



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Χημική Ωκεανογραφία

Ενότητα 1: Οξειδοαναγωγικές ισορροπίες στο
θαλάσσιο περιβάλλον

Εμμανουήλ Δασενάκης
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας

Many elements in the periodic table can exist in more than one oxidation state.

For example:

<u>Element</u>	<u>Oxidation State</u>	<u>Species</u>
Nitrogen	N (+V)	NO_3^-
	N(+III)	NO_2^-
	N(O)	N_2
	N (-III)	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$
Sulfur	S (+VI)	SO_4^{2-}
	S (+II)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	S (O)	S°
	S(-II)	$\text{H}_2\text{S}, \text{HS}^-, \text{S}^{2-}$
Iron	Fe (+III)	Fe^{3+}
	Fe (+II)	Fe^{2+}
Manganese	Mn (+VI)	MnO_4^{2-}
	Mn (+IV)	$\text{MnO}_2 (\text{s})$
	Mn (+III)	$\text{MnOOH} (\text{s})$
	Mn (+II)	Mn^{2+}

Why study **redox** (reduction/oxidation) reactions:

1. Redox reactions fuel and constrain almost all life processes.
2. Redox reactions are a major determinant of chemical species present in natural environments.

Thermodynamics:

The basic relationship between E_h° and free energy is:

$$\Delta G_r^\circ = -nFE_h^\circ \quad (1)$$

where: ΔG_r° is in **joules (not KJ)**, F = **Faraday's constant** = 96,500 coulombs/mole = the charge of one mole of electrons; and n = the number of moles of e^- transferred.

Linking (1) into the general free energy equation:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{\pi(\text{products})^a}{\pi(\text{reacants})^b} \quad (2)$$

$$-\frac{\Delta G_r}{nF} = -\frac{\Delta G_r^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi(\text{products})^a}{\pi(\text{reacants})^b} \quad (3)$$

$$E_h = E_h^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi(\text{products})^a}{\pi(\text{reacants})^b} \quad (4)$$

at 25 °C and on a \log_{10} basis, with $R = 8.314$ J/mole degree:

$$E_h = E_h^\circ - \frac{0.0592}{n} \log_{10} \frac{\pi(\text{reduced species})^a}{\pi(\text{oxidized species})^b} \quad (5)$$

at equilibrium, however, $E_h = 0$, and hence from (5) it follows that:

$$E_h^\circ = \frac{0.0592}{n} \log_{10} K \quad (6)$$

pE⁰ Values of Redox Reactions Important in Natural Waters (at 25°C)

Reaction	pE ⁰	pE ⁰ (w) ^a
(1) $\frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 20.75	+ 13.75
(2) $\frac{1}{5} \text{NO}_3^- + \frac{6}{5} \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{10} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{5} \text{H}_2\text{O}$	+ 21.05	+ 12.65
(3) $\frac{1}{2} \text{MnO}_2(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{HCO}_3^-(10^{-3}) + \frac{3}{2} \text{H}^+(\text{w}) + e^-$ $\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{MnCO}_3(\text{s}) + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	—	+ 8.5 ^b
(4) $\frac{1}{2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 14.15	+ 7.15
(5) $\frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{5}{4} \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{3}{8} \text{H}_2\text{O}$	+ 14.90	+ 6.15
(6) $\frac{1}{6} \text{NO}_2^- + \frac{4}{3} \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{6} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	+ 15.14	+ 5.82
(7) $\frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 9.88	+ 2.88
(8) $\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4} \text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+ 6.94	- 0.06
(9) $\text{Fe}^-\text{OOH}(\text{s}) + \text{HCO}_3^-(10^{-3}) + 2 \text{H}^+(\text{w}) + e^-$ $\rightleftharpoons \text{Fe}^-\text{CO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	—	- 1.67 ^b
(10) $\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$	+ 3.99	- 3.01
(11) $\frac{1}{6} \text{SO}_4^{2-} + \frac{4}{3} \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{6} \text{S}(\text{s}) + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	+ 6.03	- 3.30
(12) $\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{5}{4} \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8} \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 5.75	- 3.50
(13) $\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8} \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	+ 4.13	- 3.75
(14) $\frac{1}{2} \text{S}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+ 2.89	- 4.11
(15) $\frac{1}{8} \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8} \text{CH}_4 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	+ 2.87	- 4.13
(16) $\frac{1}{6} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{4}{3} \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{NH}_4^+$	+ 4.68	- 4.65
(17) $\text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0.0	- 7.00
(18) $\frac{1}{4} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+(\text{w}) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{4} \text{CH}_2(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$	- 1.20	- 8.20

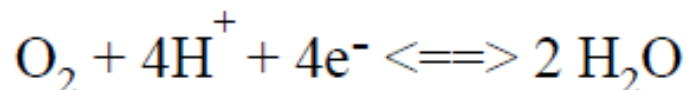
^a(w) indicates $a_{\text{H}^+} = 1.00 \times 10^{-7} M$ and pE⁰(w) is a pE⁰ at $a_{\text{H}^+} = 1.00 \times 10^{-7} M$.

