



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Χημική Ωκεανογραφία

Ενότητα 1: Χημικές συμπεριφορές διαφόρων
στοιχείων στο θαλάσσιο περιβάλλον

Εμμανουήλ Δασενάκης
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας

ΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΕΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

I _a																	III _a	IV _a	V _a	VI _a	VII _a	VIII _a
1	H																	He				
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
3	Na	Mg	III _b	IV _b	V _b	VI _b	VII _b	VIII _b			II _b	III _b	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7	Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt													
ΛΑΝΘΑΝΩΔΕΙΣ			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΑΚΤΙΝΩΔΕΙΣ					
ΑΚΤΙΝΩΔΕΙΣ			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mb	No	Lr						



Valences

-2

0

+2

+4

+6



O
X
I
D
A
T
I
O
N



R
E
D
U
C
T
I
O
N

Forms

Sulphides

Elemental sulfur

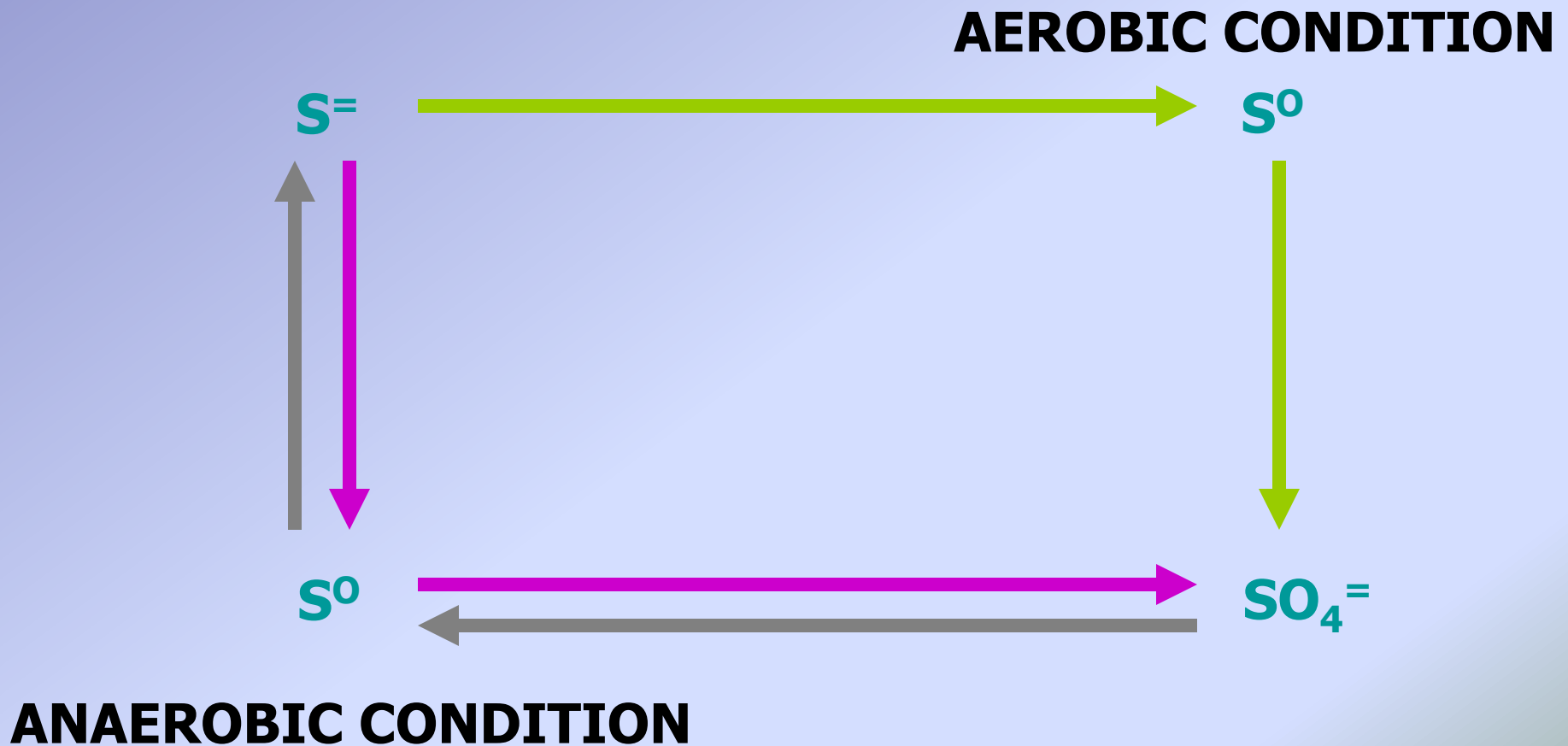
Hyposulfites

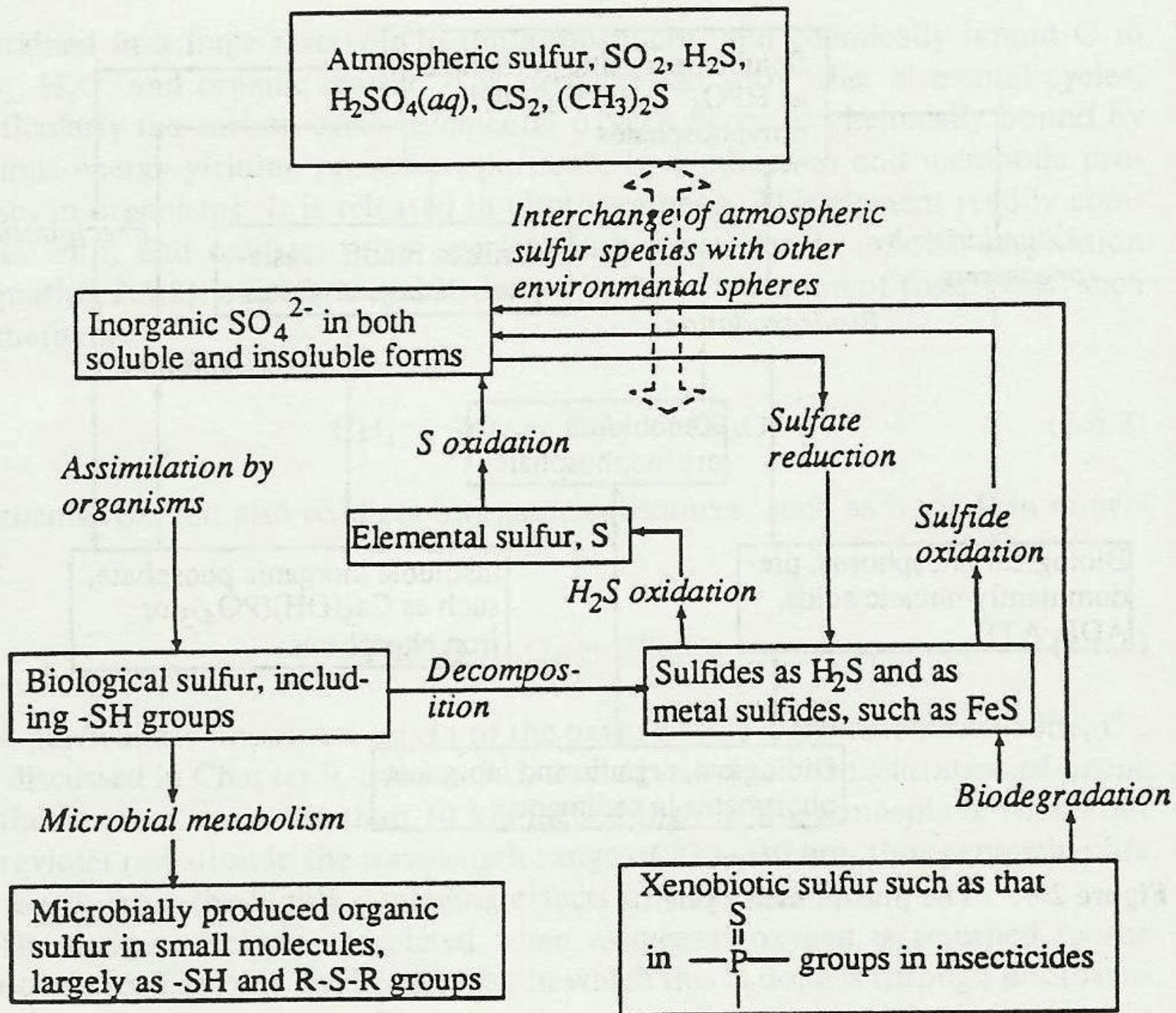
Sulfites

Sulfates

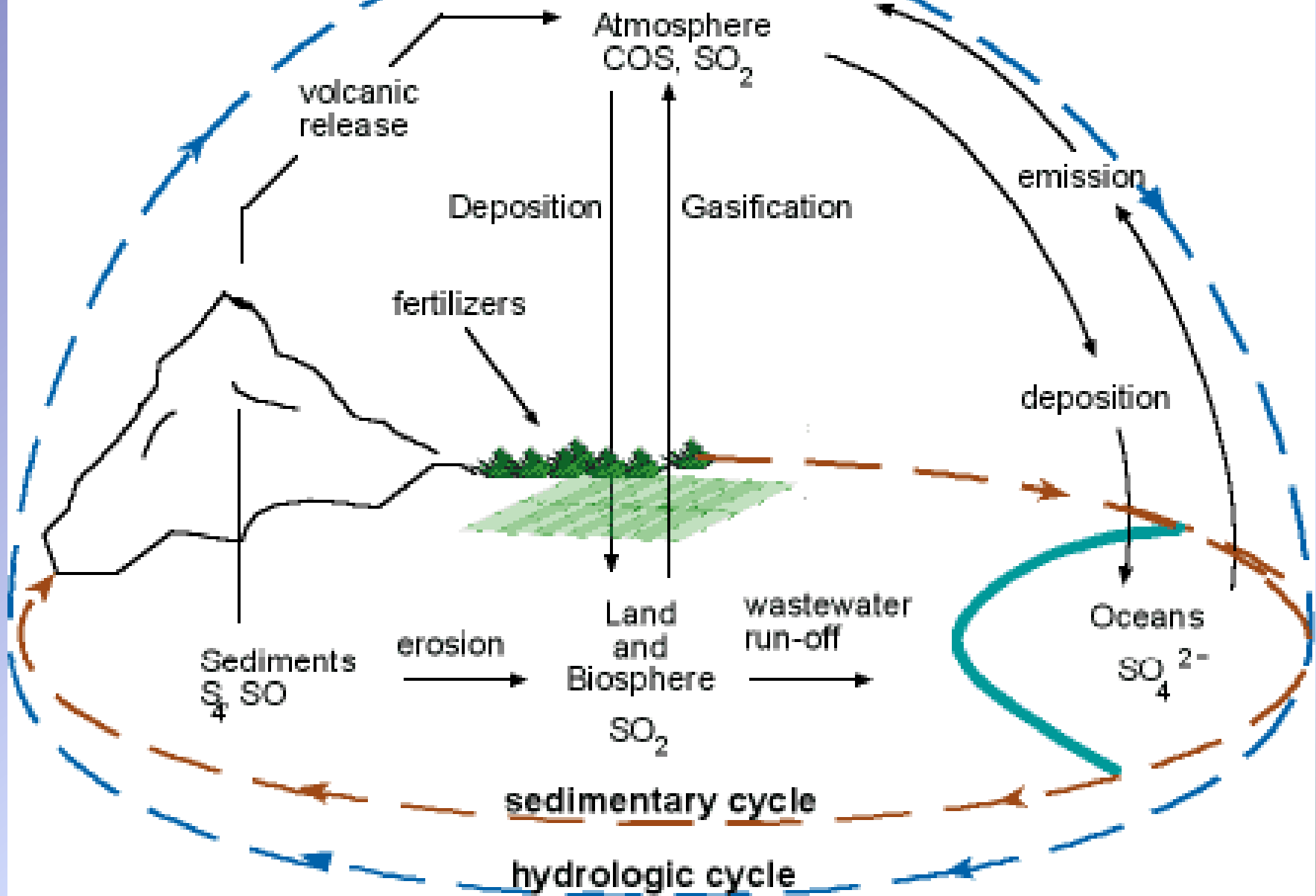
- Το **θειό** απαντά κυρίως με τη μορφή των θειικών και σε πολύ μικρά ποσά ως θειούχα ή στοιχειακό θείο.
- Τα θειικά ανιόντα είναι το τρίτο σε συγκέντρωση συστατικό του θαλάσσιου νερού (2,65 g/l), αλλά σαφώς σε μικρότερη συγκέντρωση από το χλώριο και το νάτριο.
