

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΙΔΟΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ
ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΘΕΟΔΟΣΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2007

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΙΔΟΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ
ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΣ

ΘΕΟΔΟΣΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2005 – 2007

Στην Οικογένεια μου ...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Νίκου Μιχαλόπουλου, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος.

Με την ολοκλήρωση αυτής της μελέτης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Μιχαλόπουλο για την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Σπύρο Περγαντή και κ. Ευριπίδη Στεφάνου που δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της διατριβής μου.

Την ερευνητική ομάδα του κ. Περγαντή και προσωπικά τον ίδιο τον κ. Περγαντή για τις πολύτιμες συμβουλές, την βοήθεια και την συνεργασία τους.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου ECPL για τη συνεργασία μας και το ευχάριστο περιβάλλον που καλλιεργήθηκε στο εργαστήριο τα δυο αυτά χρόνια, καθώς και για τις συμβουλές τους όταν τα πράγματα ήταν λίγο δύσκολα. Ευχαριστώ πολύ τους Cecilia Arsene, Ζαμπία Μαρκάκη, Παύλο Ζάρμπα, Λιακάκου Ελένη, Πόπη Βιολάκη, Κατερίνα Μπουγιατιώτη, Βίβιαν Μάρα, Εμμανουέλα Σκουλικάρη και Εύη Κουλούρη.

Θερμά ευχαριστώ την Ζαμπία Μαρκάκη για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε στον προσδιορισμό του Σωματιδιακού Σιδήρου. Η πολύτιμη παρουσία της και η συνεχής ενθάρρυνσή της έκανε πολύ πιο εύκολη και ευχάριστη, μια διαδικασία επίπονη και χρονοβόρα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους φίλους μου και την οικογένεια μου. Ιδιαίτερος τους γονείς μου Χρονούλα και Νίκο και την αδερφή μου Πελαγία για τη συνεχή ηθική, αλλά και οικονομική στήριξη, καθώς και την συμπαράσταση και κατανόησή τους όλα αυτά τα χρόνια σε όλους τους τομείς της ζωής μου. Τα συναισθήματα μου για την αμέριστη αγάπη και υποστήριξή τους δεν είναι δυνατό να εκφραστούν με λόγια και ένα ευχαριστώ είναι το λιγότερο που μπορώ να τους πω.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση θεωρείται πιθανή πηγή ιχνοστοιχείων ηπειρωτικής προέλευσης, όπως και ο Σίδηρος (Fe), σε ωκεάνιες περιοχές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εναπόθεση στοιχείων όπως το N, ο P και ο Fe, μιας και αποτελούν απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας. Έχει διαπιστωθεί ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση ιχνοστοιχείων μπορεί να αποτελέσει έναν ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα επηρεασμού των συνθηκών στις oligοτροφικές θάλασσες, όπως η Μεσόγειος και κυρίως η Ανατολική της λεκάνη.

Ο σίδηρος στα περιβαλλοντικά δείγματα (βροχή, δείγματα ξηρής εναπόθεσης και αερολύματα) απαντάται σαν σωματιδιακός και σαν διαλυτός σίδηρος που περιλαμβάνει το δισθενή σίδηρο Fe(II) και το τρισθενή Fe(III). Μοντέλα υπολογισμών και συσχετίσεις αναλύσεων υποδεικνύουν ότι ο Fe(II)_(aq) εμφανίζεται σχεδόν αποκλειστικά σαν ελεύθερο ιόν, ενώ ο Fe(III)_(aq) συζευγμένος με τη μορφή οξαλικών και Fe(OH)⁺_{2(aq)} εξαρτώμενο από το εύρος του pH.

Ο προσδιορισμός του σιδήρου μελετήθηκε σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν στην Ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου: στην Φινοκαλιά και στο Ηράκλειο Κρήτης, μια απομακρυσμένη παράκτια περιοχή και ένα μεγάλο αστικό κέντρο, αντίστοιχα για το χρονικό διάστημα 11/2004 – 2/2007.

