,2	67	7,1	7

*Ion-association models for sea water<sup>a</sup> as a function of temperature and pressure.  
Distribution of ion-pairs*

		% as ion-pair											
		T/K	273			298			333				
Anion	Ion-pair	P/atm	1	400	1000	1	400	1000	1	400	1000		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		b	c	b	b	c	d	b	c	b	b	
	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		26.5	47	20.9	14.5	32	35	36.4	38	30.5	22.3	48.4
	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		0.4	-	0.3	0.2	-	-	0.4	-	0.4	0.3	0.4
	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>		15.4	21	15.3	14.5	24	19	20.6	19	21.1	21.0	26.2
	Free		3.0	4	2.4	1.7	5	4	2.7	4	2.2	1.7	2.0
			54.7	28	61.1	69.1	39	42	39.9	39	45.8	54.7	23.0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		5.7	-	5.2	4.7	-	-	17.5	-	16.9	15.5	52.7
	MgCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		79.1	-	75.9	69.0	-	-	67.1	-	64.4	59.0	36.3
	CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		3.5	-	3.4	3.1	-	-	4.8	-	4.7	4.4	5.0
	Free		11.7	-	15.5	23.2	-	-	10.6	-	14.0	21.1	6.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaHCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>		8.3	-	6.6	4.2	-	-	7.9	-	6.1	4.0	4.9
	MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		2.6	-	1.9	1.2	-	-	10.1	-	7.7	5.0	41.8
	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		1.5	-	1.1	0.7	-	-	3.3	-	2.6	1.7	6.5
	Free		87.6	-	90.2	93.9	-	-	78.7	-	83.6	89.3	46.8

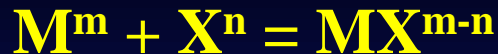
<sup>a</sup> Sea water composition (molal), Na<sup>+</sup> (0.4733), K<sup>+</sup> (0.0101), Mg<sup>2+</sup> (0.05752), Ca<sup>2+</sup> (0.0103), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.0286), Cl<sup>-</sup> (0.5589), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0.00226), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (0.000228), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.43 × 10<sup>-5</sup>) at 298 K and 1 atm and pH = 8.15

<sup>b</sup> Lafon (1969). Data for 273 K at pH 7.7, other data at pH 8.15. Unknown volume changes of association set at 20 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

<sup>c</sup> Kester and Pytkowicz (1970). Experimental data at 275 K and 298 K

<sup>d</sup> Millero (1971b), 275 K

# Thermodynamic Modeling of Inorganic Species



$$K^0 = \frac{a_{MX^{m-n}}}{a_{M^m} \cdot a_{X^n}}$$

*Thermodynamic constant*

$$K^I = K^0 \cdot \gamma_M \cdot \gamma_X / \gamma_{MX}$$

*K<sup>I</sup> – conditional stability constant*

$$\frac{[M^m]}{[M_T]} = (1 + \sum_i K^I [X_i]^j)^{-1}$$

$$\frac{[MX_i]}{[M_T]} = K^I [X_i] \cdot (1 + \sum_i K^I [X_i]^j)^{-1}$$

**M<sub>T</sub>** – total concentration

**[M]** – free ions concentration

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2}$$

**Debye-Huckel**

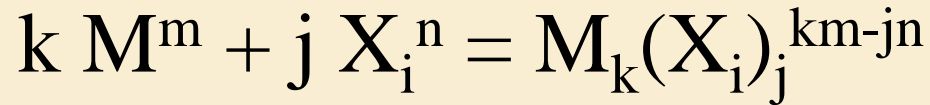
$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{(1 + BaI^{1/2})}$$

**Debye-Huckel  
extended equation**

$$\log \gamma_i = -0.5100 \cdot Z_i^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right)$$

**Davies equation**

## Complexation



Thermodynamic formation constant

$$K_{M_k(X_i)_j} = \frac{a_{M_k(X_i)_j}}{a_M^k \cdot a_{X_i}^j} = \frac{[M_k(X_i)_j]}{[M]^k \cdot [X_i]^j} \cdot \frac{\gamma_{M_k(X_i)_j}}{\gamma_M^k \cdot \gamma_{X_i}^j}$$

$$K^* = \frac{[M_k(X_i)_j]}{[M]^k \cdot [X_i]^j} = K_{M_k(X_i)_j} \cdot \frac{\gamma_M^k \cdot \gamma_{X_i}^j}{\gamma_{M_k(X_i)_j}}$$