- Στο φυσιολογικό $pH \sim 8$, $[HSO_4^-] \ll [SO_4^{2-}]$
- Τα SO_4^{2-} βρίσκονται σε ποσοστό λίγο ανώτερο από το 50% με μορφή ελεύθερων ιόντων ενώ τα υπόλοιπα συνδέονται με κατιόντα, όπως Mg^{2+} , Na^+ και λιγότερο Ca^{2+} .
- Ο λόγος SO_4^{2-} / Cl^- είναι σταθερός για τους περισσότερους ωκεανούς και θάλασσες με τιμή 0.1400 ± 0.0002 ,

CHANGES OF FORMS



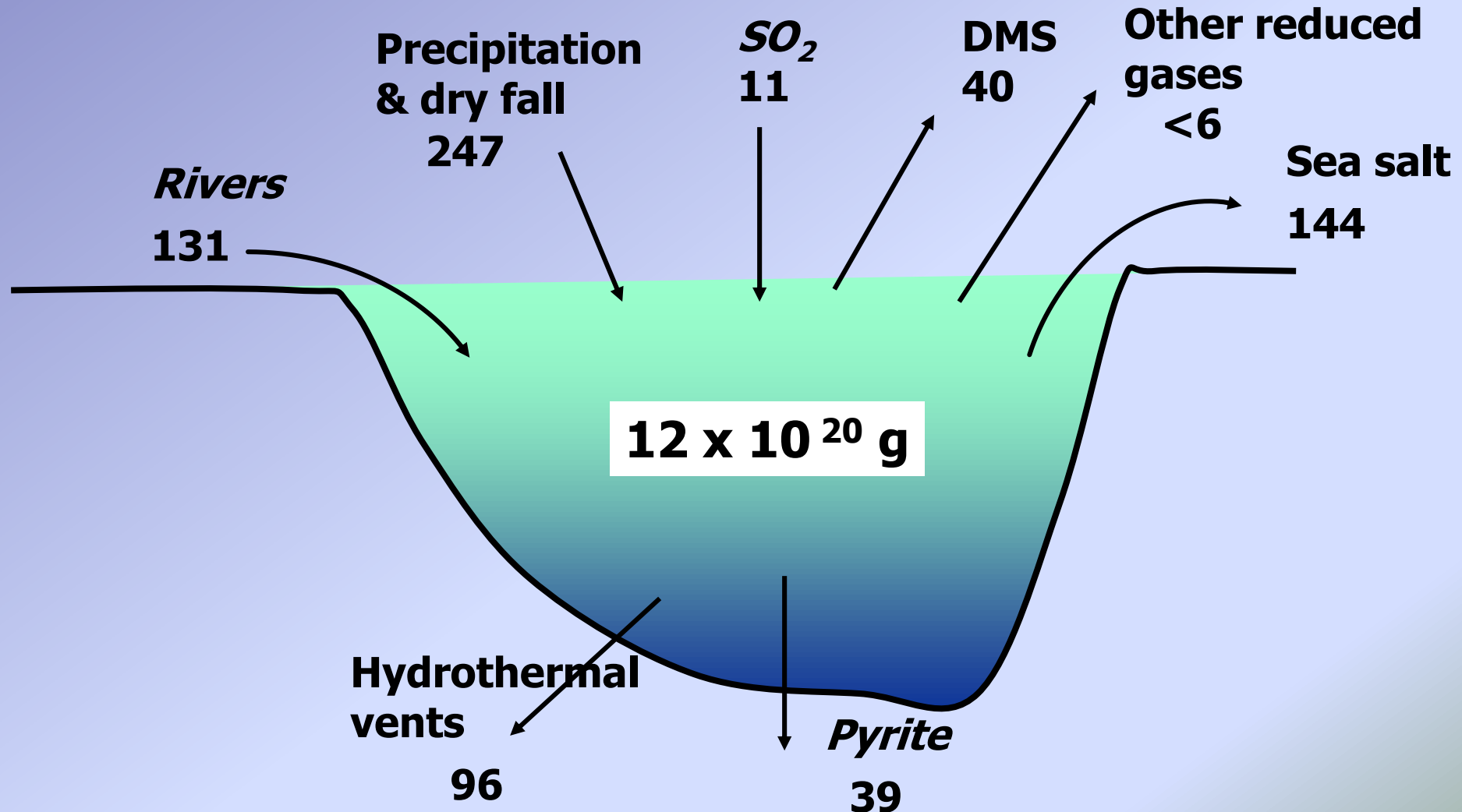


The Sulfur Cycle



Sulfur budget for the ocean

all values in 10^{12} g S/yr

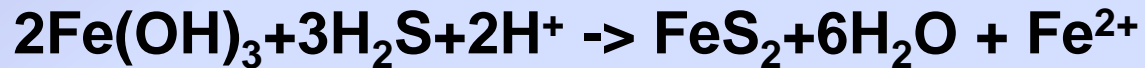


Sulfur reactions

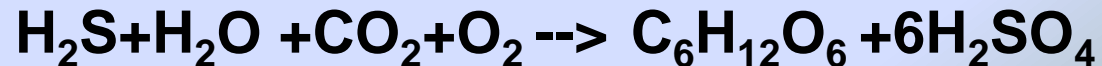
Anaerobic conditions:

- sulfate reduction: $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2(\text{CH}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- bacteria produce a variety of gases: hydrogen sulfide (H_2S), dimethyl-sulfide $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, carboxyl sulfide COS
- H_2S reacts with Fe^{2+} to precipitate FeS , which can be converted to pyrite FeS_2 : $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

– H_2S diffuses into zone of Fe^{3+} ,

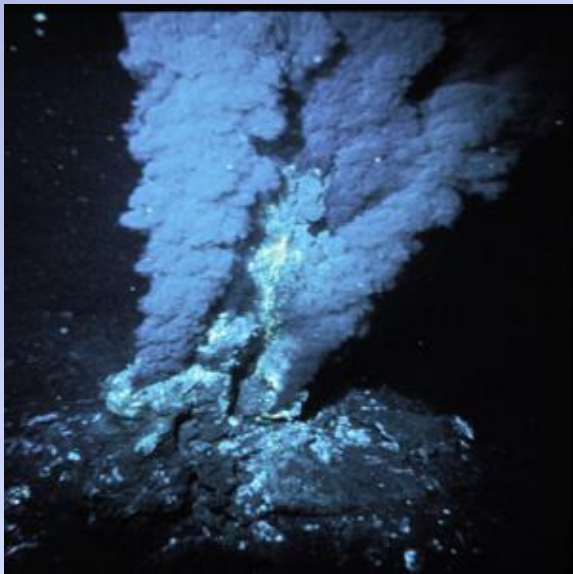


- sulfur-based photosynthesis (thought to be one of first forms of photosynthesis on the Earth) :

