



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

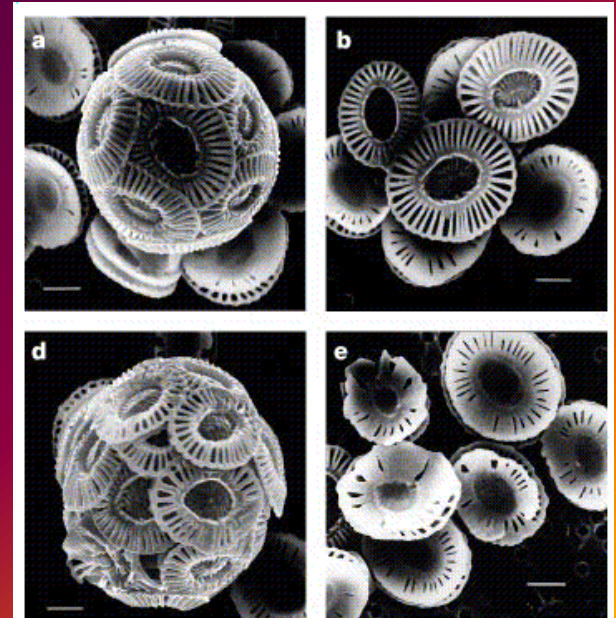
# Χημική Ωκεανογραφία

Ενότητα 1: Ο κύκλος του άνθρακα

Εμμανουήλ Δασενάκης  
Σχολή Θετικών Επιστημών  
Τμήμα Χημείας



# Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ



Carbonate chemistry is the most intensely studied subject of marine chemistry. It is central to:

- The control of seawater pH;
- Regulation the  $\text{CO}_2$  content of the atmosphere via the biological pump;
- Determining the ocean's influence on fossil fuel  $\text{CO}_2$  uptake;
- Determining the extent of burial of  $\text{CaCO}_3$  in marine sediments.

*What is it?* The “carbon pump” refers to the biologically produced flux of carbon out of the euphotic zone of the ocean

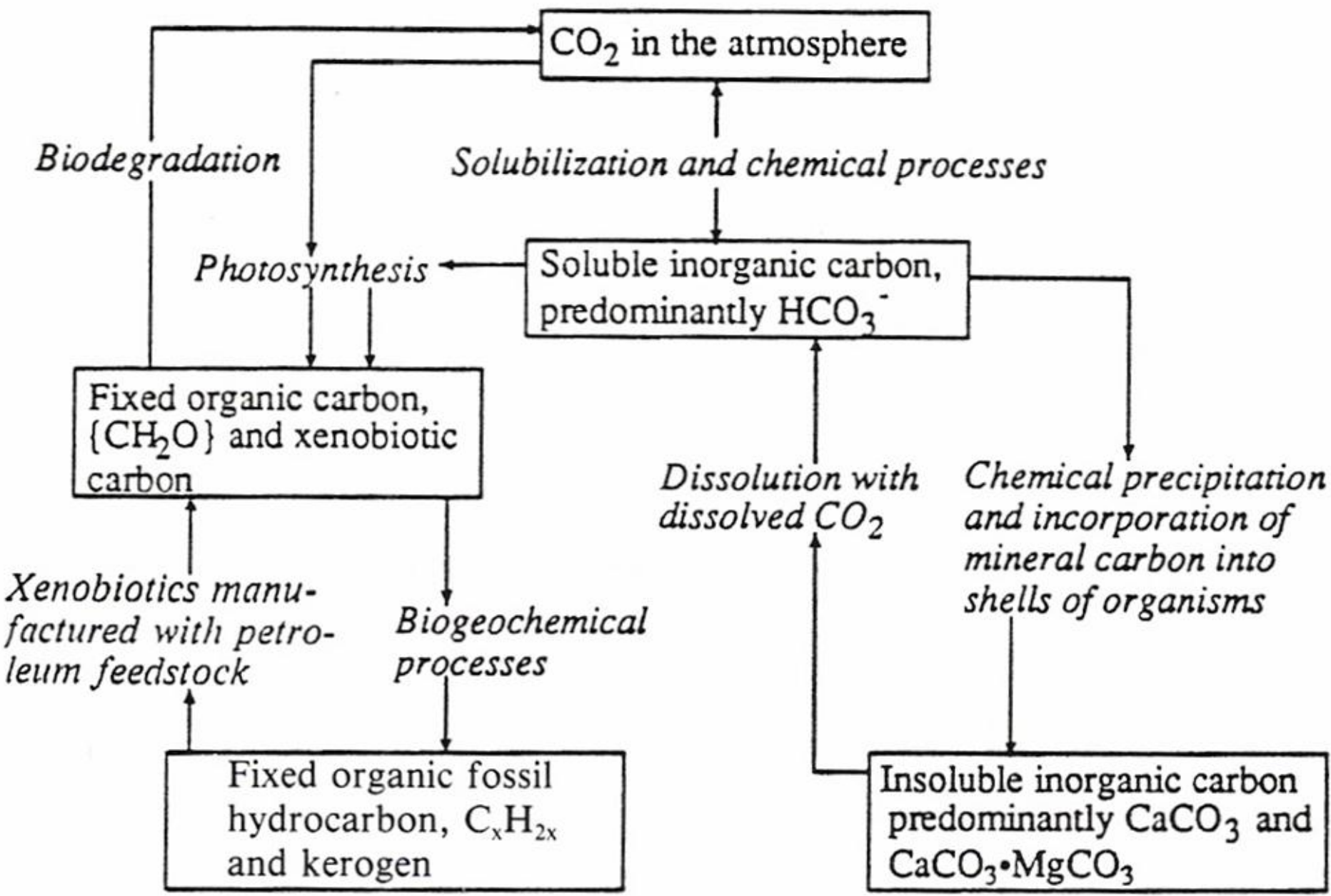
*Why do we (and many others) study this?*

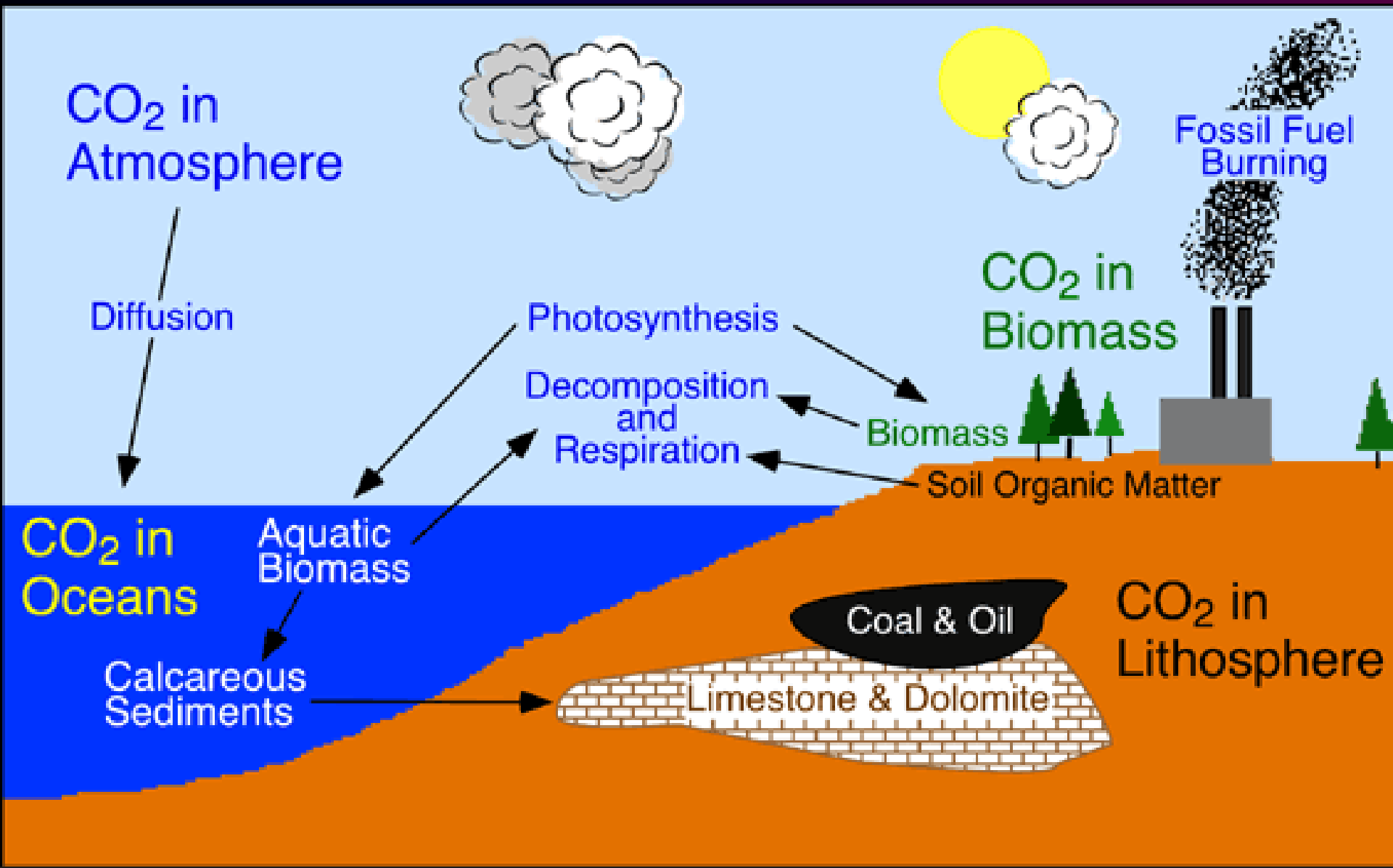
- It regulates to some extent the  $\text{pCO}_2$  content of the atmosphere.
- It determines the  $\text{O}_2$  and nutrient content of the deep sea.
- If it changes in response to global warming, we should know this.

*Some terminology:*

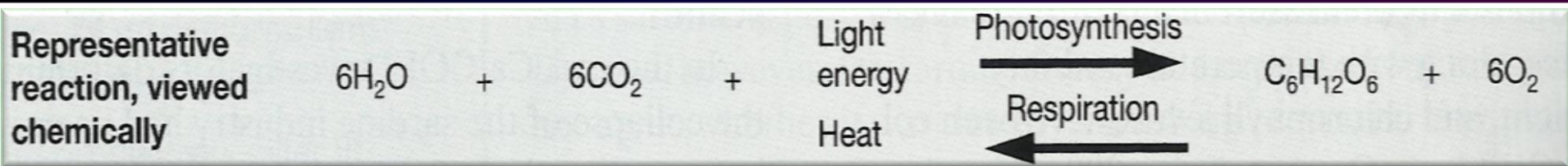
Gross and Net primary production refer to the activity of plants:

- (a) *Gross primary production (GPP)* – is the rate of organic carbon fixed by plant photosynthesis.
- (b) *Net primary production (NPP)* – is the rate of organic carbon fixed by plant photosynthesis after accounting for respiration.
- (c) *Net community production (NCP)* – is the net organic carbon fixed by plant photosynthesis after accounting for both plant and animal respiration.







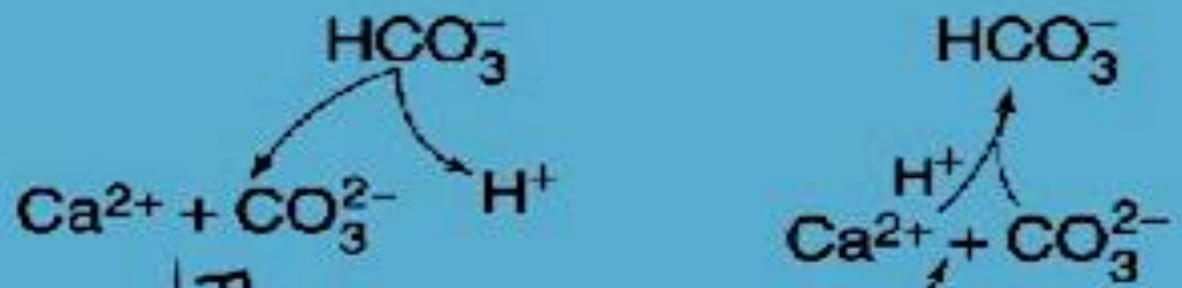


## Atmosphere

$\text{CO}_2$  (gas)