## Complexation

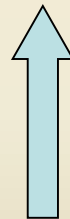
Total concentration – sum of all chemical species concentrations

$$[M_T] = [M^m] + \sum_i [M_k (X_i)_j]^j$$

$$\frac{[M^m]}{[M_T]} = \left(1 - \sum_i K^* [X_i]^j\right)^{-1}$$



To calculate



Have to know

or,  $K, \gamma$



## System – $M^{n+}$ , $H_2O$

### Assumptions:

- diluted system so  $I \sim 0$  and  $a \sim$  concentration
- $M^{n+} + H_2O = MOH^{n-1} + H^+$   
 $M^{n+} + 2H_2O = M(OH)_2^{n-2} + 2H^+$

$$K_1 = \frac{[MOH^{n-1}] \cdot [H^+]}{[M^{n+}]}$$

$$K_2 = \frac{[M(OH)_2^{n-2}] \cdot [H^+]^2}{[M^{n+}]}$$

$$[M_t] = [MOH^{n-1}] + [M(OH)_2^{n-2}] + [M^{n+}]$$

2 equation with 2 unknowns

# Natural surface waters -

## ELEKTROLYTE SYSTEMS

### Major components of natural genesis

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$

### Pollutants

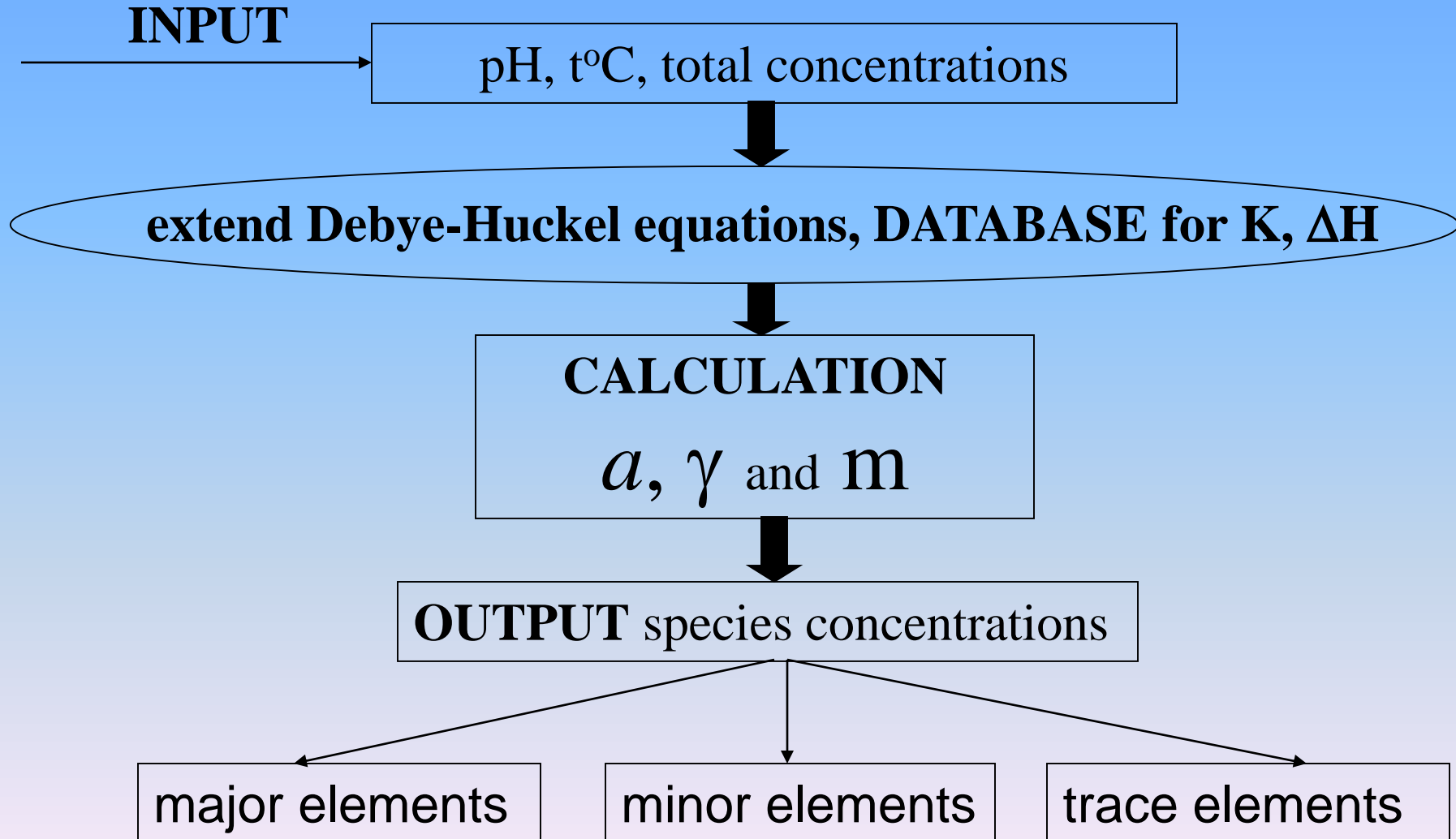
nutrients  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  .....