^bThese data correspond to $a_{\text{HCO}_3^-} = 1.00 \times 10^{-3} M$ rather than unity and so are not exactly pE⁰(w); they represent typical aquatic conditions more nearly than pE⁰ values do.

Source: Werner Stumm and James J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, New York: Wiley-Interscience, 1970, p. 318. Reproduced with permission of John Wiley and Sons, Inc.

What sets the pE in the ocean at pH ~ 8 and pO₂ 0.2 atm?

Probably the O₂ / H₂O couple, this is the typical pE for oxic conditions.



$$E^\circ = 1.229$$

$$\log K = 83.1$$

$$n=4$$

$$K = \frac{(\text{H}_2\text{O})^2}{(\text{e}^-)^4 (\text{H}^+)^4 p\text{O}_2}$$

$$\log K = 2 \log (\text{H}_2\text{O}) - \log p\text{O}_2 - 4 \log (\text{H}^+) - 4 \log (\text{e}^-)$$

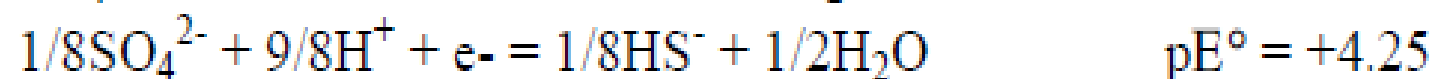
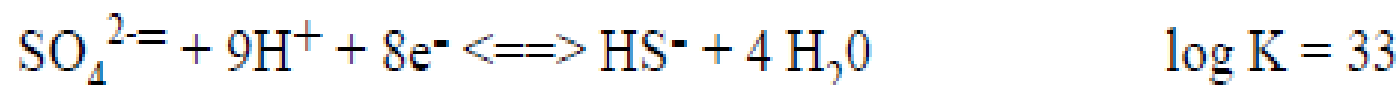
$$83 = 0 \quad -(-0.68) + 4\text{pH} \quad + 4\text{pE}$$

where (H₂O) ≈ 1 (=1.0 in distilled water; 0.98 in seawater)

$$p\text{O}_2 = 0.21 \text{ atm} \quad \text{pH} \approx 8.0 \text{ to } 8.2$$

So, pE = (83 - 0.68 - 32)/4 = 12.4 to 12.6, depending on pH. Positive pE oxidizing environment.

What is the pE of water at pH = 8 in equilibrium with the SO₄/H₂S couple (e.g. anoxic waters)? Assume that HS⁻ = 10⁻⁵ and SO₄²⁻ = 10⁻³. This is typical for the anoxic end-member condition.



$$\text{pE} = \text{pE}^\circ - \log (\text{HS}^-)^{1/8} / (\text{SO}_4^{2-})^{1/8} (\text{H}^+)^{9/8}$$

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ - 1/8 \log (\text{HS}^-) + 1/8 \log (\text{SO}_4^{2-}) + 9/8 \log (\text{H}^+)$$

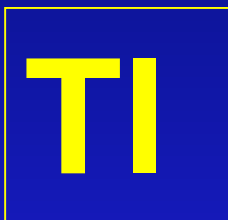
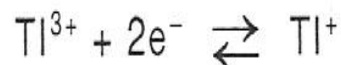
$$\text{pE} = 4.25 + 0.63 - 0.37 - 9/8\text{pH}$$

$$\text{pE} = 4.25 + 0.63 - 0.37 - 9.0$$

$$\text{pE} = -4.49$$

The more negative the pE the more “reducing” the environment.

α. Έστω το στοιχείο θάλλιο. Αγνοώντας τα σχηματιζόμενα τυ-
χόν σύμπλοκα γράφουμε την ισορροπία αναγωγής του τρι-
σθενούς σε μονοσθενές:



όπου $E^\circ = -1,247 \text{ V}$ στους 25°C .

Το δυναμικό αναγωγής του θαλάσσιου νερού είναι

$$E_h = 12,5 \times RT/F = 12,5 \times 0,0591 = 0,729 \text{ V.}$$

Από την εξίσωση του Nernst έχουμε:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a \text{Tl}^{3+}}{a \text{Tl}^+} \quad (2)$$

και $n = 2$ οπότε αντικαθιστώντας έχουμε την (3):

$$0,729 = -1,247 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a \text{Tl}^{3+}}{a \text{Tl}^+} \quad (3)$$

ή

$$1,976 = \frac{0,059}{2} \ln \frac{a \text{Tl}^{3+}}{a \text{Tl}^+} \quad (4)$$

οπότε τελικά προκύπτει ότι

$$\log \frac{a \text{Tl}^{3+}}{a \text{Tl}^+} = 67 \quad (5)$$

και

$$\frac{a \text{Tl}^{3+}}{a \text{Tl}^+} = 10^{67} \quad (6)$$

πράγμα που δείχνει ότι το θάλλιο βρίσκεται αποκλειστικά ως Tl^{3+}
στο θαλάσσιο νερό.