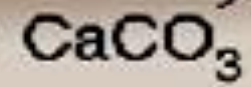


## Ocean

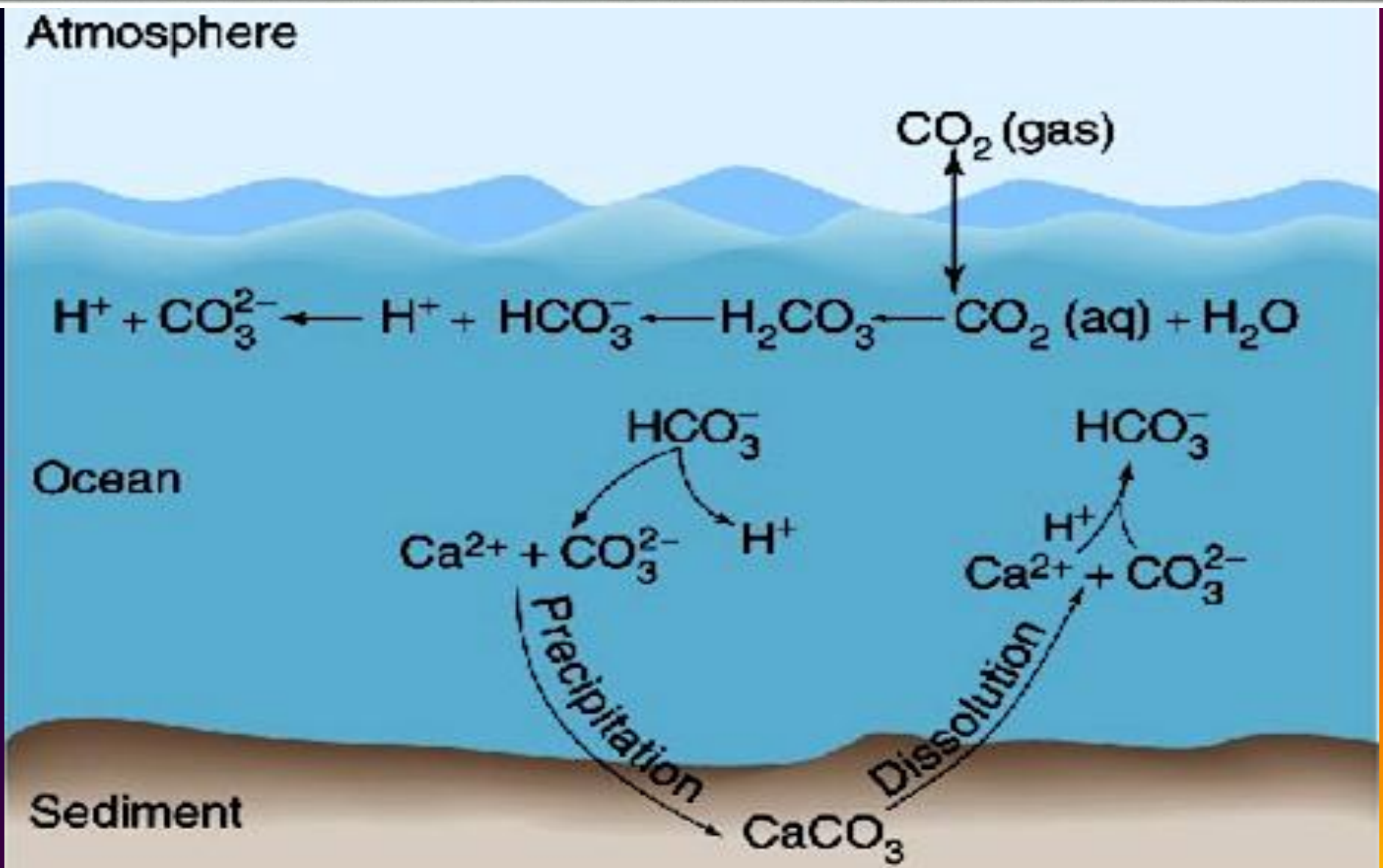


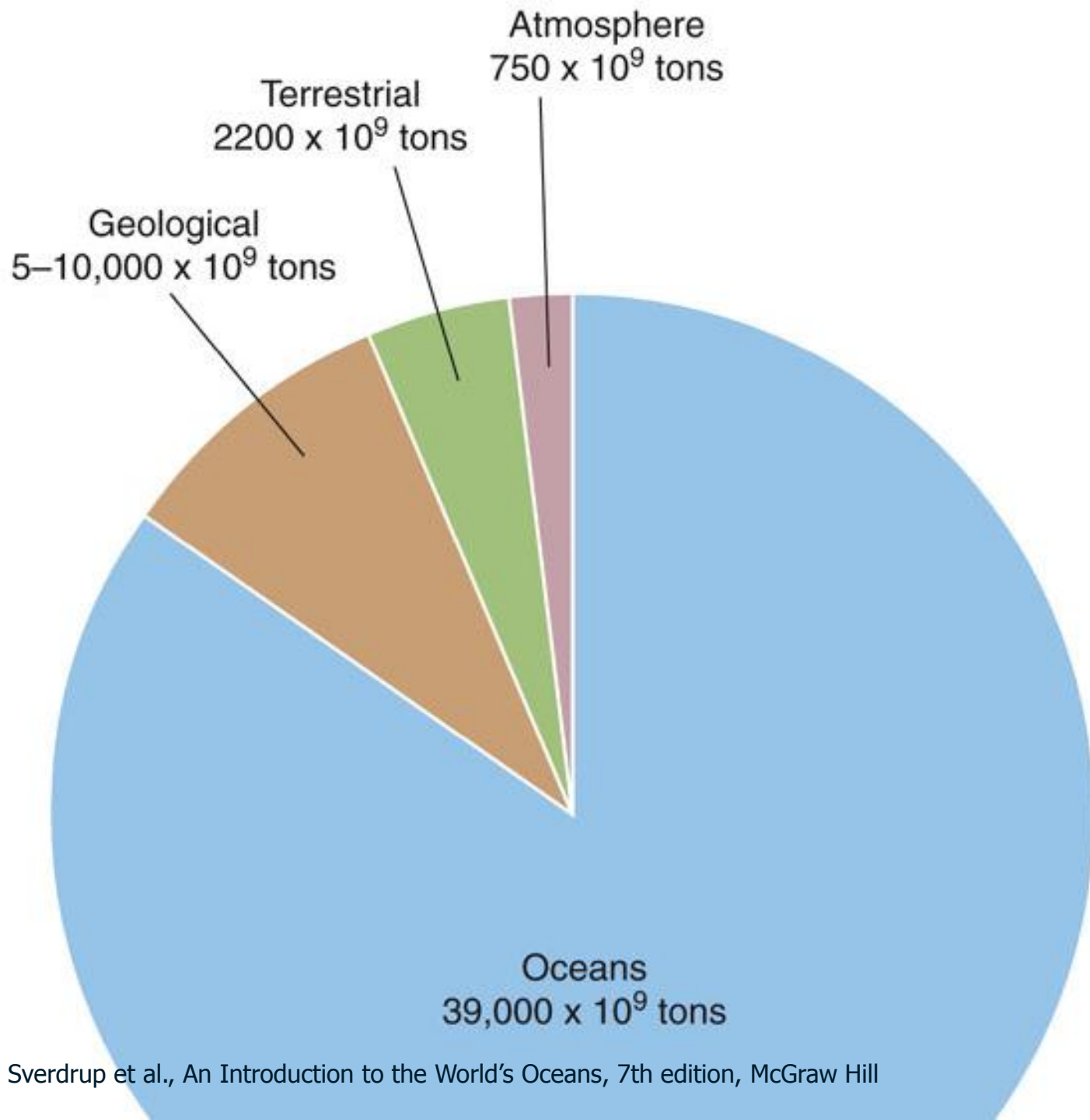
Precipitation

Dissolution

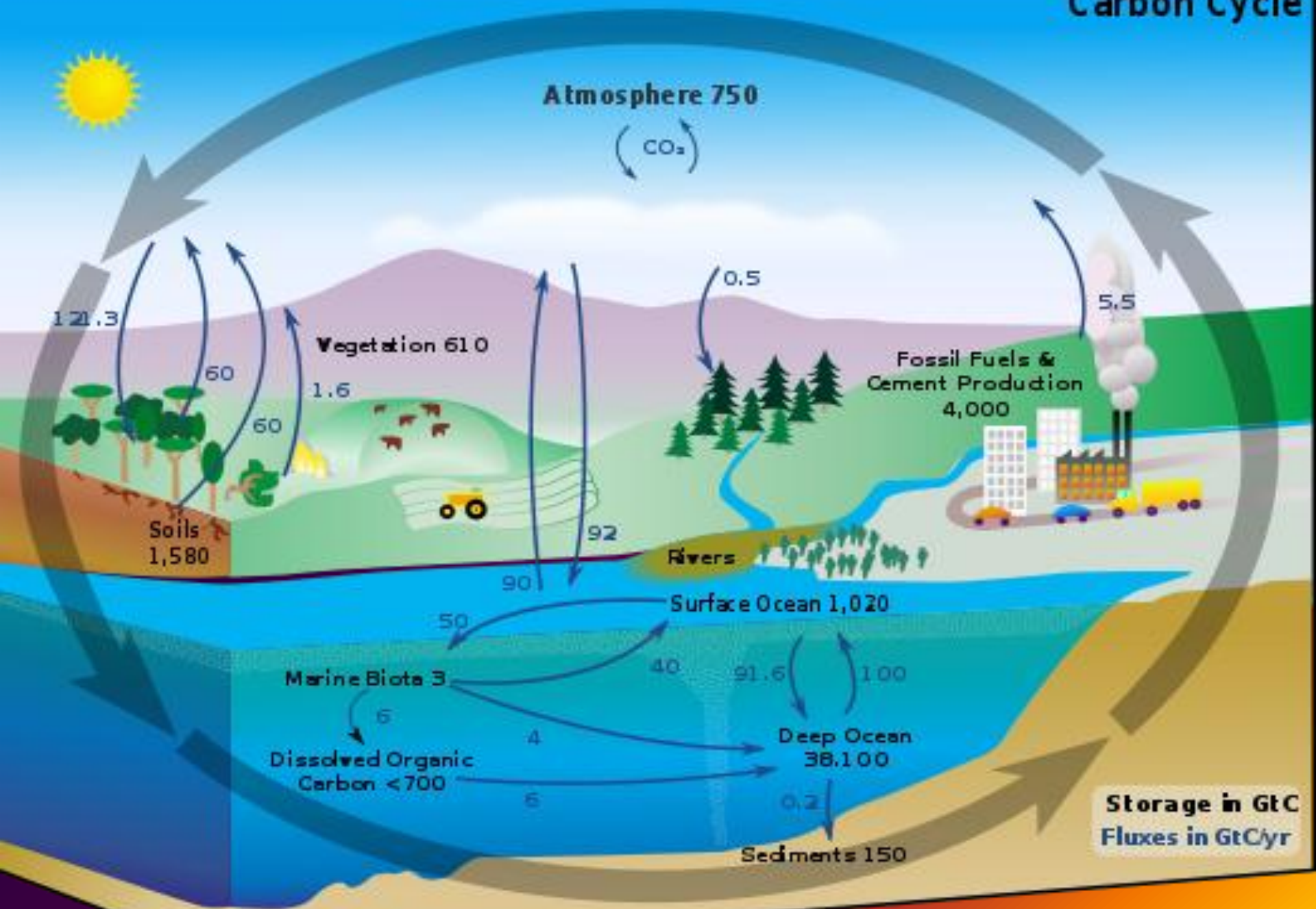


## Sediment





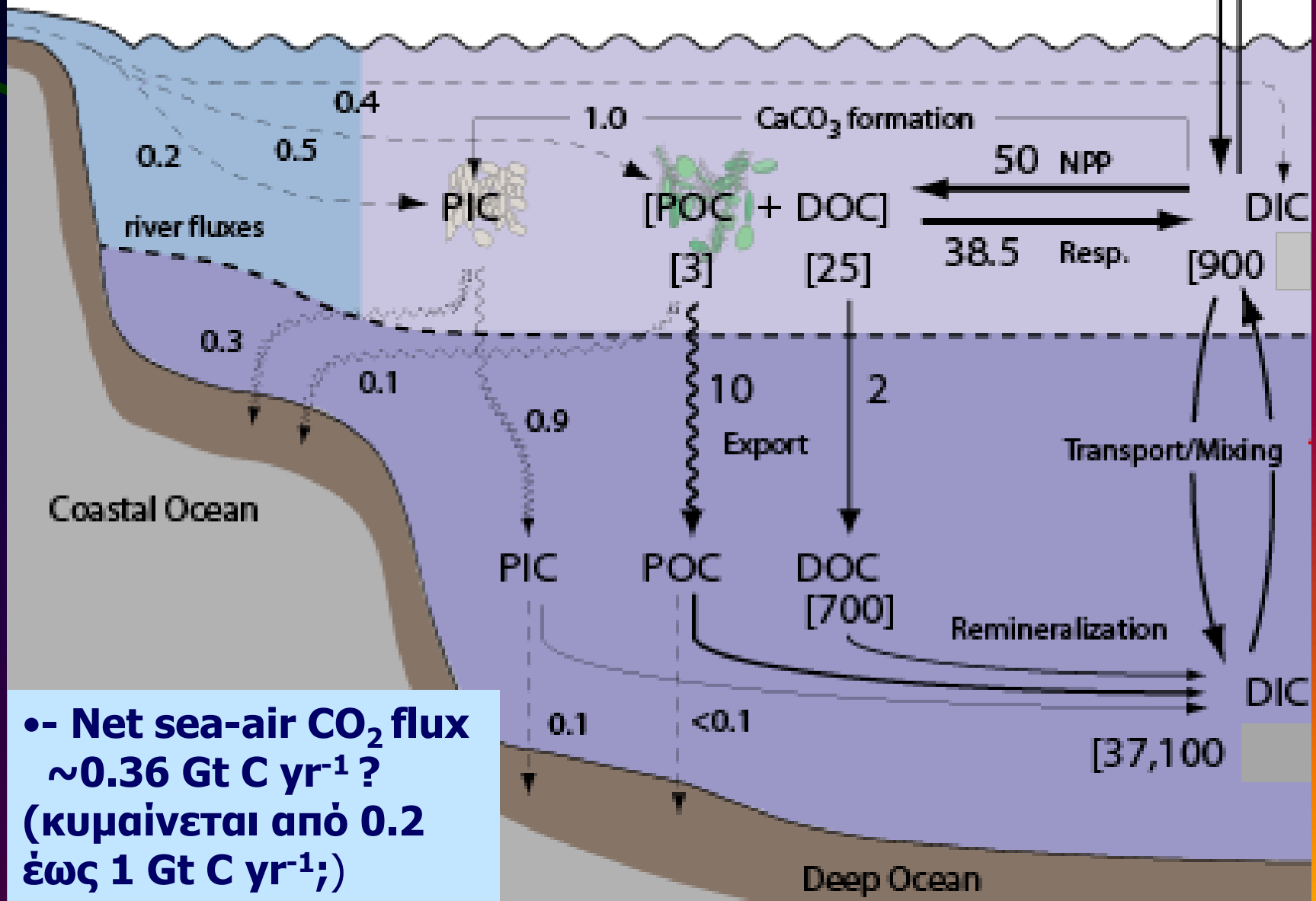
# Carbon Cycle





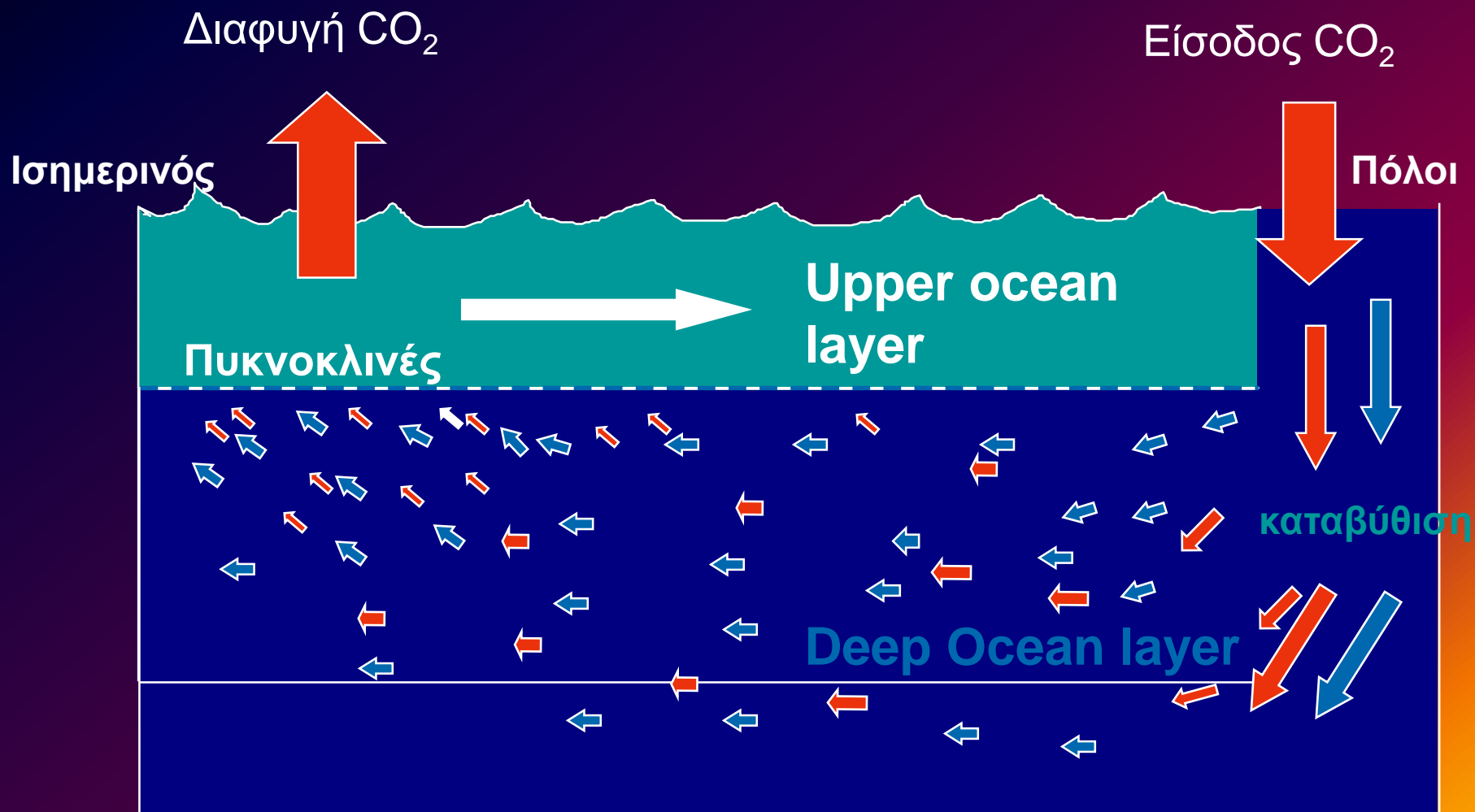
b

# Ισοζύγιο ωκεάνιου άνθρακα

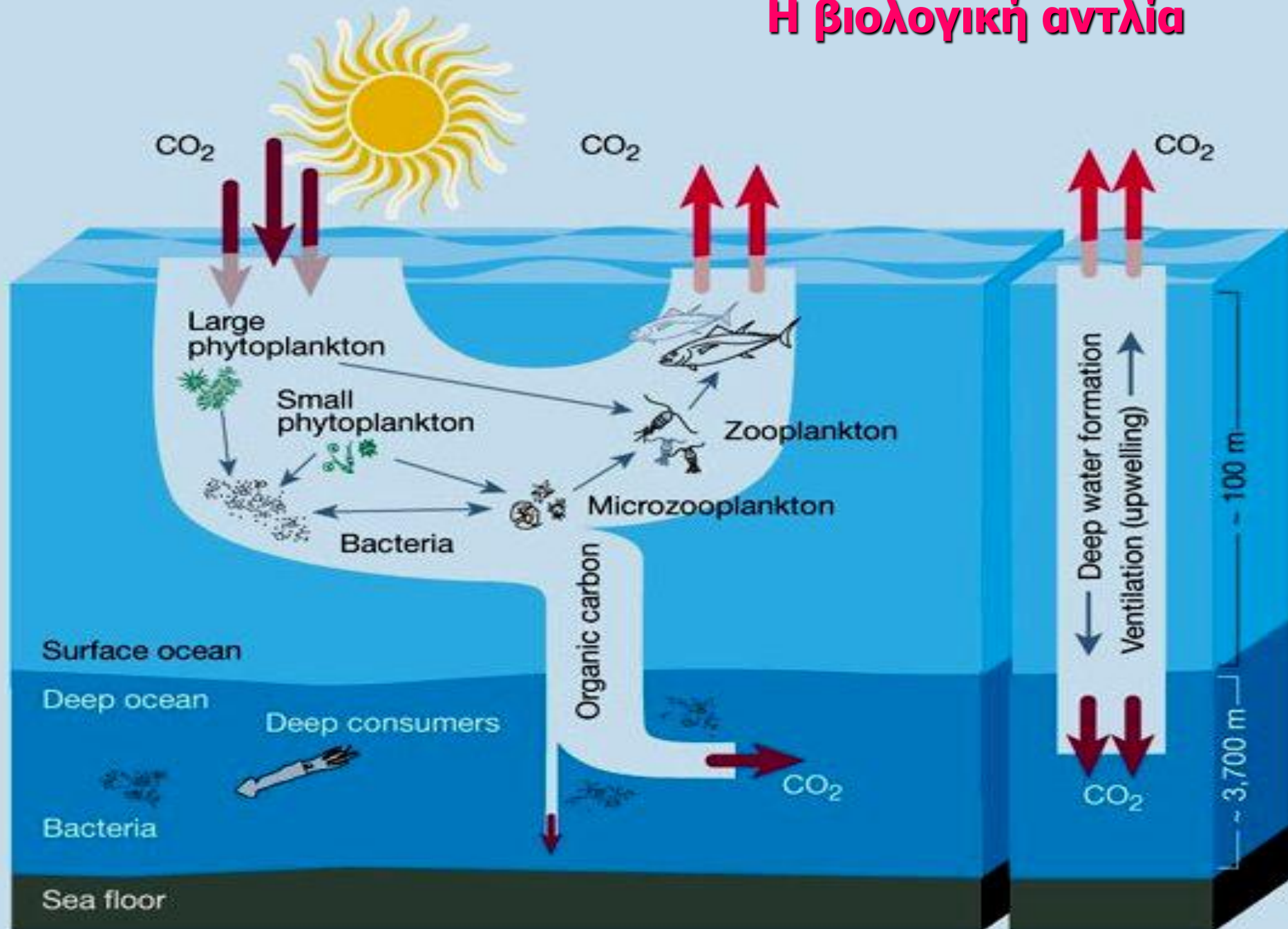


•- Net sea-air CO<sub>2</sub> flux  
 ~0.36 Gt C yr<sup>-1</sup>?  
 (κυμαίνεται από 0.2  
 έως 1 Gt C yr<sup>-1</sup>;) )