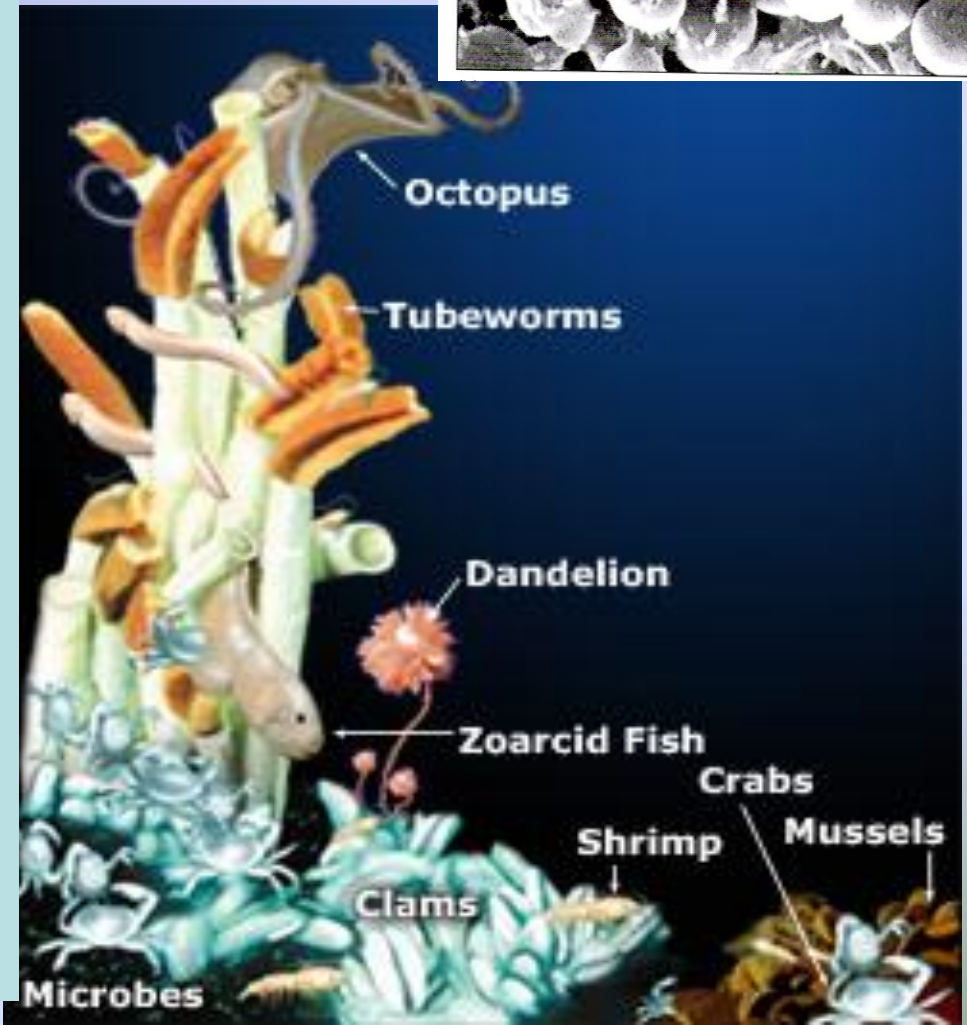
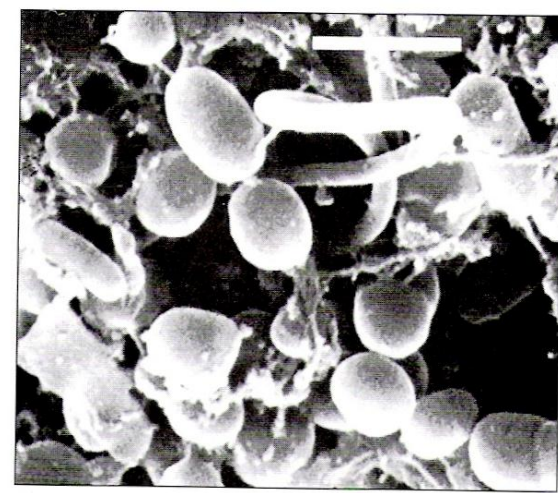


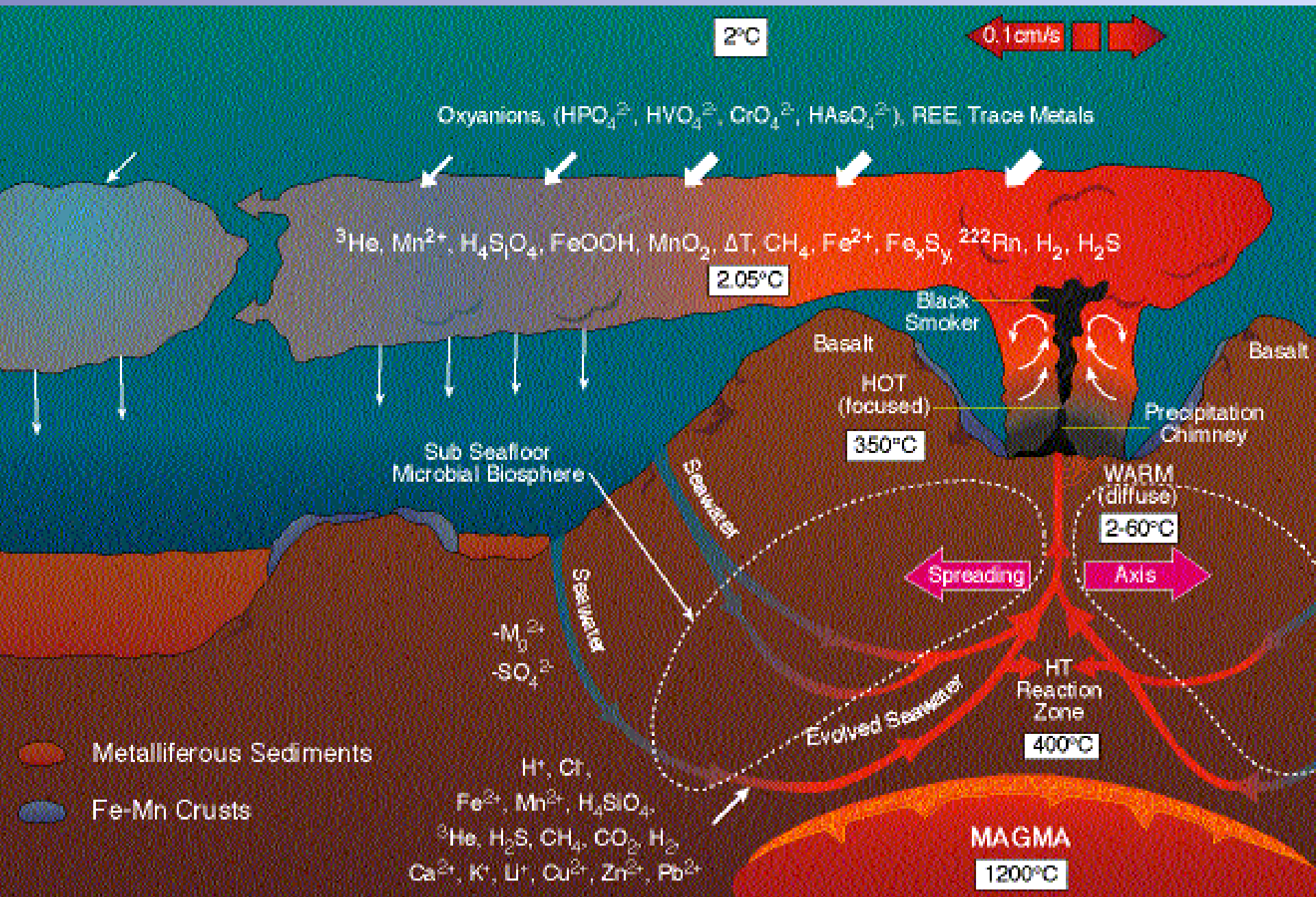
Plant uptake: assimilatory SO_4^{2-} reduction and incorporation of carbon-bounded sulfur into the amino acids cysteine and methionine.

The discovery of hot springs on the ocean floor during the 1970s was one of the most exciting events in the history of oceanography. Although hydrothermal activity at mid oceanic ridges was predicted as part of the plate tectonics theory, it took more than two decades before hydrothermal vents were actually found. First indications for the existence of such systems came in the late 60s when the ocean floor was dredged in the East Pacific and sediments rich in Fe, Mn and other metals were found. As some more samples and short cores were recovered, it was evident from the type of minerals found that these deposits must have been formed through some high temperature reactions. Temperature anomalies were detected and in the mid 70s, when undersea navigation systems, better cameras, and a manned submarine were utilized for this purpose, the vents were finally discovered.



Giant tubeworms and clams, clouds of bacteria and strange shrimp were discovered. A whole ecosystem whose metabolic energy is derived at least partially from the Earth's internal heat rather than from the sun was described. The primary producers in this system are the wide variety of chemoautotrophic bacteria and Archaea that utilize sulfur, hydrogen, methane and other compounds released by the reaction of seawater with the newly formed oceanic crust





When newly formed oceanic crust cools, “cracks” are formed in the basaltic complex. Seawater percolates into the oceanic crust through these fractures, is gradually heated and reacts at high temperatures (~350° C) with the crustal rock.

In these reactions, **Mg** from seawater is removed into the rock, acid (**H+**) is produced and major (**Ca, Ba**) and transition metals (**Fe, Mn, Zn, Cu**) are leached from the rock into the fluid.

Some **sulfate** is reduced to **H₂S** and **bicarbonate** is converted to **CO₂**. Along the way (at lower temperatures), sulfate is removed from solution by precipitation as anhydrite. These hot, acidic, anoxic fluids become buoyant and rise towards the ocean floor, continuing to react with the rock through which they flow.

The hydrothermal fluids cool by loss of heat to the surrounding rock (conductive cooling) and through mixing with cold seawater as they get close to the sea floor. The cooling and mixing causes precipitation of secondary minerals (**metal sulfides, quartz, and sulfates**) and the metals that expel to the oxic seawater oxidize and precipitate as metal rich sediments.