Ο Fe(II)_(aq) και Fe(III)_(aq) προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μορφή της φασματοφωτομετρικής μεθόδου της φερροζίνης, ενώ ο σωματιδιακός Fe προσδιορίστηκε μέσω ICP-MS. Οι συγκεντρώσεις των DSRFe και Fe(II) κυμαίνονται από 0.01 έως 5.13 μM (μέσος όρος 0.34 μM) και από 0.01 έως 3.46 μM (μέσος όρος 0.27 μM) αντίστοιχα, ενώ ο Συνολικός Fe κυμαίνεται από 0.07 έως 244.96 μM (μέσος όρος 15.87 μM).

Η παρούσα εργασία εξετάζει τους παράγοντες που ρυθμίζουν την εναπόθεση σιδήρου τόσο στην υγρή όσο και στην ξηρή εναπόθεση. Πιο συγκεκριμένα ο ρόλο παραγόντων όπως: pH και περιεχόμενο σκόνης, παράλληλα θα εκτιμηθεί η σημασία τους στην εναπόθεση Fe και την διαλυτότητά του. Τέλος θα παρουσιαστούν η χρονική και ετήσια διακύμανση της εναπόθεσης Fe μέσω των δυο τρόπων εναπόθεσης και θα συζητηθεί ο ρόλος του Fe στη θαλάσσια παραγωγικότητα.

ABSTRACT

Atmospheric transport is recognized as a potential source of trace elements of continental origin, such as Iron (Fe), to marine ecosystems. Of particular interest are the inputs of elements such as N, P, and Fe, which are essential for the biological growth of oceanic biota. The potential role of atmospheric deposition on the ocean's productivity is expected to be particularly important for oligotrophic oceanic areas, such as the Mediterranean Sea and especially its eastern basin.

Iron is present in environmental samples (rain, dry deposition samples and aerosols) as particulate and dissolved Fe and includes both Fe(II) and Fe(III) species. Model calculations and correlation analysis indicate that Fe(II)_(aq) occurs almost exclusively as the free ion whereas Fe(III)_(aq) occurs as both iron oxalate and Fe(OH)₂⁺_(aq) depending on the pH range.

Iron speciation was studied in rainwater and dry deposition samples collected at two locations in the E. Mediterranean: Finokalia and Heraklion, a remote and an urban area respectively on the island of Crete - Greece during 11/2004 – 2/2007.

Fe(II)_(aq) and Fe(III)_(aq) concentrations were determined using a modification of the ferrozine colorimetric method, while Particulate Fe was determined using ICP-MS. DSRFe and Fe(II) concentrations ranged from 0.01 to 5.13 μM (average 0.34 μM) and from 0.01 to 3.46 μM (average 0.27 μM) respectively, while Total Fe ranged from 0.07 to 244.96 μM (average 15.87 μM).

The present work examines the factors controlling iron speciation in wet and dry depositions. More precisely the role of factors like: pH and dust content and their role on Fe speciation and solubility will be assessed. Finally, the temporal and annual variability of Fe deposition via the wet and dry pathways will be presented and its role on seawater productivity will be discussed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΣΜΟΣ.....	1
2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ	4
2.1 ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	4
2.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ	6
3. ΣΙΔΗΡΟΣ	9
3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	9
3.2 ΠΗΓΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ	10
3.3 ΜΟΡΦΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ	11
3.4 Ο ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ.....	15
4. ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ	18
5. ΣΤΟΧΟΙ ΜΕΛΕΤΗ	22
6. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	24
6.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ	24
6.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΥΓΡΗΣ ΚΑΙ ΞΗΡΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	25
6.3 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	27
6.4 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ	28
6.5 ΠΡΟ-ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΚΕΥΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΓΥΑΛΙΚΩΝ.....	29
7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	30
7.1 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ	30
7.1.1 Ferrozine Method	32
7.1.1.1 Προσδιορισμός DSRFe	34
7.1.1.2 Προσδιορισμός Fe(II).....	38
7.1.1.3 Προσδιορισμός Fe(III).....	41
7.1.2 Phenanthroline Method	42
7.1.2.1 Προσδιορισμός Συνολικού Διαλυτού Σιδήρου	42