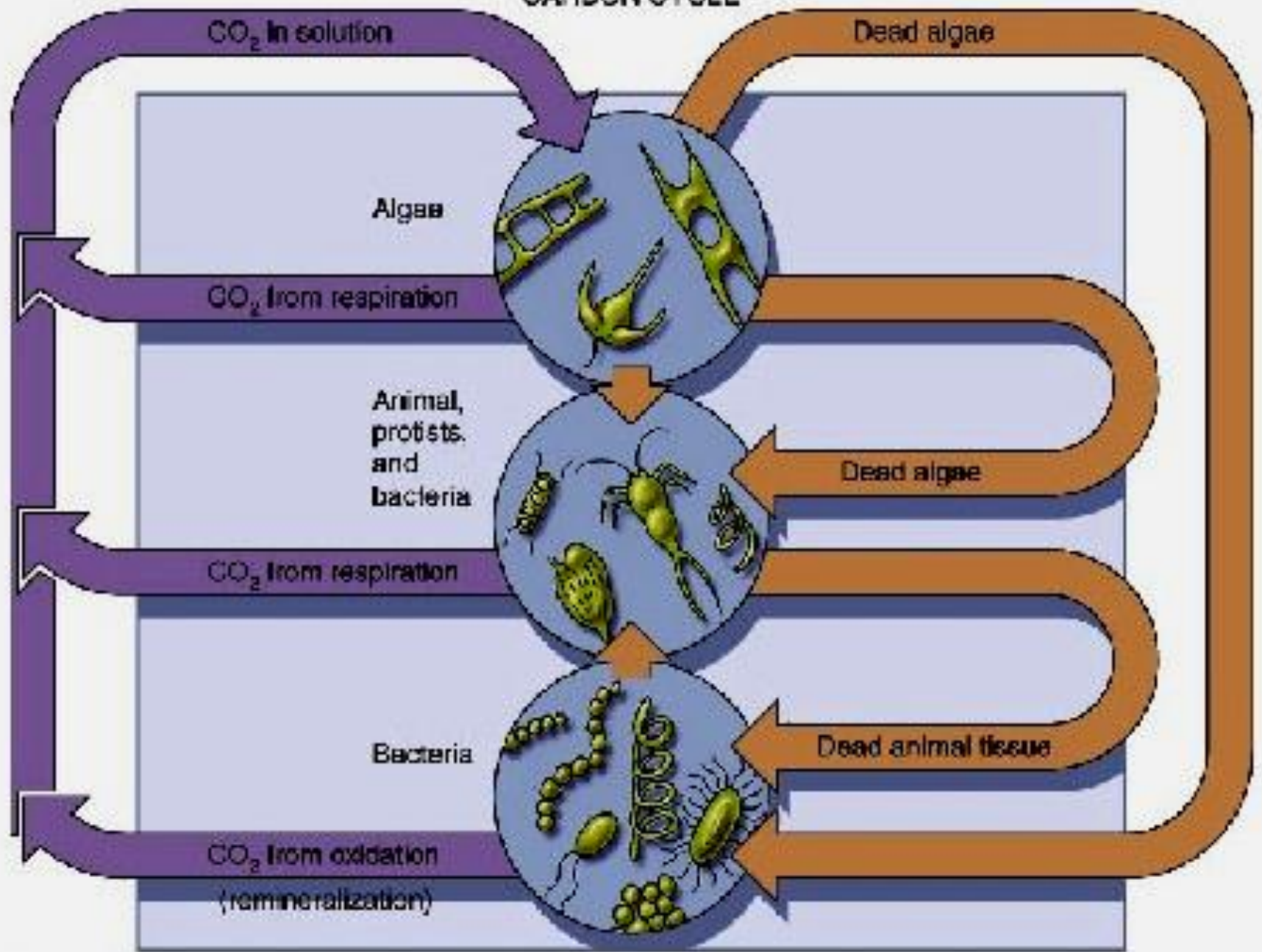
# Φυσική αντλία - αντλία διαλυτότητας



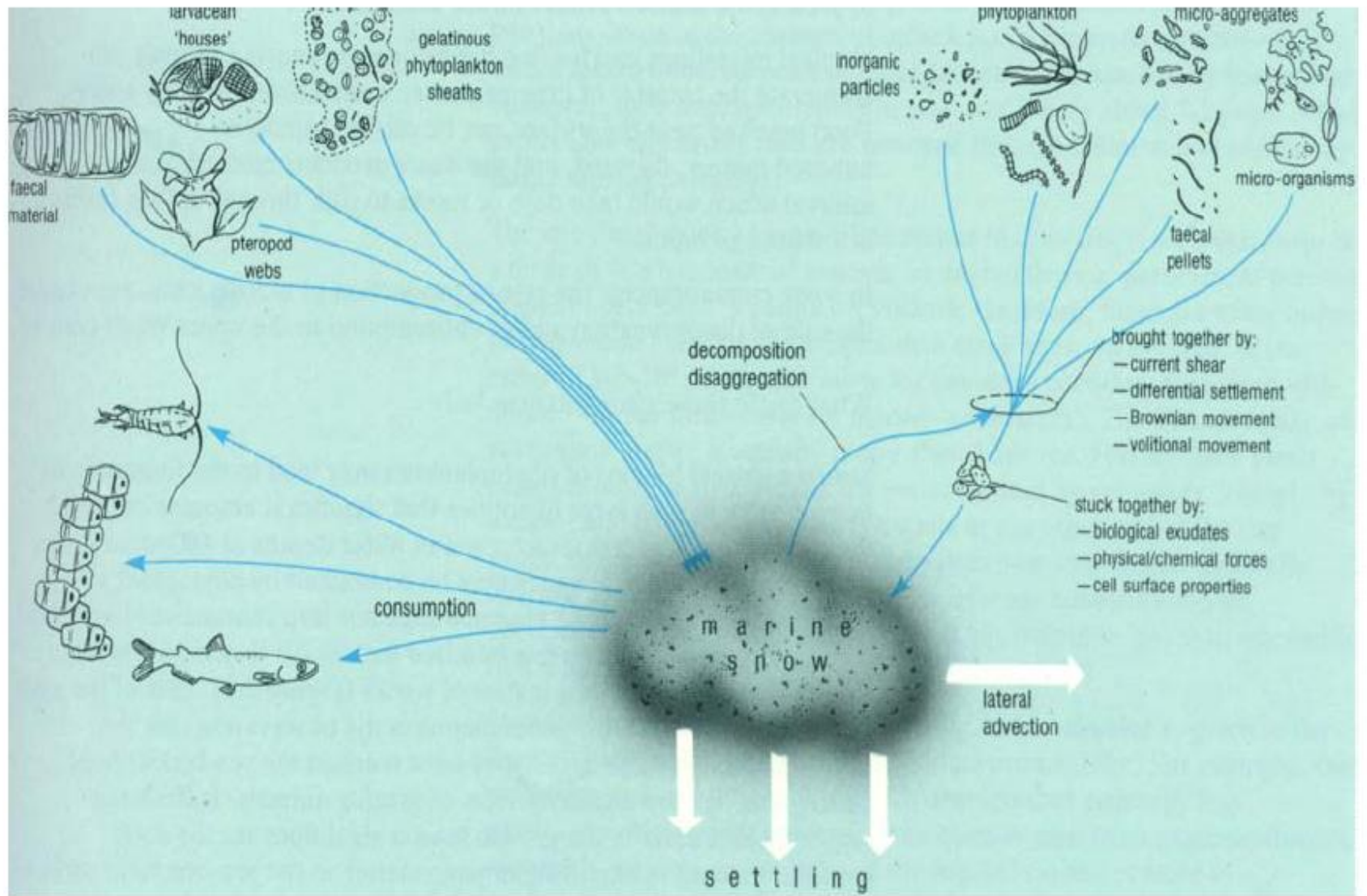
# Η βιολογική αντλία



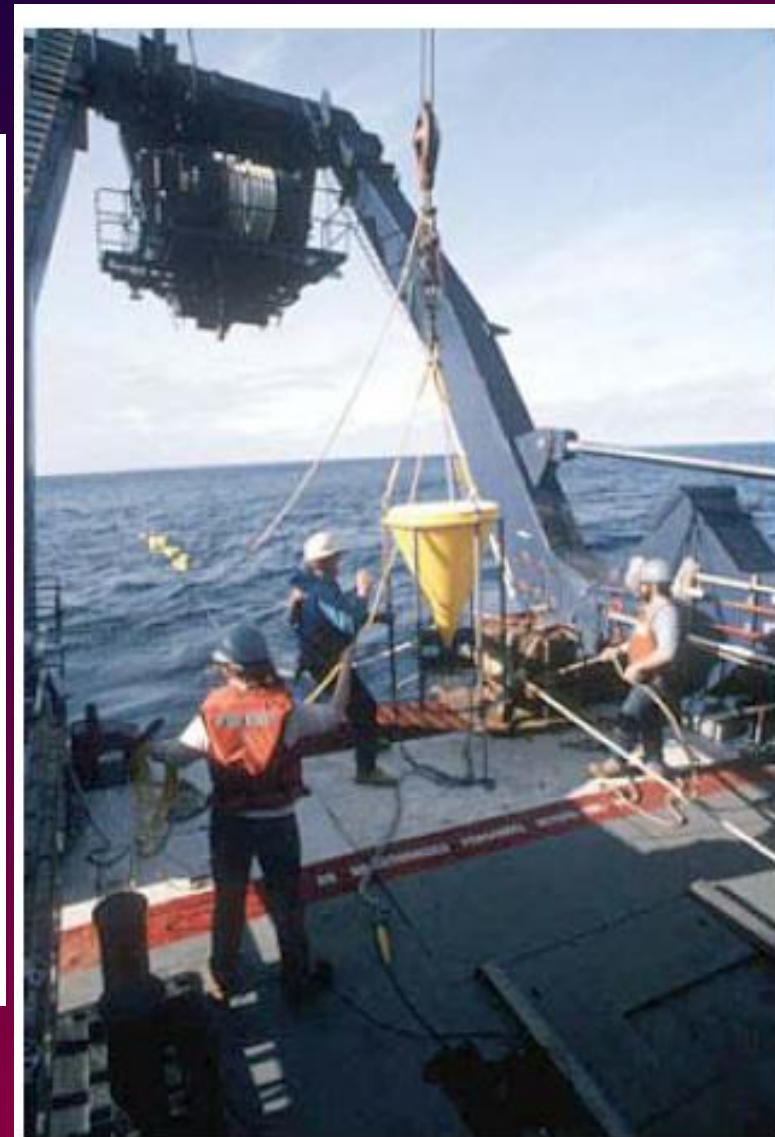
# CARBON CYCLE

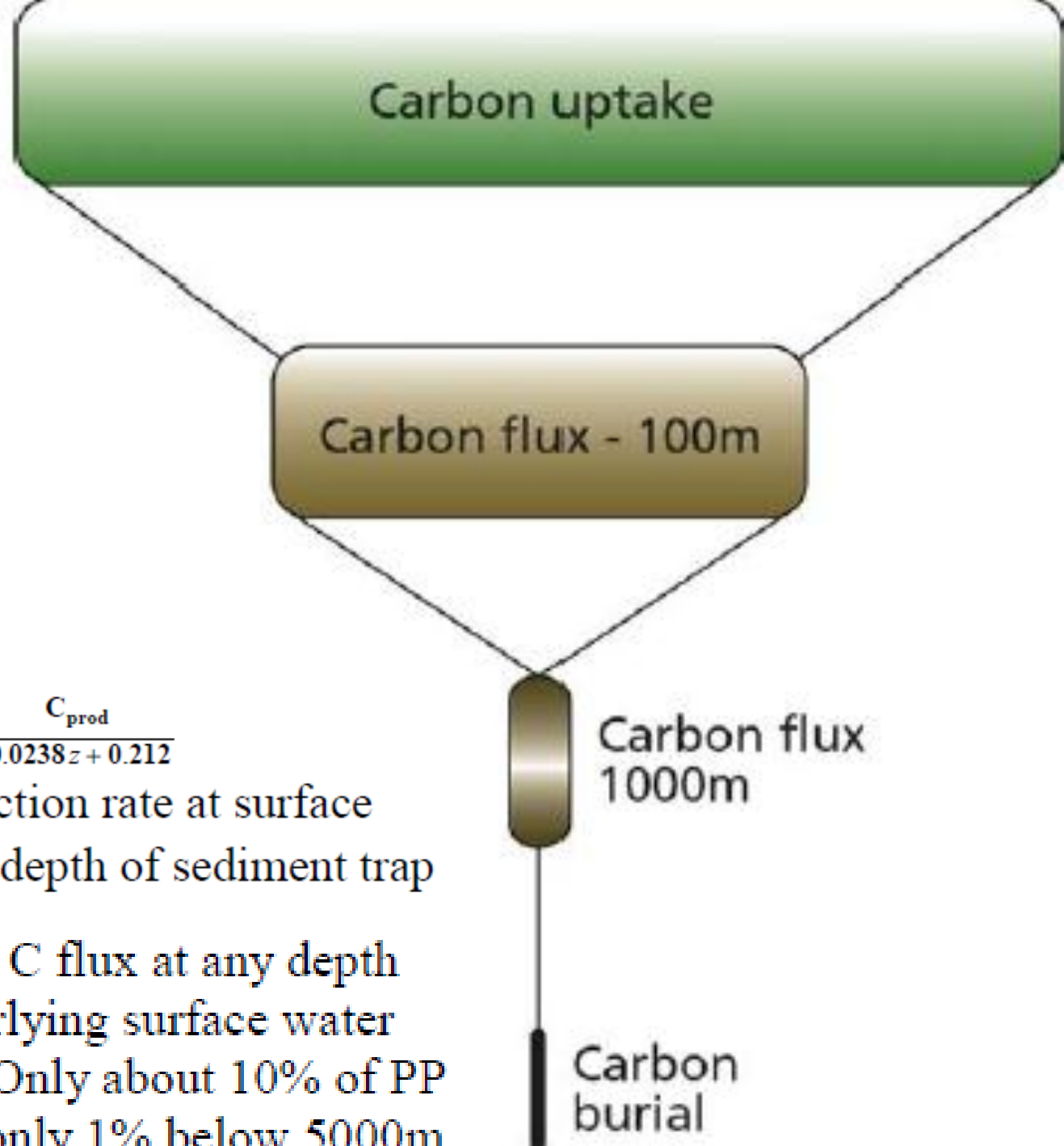






## Different Styles of Sediment Traps





$$C_{\text{flux}} = \frac{C_{\text{prod}}}{0.0238z + 0.212}$$

$C_{\text{prod}}$  = primary production rate at surface

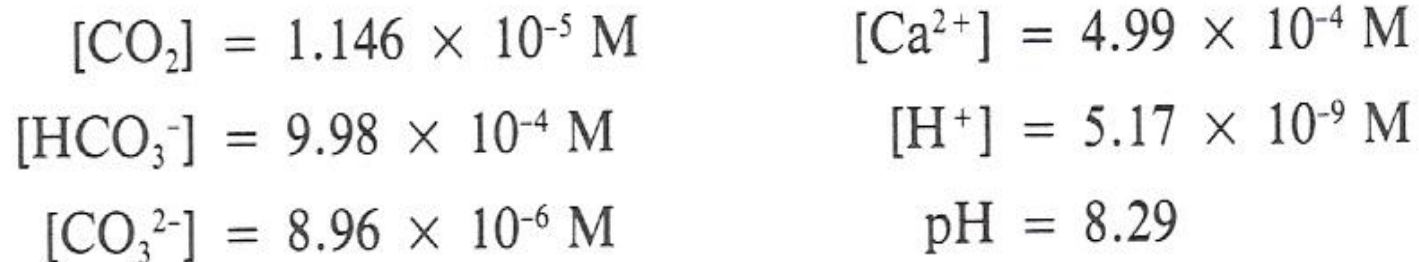
$C_{\text{flux}}$  = organic flux at depth of sediment trap

Thus, we can estimate  $C_{\text{flux}}$  at any depth below 50 m if the overlying surface water production is known. Only about 10% of PP remains at 400m and only 1% below 5000m.