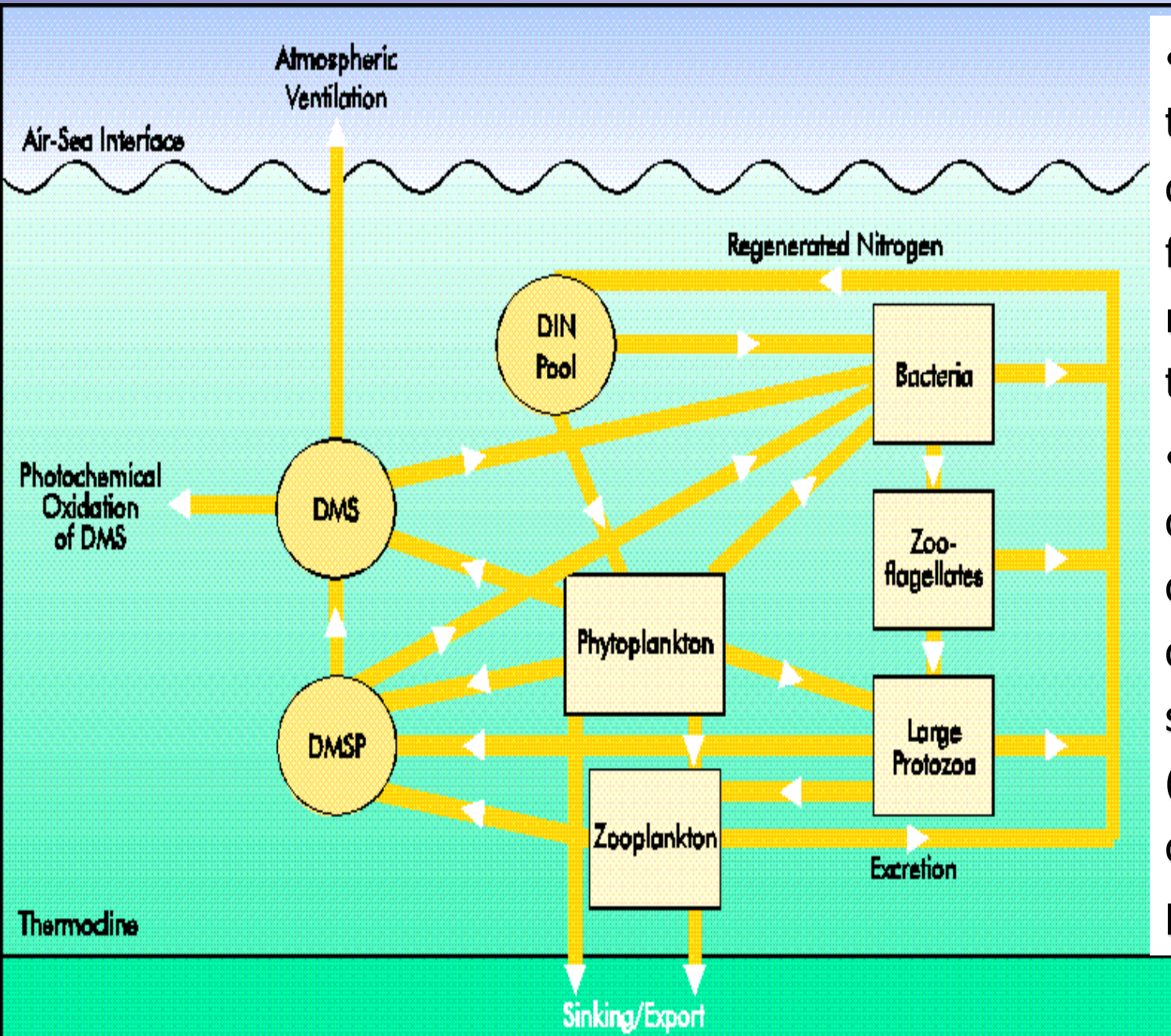
Of specific interest is the **He** discharge from the vents. This gas is non-reactive (noble gas) and can be used to map patterns of oceanic circulation and mixing.

Dimethylsulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ or DMS

Το **διμεθυλοσουλφίδιο** [$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ή **DMS**] είναι το κύριο βιογενούς προέλευσης αέριο που ελευθερώνεται από τους ωκεανούς και υπολογίζεται ότι φθάνει τα 16×10^{12} g S/yr ενώ ο μέσος χρόνος παραμονής του στην ατμόσφαιρα είναι μία μέρα λόγω της οξειδωσής του σε SO_4^{2-} γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την επιστροφή του μεγαλύτερου μέρους των εκπομπών DMS στους ωκεανούς.

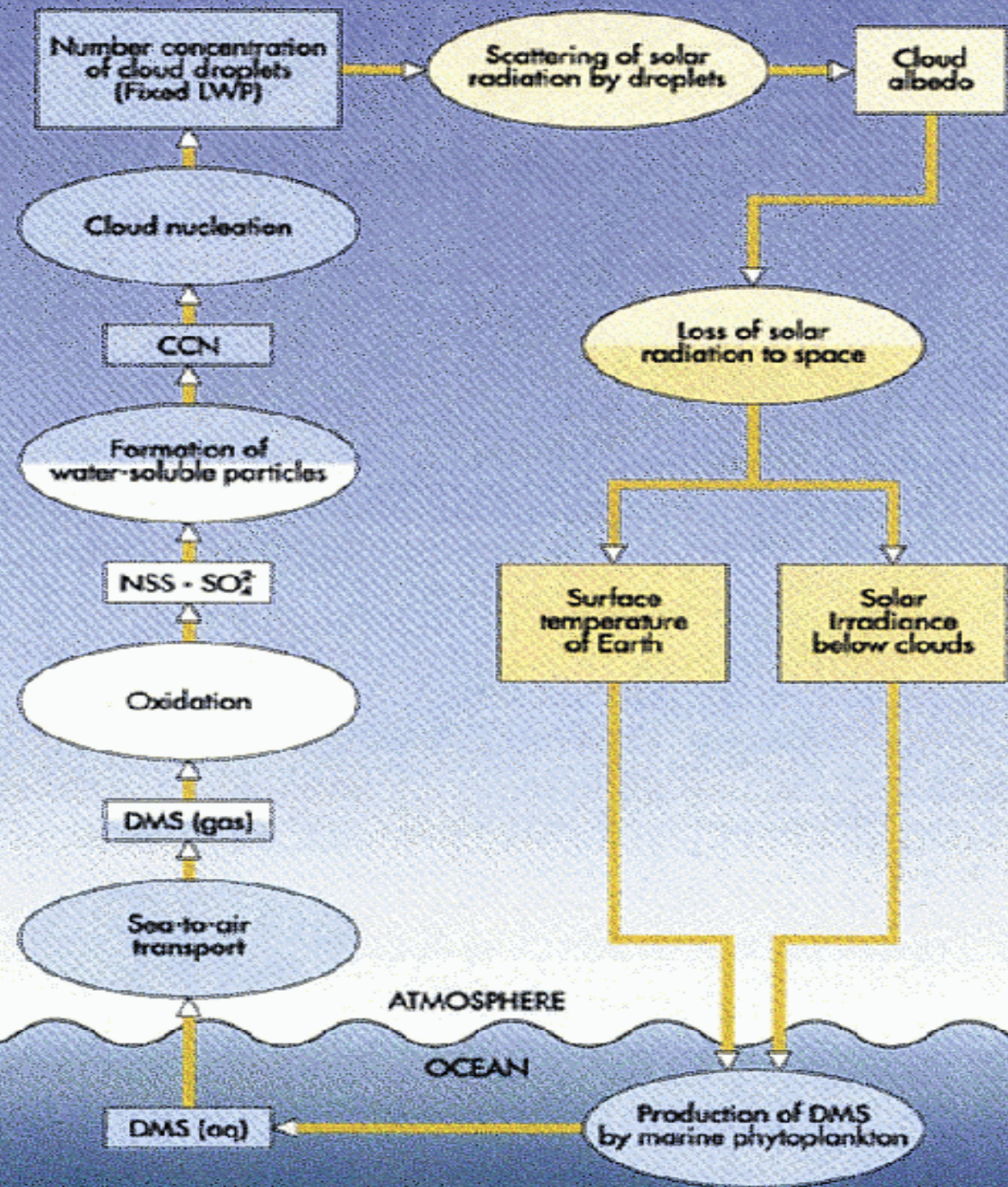
Το **COS (carbonyl sulfide)** αποτελεί ένα ακόμα πολύ σημαντικό αέριο του θείου στην ατμόσφαιρα ($2,8 \times 10^{12}$ g S), με κύρια πηγή τους ωκεανούς όπου παράγεται με φωτοχημικές αντιδράσεις του αποσυντιθέμενου οργανικού υλικού. Άλλες πηγές COS είναι η καιόμενη βιομάζα καθώς και η οξειδωση του CS_2 (παράγεται σε μεγάλα ποσά από τις βιομηχανίες) από ρίζες OH^- στην ατμόσφαιρα.

DMS is the major one of biogenic gases emitted from sea



- mean residence time is about 1-2 days - most of S from DMS is also re-deposited in the ocean
- is produced during decomposition of dimethylsulfonpropionate (DMSP) from dying phytoplankton

DMS and climate



- oxidation of DMS to sulfate aerosols increases the abundance of cloud condensation nuclei → to greater cloudiness
- layer of sulfate aerosols (known as Junge layer) is about 20-25 km altitude, source: SO_2 and carbonyl sulfate COS
- clouds over sea reflect incoming sunlight → global cooling
- production of DMS - net primary production.
- if higher NPP is associated with warmer sea surface, then DMS-flux would have negative feedback on global warming

ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα μέταλλα κατατάσσονται σε 3 ομάδες, Α, Β και Ενδιάμεσα (Borderline) με κριτήριο τις προτιμήσεις στην σύνδεση με υποκαταστάτες. Κάποια από τα μέταλλα στην Ομάδα Α δίνουν κατιόντα στα διαλύματα είναι τα K^{+1} , Li^{+1} , Na^{+1} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} και Al^{+3} που είναι σταθερά και γενικά σχηματίζουν ασθενή σύμπλοκα με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Τα K^{+1} , Na^{+1} , Ca^{+2} , Mg^{+2} είναι «μακροθρεπτικά» και έχουν σημαντικούς βιολογικούς ρόλους. Βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και σε ποικιλία μορφών στα σωματικά υγρά, ενώ τα Ca^{+2} , Mg^{+2} αποτελούν σημαντικά συστατικά οστών και σκελετών. Σχηματίζουν ασθενείς δεσμούς με τα στοιχεία $O > P > N > S$ με αυτή την μειούμενη σειρά ισχύος και συνήθως δεν αποτελούν συστατικά βιολογικά σημαντικών μακρομορίων αλλά οι ενώσεις τους δρουν σαν συμπαράγοντες που ενισχύουν τη δράση ή τη σταθερότητα κύριων ενζύμων. (Mason and Jenkins 1995)