Fe

Ο σίδηρος αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία μέταλλο του φλοιού της γης. Απαντάται συχνά σε ορυκτά όπως ο πυρίτης καθώς και σε πολλά πυριτικά ορυκτά σε σημαντικές ποσότητες (Cox P.A., 1995). Δεν αποτελεί σημαντικό ρύπο των θαλασσών αλλά οι διεργασίες εξαγωγής αλουμίνας από το βωξίτη και παραγωγής οξειδίων του τιτανίου δημιουργούν κατά τόπους προβλήματα (Φυτιάνος Κ., 1996). Το μεγαλύτερο ποσοστό του στο φλοιό της γης βρίσκεται υπό μορφή δισθενών ιόντων τα οποία όμως οξειδώνονται γρήγορα προς τρισθενή στην επιφάνεια. Λόγω της μικρής διαλυτότητας των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου η συγκέντρωση του στα ύδατα είναι μικρή, υποδεικνύοντας την απαγωγή του από τους ζώντες οργανισμούς (Cox P.A., 1995).

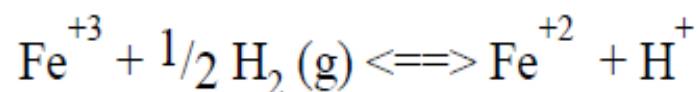
Στο θαλάσσιο νερό εμφανίζεται σε μεγάλο ποσοστό υπό μορφή λεπτών κolloειδών αιωρημάτων του τύπου $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ή άλλων υδροξυσυμπλόκων. Είναι γνωστό ότι μια ποσότητα της τάξεως του 10^{-6} M απαντά σε καθαρά διαλυτές μορφές όπως $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ και μορφές οργανικών συμπλόκων, οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό βιολογικό και γεωλογικό ρόλο (Rue E.L., and Bruland K.W., 1995, Powell R.T., and Donat J.R., 2001, Boye M.B. et al., 2003). Οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στα ιζήματα, ιδιαίτερα στις κάθετες κατανομές του, επηρεάζονται πολύ από τις επικρατούσες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Αλλαγές του οξειδοαναγωγικού δυναμικού προκαλούν διαλυτοποίηση του και μεταφορά του σε ζώνες πλουσιότερες σε οξυγόνο στις οποίες καταβυθίζεται, δημιουργώντας περιοχές πλούσιες σε μέταλλα πλησίον της διεπιφάνειας ιζήματος-νερού (Kalnejais L. et al., 2007).

Κατά τη διαδικασία ανάμιξης υδάτινων μαζών στις εκβολές ποταμών απομακρύνεται σε σημαντικό ποσοστό στο χαμηλής αλατότητας μέρος της εκβολής (0-5‰), ενώ η απομάκρυνση ολοκληρώνεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου μέχρι η αλατότητα να φτάσει στο 15‰ (Liss P.S., 1976, Boyle E.A. et al., 1978, Sholkovitz E.R., and Copeland D., 1983).

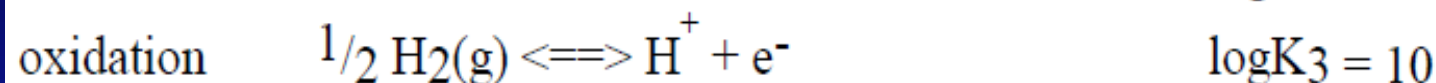
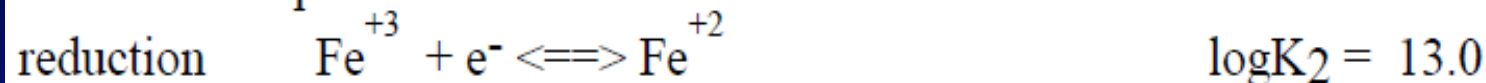
Ο σίδηρος είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο καθώς συμμετέχει σε πολλά ενεργά κέντρα ένζυμων και τις πρωτεΐνες που μεταφέρουν το οξυγόνο στο αίμα. Διαδραματίζει επίσης εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στις βιοχημικές διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης και της ανοργανοποίησης του οργανικού υλικού προς διοξείδιο του άνθρακα.