To summarize, for water in equilibrium with solid calcium carbonate and atmospheric  $\text{CO}_2$ , the following concentrations are calculated:



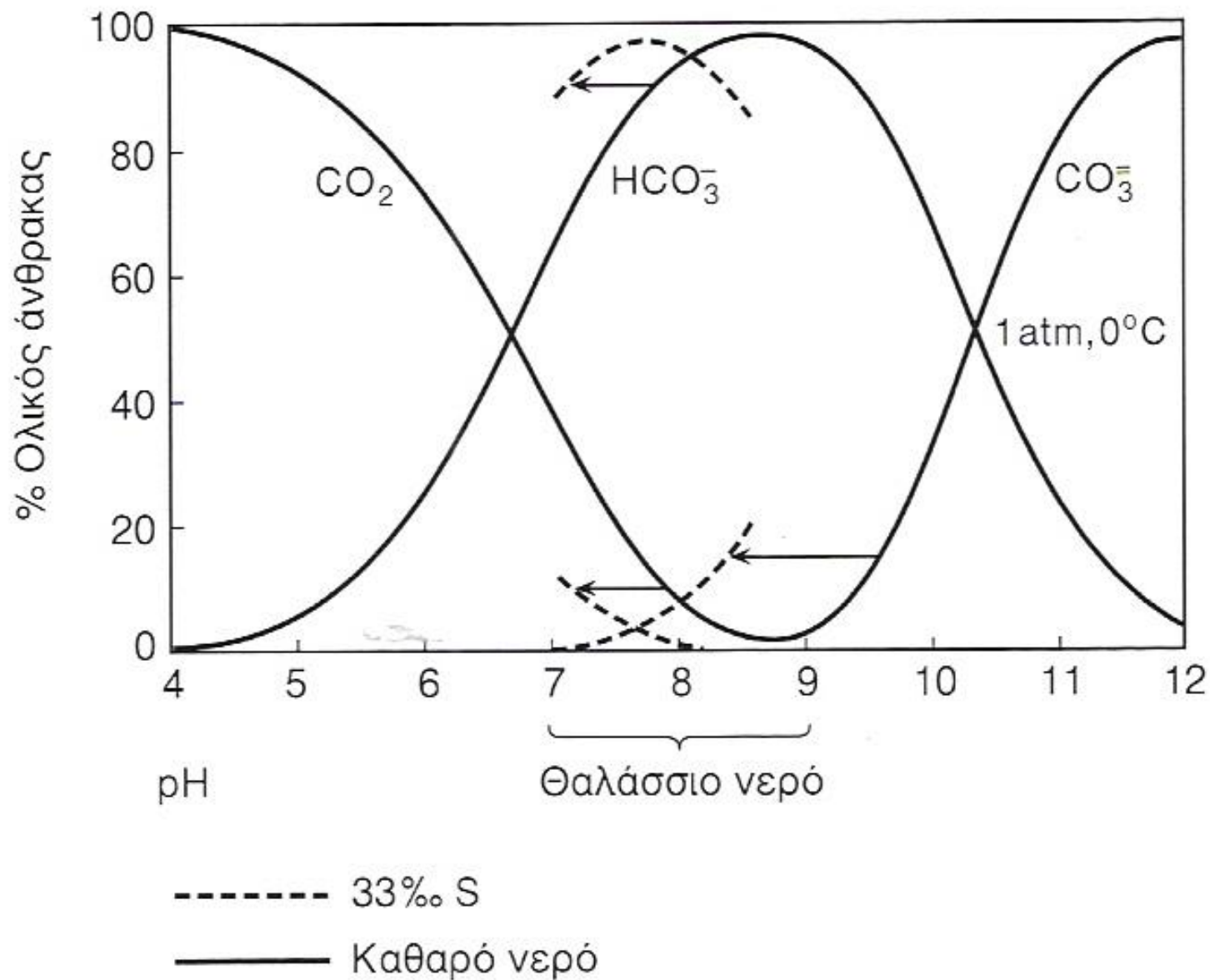
**Συνήθως το  $\Sigma\text{CO}_2$  στον ωκεανό επιμερίζεται σε:  
~1%  $\text{dCO}_2$  + 88%  $\text{HCO}_3^-$  + 11%  $\text{CO}_3^{2-}$**



1.  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$        $K_H = (\text{H}_2\text{CO}_3^*) / P_{\text{CO}_2}$  (Henry's Law)  
 (gas concentrations are given as partial pressure; e.g. atmospheric  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ )
2.  $\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$        $K_1 = (\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+) / \text{H}_2\text{CO}_3^*$
3.  $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$        $K_2 = (\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-)$
4.  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$        $K_w = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$

Representative values for these constants are given below. Equations are given in Millero (1995) from which you can calculate all K's for any salinity and T, P conditions. The values here are for S = 35, 25°C and 1 atm.

Constant	Thermodynamic Constant (K)	Apparent Seawater Constant (K')
$K_H$	$10^{-1.47}$	$10^{-1.53}$
$K_1'$	$10^{-6.35}$	$10^{-6.00}$
$K_2'$	$10^{-10.33}$	$10^{-9.10}$
$K_w$	$10^{-14.0}$	$10^{-13.9}$



**Σχήμα 98:** Κατανομή του συστήματος  $\text{CO}_2-\text{HCO}_3^--\text{CO}_3^{=}$  στο καθαρό θαλάσσιο νερό σε πίεση  $1\text{atm}$ , συναρτήσεσι του  $\text{pH}$ .

For calculations such as  $\text{CO}_2$  gas exchange or  $\text{CaCO}_3$  solubility, we need to know the concentrations of  $\text{H}_2\text{CO}_3$  or  $\text{CO}_3^{2-}$ . We cannot measure these species directly. The four parameters that can be measured are used to define all other variables in the carbonate system these are: pH, Total  $\text{CO}_2$ , Alkalinity and  $P_{\text{CO}_2}$ .

## Measurements

**pH** is defined in terms of the activity of  $\text{H}^+$  or as  $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$ . The historical approach was to measure pH using a glass electrode calibrated with buffer solutions prepared by the National Bureau of Standards. Though the precision can be quite good ( $+0.003$ ) the accuracy is no better than about  $+0.02$ . New colorimetric methods have been developed where the ratio of the acid to base is determined using a  $\text{H}^+$  sensitive dye. See Millero (1995) for discussion and references.

**Total  $\text{CO}_2$**  (expressed as  $C_T$  or DIC or  $\Sigma\text{CO}_2$ ) is defined as the sum of the concentrations of the three carbonate species:  $C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

It is determined by acidifying a seawater sample to about a pH of 2. This converts all the carbonate species to  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , which is essentially equivalent to  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , which can be driven off with an inert carrier gas (e.g. He) and analyzed with an infrared (IR) detector.

**$P_{\text{CO}_2}$**  is defined as the partial pressure of  $\text{CO}_2$  that a water mass would have if it were in equilibrium with a gas phase. It is determined by equilibrating a known volume of water with a known volume of gas and measuring the  $\text{CO}_2$  in the gas phase, again by IR detection.

**ολική αλκαλικότητα ( $A_T$ , total Alkalinity)** του θαλασσινού νερού ορίζεται η συγκέντρωση όλων των βάσεων που μπορούν να προσλάβουν  $H^+$  όταν η ογκομέτρηση γίνεται με  $HCl$  μέχρι το ισοδύναμο σημείο των όξινων ανθρακικών

Species	-log C	Concentration		% of Alkalinity
		mmol / kg	meq / kg	
$HCO_3^-$	2.87	1.960	1.960	84
$CO_3^{2-}$	3.84	0.144	0.288	12
$B(OH)_4^-$	4.19	0.064	0.064	3
$HSiO_3^-$	5.30	0.005	0.005	0.2
$HPO_4^{2-}$	5.68	0.002	0.004	0.2
$OH^-$	6.00	0.001	0.001	0.0
		Total Alkalinity (TA) = 2.322 meq / kg		

Generally:  $TA \text{ (or Alk)} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [HSiO_3^-] + [HPO_4^{2-}] + [OH^-]$

Since alkalinity is defined as the amount of acid necessary to titrate all the weak bases in seawater (e.g.  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $B(OH)_4^-$ ) it is determined using an acid titration. The concentration is expressed as equivalents  $kg^{-1}$ , rather than moles  $kg^{-1}$ , because each species is multiplied by the number of protons it consumes. For example, when acid is added  $HCO_3^-$  consumes one proton as it is converted to  $H_2CO_3$ .  $CO_3^{2-}$  consumes two protons, thus its concentration is multiplied by two ( $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3$ ).



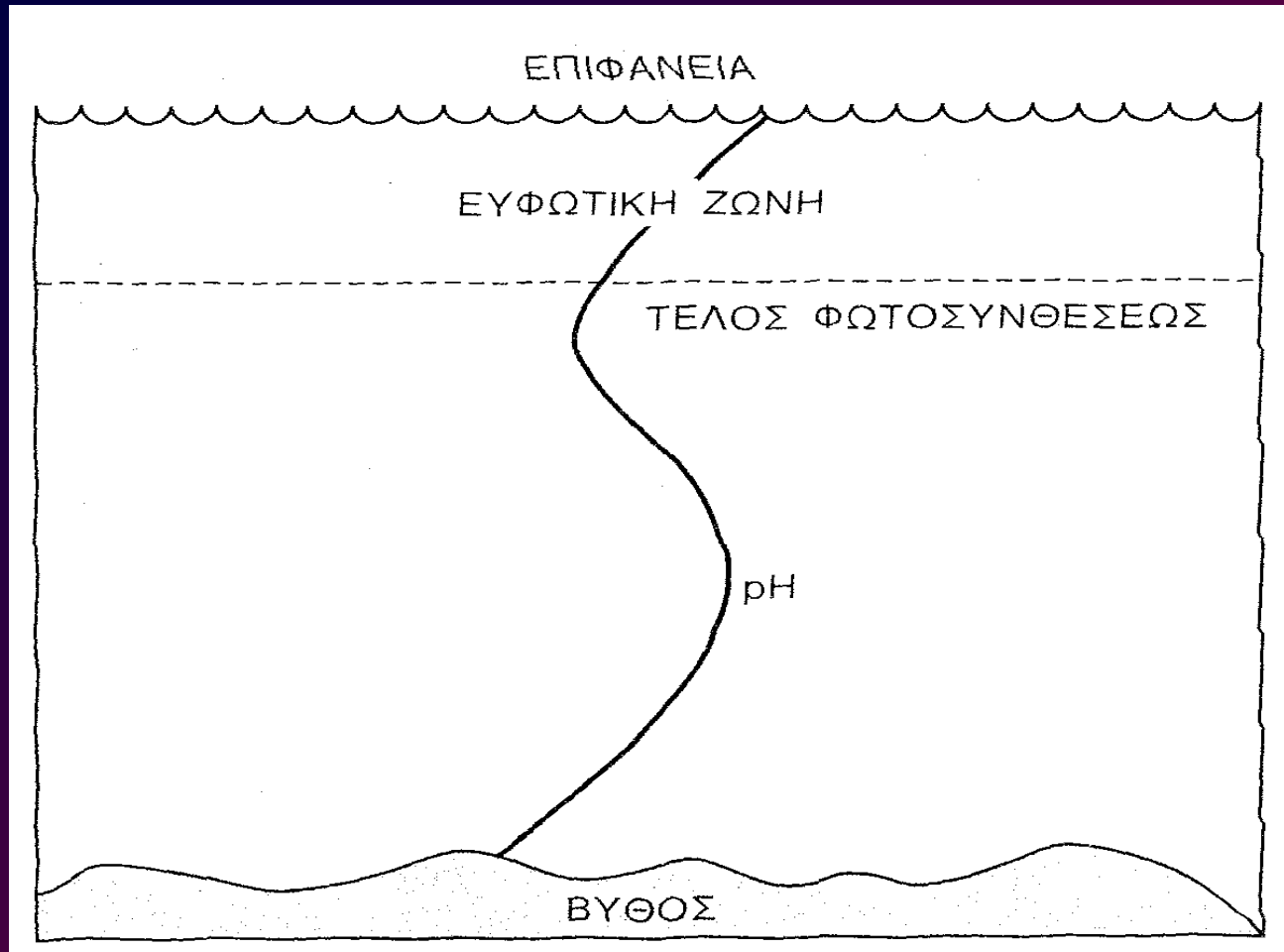
**The acids of Seawater.** There are many acid/base pairs in seawater. However, very few have a pK or a significant concentration in the pH range of seawater (pH 7-9). The concentrations and apparent constants in the table below were taken from Edmond (1970). Some elements form more than one acid.

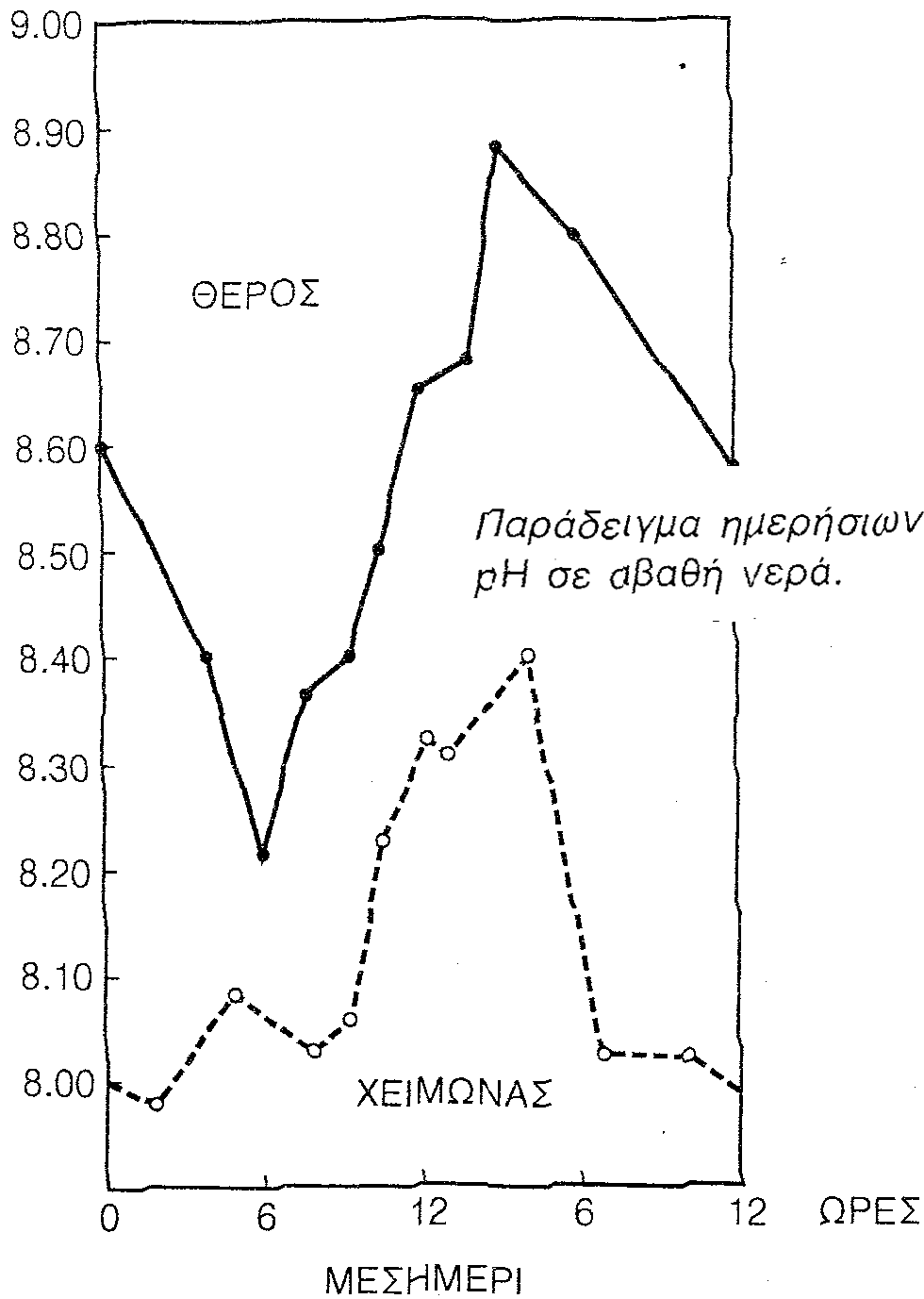
SPECIES	REACTION	CONCENTRATION		pK'
		(moles / kg)	-log C <sub>T</sub>	
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O ⇌ OH + H <sup>+</sup>			13.9
C	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	2.4 x 10 <sup>-3</sup>	2.6	6.0
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>			9.1
B	B(OH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	4.25 x 10 <sup>-4</sup>	3.37	8.7
Si	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ⇌ HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	1.5 x 10 <sup>-4</sup>	3.82	9.4
	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>			
P	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	3.0 x 10 <sup>-6</sup>	5.52	1.6
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ⇌ HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>			6.0
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> + H <sup>+</sup>			8.6
Mg	Mg <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ MgOH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	5.32 x 10 <sup>-2</sup>	1.27	12.5
Ca	Ca <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ CaOH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	1.03 x 10 <sup>-2</sup>	1.99	13.0
S	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ⇌ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>	2.82 x 10 <sup>-2</sup>	1.55	1.5
F	HF ⇌ F <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	5.2 x 10 <sup>-5</sup>	4.28	2.5
Anoxic Water				
N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ⇌ NH <sub>3</sub> (aq) + H <sup>+</sup>	10 x 10 <sup>-6</sup>	5.0	9.5
S	H <sub>2</sub> S ⇌ HS <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	10-100 x 10 <sup>-6</sup>	5.0-4.0	7.0
	HS <sup>-</sup> ⇌ S <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>			13.4

The Most Important Acids in Seawater are Carbonic Acid and Boric Acid:

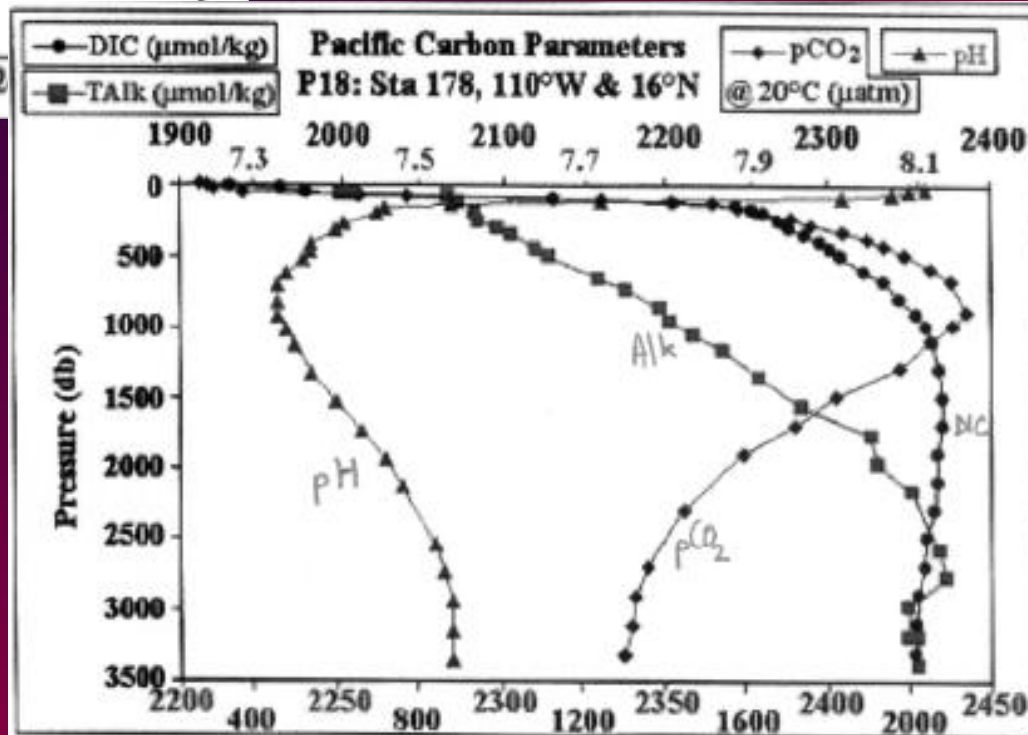
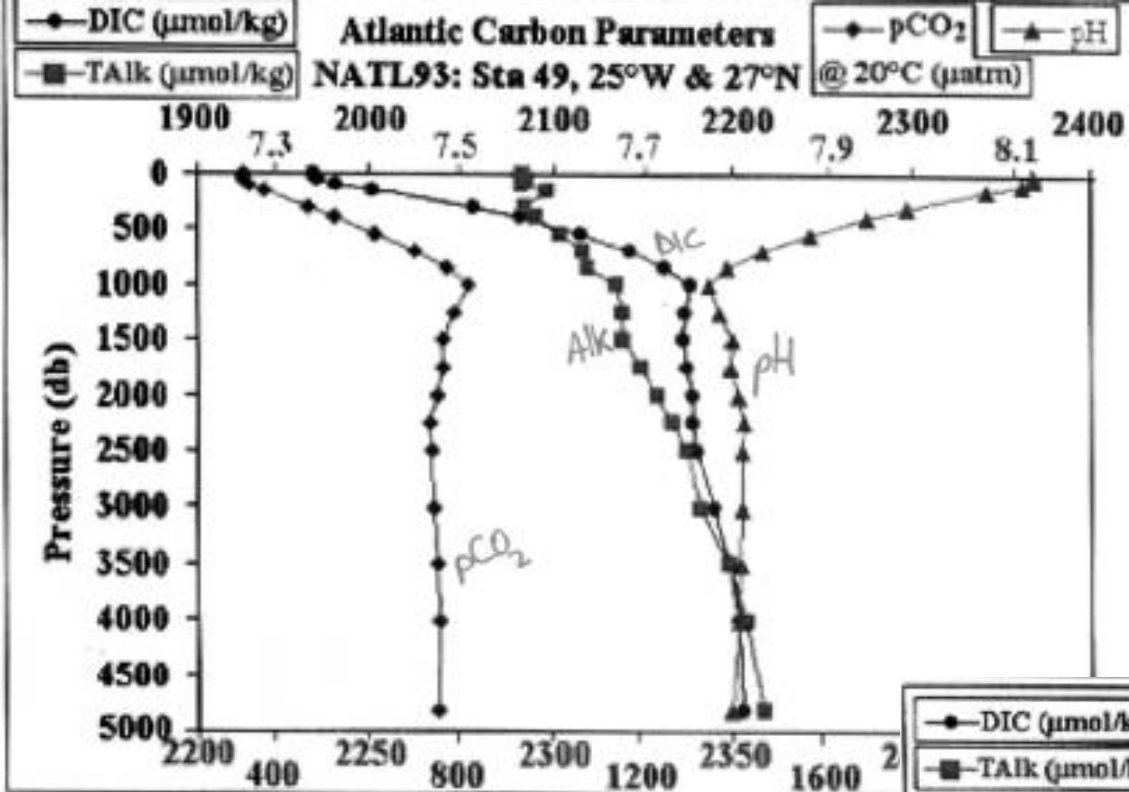
pH is controlled by alkalinity and DIC; therefore, on long time scales it is controlled by the weathering (sources) and burial (sinks) of silicate and carbonate rocks.

Internal (short time scale) variations of pH in the ocean are controlled by internal variations in DIC and alkalinity that are controlled by photosynthesis, respiration and  $\text{CaCO}_3$  dissolution and precipitation.

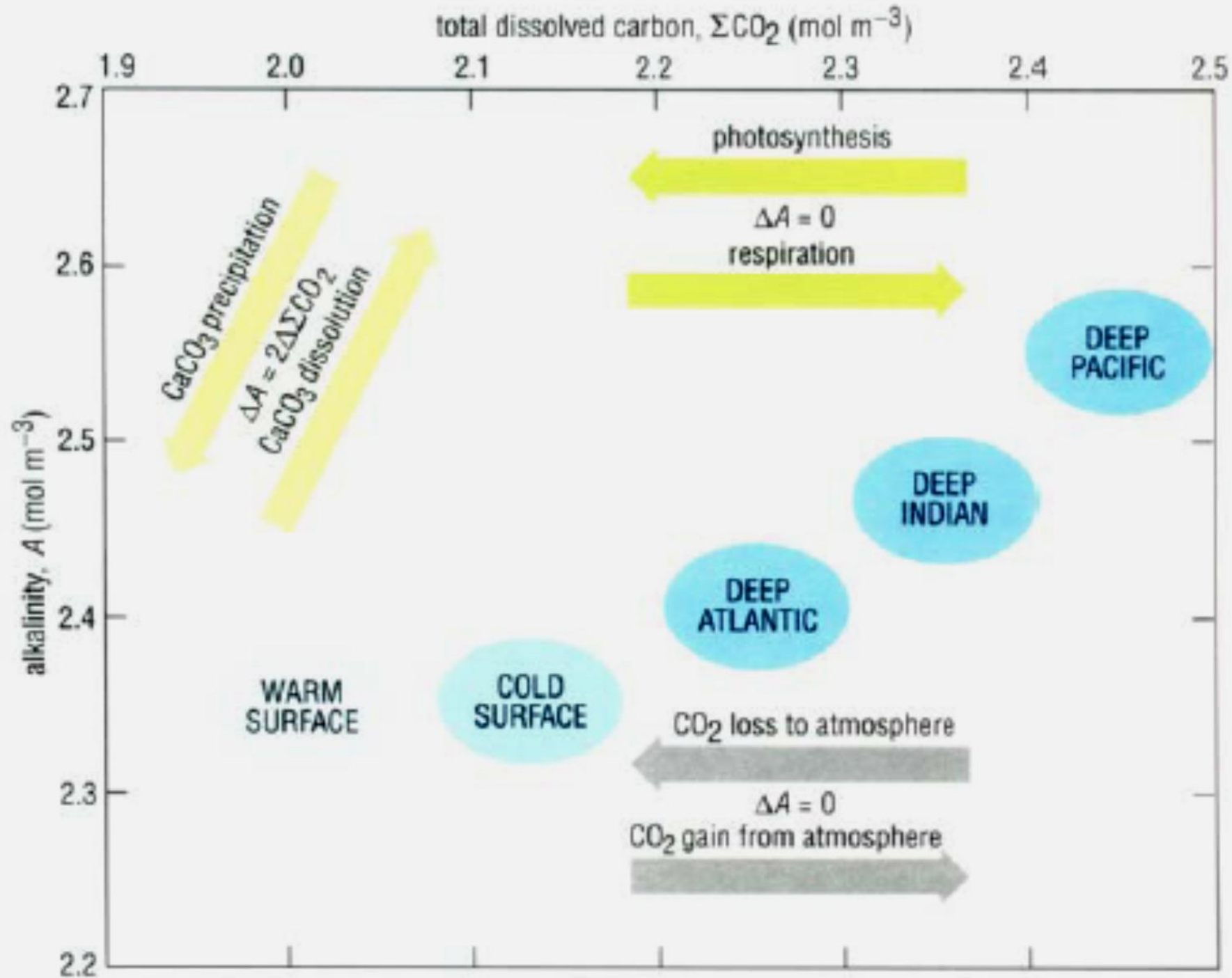




Παράδειγμα ημερήσιων και εποχιακών διακυμάνσεων του pH σε αβαθή νερά.

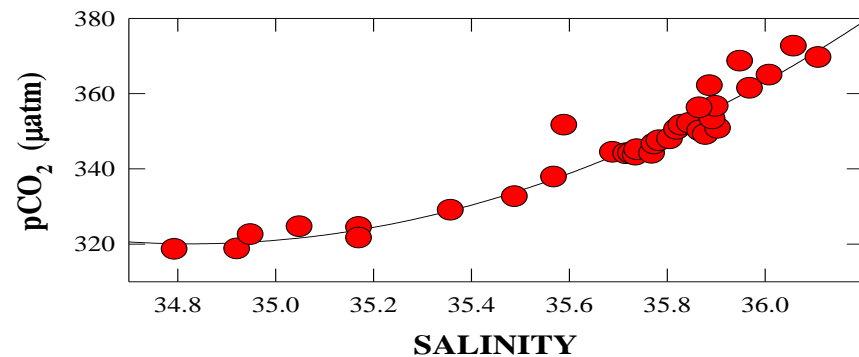
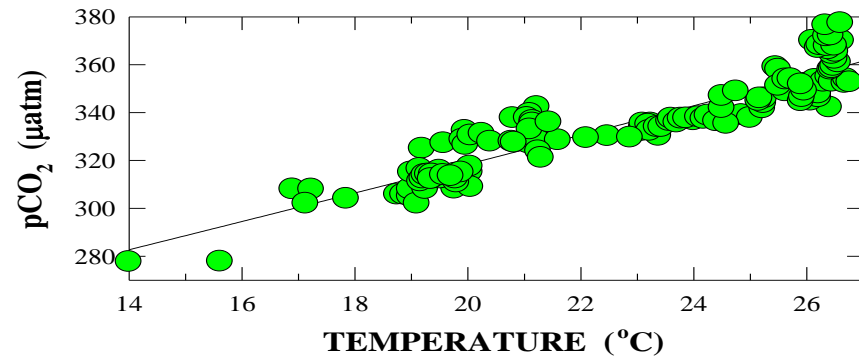
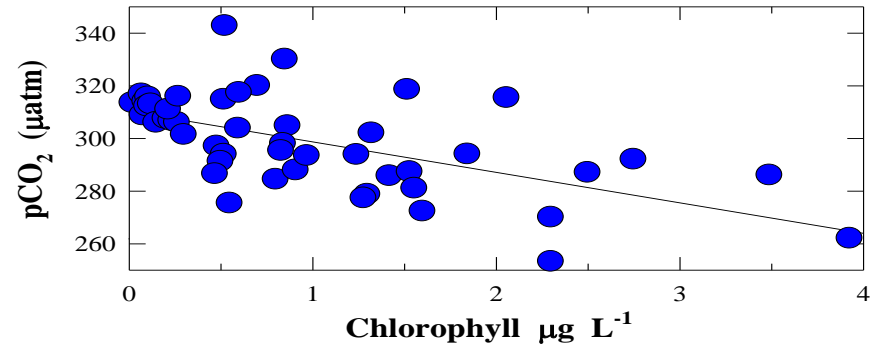






# παράγοντες που επηρεάζουν την $p\text{CO}_2$ στο θαλ.νερό

1. φωτοσύνθεση (removal)
2. διάλυση  $\text{CaCO}_3$  (removal)
3. ηλιακή θερμότητα (removal)
4. οξείδωση οργανικής ύλης (addition)
5. καταβύθιση  $\text{CaCO}_3$  (addition)
6. καύσεις ορυκτών καυσίμων (addition)



**A. Κατακρήμνιση ή διάλυση του CaCO<sub>3</sub>**



**B. Βακτηριδιακή θειική αναγωγή και σχηματισμός CO<sub>2</sub>**



**Γ. Βακτηριδιακός σχηματισμός αμμωνίας και CO<sub>2</sub>**

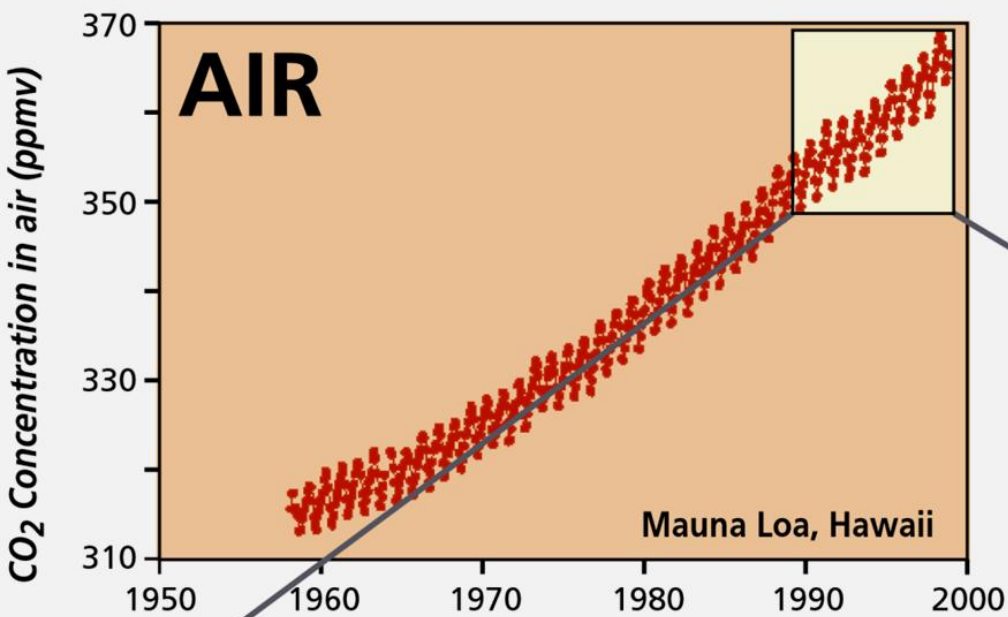


**Δ. Αυθυγενής σχηματισμός πυριτικών**

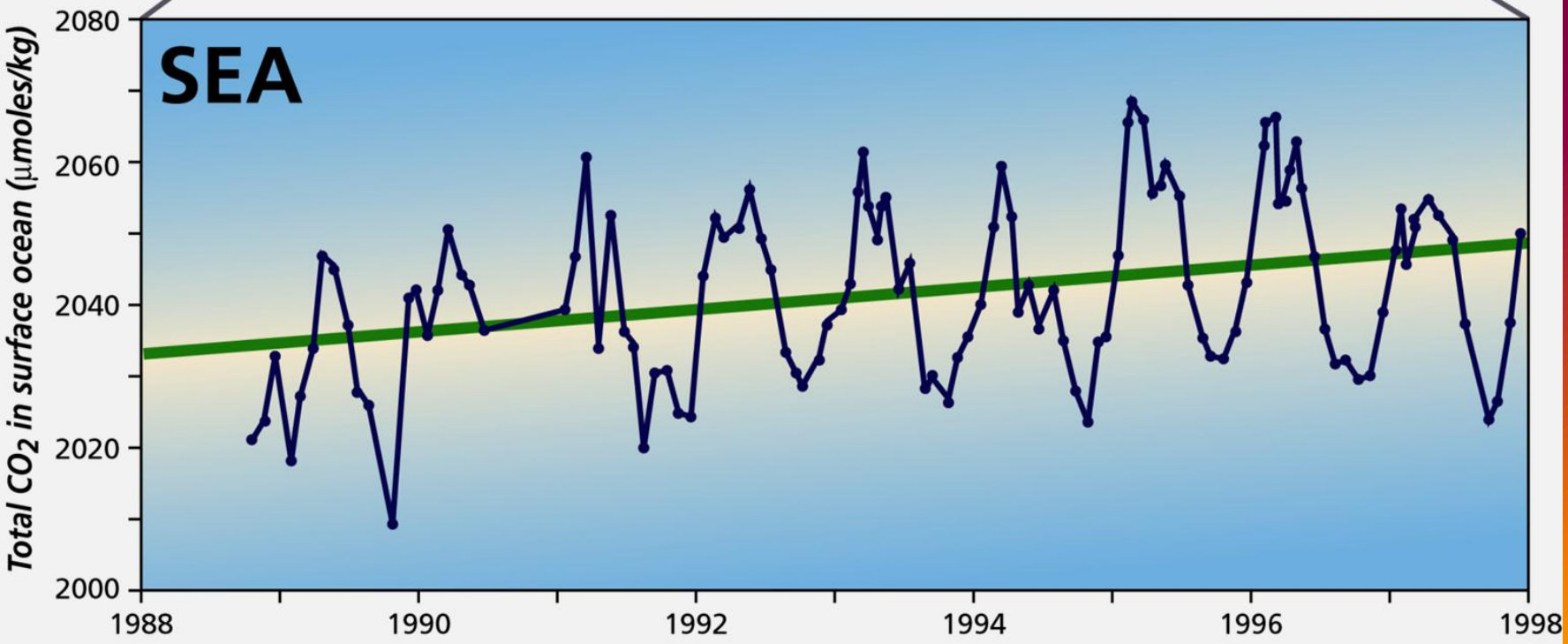


- Καθώς το  $\text{CO}_2$  εισέρχεται στα επιφανειακά ύδατα μέσω της ανταλλαγής αερίων αέρα - θάλασσας, αυξάνει τη συγκέντρωση του ολικού  $\text{CO}_2$  ( $C_T$ ) και τη μερική πίεση του  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ). Καθώς η  $p\text{CO}_2$  στο θαλασσινό νερό αυξάνει μειώνεται η εισροή  $\text{CO}_2$  στην επιφάνεια της θάλασσας. Επιπλέον, η  $p\text{CO}_2$  είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην αύξηση της θερμοκρασίας (~ 4,3 % ανά  $^\circ\text{C}$ ). Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια και της εισροής του ανθρωπογενούς άνθρακα αυξάνουν την  $p\text{CO}_2$ , ελαττώνοντας την περαιτέρω εισροή του ανθρωπογενούς άνθρακα στο θαλασσινό νερό.