7.1.3	Σύγκριση μεταξύ Phenanthroline και Ferrozine method	45
7.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ	46
8.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	47
8.1	ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY, ICP – MS)	47
8.1.1	Οργανολογία	47
8.1.2	Παρεμποδίσεις	49
8.1.2.1	Φασματοσκοπικές Παρεμποδίσεις.....	49
8.1.2.2	Μη Φασματοσκοπικές Παρεμποδίσεις.....	50
8.2	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	51
8.2.1	Χώνευση Φίλτρων Με Σύστημα Μικροκυμάτων (Microwave Digestion).....	51
8.2.2	Πειραματική Διαδικασία Μέτρησης PFe με ICP - MS.....	55
9.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ.....	58
10.	ΕΛΕΓΧΟΙ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ	59
10.1	ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	59
10.1.1	Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας (Standard Addition Method).....	59
10.1.1.1	Standard Addition Method Για Συνολικό Διαλυτό Σίδηρο	60
10.1.1.2	Standard Addition Method Για Δισθενή Σίδηρο	61
10.2	ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	61
10.2.1	Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες μεθόδους.....	62
10.2.2	Υπολογισμός ανάκτησης με πιστοποιημένα υλικά αναφοράς.....	62
10.2.3	Σύγκριση με έμμεσα υπολογίσιμο TFe	64
11.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	66
11.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ	66
11.1.1	Περίοδος Δειγματοληψιών	67
11.2	ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ	68
11.2.1	Συσχέτιση μεταξύ Fe(II) και DSRFe	68
11.2.2	Σύγκριση με άλλες μελέτες.....	72
11.2.3	Συσχέτιση Μορφών Σιδήρου με το pH.....	73
11.2.4	Διαλυτότητα Σιδήρου	75

11.2.5	Ατμοσφαιρική Εναπόθεση και Εποχικότητα Μορφών Σιδήρου	79
11.2.5.1	<i>Εποχική Διακύμανση Μορφών Fe στην υγρή εναπόθεση</i>	79
11.2.5.2	<i>Εποχική Διακύμανση Μορφών Fe στη ξηρή εναπόθεση</i>	82
11.2.5.3	<i>Ετήσια Διακύμανση</i>	84
11.2.6	Προσδιορισμός Προέλευσης μέσω Συντελεστή Εμπλουτισμού	87
11.2.7	Βιογεωχημική σημασία της Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης Σιδήρου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου	89
11.2.7.1	<i>Εκτίμηση συγκέντρωσης Διαλυτού Σιδήρου για στήλη νερού της Ανατολικής Μεσογείου</i>	89
11.2.7.2	<i>Συμμετοχή στην ανάπτυξη φυτοπλαγκτού</i>	91
11.2.7.3	<i>Συμμετοχή στο Κύκλο του Αζώτου</i>	93
12.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	95
13.	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	97
14.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	100

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΣΜΟΣ

Το νερό αποτελεί το 80% του ανθρώπινου οργανισμού και τα 2/3 του πλανήτη μας. Η Γη ξεχωρίζει από τους άλλους πλανήτες του ηλιακού συστήματος χάρη στην αφθονία των επιφανειακών της νερών. Το υδάτινο περιβάλλον αποτέλεσε την γενεσιουργό αιτία για την δημιουργία της ζωής. Είναι απαραίτητο για την επιβίωση και σωστή λειτουργία των ζωντανών οργανισμών, καθώς λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς όλων των θρεπτικών συστατικών που συντηρούν τη ζωή.

Για αιώνες, ερωτήματα σχετικά με την προστασία και τη διαχείριση του υδάτινου περιβάλλοντος δεν απασχόλησαν την ανθρωπότητα. Η απεραντοσύνη του υγρού στοιχείου έκανε τον άνθρωπο να θεωρεί αδιανόητη τη διατάραξη της ισορροπίας του και τον κίνδυνο να παύσει να είναι πηγή τροφής και αποδέκτης των άχρηστων προϊόντων του.

Η πολιτισμική πορεία του ανθρώπου είναι στενά συνδεδεμένη με το υδάτινο περιβάλλον : λίμνες, ποτάμια, θάλασσες. Μετά την βιομηχανική επανάσταση, η αλματώδης πληθυσμιακή αύξηση, η εκβιομηχάνιση και η υπερκατανάλωση αποτέλεσαν τα βασικά αίτια της *ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος*, και σήμερα είναι ένα από τα μεγάλα οικολογικά προβλήματα που υπονομεύουν το μέλλον της ανθρωπότητας.