Η μικρή περιεκτικότητά του σε ύδατα της ανοικτής θάλασσας μπορεί να δράσει ως περιοριστικός παράγοντας ανάπτυξης για τους οργανισμούς (Martin J.H. et al., 1994, Cox P.A.,

Which oxidation state of Fe (+2 or +3) is expected to be more abundant in seawater (pE = 13.75 and which in the deep waters of the black sea (pE = -3.5)? Consider this reaction:



Which is composed of two half reactions:



By convention, $K_3 = 1$ ($\Delta G^\circ = 0$)

$$K_1 = K_2 \times K_3 \implies K_1 = K_2 = \frac{(\text{Fe}^{+2})}{(\text{Fe}^{+3})(\text{e}^-)}$$

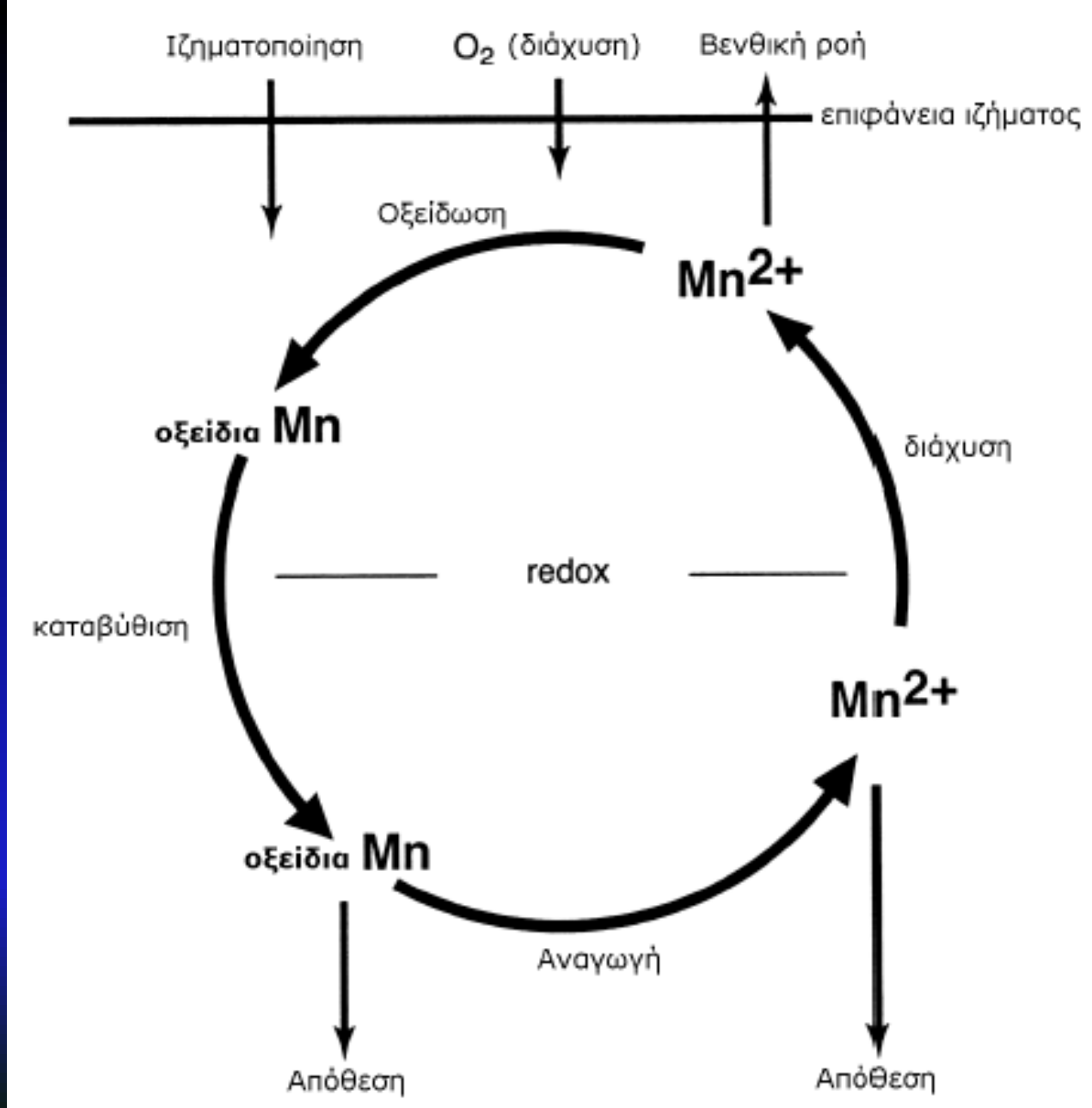
$$\log K_1 = -\log(\text{e}^-) + \log \frac{(\text{Fe}^{+2})}{(\text{Fe}^{+3})}$$

For seawater: $\log (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 13 - 13.75 = -0.75$; $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0.177$ Fe^{3+} abundant
 For the black sea: $\log (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 13 - -3.5 = 16.5$; $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 3.16 \times 10^{16}$ Fe^{2+} abundant