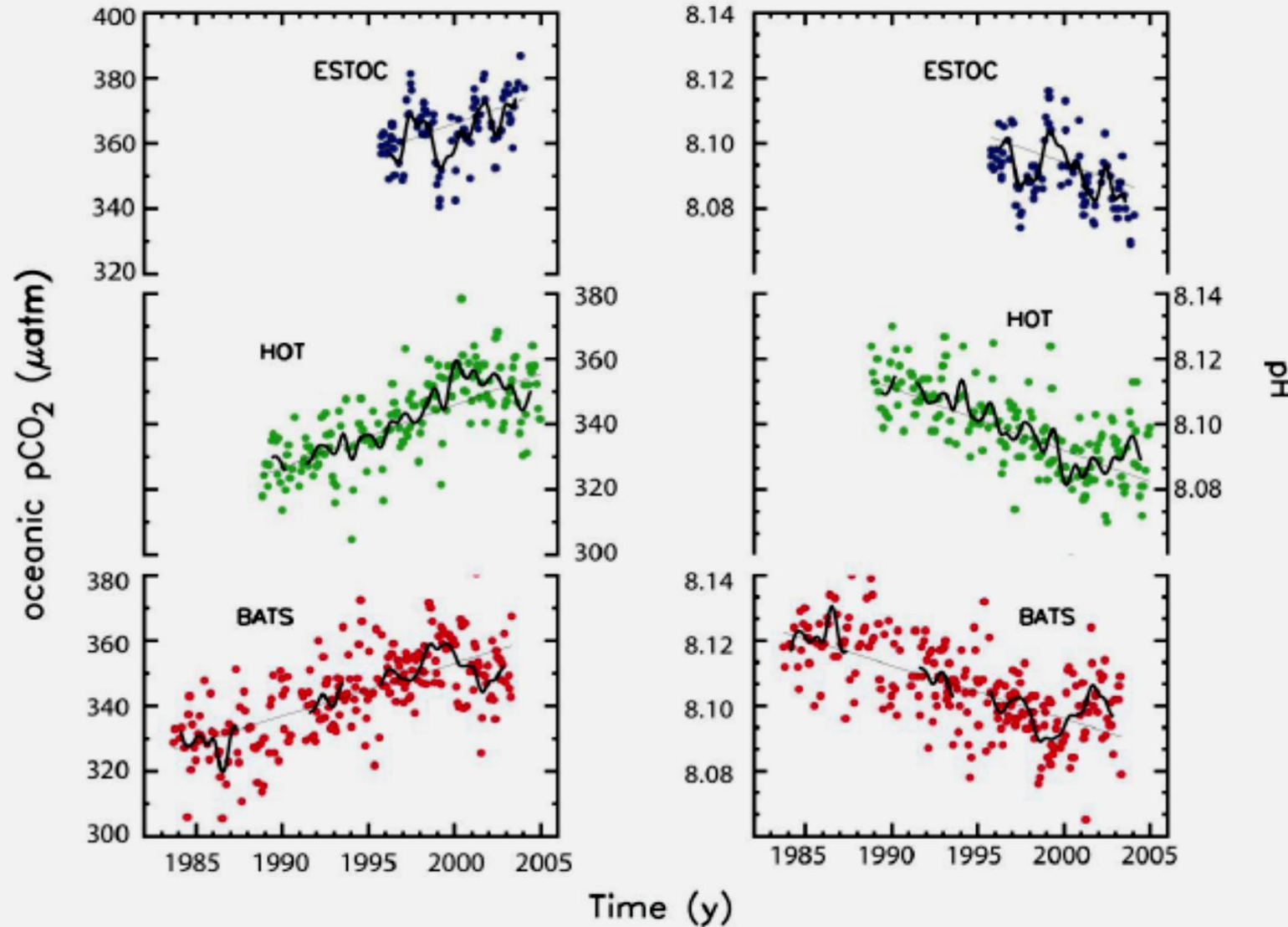




**το CO<sub>2</sub> αυξάνεται  
τόσο στην  
ατμόσφαιρα όσο και  
στον ωκεανό**

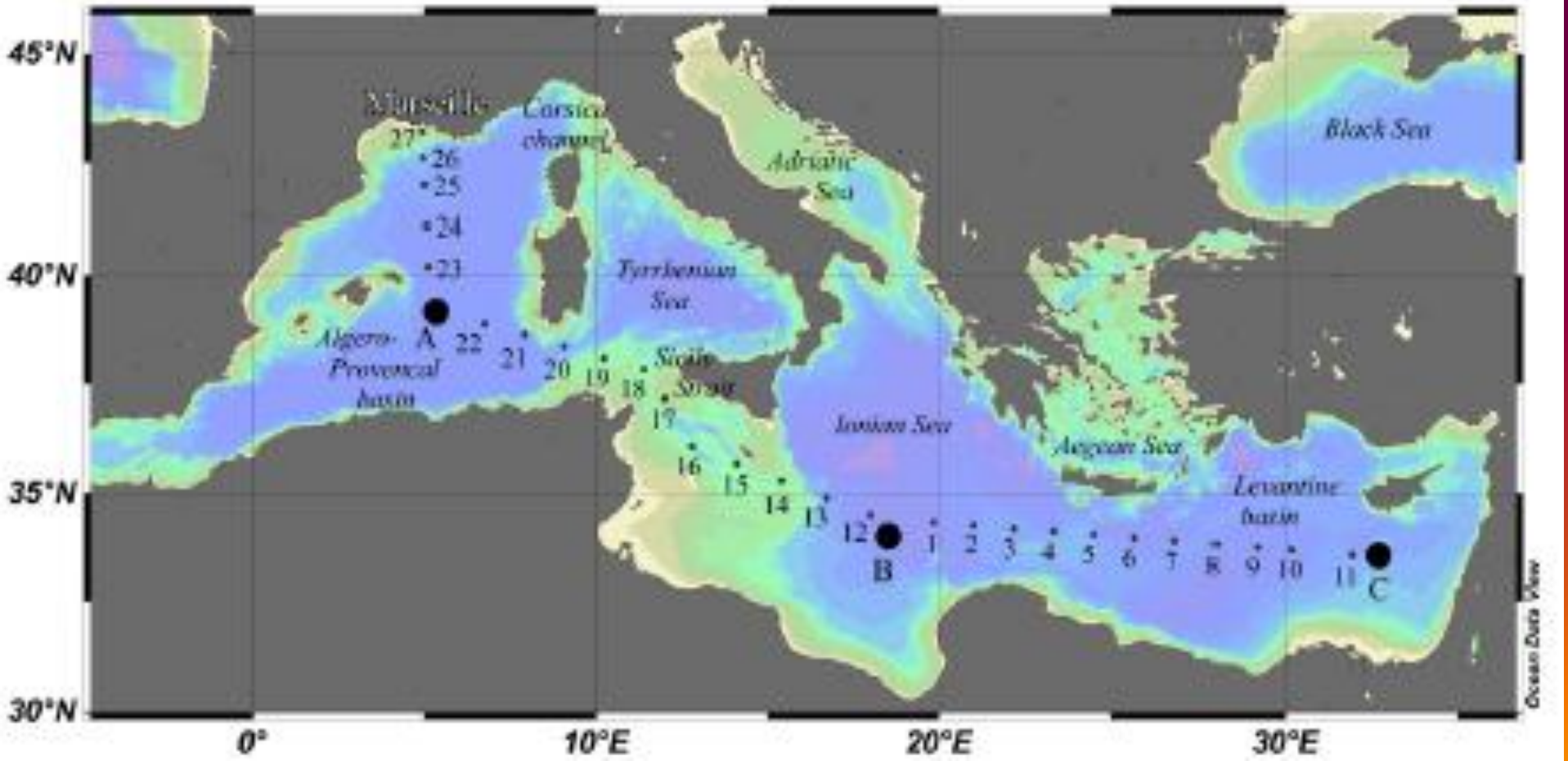


# Ocean Acidification



**Figure 5.4.1.** Changes in surface oceanic pCO<sub>2</sub> (left; in μatm) and pH (right) from the time-series stations at ESTOC (29°N, 15°W; (Gonzalez-Dávila et al., 2003)), HOT (23°N, 158°W; (Dore et al., 2003)) and BATS/Station S (31/32°N, 64°W; (Bates et al., 2002; Gruber et al., 2002)). pCO<sub>2</sub> and pH are directly measured at ESTOC and calculated from Dissolved Inorganic Carbon and alkalinity at HOT and BATS. The mean seasonal cycle was removed from all data. The thick black line filters variability less than 5 years. The thin black line is a linear fit to the data, and give an increase in pCO<sub>2</sub> of 1.9, 1.9, and 1.6 μatm/yr and a decrease in pH of 0.0018, 0.0019, and 0.0016 for ESTOC, HOT, and BATS respectively.

Τα πιο πρόσφατα δεδομένα που αφορούν την οξίνιση του θαλάσσιου περιβάλλοντος στη Μεσόγειο προέρχονται από τον πλόα 2008 BOUM, ο οποίος πραγματοποιήθηκε στη Μεσόγειο Θάλασσα σε μια τομή 3000 km κατά μήκος της Μεσογείου, από την Κύπρο μέχρι τη Μασσαλία



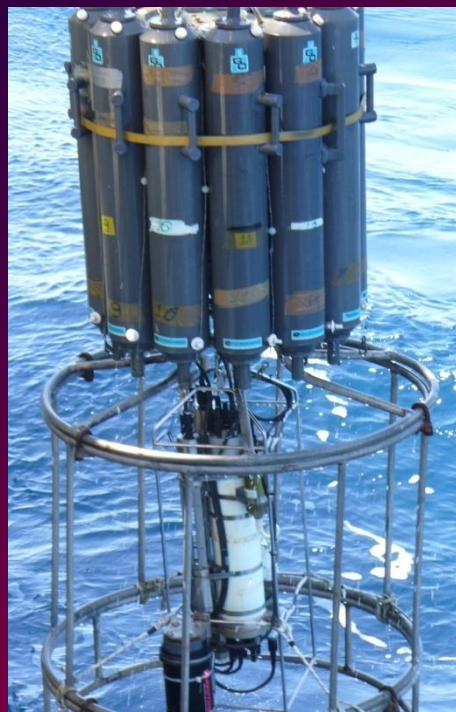


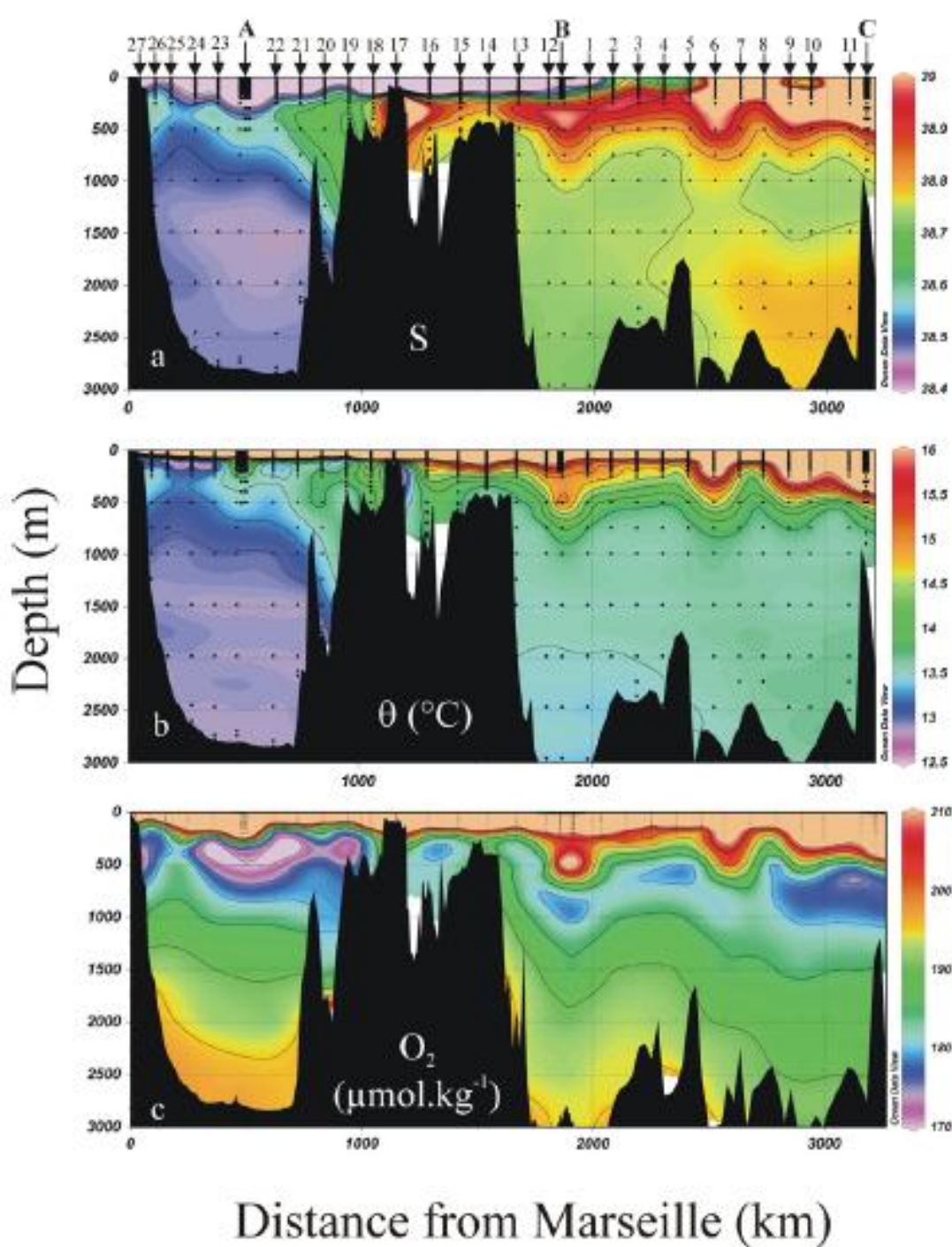
The BOUM cruise (Biogeochemistry from the Oligotrophic to the Ultra oligotrophic Mediterranean Sea; <http://www.com.univ-mrs.fr/BOUM/>) occurred during summer 2008, from 20 June to 22 July, on board the R/V *L'Atalante*.





Profiles for  $\theta$ ,  $S$  (conductivity), and  $O_2$  were obtained using a Sea-Bird Electronics 911 PLUS CTD system. Each CTD cast was associated with a carousel of 24 Niskin bottles to collect seawater samples used to perform the analysis of the other chemical and biological properties. Concerning the nutrients ( $NO_3$ ,  $PO_4$ , and  $SiO_4$ ), the description of the methods used for the analysis are explained in Pujo-Pay et al. (2011) and Crombet et al. (2011). For  $A_T$  and  $C_T$  measurements, seawater samples were collected into washed 500 ml borosilicate glass bottles, and poisoned with a saturated solution of  $HgCl_2$ . At the end of the cruise, the samples were sent back to the laboratory at the University of Perpignan for analysis. The measurements of  $A_T$  and  $C_T$  were performed by potentiometric titration using a closed cell, as described in details in the handbook of methods for the analysis of the various parameters of the  $CO_2$  system in seawater





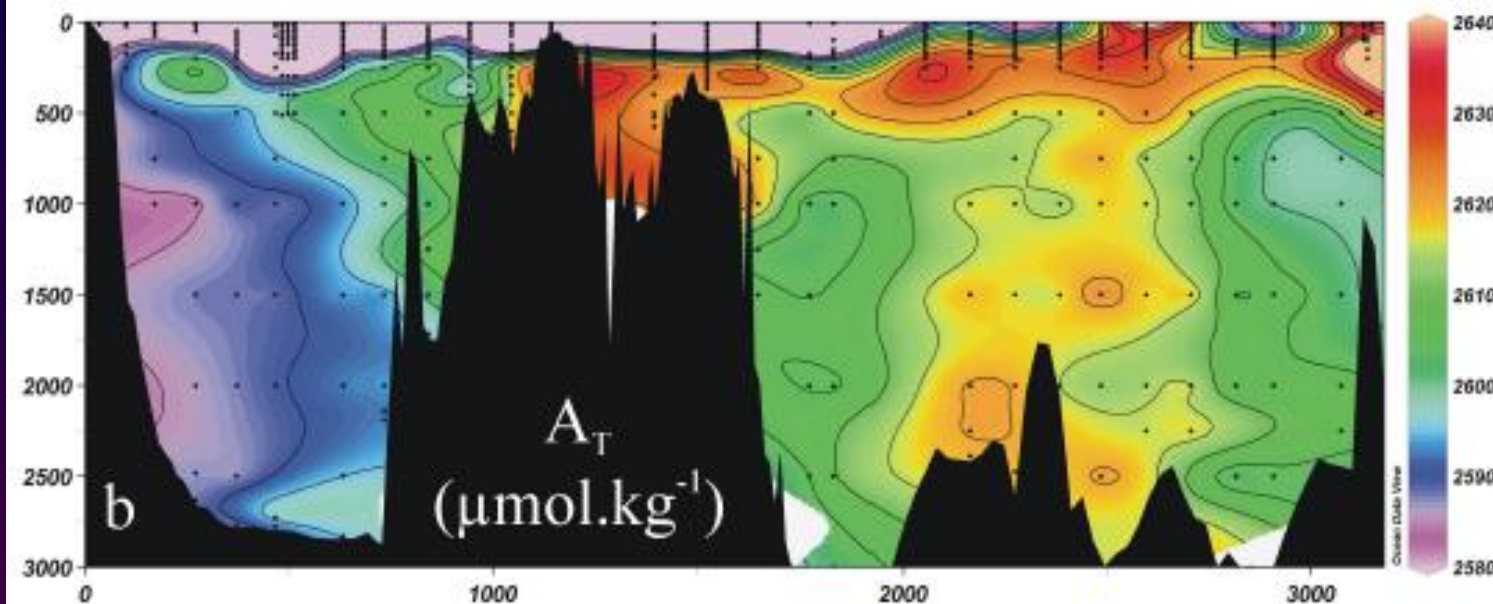
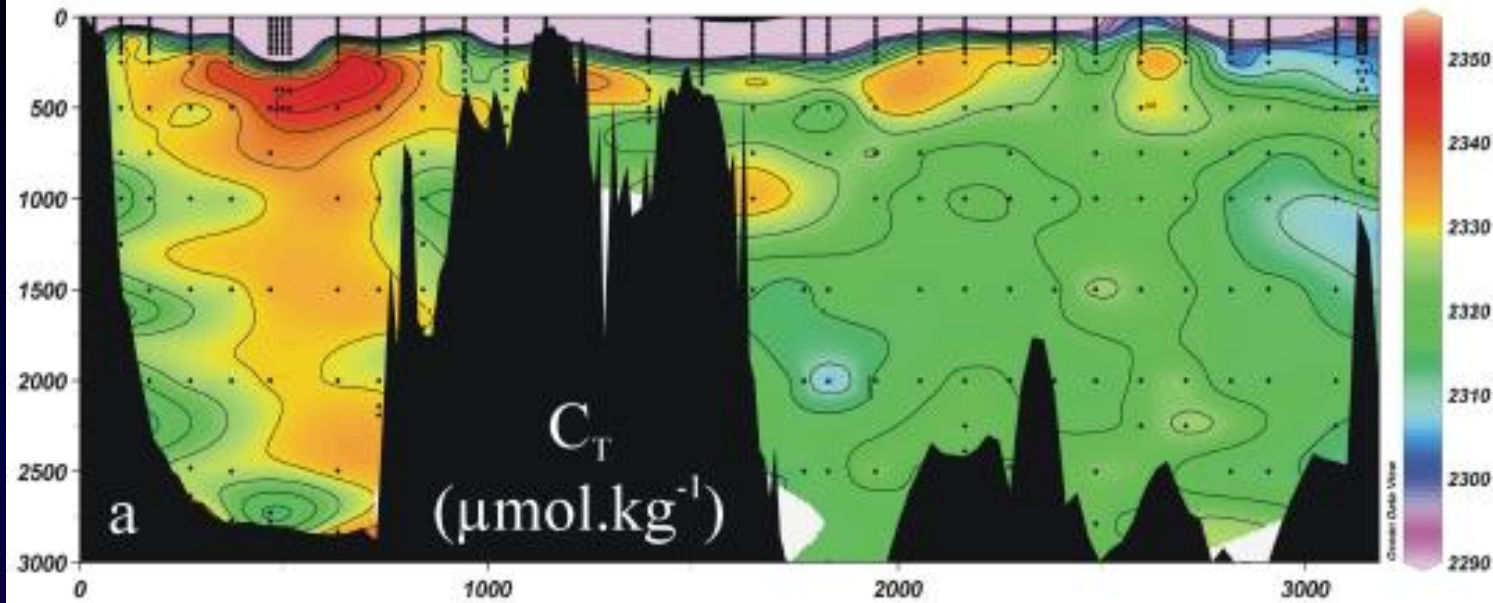
Property distributions along the 2008 BOUM transect going from Marseille (France; Station 27; distance is 0 km) to the Levantine Basin (south of Cyprus Island; Station C; Distance from Marseille is 3200 km).