trace metals Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd .....

N equations with N unknowns

# Thermodynamic Modeling of Inorganic Species

## Computer Programs



# Thermodynamic Modeling of Inorganic Species

## Review of Databases

Literature Databases

Our Database

Species	phreeqc.dat						wateq4f.dat						minteq.dat						minteq v4.dat						sst2005.dat					
	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
<b>Free ions</b>																														
Me <sup>+n</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Hydroxide complexes</b>																														
MeOH <sup>n-1</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Me(OH) <sub>2</sub> <sup>n-2</sup>	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	o	+	+	+	+
Me(OH) <sub>3</sub> <sup>n-3</sup>	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Me(OH) <sub>4</sub> <sup>n-4</sup>	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Me <sub>2</sub> (OH) <sup>2n-1</sup>						+						+						+						+		o	o	o	+	+
Me <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2n-2</sup>	+						+		+				+		+				+		+				+		+			
Me <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>2n-3</sup>																										o				
Me <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>3n-4</sup>	+						+					+	+					+	+					+	+		o			+
Me <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4n-2</sup>																								+						+
Me <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4n-4</sup>																												o	o	
Me <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>6n-8</sup>																														o

# Thermodynamic Modeling of Inorganic Species

## Review of Databases

Literature Databases

Our Database

Species	phreeqc.dat						wateq4f.dat						minteq.dat						minteq v4.dat						sst2005.dat						
	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	
<b>Carbonate complexes</b>																															
MeHCO <sub>3</sub> <sup>n-1</sup>		+		+	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+			+	+	+	+	+
MeCO <sub>3</sub> <sup>n-2</sup>		+		+	+	+		+	+	+	+	+			+	+	+	+			+	+	+	+	o	o		+	+	+	+
Me(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-4</sup>				+	+	+			+	+	+	+			+	+		+			+		+	+	o		+			+	+
Me(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>n-6</sup>																														o	
Me <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sup>2n-2</sup>																												o			o
Me <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>3n-2</sup>																															o
Me(OH)CO <sub>3</sub> <sup>n-3</sup>																									o		o				o
<b>Sulfate complexes</b>																															
MeHSO <sub>4</sub> <sup>n-1</sup>	+						+																		o						
MeSO <sub>4</sub> <sup>n-2</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Me(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-4</sup>	+			+	+	+	+			+	+	+	+			+	+	+	+			+	+	+	+			+	+	+	+
Me(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>n-6</sup>																												o	o		
Me(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>n-8</sup>																												o	o		
<b>Chloride complexes</b>																															
MeCl <sup>n-1</sup>	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MeCl <sub>2</sub> <sup>n-2</sup>	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MeCl <sub>3</sub> <sup>n-3</sup>	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MeCl <sub>4</sub> <sup>n-4</sup>				+	+	+			+	+		+			+	+		+			+	+		+			+	+	o		+
MeOHCl <sup>n-2</sup>										+	+					+	+					+	+					+	+		

# Thermodynamic Modeling of Inorganic Species

## Review of Databases

Literature Databases

Our Database

Species	phreeqc.dat						wateq4f.dat						minteq.dat						minteq v4.dat						sst2005.dat						
	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	
<b>Nitrate complexes</b>																															
MeNO <sub>3</sub> <sup>n-1</sup>						+						+	+					+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Me(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-2</sup>	+						+						+								+	+	+	+	+		+	+	+	+	+
Me(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>n-3</sup>																															o
Me(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>n-4</sup>																															o
<b>Nitrite complexes</b>																															
MeNO <sub>2</sub> <sup>n-1</sup>																		+		o	o	+	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Me(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-2</sup>																		+		o		+	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Me(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>n-3</sup>																				o						o	o	o	o	o	o
<b>Phosphate complexes</b>																															
MePO <sub>4</sub> <sup>n-3</sup>																															o
MeHPO <sub>4</sub> <sup>n-2</sup>	+						+							+						+	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
MeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>n-1</sup>	+						+							+						+		o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
MeH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-5</sup>																								o							
MeH <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-4</sup>																								o	o	o	o	o	o	o	
MeH <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-3</sup>																								o	o	o	o	o	o	o	
MeH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>n</sup>																				o											
MeH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>n-2</sup>																				o				o	o	o	o	o	o	o	
MeH <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>n-3</sup>																				o											