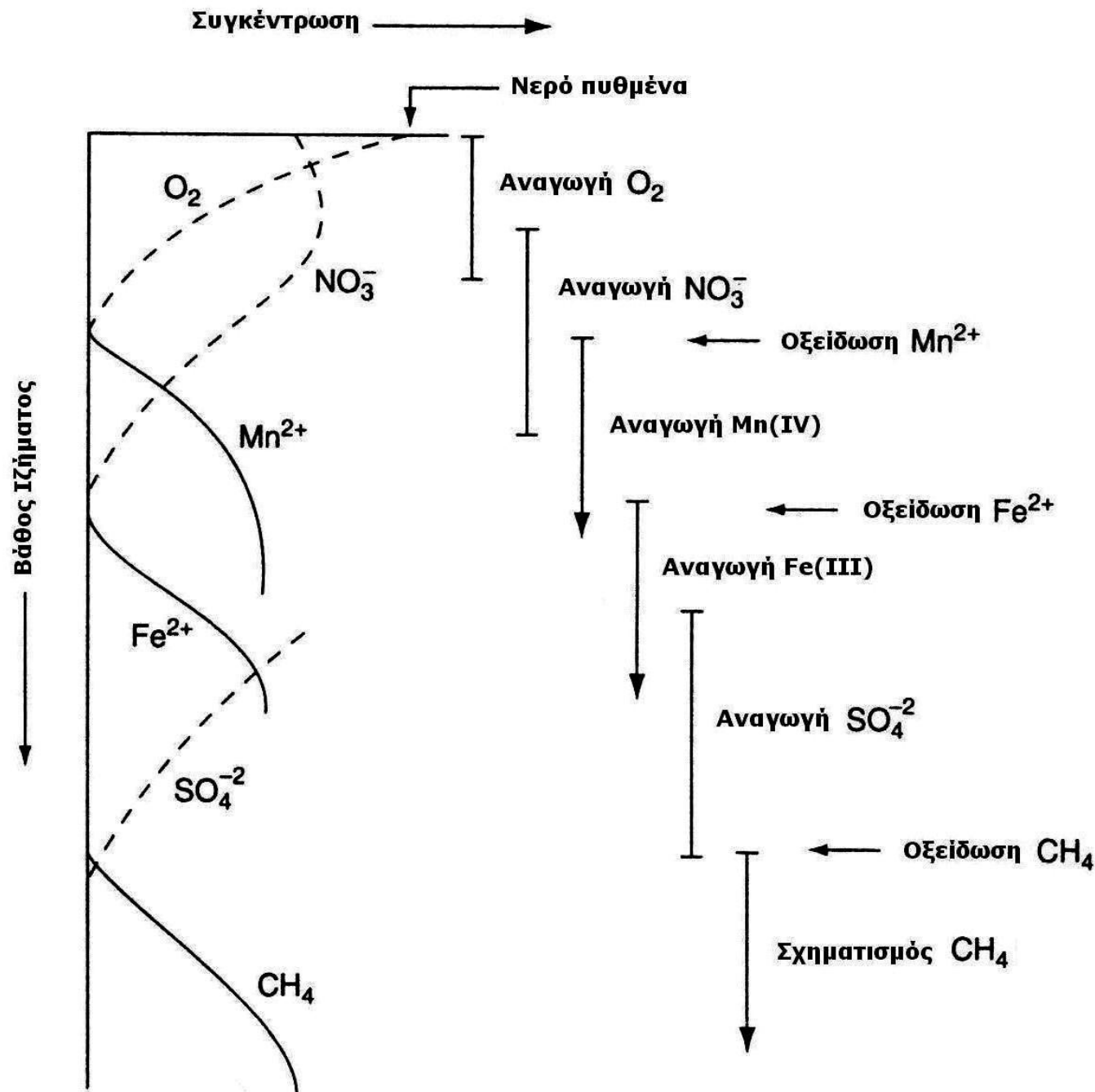
Mn

Η συγκέντρωση του διαλυτού μαγγανίου στο θαλάσσιο περιβάλλον παρουσιάζει στις περισσότερες περιπτώσεις μέγιστο στα επιφανειακά ύδατα ως αποτέλεσμα της έμμεσης φωτοχημικής αναγωγικής διαλυτοποίησης των οξειδίων του. Από βιολογικής απόψεως μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους της θαλάσσιας γεωχημείας του μαγγανίου αποτελεί η βακτηριακή οξειδωση του. Αν και η οξειδωση του δισθενούς μαγγανίου προς τετρασθενές από το οξυγόνο ευνοείται θερμοδυναμικά, είναι εξαιρετικά αργή στο σύνηθες pH των θαλασσών και για το λόγο αυτό η διεργασία αποτελεί κυρίως αποτέλεσμα βιολογικής δράσης (Sunda W.G., and Huntsman S.A., 1988). Σε ορισμένες περιπτώσεις μάλιστα η οξειδωση λαμβάνει χώρα εξωκυτταρικά από τα ίδια τα βακτήρια μέσω των σπορίων τους. Τα ένζυμα που καταλύουν τη διαδικασία οξειδωσης έχουν χαρακτηριστεί εν μέρει και έχει βρεθεί ότι περιέχουν χαλκό (Francis C.A., and Tebo B.M., 2001 και 2002). Η φωτοαναστολή της βακτηριδιακής αυτής οξειδωσης αυξάνει τη συγκέντρωση και το χρόνο παραμονής του παραγόμενου δισθενούς μαγγανίου στα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα (Sunda W.G., and Huntsman S.A., 1988).