Άμεση συνέπεια της ρύπανσης του υδάτινου φορέα είναι ο *ευτροφισμός*. Ο όρος ευτροφισμός αναφέρεται στην υπερβολική αύξηση της παραγωγικότητας, ικανότητα ενός υδατικού συστήματος να παράγει έμβιο υλικό, επιφέροντας απότομη ανάπτυξη φυκών. Αρχικά αυτή η αύξηση της ποσότητας των θρεπτικών συστατικών μιας υδάτινης περιοχής είναι ένα ευεργετικό φαινόμενο, γιατί τονώνει την παραγωγικότητά της. Σε προχωρημένη όμως κατάσταση γίνεται επιβλαβής, γιατί τα παραγόμενα σε μεγάλες ποσότητες μικροσκοπικά υδρόβια φυτά (το φυτοπλαγκτόν), που αιωρούνται και παρασύρονται από τις κινήσεις του νερού, μετά το θάνατό τους αποσυντιθέμενα καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες οξυγόνου, με καταστρεπτικές συνέπειες για τους υδρόβιους οργανισμούς και ιδιαίτερα εκείνους που ζουν προσκολλημένοι στον πυθμένα (το βένθος).

Η πλεονάζουσα ποσότητα φυτοπλαγκτόν, που δεν καταναλώνεται από τους θαλάσσιους οργανισμούς, πεθαίνει και αποσυντίθεται από βακτήρια. Για να λάβει χώρα η συγκεκριμένη διεργασία απαιτούνται μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, με αποτέλεσμα την ουσιαστική μείωση ή και παντελή έλλειψη διαλυμένου οξυγόνου στο στρώμα του νερού. Φαινόμενο που τελικά

οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά θανάτου πολλών θαλάσσιων οργανισμών (Nixon et al., 1993, Paerl et al., 1999, Vollenweider et al., 1996, Erdman et al., 1994).

Ο ευτροφισμός των λιμνών οφείλεται στη διοχέτευση, στην υδάτινη μάζα, μεγάλης ποσότητας θρεπτικών αλάτων, κυρίως αζώτου και φωσφόρου και μπορεί να οφείλεται σε φυσικούς παράγοντες (γεωγραφικά, γεωμορφολογικά, κλιματολογικά, υδροδυναμικά και άλλα χαρακτηριστικά της λίμνης) ή σε ανθρωπογενείς επιδράσεις (αστικά λύματα, κτηνοτροφικά και βιομηχανικά απόβλητα, αποπλύσεις γεωγραφικών εδαφών). Τα αποτελέσματα του ευτροφισμού είναι δυσμενή για τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού.

Σε περιοχές όπου το φαινόμενο του ευτροφισμού είναι έντονο παρατηρείται απότομη ανάπτυξη φυκών στα επιφανειακά στρώματα του νερού εμποδίζοντας την διείσδυση του φωτός στα κατώτερα στρώματα και εν τέλει οδηγώντας στην μείωση της φωτοσύνθεσης και της παραγωγικότητας ενός οικοσυστήματος (Valigura et al., 2001, Jickells et al., 2002).



Εικόνα 1.1: Φαινόμενο Ευτροφισμού σε υδάτινο περιβάλλον

Μια ιδιαίτερη μορφή ευτροφισμού αποτελούν οι ερυθρές παλίρροιες που παρατηρούνται σε παράκτιες περιοχές που χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες, άπνοια, ηλιοφάνεια και παρουσία γλυκών νερών. Κάτω αυτές τις συνθήκες λαμβάνει χώρα εκρηκτική πληθυσμιακή άνθιση μικροσκοπικών φυτών, η οποία προσδίδει στο θαλάσσιο νερό ερυθρό χρώμα.

Τα προβλήματα που σχετίζονται με τα πόσιμα ύδατα είναι μία ακόμα επιβλαβής επίπτωση του ευτροφισμού. Η αλλοίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του νερού καθιστά

μη κατάλληλα τα πόσιμα ύδατα και επηρεάζει αρνητικά τους οργανισμούς που τα καταναλώνουν.

Υπάρχει ωστόσο και το φαινόμενο του *ολιγοτροφισμού*, δηλαδή χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών στο ευφωτικό στρώμα, δηλαδή στο στρώμα του νερού που φωτίζεται από το ηλιακό φως. Ενδεικτικό στοιχείο για τον ολιγοτροφισμό ή μη μιας περιοχής αποτελούν τα επίπεδα χλωροφύλλης που απαντώνται σε αυτήν.

Οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες που καθορίζουν το αν μια περιοχή είναι ευτροφική ή ολιγοτροφική είναι:

- i. οι εκροές γλυκών νερών
- ii. η δυνατότητα διάλυσης και μεταφοράς (δηλαδή οι φυσικοχημικές ιδιότητες) ενός ρυπαντή σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον (π.χ. εκβολές ποταμών)
- iii. η διείδυση του φωτός στα βαθύτερα υδάτινα στρώματα και κυρίως
- iv. ο κύκλος των θρεπτικών συστατικών.

Σε παράκτιες περιοχές οι παραπάνω παράγοντες είναι καθοριστικής σημασίας. Καθώς όμως απομακρυνόμαστε από τις ηπείρους η επίδραση αυτών των παραμέτρων και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες μειώνονται σε τέτοιο βαθμό, ώστε στις ανοιχτές θάλασσες πρωταγωνιστικό ρόλο να αποκτά η μεταφορά και η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών.

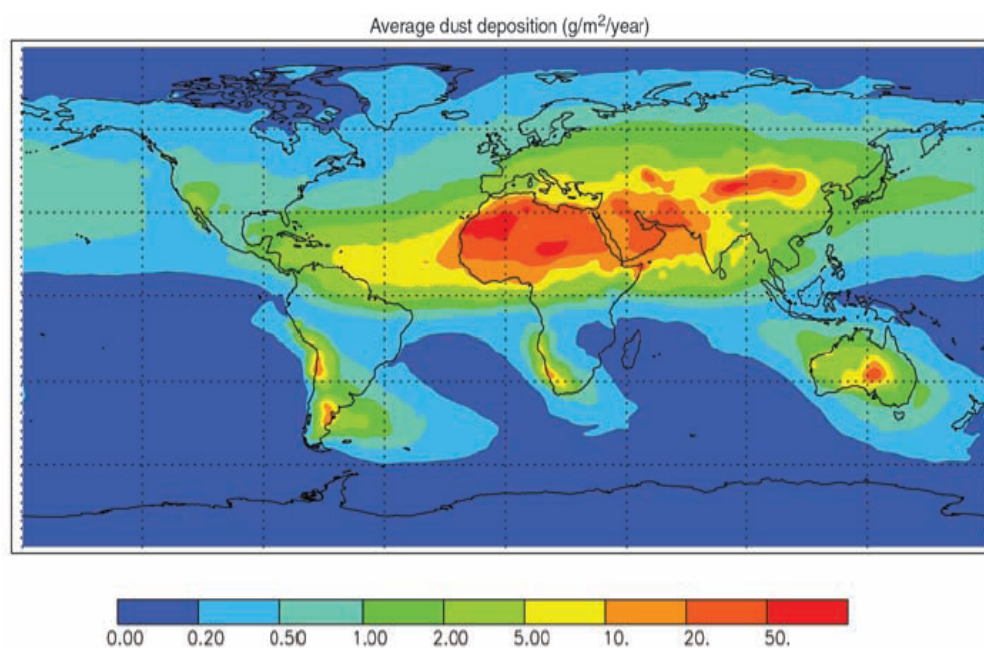
Η ατμοσφαιρική εναπόθεση λοιπόν στοιχείων, όπως ο σίδηρος, το άζωτο και ο φώσφορος μπορεί να επιδράσει στο βιολογικό ισοζύγιο ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος προκαλώντας ουσιαστικές αλλαγές αφού τα στοιχεία αυτά είναι μεταξύ των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών για την ανάπτυξη ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος. Η μειωμένη ατμοσφαιρική εναπόθεση μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο του ολιγοτροφισμού, αντίθετα η συνεχής εναπόθεση αλάτων σε μια περιοχή συμβάλλει ουσιαστικά στην αύξηση της ποσότητας του φυτοπλαγκτόν, δημιουργώντας το φαινόμενο του ευτροφισμού.

2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

2.1 ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

Ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, στον εμπλουτισμό των ωκεανών με θρεπτικά συστατικά, μελετήθηκε από πολλούς ερευνητές τις τελευταίες δεκαετίες και ιδιαίτερα ο σίδηρος μόλις την τελευταία δεκαετία (Martin et al., 1990; Coale et al., 1996; Boyd et al., 2000). Αποδείχθηκε λοιπόν ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί σημαντικότατο μονοπάτι μεταφοράς χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων ηπειρωτικής προέλευσης, σε ωκεάνιες περιοχές.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εναπόθεση απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων όπως το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και ιχνοστοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe) και το πυρίτιο (Si) στα επιφανειακά κυρίως θαλάσσια στρώματα, μιας και είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας (Duce et al., 1991; Prospero et al., 1996; Pearl 1997; Jickells 1998; Guerzoni et al., 1999).