(a) Salinity ( $S$ );

(b) potential temperature ( $^{\circ}\text{C}$ );

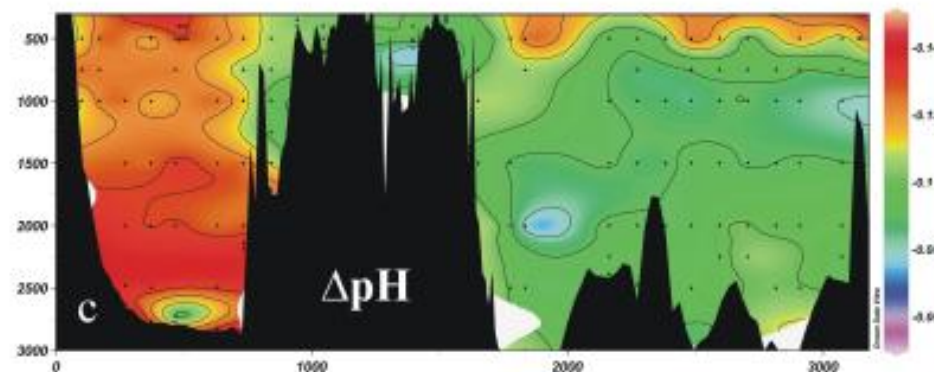
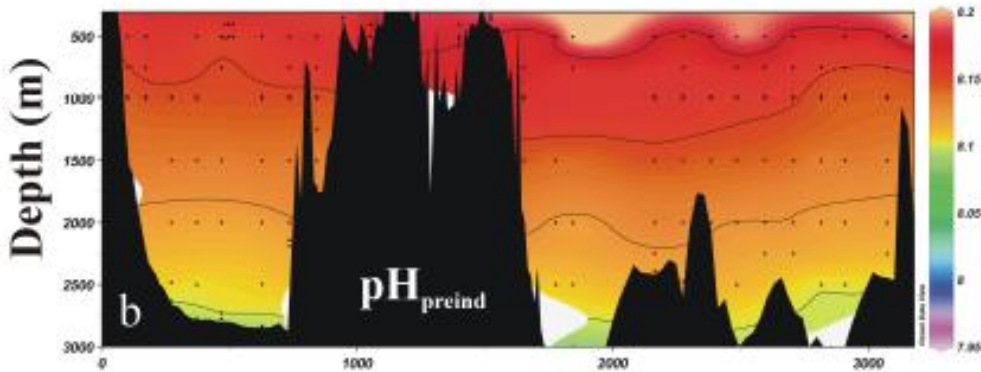
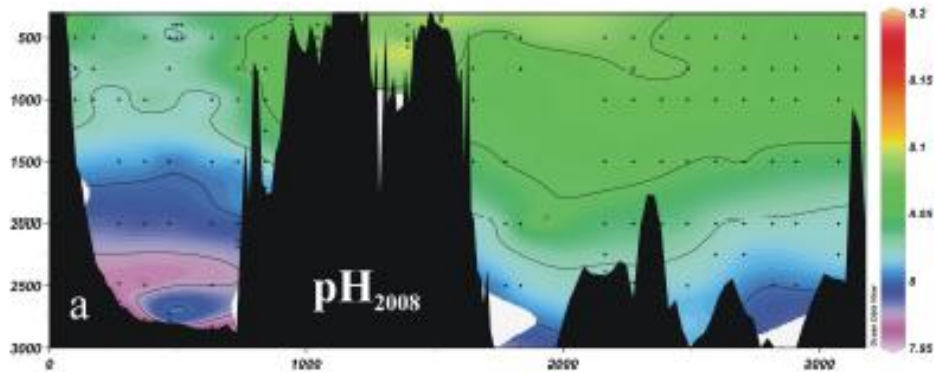
(c) Concentration of dissolved oxygen ( $\text{O}_2$ ;  $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ ).





**(a) Distribution of the total dissolved inorganic carbon ( $C_T$ ,  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ );  
 (b) distribution of the total alkalinity ( $A_T$ ;  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ).**

# Distributions of pH and acidification



Distance from Marseille (km)

## Distributions of

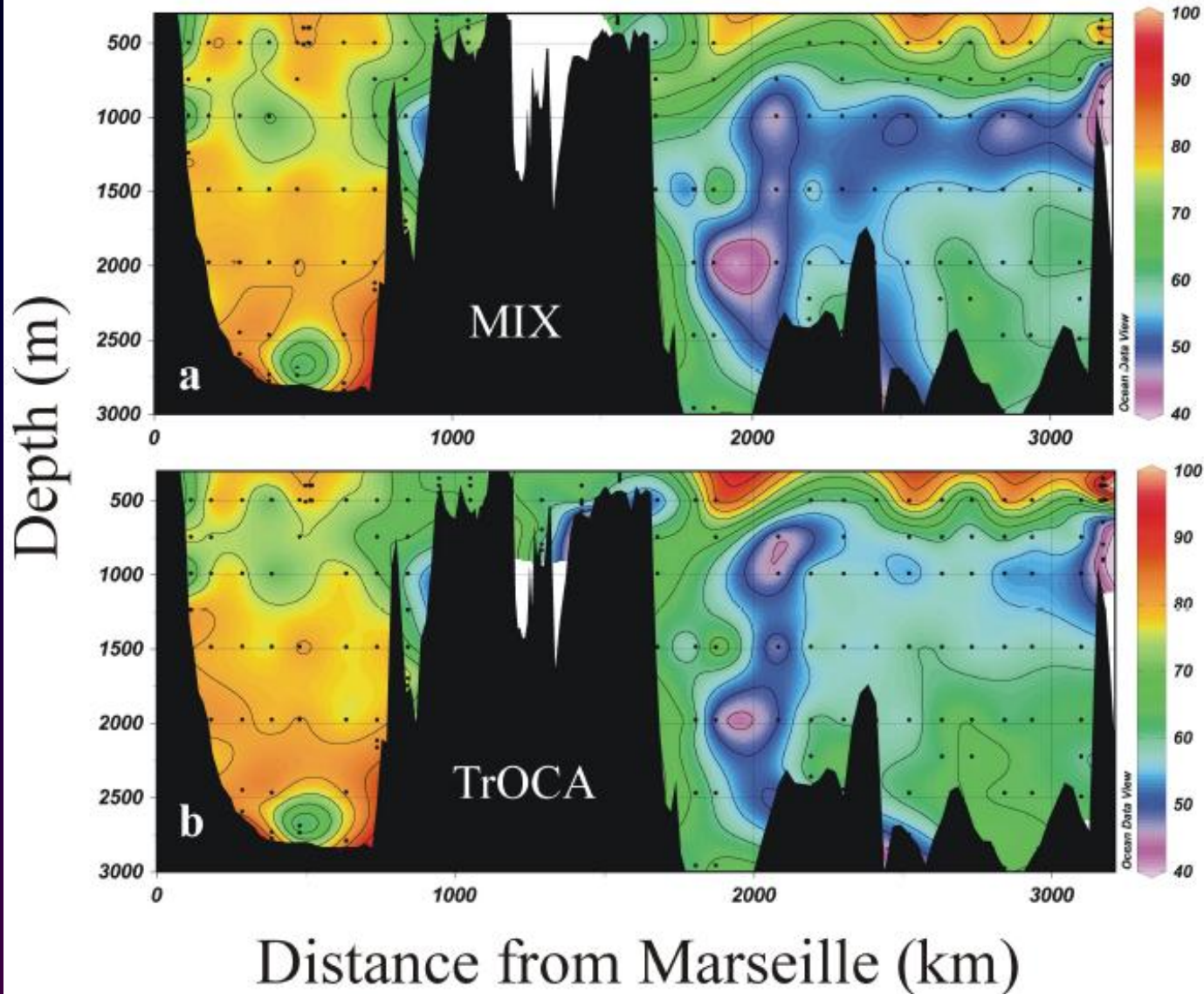
(a) pH estimated from the 2008 BOUM dataset;

(b) pre-industrial pH;

(c) acidification ( $\Delta\text{pH}$ ) for the year 2008.



# Anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sub>ANT</sub>; μmol.kg<sup>-1</sup>)



Distributions of anthropogenic CO<sub>2</sub> (C<sub>ANT</sub>; μmol kg<sup>-1</sup>): (a) using the MIX approach; (b) using the TrOCA approach.

- Η ολική αλκαλικότητα ( $A_T$ ) που μετρήθηκε είναι υψηλή ( $\sim 2600 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ), γεγονός που αποδίδεται στην εξάτμιση, στις μεγάλες εισροές γλυκού νερού υψηλής αλκαλικότητας στις παράκτιες περιοχές από τα ποτάμια, και από τη Μαύρη Θάλασσα (Schneider et al., 2007). Η ανατολική λεκάνη της Μεσογείου χαρακτηρίζεται από  $A_T > 2600 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , ενώ στη δυτική λεκάνη είναι  $A_T < 2600 \mu\text{mol kg}^{-1}$
- Δεδομένου ότι η Μεσόγειος Θάλασσα έχει μεγαλύτερη αλκαλικότητα από τον ανοιχτό ωκεανό μπορεί, μέσα σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, να απορροφήσει σχετικά περισσότερο ανθρωπογενές  $\text{CO}_2$ . Επίσης, καθώς τα νερά της Μεσογείου είναι θερμότερα από αυτά του ανοιχτού ωκεανού σε όλη την υδάτινη στήλη, θα παραμείνει κορεσμένη σε ανθρακικό ασβέστιο σε όλη την υδάτινη στήλη για πολλά ακόμα χρόνια.

- Τα νερά της Μεσογείου είναι ρυπασμένα με σχετικά υψηλά επίπεδα ανθρωπογενούς  $\text{CO}_2$  ( $C_{\text{ANT}}$ ). Οι τιμές του  $C_{\text{ANT}}$  κυμαίνονται από 48.8  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  (2000m στο Ιόνιο) μέχρι τα 94.7  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  (κάτω από το θερμοκλινές στη δυτική λεκάνη). Τα ενδιάμεσα βάθη παρουσιάζονται γενικά, λιγότερο ρυπασμένα από  $C_{\text{ANT}}$  από τα επιφανειακά ή τα μεγάλα βάθη.
- Στην περίοδο 7 ετών που μεσολάβησε από τον πλόα του METEOR (2001) μέχρι αυτόν του BOUM (2008) τα εύρη τιμών του  $C_{\text{ANT}}$  αυξήθηκαν από 37.5-84  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  σε 46.3-89.6  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Η αύξηση του  $C_{\text{ANT}}$  ετησίως ανέρχεται σε 0.8-1.2  $\mu\text{mol kg}^{-1} \text{y}^{-1}$ . Δηλαδή, πρόκειται για οξίνιση που αντιστοιχεί σε μια μέση ετήσια  $\Delta\text{pH}$  μείωση  $4.3 \cdot 10^{-4} - 1.8 \cdot 10^{-3}/\text{y}$ .
- Η Μεσόγειος θεωρείται ένα από τα πιο οξινισμένα οικοσυστήματα ( $0.061 < \Delta\text{pH} < 0.148$ ). Παρόλα αυτά τα νερά της ανατολικής λεκάνης είναι λιγότερο ρυπασμένα από αυτά της δυτικής (συχνά  $\Delta\text{pH} > 0.1$ ).
- Η υποπεριοχή Αιγαίο – Θάλασσα της Λεβαντίνης επηρεάζεται από τη εισροή θαλάσσιων μαζών από τη Μαύρη Θάλασσα, ενώ η υποπεριοχή Ιόνιο-Κεντρική Μεσόγειος Θάλασσα επηρεάζεται από την εισροή υδάτινων μαζών από την Αδριατική.
- Υπολογίζεται ότι αν ο ανθρωπογενής άνθρακας συνεχίζει να αυξάνεται με αυτούς τους ρυθμούς (0.8 - 1.2  $\mu\text{mol/kg y}$ ), το pH θα μειωθεί κατά 0.1 μέσα μόνο σε 56 χρόνια.



# Έχει επιπτώσεις η 'οξύνιση' – μείωση του pH του ωκεανού?

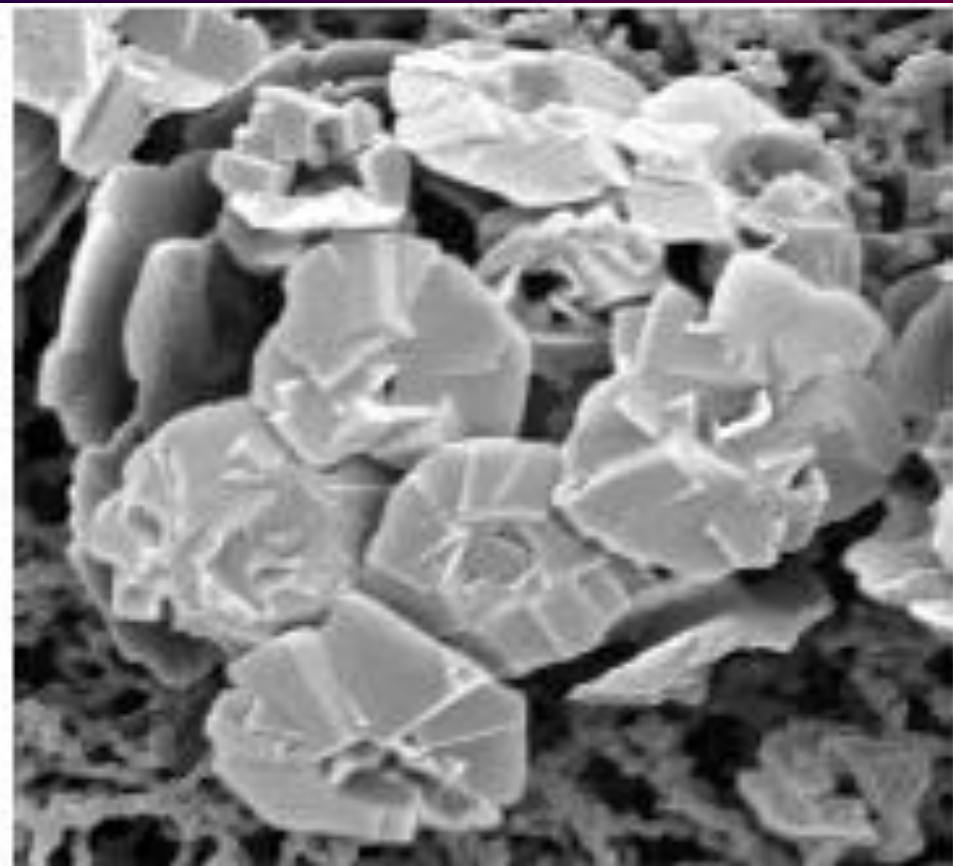
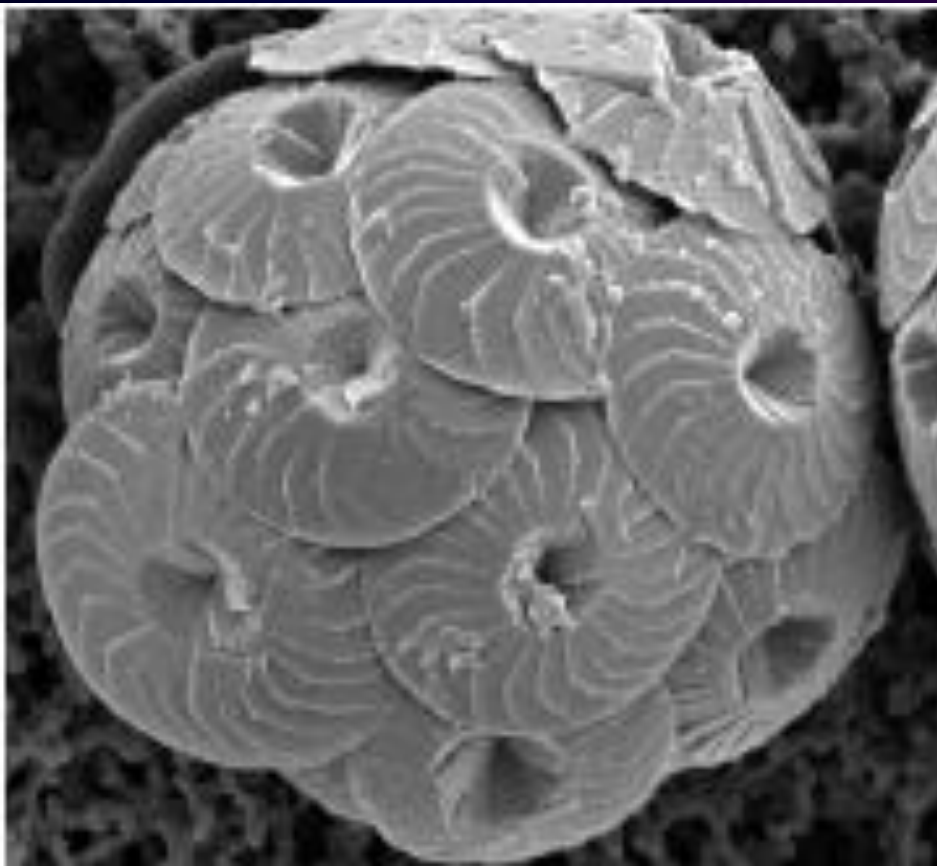
Πέρα από κάποιο όριο οξύτητας (pH), οι οργανισμοί που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο, όπως κοράλλια, δίθυρα, μαλάκια και φυτοπλαγκτόν κινδυνεύουν.