Το μαγγάνιο είναι ιχνημέταλλο απαραίτητο για τη ζωή καθώς συμμετέχει στη φωτοσύνθεση. Αποτελεί επίσης συστατικό πολλών μεταλλοενζύμων. Απορροφάται σε μικρό ποσοστό μέσω της αναπνοής από τα ζώα ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί μείωση της πίεσης του αίματος. Έχουν αναφερθεί επίσης επιδράσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα αλλά και κάποια συσχέτιση του με την ασθένεια Πάρκινσον (Inchem, WHO, 1981).

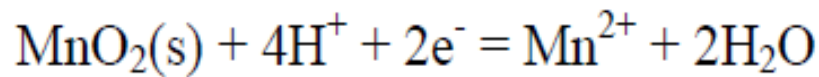


Ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του μαγγανίου στα θαλάσσια ιζήματα



(5) What would be the Mn^{2+} in equilibrium with MnO_2 in natural seawater at $\text{pH}=8$ in equilibrium with $\text{P}_{\text{O}_2} = 0.20$ thus, $\text{pE} = 12.58$. How would your answer change for the Black Sea with $\text{pH}=8$ and $\text{pE} = -4$? So under anoxic conditions would you expect manganese to be in the form of Mn^{2+} or MnO_2 ?

Assume:



$$\log K = 2\text{pE}^\circ = 41.6$$

$$K = [\text{Mn}^{2+}] / (\text{H}^+)^4 (\text{e}^-)^2$$

$$\log K = \log [\text{Mn}^{2+}] - 4\log (\text{H}^+) - 2\log (\text{e}^-)$$

$$\log (\text{Mn}^{2+}) = \log K - 4\text{pH} - 2\text{pE}$$

for seawater $\log (\text{Mn}^{2+}) = -15.56$ or $(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-15.56}$ or 2.7×10^{-16} not abundant
for the black sea $(\text{Mn}^{2+}) = 3.98 \times 10^{-17}$ so Mn^{2+} is a lot more abundant in anoxic conditions

Polymetallic or manganese nodules, are rock concretions on the bottom formed of concentric layers of iron and manganese hydroxides around a core. The core may be microscopically small and is sometimes completely transformed into manganese minerals by crystallization. When visible to the naked eye, it can be a small test (shell) of a microfossil (radiolarian or foraminifer), a phosphatized shark tooth, basalt debris or even fragments of earlier nodules

Nodules vary in size from tiny particles visible only under a microscope to large pellets more than 20 centimetres across. However, most nodules are between 5 and 10 cm in diameter. Their surface is generally smooth, sometimes rough, mammilated (knobby) or otherwise irregular. The bottom, buried in sediment, is generally rougher than the top.

Nodule growth is one of the slowest of all geological phenomena – on the order of a centimeter over several million years. Several processes are involved in the formation of nodules, including the precipitation of metals from seawater (hydrogenous), the remobilization of manganese in the water column (diagenetic), the derivation of metals from hot springs associated with volcanic activity (hydrothermal), the decomposition of basaltic debris by seawater (halmyrolitic) and the precipitation of metal hydroxides through the activity of microorganisms (biogenic). Several of these processes may operate concurrently or they may follow one another during the formation of a nodule

Χημική σύσταση κονδύλων σιδηρο-μαγγανίου

Συστατικό	% συγκέντρωση κατά βάρος		
	Μέγιστη	Ελάχιστη	Μέση
MnO ₂	63,2	11,4	31,7
Fe ₂ O ₃	42,0	6,5	24,3
SiO ₂	29,1	6,0	19,2
Al ₂ O ₃	14,2	0,6	3,8
CaCO ₃	7,0	2,2	4,1
CaSO ₄	1,3	0,3	0,8
Ca ₃ (RO ₄) ₂	1,4	ίχνη	0,3
MgCO ₃	5,1	0,1	2,7
H ₂ O	24,8	8,7	13,0
Αδιάλυτο σε HCl	38,9	16,1	26,8

Μερικές περιοχές και βάθη ευρέσεως σιδηρο-μαγγανιούχων κονδύλων και ο υπολογισθείς ρυθμός αυξησεώς τους, σε mm ανά 1000 χρόνια