Τα μέταλλα στην Ομάδα Β σχηματίζουν κυρίως ομοιοπολικούς δεσμούς και η σειρά προτίμησης είναι αντίθετη από των μετάλλων Α ($S > N > P > O$). Σε αυτή την ομάδα περιλαμβάνονται τα Ag^{+1} , Au^{+1} , Pt^{+1} , Hg^{+2} , B^{+3} , Pt^{+3} . Γενικά είναι μη απαραίτητα και τοξικά ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. (Mason and Jenkins 1995)

Τα Ενδιάμεσα (Borderline) μέταλλα παρουσιάζουν ιδιότητες που είναι ενδιάμεσες ανάμεσα στις άλλες δύο κατηγορίες. Τα μέταλλα που περιλαμβάνονται εδώ είναι Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} . Ο Cu και το Cd είναι πιο κοντά στη συμπεριφορά στα μέταλλα της Ομάδας Β. Τα ενδιάμεσα μέταλλα εκτός του Cd συμμετέχουν σε πολλά σημαντικά βιολογικά μακρομόρια και άρα είναι «απαραίτητα». Σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις ακόμα και τα απαραίτητα μέταλλα μπορεί να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις. (Mason and Jenkins 1995)

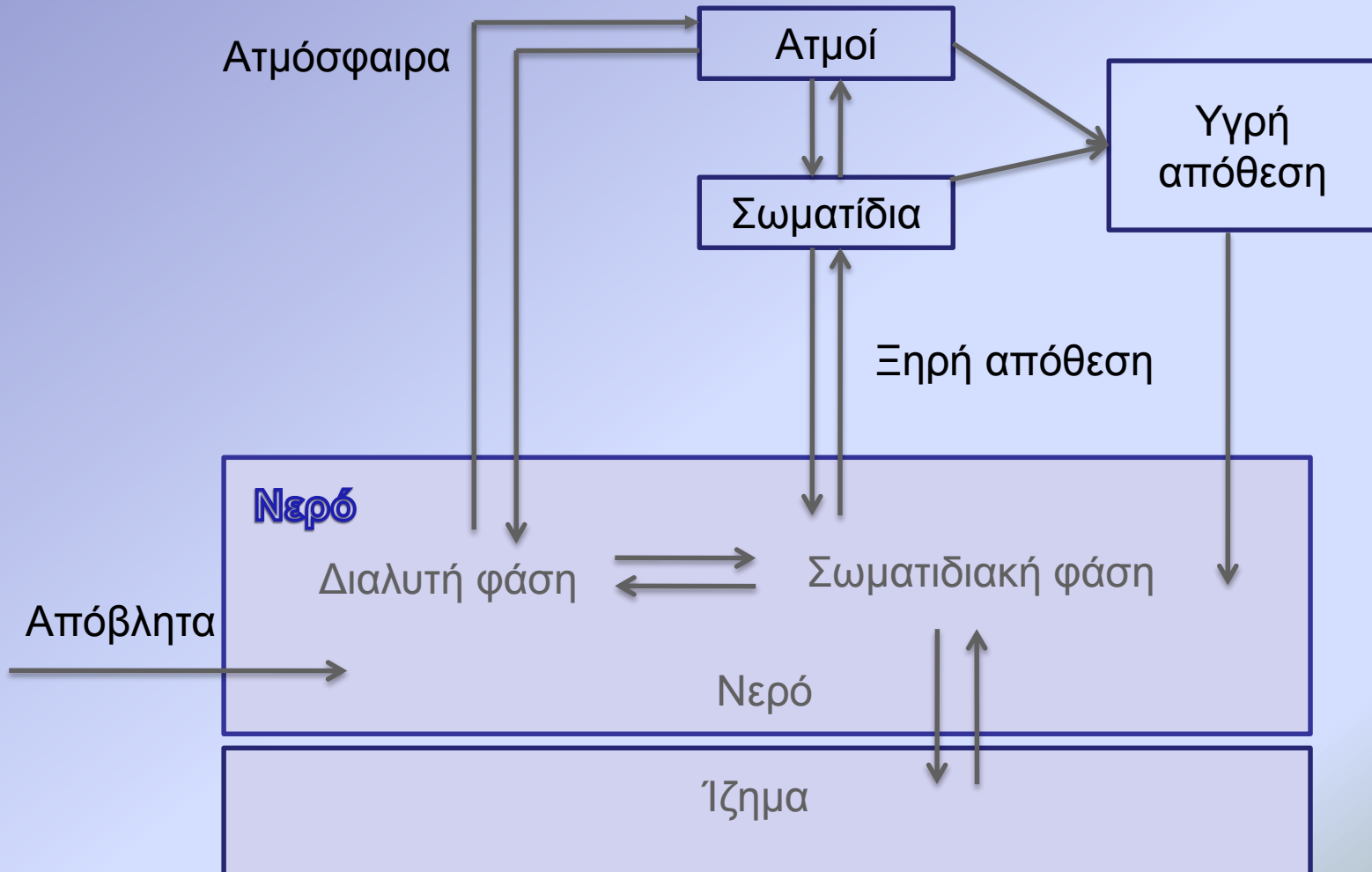
Η σειρά τοξικότητας αυξάνει όσο αυξάνει ο χαρακτήρας μετάλλου Β στα μέταλλα. Οι λόγοι για αυτό είναι δύο. Αφενός τα μέταλλα Β είναι γεωλογικά σπανιότερα και άρα η χρήση τους από βιολογικά συστήματα θα ήταν προβληματική ως προς τη διαθεσιμότητα. Αφετέρου τα μέταλλα Β είναι πολύ δραστικά και ελάχιστα εκλεκτικά, άρα θα ήταν δύσκολο να χρησιμοποιηθούν για ένα συγκεκριμένο μακρομόριο χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος να συνδεθούν σε άλλα και να παρεμποδίζουν τη δράση



Οι σπουδαιότερες μορφές με τις οποίες στοιχεία εισέρχονται στη θάλασσα είναι:

- Διαλυμένα ως ιόντα ή ανόργανες ενώσεις.
- Προσροφημένα σε στερεά.
- Διαλυμένα ως οργανικές ενώσεις.
- Μέσα σε στερεά βιολογικά υλικά.
- Μέσα σε κρυσταλλικές δομές ορυκτών.
- Ενσωματωμένα στους οργανισμούς.

Βιογεωχημική Συμπεριφορά Μετάλλων στο Περιβάλλον



	Al	Cd	Cu	Fe
Φλοιός	8,2%	0,1 mg/kg	50 mg/kg	4,1%
Θαλασσινό νερό (μg/L)/(μM)	0,2-0,5 5,4-13,5	0,001-0,1 0,11-11	0,008-0,02 0,51-1,27	10-400 559-22340
Γλυκό νερό (μg/L)/(μM)	1 μg/L 27	<1-700 μg/L <112-78400	1-10 63,5-635	100-1000 559×10²-559×10³
Ανθρώπινο σώμα Νεφρά Συκώτι Αίμα	0,9mg/kg	0,7 mg/kg 10-30 mg/kg 2-3mg/kg	1 mg/kg	50mg/kg 450mg/L
	Pb	Mn	V	Zn
Φλοιός (mg/kg)	14	950	160	75
Θαλασσινό νερό (μg/L)/(μM)	0,002-0,02 0,41-4,10	0,06-0,17 3,3-9,3	1 51	0,05-0,5 3,3-33
Γλυκό νερό (μg/L)/(μM)	Φυσικό 1-10 Ρυπασμένο 20-200 Εξορύξεις 100-1000	5,2-10 285-549	<1 μg/L <51	10 654
Ανθρώπινοσώμα Αίμα Οστά Μύες	0,5-2 mg/kg 1-25 μg/L 0,2-10 mg/kg		1,5 μg/kg	30 mg/kg 7 mg/L 240 mg/kg

Ο ρόλος και η επίδραση των βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς

Τα μέταλλα είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς γιατί αυτά περιέχονται στις **μεταλλοπρωτεΐνες** τους. Το ποσοστό των βαρέων μετάλλων που εισέρχεται στους οργανισμούς που βρίσκονται ακόμη και στο ίδιο περιβάλλον είναι διαφορετικό για το κάθε είδος οργανισμό και για το κάθε μέταλλο.

Σύμφωνα με μια μεγάλη σειρά στοιχείων από έρευνες σε διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς η τοξικότητα και η τάση βιοσυσσωρευσης για τα ιχνημέταλλα είναι η ακόλουθη: **Hg²⁺ > Ag⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺ > As³⁺ > Cr³⁺ > Sn²⁺ > Fe³⁺ > Mn²⁺ > Al³⁺ > Be²⁺ > Li⁺**

Οι **βασικότεροι μηχανισμοί** με τους οποίους τα μέταλλα μπορούν να επηρεάσουν ένα οργανισμό δεν είναι ακριβώς γνωστοί αλλά έχουν αναφερθεί οι παρακάτω :

- Η διαπερατότητα των μεμβρανών τροποποιείται, οι πόροι των μεμβρανών συμπιέζονται λόγω εισόδου μεταλλικών ιόντων οπότε και μειώνεται η διαπερατότητα και καταστρέφεται η συνέχεια της δομής της μεμβράνης.
- Αναστέλλεται η δράση και η λειτουργία κάποιων ενζυμικών συστημάτων λόγω συμμετοχής κάποιου άλλου, μη απαραίτητου μετάλλου, στο βασικό κέντρο του ενζύμου με αποτέλεσμα την ανικανότητα της δράσης του ενζύμου.
- Τα τοξικά μέταλλα δρουν σαν αλλεργιογόνα και σαν καρκινογόνα .
- Λόγω της σημαντικής επίδρασης στα ένζυμα και στη λειτουργία των ορμονών είναι δυνατόν να προκληθούν γενετικές μεταλλάξεις (Endocrine disruptors).