# Thermodynamic Modeling of Inorganic Species

$\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  specie formation follows the order



Phosphate species formation follows the order





## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- U.Forstner , G.T.W. Wittmann,(1983) Metal pollution in the aquatic environment
- S.E.Manahan,(1994) Environmental Chemistry
- Drever J.I. (1997) The Geochemistry of Natural Waters.
- Langmuir D. (1997) Aqueous Environmental Geochemistry.
- Morel F.M.M. and J.G.Hering (1993) Principles and applications of Aquatic Chemistry.
- . Morgan (1996) Aquatic Chemistry.

Τέλος

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη εδώ <http://eclass.uoa.gr/courses/CHEM162/>



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Μιχαήλ Σκούλλος, Εμμανουήλ Δασενάκης 2015. Μιχαήλ Σκούλλος, Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημική Ωκεανογραφία. Ενότητα 1: Μορφές - συμπεριφορά στοιχείων στο θαλάσσιο περιβάλλον». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/NOC83/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.





# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/4)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## **Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες**

Εικόνα 1: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Copyrighted.

<http://d1jqu7g1y74ds1.cloudfront.net/wp-content/uploads/2011/11/periodic2.gif>

Εικόνα 2: Copyrighted.

Εικόνα 3: Copyrighted.

Εικόνα 4: Copyrighted.

Εικόνα 5: Copyrighted.

Εικόνα 6: Copyrighted.

Εικόνα 7: Copyrighted.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/4)

Εικόνα 8: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_04.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_04.pdf)

Εικόνα 9: Periodic table with the scavenged elements. Copyrighted.

Εικόνα 10: Periodic table with the biologically required elements. Copyrighted.

Εικόνα 11: Vertical profiles of elements in the North Pacific Ocean. Copyrighted.

<http://2.bp.blogspot.com/-yzhcw5A2flk/T-jgt8S1JfI/AAAAAAAAAkM/7FQG-pvt9Pg/s1600/nozaki+table.jpg>

Εικόνα 12: Copyrighted.

Εικόνα 13: Copyrighted.

Εικόνα 14: Experimental investigations. Copyrighted.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/4)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## Πίνακες

Πίνακας 1: Classification of substances in seawater. Copyrighted.

Πίνακας 2: Χημική ανάλυση DOM σε επιφανειακά και βαθιά νερά. Copyrighted.

Πίνακας 3: Settling velocity of quartz spheres in distilled water at 20°C.  
Copyrighted.

[http://publishing.cdlib.org/ucpressebooks/view?docId=kt167nb66r;chunk.id=d32\\_ch20;doc.view=print](http://publishing.cdlib.org/ucpressebooks/view?docId=kt167nb66r;chunk.id=d32_ch20;doc.view=print)

Πίνακας 4: Mineral group with examples and formula. Copyrighted.

Πίνακας 5: Σταθερές σχηματισμού για ιονικά ζεύγη σε ένα μέσο το οποίο να μην προκαλεί σύμπλεξη, ιονικής ισχύος όμοιας με αυτήν του θαλάσσιου νερού. Sillen, 1964. Copyrighted.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/4)

Πίνακας 6: Οι συντελεστές ενεργότητας των διαλυμένων ιόντων, ριζών και ιονικών ζευγών στο θαλάσσιο νερό σε θερμοκρασία 25°C και χλωριότητα = 19‰. Riley and Chester, 1971. Copyrighted.

Πίνακας 7: Copyrighted.

Πίνακας 8: Εκατοστιαία ποσοστά μορφών κύριων συστατικών του θαλάσσιου νερού. Copyrighted.

Πίνακας 9: Ion-association models for sea water as a function of temperature and pressure. Copyrighted.

Πίνακες 10-11-12: Thermodynamic Modeling of Inorganic Species Review of Databases. Copyrighted.