Περιοχή	Βάθος m	Αλατότητα ‰	Ρυθμός αυξησεως mm/1000 έτη
Ατλαντικός Ωκεανός	300 – 900	35 – 26	0,1 – ;
Ατλαντικός (Β. Αγγλία)	50 – 200	32 – 35	20 – 500
Βαλτική θάλασσα	15 – 220	3,5 – 12	20 – 1000
Θάλ. του Μπάρεντς (Αρκτικός)	170 – 1000	34 – 36	1 – 500
Μαύρη θάλασσα	60 – 150	18 – 19	50 – 1000
Κασπία θάλασσα	20	;	100 – 1000
Θάλασσα του Κάρα (Αρκτικός)	30 – 120	26 – 34	10 – 1000
Βόρεια θάλασσα	25 – 160	32 – 34	50 – 1000
Ειρηνικός Ωκ. (Ν. Καλιφόρνια)	120 – 800	35 – 36	;
Ειρηνικός Ωκ. (Ιαπωνία)	114 – 260	35	;
Λευκή θάλασσα	30 – 160	26 – 32	50 – 3000

The chemical composition of nodules varies according to the kind of manganese minerals and the size and characteristics of the core. Those of greatest economic interest contain manganese (27-30 %), nickel (1.25-1.5 %), copper (1-1.4 %) and cobalt (0.2-0.25 %). Other constituents include iron (6 %), silicon (5%) and aluminium (3%), with lesser amounts of calcium, sodium, magnesium, potassium, titanium and barium.

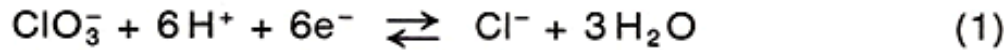
Nodules lie on the seabed sediment, often partly or completely buried. They vary greatly in abundance, in some cases touching one another and covering more than 70% of the sea floor. The total amount of polymetallic nodules on the sea floor was estimated at 500 billion tons. They can occur at any depth, even in lakes, but the highest concentrations have been found on vast abyssal plains in the deep ocean between 4,000 and 6,000 m .

Polymetallic nodules were discovered in 1868 in the Kara Sea, in the Arctic Ocean of Siberia. During the scientific expeditions of the HMS Challenger (1872-76), they were found to occur in most oceans of the world. Nodules of economic interest have been found in three areas: the north central Pacific Ocean, the in the southeast Pacific, and the center of the north Indian Ocean. The most promising of these deposits in terms of nodule abundance and metal concentration occur in the of the eastern equatorial Pacific between Hawaii and Central America.

Inorganic Trace Metal Compounds That May be Stable under Oxidizing and Reducing Conditions

	Discrete Compound That May be Present	
	Oxidizing Conditions	Reducing Conditions
Cadmium	CdCO_3	CdS
Copper	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	CuS
Iron	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	FeS, FeS_2
Mercury	HgO	HgS
Manganese	$\text{MnO}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	$\text{MnS}, \text{MnCO}_3$
Nickel	$\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NiCO}_3$	NiS
Lead	$2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{PbCO}_3$	PbS
Zinc	$\text{ZnCO}_3, \text{ZnSiO}_3$	ZnS

- β. Έστω το στοιχείο χλώριο. Θα εξετάσουμε την πιθανή συνύπαρξη χλωρικών και χλωριόντων στο θαλάσσιο περιβάλλον χρησιμοποιώντας την k ισορροπίας και την pE .
Η ισορροπία



έχει $\log k = 147,2$ για $pH = 8,1$ και $pE = 12,5$.
Από την (1) προκύπτει ότι:

$$k = \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{ClO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}^6 \cdot a_{\text{e}^-}^6} \quad (2)$$

και

$$\frac{a_{\text{ClO}_3^-}}{a_{\text{Cl}^-}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{k \cdot a_{\text{H}^+}^6 \cdot a_{\text{e}^-}^6} \quad (3)$$

Αν λογαριθμήσω έχω την (4):

$$\log \frac{a_{\text{ClO}_3^-}}{a_{\text{Cl}^-}} = 3 \log a_{\text{H}_2\text{O}} - \log k - 6 \log a_{\text{H}^+} - 6 \log a_{\text{e}^-} \quad (4)$$

και αντικαθιστώντας την (5)

$$\log \frac{a_{\text{ClO}_3^-}}{a_{\text{Cl}^-}} = 0 - 147,2 + 6 \times 8,1 + 6 \times 12,5 = 23,6 \quad (5)$$

και ο λόγος χλωρικών προς χλωριόντα δείχνει την απουσία χλωρικών από το θαλάσσιο νερό:

$$\frac{a_{\text{ClO}_3^-}}{a_{\text{Cl}^-}} = 10^{-23} \quad (6)$$

Cl

J

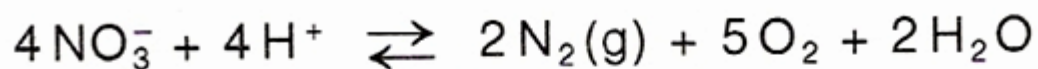
(6) In anoxic basins dominated by sulfate reduction what will the dominant Iodine species be? $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\log K = 110.1$; $\text{pE} = -4.5$?
Compare this with oxygenated seawater ($\text{pE} = 13$), assume pH is 8 at both cases

$$\log K = \log \left\{ \frac{[\text{I}^-]}{[\text{IO}_3^-]} \right\} + 6\text{pH} + 6\text{pE} = 110.1$$