Επίπεδο βιολογικής οργάνωσης	Πρωτεύουσα επίπτωση	Δευτερεύουσα επίπτωση
Μοριακό / Βιοχημικό	Βιοσυσσώρευση	Αποτοξίνωση (Λυσοσώματα, μεταλλοθειονίνες)
		→ Αδυναμία προσαρμογής
Φυσιολογία	Αλλαγή ή διακοπή βιοχημικών διεργασιών	← Αποτοξίνωση (Εγκλιματισμός, προσαρμογή αναπαραγωγικού κύκλου)
		→ Αδυναμία προσαρμογής
Οργανισμός	Stress (ασθενή άτομα, μείωση αναπαραγωγής, αύξηση ευαισθησίας)	← Αποτοξίνωση (επιβίωση ενηλίκων οργανισμών)
		→ Αδυναμία προσαρμογής
Πληθυσμός	← Τα ενήλικα άτομα δεν μπορούν να επιβιώσουν ή να αναπαραχθούν	Αποτοξίνωση (μερική ανοχή, μετανάστευση)
	Εξαφάνιση του είδους από τη συγκεκριμένη περιοχή	→ Αδυναμία προσαρμογής

Μηχανισμοί αποβολής και προσλήψης των μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον εισέρχονται στους οργανισμούς κυρίως με τους εξής τρόπους:

- ✓ με την αναπνοή, μέσω της επιδερμίδας και των βραγχίων από το νερό
- ✓ με την διατροφή

Η ποσότητα όμως των μετάλλων όπως και άλλων τοξικών ουσιών δεν παραμένει σταθερή στους ιστούς καθ'όλη την διάρκεια ζωής του οργανισμού γιατί όλοι οι οργανισμοί έχουν μεθόδους αποβολής. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι:

- ✓ απέκκριση μέσω του ουροποιητικού συστήματος
- ✓ απώλεια κατά την έκδυση του εξωσκελετού
- ✓ συσσώρευση στα αυγά

Υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της ποσότητας που προσλαμβάνεται και αυτής που αποβάλλεται. Έχουν βρεθεί τρεις διαφορετικοί τύποι συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους οργανισμούς και των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον:

- ✓ Αποβολή μετάλλων με ρυθμό ανάλογο με το μέγεθος του σώματος του ζώου και η συγκέντρωση να τείνει να είναι ανάλογη αυτής του περιβάλλοντος
- ✓ Οι οργανισμοί να μην αποβάλλουν σε σημαντικό βαθμό τα βαρέα μέταλλα οπότε και αυτά να αποθηκεύονται με μακροχρόνιο αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων με την ηλικία οπότε και ανάλογη με την συγκέντρωση των μετάλλων στο περιβάλλον .
- ✓ Η αποβολή να γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό από εκείνο της πρόσληψης και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων να είναι ανεξάρτητη αυτή του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται ο οργανισμός

Η ομάδα του βορίου (Ομάδα IIIa: B, Al, Ga, In, Tl)

Το βόριο απαντά κυρίως με τη μορφή του αδιάστατου βορικού οξέος ή ως $B(OH)_4^-$, με συγκέντρωση $4,5 \text{ mg}/\ell$. Ο λόγος της συγκεντρώσεώς του προς αυτή του χλωρίου είναι σταθερός. Για τις περισσότερες θάλασσες ισχύει η σχέση:

$$\frac{C_{\Sigma B} \text{ (moles} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}}{\text{Cl}\%} = 2,1 \times 10^{-5}$$

όπου η συνολική συγκέντρωση βορίου $C_{\Sigma B} = C_{H_3BO_3} + C_{B(OH)_4^-}$. Το συμπλοκοποιημένο με οργανικούς υποκαταστάτες βόριο αντιπροσωπεύει το 9% της συγκεντρώσεως $C_{\Sigma B}$.

Το H_3BO_3 είναι πτητικό και πιστεύεται ότι ο παρατηρούμενος σχετικός εμπλουτισμός των υδάτων της βροχής σε βόριο οφείλεται στην διάλυση στην βροχή του βορίου που ελευθερώνεται από την επιφάνεια των θαλασσών.

Το αργίλλιο βρίσκεται αφθονότερο στις παραλιακές περιοχές γιατί η προέλευσή του είναι ακριβώς τα λεπτά αποσαθρωμένα σωματίδια αργιλικών ορυκτών τα οποία δίνουν κατ' αρχάς κολλοειδώς διαλυτή ύλη. Οι κατανομές του έχουν ομοιότητα με αυτές του πυριτίου και είναι χαρακτηριστική η αντιστρόφως ανάλογη σχέση του με την αλατότητα. Στις ανοικτές θάλασσες και μακριά από εξόδους ποταμών η συγκέντρωσή του είναι πολύ μικρή $< 5 \text{ mg}/\ell$. Παρά ταύτα η σημασία του για τη γεωχημεία των ιζημάτων των μεγάλων βαθών είναι πολύ μεγάλη. Η κυριότερη μορφή του, όπως και των σπανίων στοιχείων της ίδιας οικογενείας –του γαλλίου και του ινδίου– είναι διάφορα υδροξυσύμπλοκα. Επικρατέστερο φαίνεται το $Al(OH)_3$. Αντίθετα το σπάνιο θάλιο φαίνεται να απαντά ως κατιόν (Tl^{3+}) (βλ. παράδειγμα Κεφ. 7).

Βάριο και τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας ΙΙα

Οι δημοσιευμένες τιμές για την συγκέντρωση του βαρίου, ποικίλουν αρκετά μεταξύ τους. Η μέση συγκέντρωσή του είναι περί τα 30 $\mu\text{g}/\ell$ πράγμα που το κατατάσσει τελευταίο σε περιεκτικότητα από τις συνήθεις αλκαλικές γαίες, στο θαλάσσιο νερό. Πολλοί θαλάσσιοι οργανισμοί και ποικίλες θαλάσσιες αποθέσεις περιέχουν βάριο. Ενδιαφέρουσα είναι η παρουσία συσσωματωμάτων θειϊκού βαρίου ιδιαίτερα στην περιοχή της Κεϋλάνης, των οποίων η προέλευση αποδίδεται σε ηφαιστιακό εμπλουτισμό σε βάριο αν και δεν έχει ερμηνευθεί ικανοποιητικά. Πρέπει να σημειωθεί πάντως ότι το BaSO_4 (βαρίτης) βρίσκεται και σε πολλά ιζήματα άλλων περιοχών και δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα δυσδιάλυτο θεωρείται ότι η συγκέντρωση του Ba^{2+} στις θάλασσες ρυθμίζεται από την ισορροπία με τη στερεή φάση. Οι Chow και Goldberg έδειξαν ότι, παρά τις διακυμάνσεις, οι συγκεντρώσεις του βαρίου αντιστοιχούν ικανοποιητικά στις συγκεντρώσεις κορεσμού αν ληφθούν υπόψη οι επιδράσεις των πιέσεων και θερμοκρασιών στο γινόμενο διαλυτότητας του θειϊκού βαρίου. Το διαλυτό βάριο βρίσκεται στην μορφή των κατιόντων Ba^{2+} .

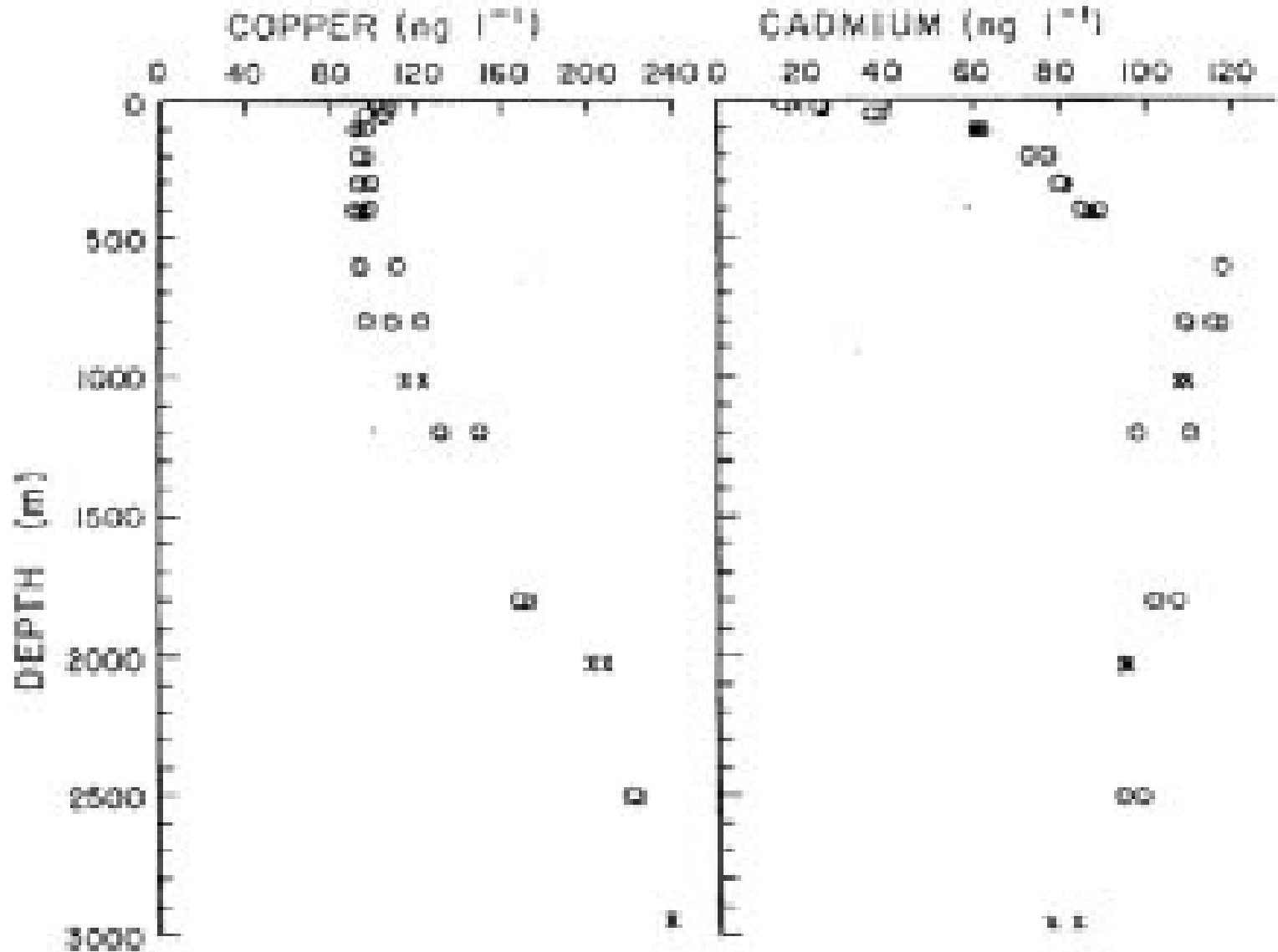
Στην ίδια μορφή βρίσκεται και το ράδιο (Ra^{2+}) αλλά σε πολύ μικρότερη συγκέντρωση ($1 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\ell$) ενώ το πολύ σπάνιο επίσης βηρύλιο (Be^{2+}), με συγκεντρώσεις περίπου $0,60 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\ell$, βρίσκεται με τη μορφή υδροξυσυμπλόκων.