Η οξύνιση των ωκεανών επομένως αποτελεί απειλή για την επιβίωση μεγάλου αριθμού θαλασσίων ειδών και ολόκληρη τη θαλάσσια τροφική αλυσίδα.





**Πειράματα σε μεσόκοσμους έδειξαν αύξηση του αριθμού των κακοσχηματισμένων κοκκολίθων και ατελή επικάλυψη των κυττάρων των κοκκολιθοφόρων που ζουν σε συνθήκες υψηλού CO<sub>2</sub>, όπως φαίνεται στις φωτογραφίες που ακολουθούν:**



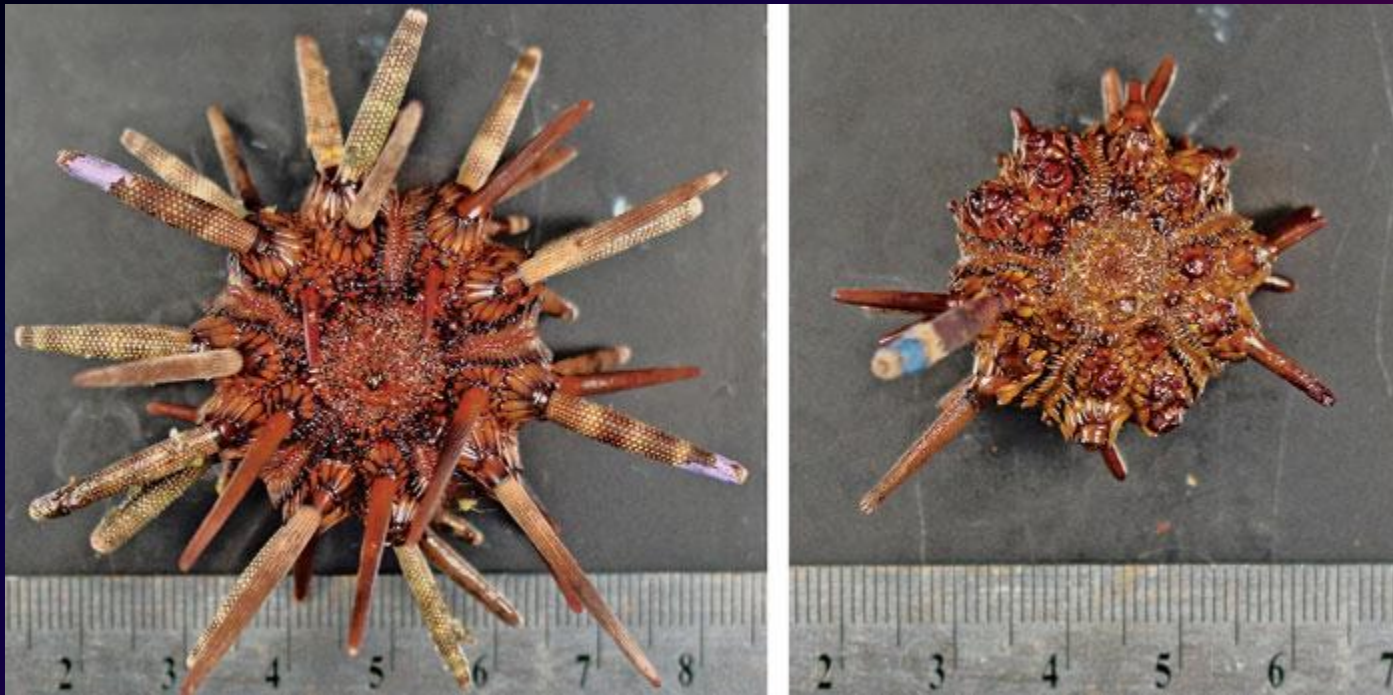
**Με τη σημερινή συγκέντρωση CO<sub>2</sub>.**

**Με τη συγκέντρωση που προβλέπεται το 2100.**

Ερευνητές της Βρετανικής Αποστολής στην Ανταρκτική, του Βασιλικού Ινστιτούτου Θαλάσσιας Έρευνας της Ολλανδίας και της Εθνικής Υπηρεσίας Ωκεανών και Ατμόσφαιρας των ΗΠΑ πραγματοποίησαν μελέτες στον Νότιο Ωκεανό που διαβρέχει την Ανταρκτική. Διαπίστωσαν ότι τα κελύφη σε πολλά είδη θαλάσσιων σαλιγκαριών διαβρώνονται πολύ γρήγορα καθώς τα νερά στην επιφάνεια της θάλασσας γίνονται ολοένα και πιο όξινα. Αν και η απώλεια του κελύφους δεν αποτελεί άμεση αιτία θανάτου για τα σαλιγκάρια, εντούτοις τα καθιστά εξαιρετικά ευάλωτα απέναντι στους εχθρούς τους. Τα θαλάσσια σαλιγκάρια είναι βασική πηγή τροφής για τα ψάρια αλλά και για ορισμένα είδη πτηνών ενώ παράλληλα αποτελούν έναν από τους δείκτες της υγείας των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. γενικότερα.

In.gr 26/11/2012





**Calcifying organisms, such as these sea urchins grown in seawater acidified with 400 ppm CO<sub>2</sub> (left)—the current level in the ocean—produce spines that are truncated by dissolution when reared in seawater acidified with 2,850 ppm CO<sub>2</sub> (right), an extreme level for lab tests. Numbered scale in centimeters**



**Few studies have examined the effects of ocean acidification on fish. Acidified seawater disrupts the homing ability of orange clownfish.**





Έχει εκτιμηθεί ότι:

- Η φυτοπλαγκτονική παραγωγή θα αυξηθεί κατά 40-200% αν διπλασιασθεί η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> (έτος 2100). Όμως οι διάφοροι φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί έχουν διαφορετική ευαισθησία στην αύξηση του CO<sub>2</sub> και διαθέτουν διαφορετικούς μηχανισμούς για την αφομοίωση του άνθρακα με αποτέλεσμα κάποια είδη να ευνοούνται σε σχέση με άλλα, με αποτέλεσμα μεταβολές στη σύνθεση φυτοπλαγκτονικών βιοκοινωνιών.

Η δραστηριότητα των βακτηρίων (παράγουν CO<sub>2</sub>) και του ζωοπλαγκτού (καταναλώνει φυτοπλαγκτό) μπορεί να επηρεαστούν από τις αλλαγές στο pH με αποτέλεσμα αλλαγές στη δομή και λειτουργία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων.

Πιο περίπλοκα τα πράγματα λόγω της ταυτόχρονης αύξησης της θερμοκρασίας που θα επηρεάζει τη δραστηριότητα του φυτοπλαγκτού και τη διαλυτότητα και συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στη θάλασσα.

## Βιβλιογραφία

- Caldeira K. ,Wickett M.E., 2003.Anthropogenic carbon and ocean pH. Nature, 425: 365.
- Ciesm Workshop Monographs, Impacts of acidification on biological, chemical and physical systems in the Mediterranean and Black Seas, Menton, 1 – 4 October 2008.
- Fabry, V. J., Seibel, B. A., Feely, R. A., Orr, J. C. 2008. Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. – ICES Journal of Marine Science, 65: 414–432.
- Krasakopoulou E., Souvermezoglou E., Goyet C., 2011. Anthropogenic CO<sub>2</sub> fluxes in the Otranto Strait) in February 1995, Deep-Sea Research I 58, 1103–1114.
- Michaelidis B., Spring A., O. Portner H., 2007. Effects of long-term acclimation to environmental hypercapnia on extracellular acid–base status and metabolic capacity in Mediterranean fish Sparus aurata, Mar Biol 150:1417–1429.
- Pujo-Pay M., Conan P., Oriol L., Cornet-Barthaux V., Falco C., Ghiglione J.-F., Goyet C., Moutin T., and Prieur L., 2011. Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea Biogeosciences, 8, 883–899.
- Sabine,C.L.,Feely,R.A.,Gruber,N.,Key,R.M.,Lee,K.,Bullister,J.L.,Wanninkhof,R.Wong,C.S.,Wallace,D.W.R.,Tilbrook,B.,Millero,F.J.,Peng,T.H.,Kozyr,A.,Ono,T.,Rios,A.F.,2004.TheoceanicsinkforanthropogenicCO<sub>2</sub>. Science305,367–371.
- Schneider, A., Wallace, D.W.R., Kortzinger, A., 2007. Alkalinity of the Mediterranean Sea. Geophys. Res. Lett. 34, L15608.
- Touratier F., Goyet C., 2011. Impact of the Eastern Mediterranean Transient on the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> and first estimate of acidification for the Mediter.Sea,Deep-Sea Research I58,1–15.
- Touratier F., Guglielmi V., Goyet C., Prieur L., Pujo-Pay M., Falco C., 2012. Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO<sub>2</sub>, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea) Biogeosciences Discuss., 9, 2709–2753.
-

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: Ο κύκλος του άνθρακα». 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 (1/8)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

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

Εικόνα 1: CO<sub>2</sub>. Copyrighted. <http://1.bp.blogspot.com/-pGxqFErBCdo/VBADnTDyWyl/AAAAAAAAAdc/U0NC8yaFaP8/s1600/anakalipto.jpg>

Εικόνα 2: Electron micrographs of CO<sub>2</sub>. Copyrighted. [http://worldoceanreview.com/wp-content/uploads/2010/10/2\\_10\\_nature-fig.jpg](http://worldoceanreview.com/wp-content/uploads/2010/10/2_10_nature-fig.jpg)

Εικόνα 3: Copyrighted.

Εικόνα 4: Το ποσοστό του CO<sub>2</sub> στο περιβάλλον ρυθμίζεται από μια λεπτή ισορροπία και έχει μια τεράστια επίδραση στο κλίμα της Γης. Copyrighted. <http://rinnovabilienergie.it/wp-content/uploads/carboncycle.gif>



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/8)

Εικόνα 5: A diagram of the chemical reaction that leads to ocean acidification with the introduction of carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, into the ocean. Copyrighted.

<http://arcticocean.globaloceanexploration.com/wp-content/uploads/2012/01/carboncycle.jpg>

Εικόνα 6: Sverdrup et al., An Introduction to the World's Oceans, 7th edition, McGraw Hill. Copyrighted.

Εικόνα 7: Διάγραμμα του «κύκλου του άνθρακα». Public domain.

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon\\_cycle-cute\\_diagram.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_cycle-cute_diagram.svg)

Εικόνα 8: Ισοζύγιο ωκεάνιου άνθρακα. Copyrighted.

[http://mit.ucu.ac.ug/NR/rdonlyres/Earth--Atmospheric--and-Planetary-Sciences/12-746Spring-2005/595F5A83-E669-460D-BFEE-BF7A9AD59BD5/0/chp\\_image.jpg](http://mit.ucu.ac.ug/NR/rdonlyres/Earth--Atmospheric--and-Planetary-Sciences/12-746Spring-2005/595F5A83-E669-460D-BFEE-BF7A9AD59BD5/0/chp_image.jpg)



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/8)

Εικόνα 9: Η βιολογική αντλία. Copyrighted.

<http://www.nature.com/nature/journal/v407/n6805/images/407685aa.2.jpg>

Εικόνα 10: Ο κύκλος του άνθρακα. Copyrighted.

<http://www.jochemnet.de/fiu/CCycle.jpg>

Εικόνα 11: Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_08.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_08.pdf)

Εικόνες 12-13: Different styles of sediment traps. Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_08.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_08.pdf)

Εικόνα 14: Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_08.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_08.pdf)

Εικόνα 15: Κατανομή του συστήματος  $\text{CO}_2$  -  $\text{HCO}_3^-$  -  $\text{CO}_3^{2-}$  στο καθαρό θαλάσσιο νερό σε πίεση 1atm, συναρτήσεσι του pH. Copyrighted.





# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/8)

Εικόνα 16: Copyrighted.

Εικόνα 17: Παράδειγμα ημερήσιων και εποχιακών διακυμάνσεων του pH σε αβαθή νερά. Copyrighted.

Εικόνες 18-19: The biological processes determine the internal distribution within the ocean. Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_10.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_10.pdf)

Εικόνα 20: Total dissolved carbon/alkalinity diagram. Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_10.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_10.pdf)

Εικόνα 21: Παράγοντες που επηρεάζουν την  $p\text{CO}_2$  στο θαλασσινό νερό. Copyrighted.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (5/8)

Εικόνα 22: Change in partial pressure of carbon dioxide in the atmosphere and ocean at Hawaii. Copyrighted.

[http://www.ecoportal.net/var/ecoportal\\_net/storage/images/objetos\\_relacionados/imagenes/506-3-fig2/1856869-1-esl-ES/506-3-fig2.jpg](http://www.ecoportal.net/var/ecoportal_net/storage/images/objetos_relacionados/imagenes/506-3-fig2/1856869-1-esl-ES/506-3-fig2.jpg)

Εικόνα 23: Changes in surface oceanic pCO<sub>2</sub> (left in  $\mu\text{atm}$ ) and pH (right) from three time series stations. Copyrighted.

[https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg1/en/fig/figure-5-9-l.png](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/fig/figure-5-9-l.png)

Εικόνα 24: Χάρτης δεδομένων. Copyrighted. <http://odv.awi.de/en/home/>

Εικόνα 25: Πλοίο L 'Atalante. Copyrighted.

[http://www.eurofleets.eu/np4/%7B\\$clientServletPath%7D/?newsId=71&fileName=l\\_atalante.png](http://www.eurofleets.eu/np4/%7B$clientServletPath%7D/?newsId=71&fileName=l_atalante.png)

Εικόνα 26: Sea-Bird electronics 911 plus ctd system. Copyrighted.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (6/8)

Εικόνες 27-28-29-30: Property distributions along the 2008 BOUM transect going from Marseille to the Levantine Basin. Copyrighted.

Εικόνα 31: Marine bivalves show a wide array of morphologies and life habits and are a very important component of marine biodiversity. Copyrighted.

[http://biology.ucsd.edu/news/images/100506tropics\\_2\\_l.jpg](http://biology.ucsd.edu/news/images/100506tropics_2_l.jpg)

Εικόνα 32: Phytoplankton (Coccolithofors). Right = with the current CO<sub>2</sub> concentration and Left = with CO<sub>2</sub> concentrations forecasted for 2100.

Copyrighted. <http://coconet-fp7.eu/children/TeachersBoi.html>

Εικόνα 33: Κέλυφος σαλιγκαριού θαλάσσης. Copyrighted.

[http://www.hurriyetdailynews.com/images/news/201211/n\\_35496\\_1.jpg](http://www.hurriyetdailynews.com/images/news/201211/n_35496_1.jpg)

Εικόνα 34: Calcifying organisms, such as these sea urchins grown in seawater acidified with 400. Copyrighted.

[https://pubs.acs.org/cen/img/87/i08/8708sci2\\_img1.jpg](https://pubs.acs.org/cen/img/87/i08/8708sci2_img1.jpg)



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (7/8)

Εικόνα 35: Adult orange clownfish *Amphiprion percula* form breeding pairs.

Copyrighted. <http://photos.mongabay.com/09/0202clownfish.jpg>





# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (8/8)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## Πίνακες

Πίνακας 1: Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_10.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_10.pdf)

Πίνακας 2: Ολική αλκαλικότητα (AT, total Alkalinity). Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_10.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_10.pdf)

Πίνακας 3: The acids of seawater. Copyrighted.

[http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture\\_10.pdf](http://ocean.stanford.edu/courses/bomc/chem/lecture_10.pdf)