$\log \left\{ \frac{[\text{I}^-]}{[\text{IO}_3^-]} \right\} = 89.1$ for anoxic and -15.9 for seawater; so $\frac{[\text{I}^-]}{[\text{IO}_3^-]} = 1.26 \times 10^{89}$
e.g. I^- dominant in anoxic conditions and 1.26×10^{-16} thus the dominant form will be iodate IO_3^- in seawater

Γενικά, μπορούμε σχετικά απλά να προβλέψουμε θεωρητικά την κυριαρχούσα μορφή ενός ιόντος στο θαλάσσιο «διάλυμα». Δυστυχώς όμως πολύ σπάνια για τα ιχνοστοιχεία είμαστε και σε θέση να επιβεβαιώσουμε στην πράξη την πραγματική μορφή τους στη θάλασσα. Κάποτε μάλιστα η θεωρητική πρόβλεψη διαψεύδεται από την πραγματικότητα και αυτό αποτελεί ένα στοιχείο που εισάγει αμφιβολίες για όλη τη διαδικασία της θεωρητικής χημικής μας προσεγγίσεως.

Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι αυτό του αζώτου. Εάν είχε αποκατασταθεί ισορροπία σύμφωνα με την αντίδραση:



το μεγαλύτερο ποσοστό του αζώτου θα έπρεπε να βρίσκεται στην θάλασσα με τη μορφή των νιτρικών και όχι του διαλυμένου αερίου. Σε $\text{pH} = 8,1$ και $\text{pE} = 12,5$ έπρεπε η μερική πίεση του αζώτου να είναι $P_{\text{N}_2} = 10^{-3} \text{ atm}$ και η συγκέντρωση των νιτρικών $C_{\text{NO}_3} = 0,2 \text{ M}$ ενώ καμιά άλλη μορφή του να μην ξεπερνά τα 10^{-6} M . Στην πραγματικότητα όμως η $P_{\text{N}_2} = 0,758 \text{ atm}$ και η συγκέντρωση των νιτρικών σπάνια φτάνει τα $30 \mu\text{M}$ σε συνήθεις θάλασσες.

Πρώτον. Στη βραδύτητα επιτεύξεως μίας ισορροπίας όταν δεν ευνοείται κινητικά. Σημειώνεται ότι ενέργεια ενεργοποιήσεως μόλις 45 kCal είναι δυνατόν να επιβραδύνει ουσιαστικά μία αντίδραση για 10^6 χρόνια. Έτσι, ενώ π.χ. θερμοδυναμικά αναμένουμε άνετη οξειδωση του ιωδίου από το οξυγόνο προς ιωδικά, κινητικά η αντίδραση είναι πολύ βραδεία με αποτέλεσμα μόλις το 30% περίπου του ιωδίου να βρίσκεται σε μορφή ιωδικών.

Δεύτερον. Στη βιολογική δράση βάσει της οποίας γίνονται αντιδράσεις αντίθετες από τις αναμενόμενες στην περιοχή των οργανισμών ή των υπολειμάτων της αποσυνθέσεώς τους.

Τρίτον. Στις φωτοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα επιφανειακά, κυρίως, στρώματα.

Τέταρτον. Στις αναγκαίες απλουστεύσεις των υπολογισμών μας και παραλείψεις ενδεχομένως ουσιωδών μορφών του εξεταζόμενου στοιχείου.

Πέμπτον. Στα λανθασμένα πειραματικά και στατιστικά στοιχεία, αναλύσεις και μετρήσεις μας.

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: Οξειδοαναγωγικές ισορροπίες 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 οξειδωαναγωγικός κύκλος του μαγγανίου στα θαλάσσια ιζήματα.
Copyrighted.

Εικόνα 2: Copyrighted.

Εικόνα 3: Diameter deep tuber with 'growth rings'. Copyrighted.
<http://geonieuws.geologienederland.nl/images/866b.gif>

Εικόνα 4: Manganese nodules. Copyrighted.
www.jamstec.go.jp/j/museum/30th/part6/image/p86_1.jpg

Εικόνα 5: Manganese nodule. Copyrighted.
http://faculty.uml.edu/Nelson_Eby/87.202/IMAGES/Manganese_nodule.jpg



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Εικόνα 6: Manganese nodules. Copyrighted.

http://www.whoi.edu/science/B/people/sbeaulieu/H2O_new/H2O_images/manganese_nodule_6.jpg



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 1: Values of redox reactions important in natural waters. Copyrighted.

Πίνακας 2: Χημική σύσταση κονδύλων σιδηρο-μαγγανίου. Copyrighted.

Πίνακας 3: Περιοχές και βάθη ευρέσεως σιδηρο-μαγγανιούχων κονδύλων. Copyrighted.

Πίνακας 4: Inorganic trace metal compounds that may be stable under Oxidizing and reducing conditions. Copyrighted.