Χαλκός (Cu)

- Στη φύση απαντάται και ως αυτοφυής, αλλά και σε ορυκτά όπως ο **κυπρίτης** Cu_2O , ο **χαλκοκυρίτης** CuFeS_2 , ο πράσινος **μελαχίτης** $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ και ο κυανούς **αζουρίτης** $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Οι φυσικές αυτές πηγές τροφοδοτούν τα νερά με χαλκό μέσω της απόπλυσης του εδάφους και των ποταμών και της ατμοσφαιρας.
- Πλήθος βιομηχανικών διεργασιών όπως οι διάφορες **επιμεταλλώσεις**, οι **γαλβανοποιήσεις** καθώς και τα απόβλητα **διυλιστηρίων** πετρελαίου και βιομηχανιών **χημικών προϊόντων** συνεισφέρουν στη ρύπανση των θαλασσών με χαλκό. Η σπουδαιότερη προσθήκη προέρχεται από την ίδια την εξόρυξη και μεταλλουργία του . Η προσθήκη στη θάλασσα γίνεται κυρίως σε **σωματιδιακές μορφές** μέσα από κρυσταλλικά πλέγματα ορυκτών. Σε παραλιακά νερά καταβυθίζεται σε σωματιδιακή μορφή σχετικά κοντά στο σημείο εισόδου του στη θάλασσα.
- Η συμμετοχή του χαλκού τόσο σε βιοχημικές όσο και σε γεωχημικές διεργασίες, καθώς και η τάση του να σχηματίζει σταθερά **χηλικά σύμπλοκα** με οργανικούς υποκαταστάτες κάνει τη χημική του συμπεριφορά ιδιαίτερα περίπλοκη.

- Ο χαλκός αποτελεί **απαραίτητο ιχνοστοιχείο** για τη διατήρηση της ζωής και συμμετέχει ενεργότατα σε διάφορους βιοχημικούς κύκλους. Σε υψηλότερες όμως συγκεντρώσεις εμφανίζει **τοξικότητα**, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις επηρεάζει την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού και κατά συνέπεια ολόκληρη την υπόλοιπη τροφική αλυσίδα.
- Ο μηχανισμός της τοξικής του δράσης έγκειται στην καταστροφή–δηλητηρίαση των ενζύμων που καταλύουν την πρόσληψη και αφομοίωση άλλων απαραίτητων ιχνοστοιχείων, όπως ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο. Μπορεί ακόμη να επηρεάσει τη μεμβράνη των κυττάρων και το μηχανισμό φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτού.
- Η πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων χαλκού από τον άνθρωπο προκαλεί ηπατικές και νεφρικές βλάβες καθώς και διαταραχές στο κεντρικό **νευρικό σύστημα**. Εμφανίζονται επίσης γαστρεντερικοί ερεθισμοί και προβλήματα στο συκώτι. Παρ' όλ' αυτά, οι επιδράσεις από την πρόσληψή του με την τροφή δεν εμφανίζονται συχνά λόγω της έντονης εμετικής του δράσης

Nutrient-type elements



Περιοχή	Ολικός Cu(μg/L)	Ολικός Cu (nM)
ΒΔ Σαρωνικός – παράκτια (παρούσα εργασία)	0,10-4,5 (0,40)	1,6-71 (6,3)
ΒΔ Σαρωνικός – ανοιχτά (παρούσα εργασία)	0,14-7,8 (0,57)	2,2-123 (9,0)
Ίσθμια-Κεχριές (Δήμα 2000)	0,32-8,06	5,0-127
Δυτικός	0,21	3,3
Ελευσίνα	0,51	8,0
Ανατολικός	0,21	3,3
Ψυτάλλεια	0,28	4,4
Νότιος Σαρωνικός (Γιαννοπούλου 2005)	0,17	2,7
Λουτρόπυργος (Σαρωνικός)	0,53-1,72	8,4-27
Μπλε Λιμανάκι (Σαρωνικός) (Scoullios et al, 2006, Σακελλάρη 2006)	0,70-1,21	11-19
Κορινθιακός (Κυπριάδης 2007)	0,18-1,34	2,8-21
Ωροπός (Μπότσου 2007)	0,49-1,8	7,7-28
Μαλιακός (Ρουσελάκη 2007)	0,36-3,4	5,7-54
Κόλπος Καλλονής (Gavriil, Angelidis 2005)	0,20-0,65	3,1-10
Βόρειο Αιγαίο (Zeri et al 2000) και (Zeri, Voutsinou 2003)	0,04-2,3	0,56-36,2
Μυδοκαλλιέργειες Θερμαϊκός-Στρυμονικός κόλπος (ΔΕΠΠΠΕΘ 2006)	0,40-9,2	6,3-145
Παράκτια κεντρικής Μεσογείου (Campania, Apulia, Albania) (Accornero 2005)	0,60-4,99	9,4-79
Κόλπος Σουέζ (El-Moselhy, Gabal 2004)	0,77-8,39	12-132
Λιμάνι Macquarie-Τασμανία κοντά σε ορυχείο Cu (Teasdale et al 2003)	4-560	63-8812

Εύρος και μέσοι όροι ολικού Cu σε διάφορες θαλάσσιες περιοχές

Ψευδάργυρος (Zn)

- ❖ Ο ψευδάργυρος απαντάται σε μέτρια ποσότητα στο γήινο φλοιό ενώ τα θειούχα ορυκτά, όπως ο σφαλερίτης (ZnS), αποτελούν τις κυριότερες γεωλογικές πηγές του.
- ❖ Ψευδάργυρος βρίσκεται επίσης σε βασάλτες, ενώ ενώνεται και με πυριτικά και ανθρακικά ιόντα (**σμισθονίτης**- ZnCO_3). Έτσι, με την αποσάθρωση και τη διάβρωση του γήινου φλοιού μεταφέρεται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω της απόπλυσης του εδάφους, των ποταμών και της ατμοσφαιρικής απόθεσης.
- ❖ Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε διαλυτή ή σωματιδιακή μορφή. Σε κλειστούς ρυπασμένους κόλπους βρίσκεται κυρίως συνδεδεμένος με ανόργανους αλλά και οργανικούς υποκαταστάτες μέσω μηχανισμών **συμπλοκοποίησης, συγκαταβύθισης και απλής προσρόφησης**

- ❖ Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο ιδιαίτερα σημαντικό για συγκεκριμένες βιοχημικές διεργασίες. Μετέχει ως καταλύτης σε ενζυμικές αντιδράσεις καταλύοντας αντιδράσεις οξέων-βάσεων και ενυδάτωσης-αφυδάτωσης. Ακόμη, καταλύει τον πολυμερισμό του DNA και RNA καθώς και την υδρόλυση οργανικών πολυμερών κατά τη διάρκεια της πέψης. Ο αριθμός των γνωστών μεταλλοπρωτεϊνών του είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο αριθμό μεταλλοπρωτεϊνών του σιδήρου γεγονός που του προσδίδει ιδιαίτερο βιολογικό ρόλο
- ❖ Όπως κι άλλα μέταλλα εμφανίζει την τάση για βιομεγέθυνση και βιοσυσσωρευση, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει τοξική δράση στους θαλάσσιους οργανισμούς.
- ❖ Η τροφική αλυσίδα αποτελεί κύρια πηγή εισόδου του ψευδαργύρου στους θαλάσσιους οργανισμούς. Κύρια πηγή ψευδαργύρου για τον άνθρωπο αποτελούν τα θαλασσινά. Σε αυξημένες συγκεντρώσεις προκαλεί ερεθισμούς, μυϊκή δυσκαμψία και πόνο, απώλεια της όρεξης, ναυτία, πεπτικά έλκη και προβλήματα στο συκώτι

Nutrient-type elements

This behavior indicates that the element is associated with the living and death of biological materials

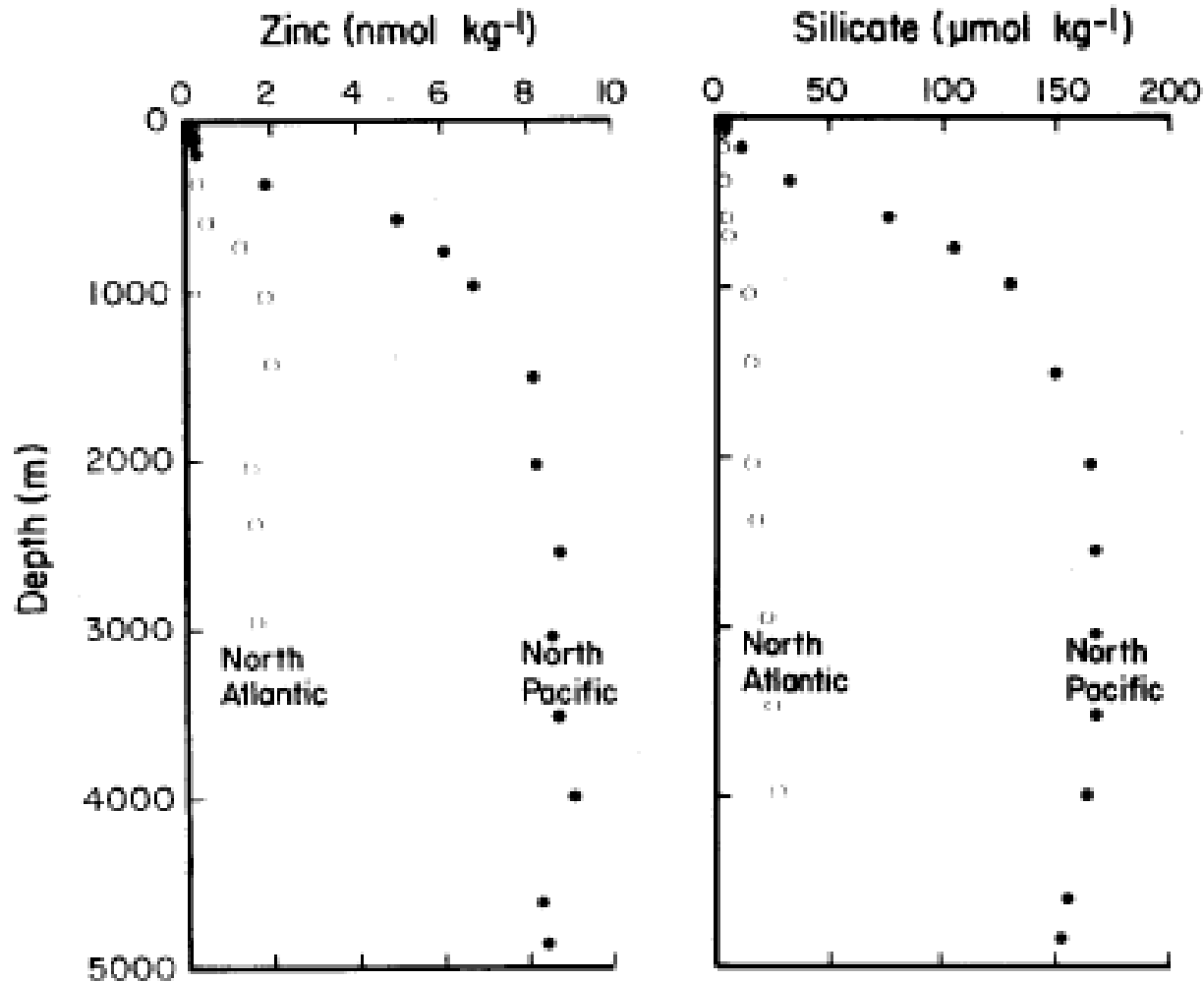


FIG. 45.6. Vertical profiles of zinc in the North Pacific and North Atlantic, from Bruland (1980) and Bruland and Franks (1983). Profiles of silicate are also shown for comparison.

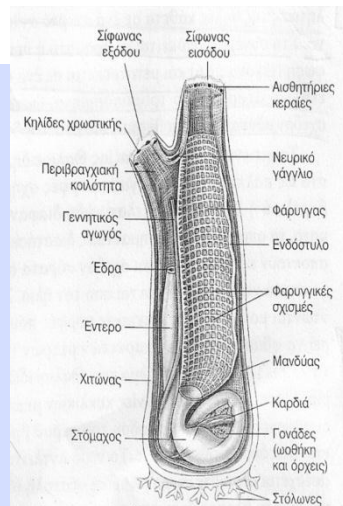
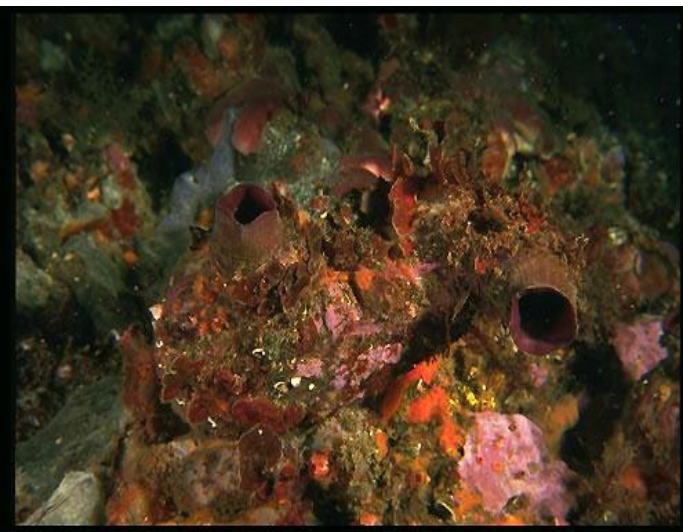
Εύρος και μέσοι όροι ολικού Zn σε διάφορες θαλάσσιες περιοχές

Περιοχή	Ολικός Zn (μg/L)	Ολικός Zn (nM)
ΒΔ Σαρωνικός – παράκτια (παρούσα εργασία)	0,67-14,7 (ΓΜΟ 2,3)	10,2-225 (35)
ΒΔ Σαρωνικός – ανοιχτά (παρούσα εργασία)	0,80-40,1 (ΓΜΟ 3,6)	12,2-613 (55)
Ίσθμια-Κεχριές (Δήμα 2000)		
Παράκτια	2,2-12,3 (ΓΜΟ 5,2)	33-188 (80)
Ανοιχτά (UN5, UN6)	4,5-16,8 (7,5)	69-257 (115)
Σαρωνικός (Γιαννοπούλου 2005)	Μ.Ο.	
Δυτικός Σαρωνικός	2,0	31
Ελευσίνα	5,7	87
Ψυτάλλεια	2,9	44
Ανατολικός Σαρωνικός	2,5	38
Νότιος Σαρωνικός	0,7	11
Λουτρόπυργος (Σαρωνικός)	1,05-2,8	16-42
Μπλε Λιμανάκι (Σαρωνικός) (Σακελλάρη 2006)	0,85-2,6	13-40
Κορινθιακός (Κυπριάδης 2007)	0,90-62	14-948
Ωροπός (Μπότσου 2007)	4,96-19,1 (10,8)	76-292 (165)
Ωροπός (Στάικος 2009)	15-35	229-535
Μαλιακός (Ρουσελάκη 2007)	1,72-53,9	26-824
Μυδοκαλλιέργειες Θερμαϊκός-Στρυμονικός κόλπος (ΔΕΠΠΠΕΘ 2006)	4,0-79	61-1208
Κόλπος Σουέζ (El-Moselhy, Gabal 2004)	5,7-36,9	87-564
Παράκτια κεντρικής Μεσογείου (Campania, Apulia, Albania) (Accornero 2005)	0,07-34,78	1,07-532

Βανάδιο (V)

Είναι στοιχείο μέσης αφθονίας στο φλοιό. Βρίσκεται ευρέως σε οξειδία στις οξειδωτικές καταστάσεις +3, +4, +5 και σε θειούχα. Υπάρχει επίσης στο αργό πετρέλαιο (κυρίως από τη Βενεζουέλα με τη μορφή πορφυρινικών συμπλόκων του ιόντος $[VO]^{+2}$). Η κύρια χρήση του είναι σαν συστατικό στους χάλυβες.

Οι συγκεντρώσεις του στα νερά είναι χαμηλές, αλλά στα εδάφη μεγαλύτερες λόγω αποσάθρωσης. Είναι απαραίτητο στοιχείο αλλά η βιολογική του δράση δεν είναι πλήρως κατανοητή. Σε κάποια βακτήρια μπορεί να συμμετέχει στη σταθεροποίηση του αζώτου όπως το Mo ή να υπάρχει σε ένζυμα που συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σε κάποιους θαλάσσιους οργανισμούς απαντώνται υψηλές συγκεντρώσεις στο αίμα (πχ 1,5 % στο *Ascidia nigra*) αλλά οι λόγοι για αυτό είναι άγνωστοι. (Cox 1995)



A photograph of a jellyfish in clear blue water. The jellyfish is a small, brownish, dome-shaped creature with a scalloped edge, floating in the center of the frame. The water is a vibrant blue-green color, and there are several bright, circular light reflections scattered across the surface. A yellow rectangular box is overlaid on the image, containing the text "THE END ??".

THE END ??

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: Χημικές συμπεριφορές διαφόρων 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 (1/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Copyrighted.
http://static.pblogs.gr/f/318483-periodikos_pinakas.jpg

Εικόνα 2: Κρύσταλλος θείου. Public domain.
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sulfur.jpg>

Εικόνα 3: Copyrighted.

Εικόνα 4: Ο κύκλος του θείου. Copyrighted. <http://enviroliteracy.org/wp-content/uploads/images/page-spec/sulfurcycle.gif>

Εικόνα 5: Hydrothermal vents. Copyrighted.
<http://web.mit.edu/12.000/www/m2005/a2/finalwebsite/environ/geo/bsmoker.jpg>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Εικόνα 6: Hydrothermal Vents. Copyrighted.

<http://usercontent1.hubimg.com/4532396.jpg>

Εικόνα 7: Thermophilic sulfur bacteria. Copyrighted.

<http://www.undersea.cn/image/bios/hotspringbact1.jpg>

Εικόνα 8: Hydrothermal vent. Copyrighted.

<http://cmmarine.weebly.com/uploads/2/3/6/9/23695620/7737760.jpg?364>

Εικόνα 9: How a vent forms. Copyrighted.

<http://www.botos.com/marine/plumecartoon.jpg>

Εικόνα 10: DMS is the major one of biogenic gases emitted from sea. Copyrighted.

Εικόνα 11: DMS and climate. Copyrighted.

http://2.bp.blogspot.com/_IQgkr1tu7Pk/TCW-zWtdWzI/AAAAAAAAADa4/3Ok-OE3PA3s/s1600/dms_atmos.gif



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Εικόνα 12: Nutrient-type elements. Copyrighted.

Εικόνα 13: Vertical profiles of zinc in the North Pacific and North Atlantic. Copyrighted. http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_05_qa.pdf

Εικόνα 14: Tunicati. Copyrighted. <https://www.docenti.unina.it>

Εικόνα 15: Copyrighted.

Εικόνα 16: Phallusia mammillata. Copyrighted. <http://www.habitas.org.uk/marinelife/tunicata/phamam.jpg>

Εικόνα 17: Copyrighted.