Εικόνα 2.1: Ατμοσφαιρική εναπόθεση σκόνης σε g/m²/year. Συνολικά εναποτίθενται 450 Tg/year στους ωκεανούς. Βασισμένοι στο παραπάνω σχήμα κατανέμεται ως εξής : Βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό 43%, Νότιο Ατλαντικό 4%, Βόρειο Ειρηνικό 15%, Νότιο Ειρηνικό 6%, Ινδικό 25% και Νοτιότερα 6% (Jickells et al., 2005).

Η αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών είναι καίριας σημασίας, καθώς η εισροή αυτών των ουσιών από την ατμόσφαιρα στη θάλασσα μπορεί να συμβάλει ουσιαστικά στην μεταβολή του κύκλου του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου και του οξυγόνου,

στοιχείων σημαντικών για τη βιοποικιλότητα μιας περιοχής με θετικές και αρνητικές επιπτώσεις.

Μέσω λοιπόν της εναπόθεσης καθίσταται δυνατή η αύξηση της παραγωγικότητας μιας ολιγοτροφικής περιοχής, μέσω βελτίωσης των «τροφικών» της συνθηκών, ή αντίθετα μπορεί να παρατηρηθεί το μη επιθυμητό φαινόμενο του ευτροφισμού, λόγω υπερβολικής αύξησης του φυτικού και ζωικού πληθυσμού. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι μέσω της ατμοσφαιρικής οδού καταλήγουν στους ωκεανούς επικίνδυνες ενώσεις των βαρέων μετάλλων (Cd, Pb), τοξικοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και δυνητικά μεταλλαξιογόνα χημικά με ιδιαίτερα βλαβερές συνέπειες για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών εξαρτάται από την εποχή του χρόνου, τα ιδιαίτερα γεωγραφικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής, τα καιρικά φαινόμενα και τις μετεωρολογικές συνθήκες.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι επεισόδια μεταφοράς σκόνης (dust storms) και σημαντικά γεγονότα ρύπανσης από βιομηχανικά και αστικά κέντρα μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών, ανάλογα με τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες.

Από το φθινόπωρο έως την άνοιξη καθοριστικό ρόλο για την εισροή θρεπτικών συστατικών στους ωκεανούς κατέχουν τα υδρολογικά φαινόμενα (upwellings) και τα γλυκά νερά (ποτάμια). Αντίθετα κατά την θερινή περίοδο, κυρίως στις 'κλειστές' θάλασσες λόγω της παρατηρούμενης στρωματοποίησης των υδάτων, η ατμόσφαιρα καθίσταται το κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς πολλών ενώσεων (Bethoux et al., 1989).

Άλλο παράδειγμα αποτελεί το γεγονός ότι σε παγκόσμια κλίμακα, όπως φαίνεται και από την Εικόνα 2.1, έχει διαπιστωθεί ότι η εναπόθεση στο Βόρειο Ημισφαίριο είναι μεγαλύτερης κλίμακας σε σχέση με το Νότιο (Duce et al., 1991, Gao et al., 2001). Στο Βόρειο Ημισφαίριο βρίσκεται το μεγαλύτερο μέρος των ηπειρωτικών εκτάσεων του πλανήτη, άρα είναι αναμενόμενο ότι σε αυτό λαμβάνουν χώρα και οι περισσότερες ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Αυτές οι ιδιαιτερότητες του Βορείου Ημισφαιρίου συνεπάγονται και αυξημένη παραγωγή άρα και εναπόθεση θρεπτικών συστατικών σε σχέση με το Νότιο. Ακόμα στις περιοχές των λιμνών η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί την κύρια πηγή ανόργανων θρεπτικών συστατικών καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου (Baker et al., 1984; Zhang et al., 2002).

2.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ο σίδηρος εναποτίθεται στους ωκεανούς μέσω των ποταμών και λοιπών γλυκών νερών, της ατμοσφαιρική εναπόθεση καθώς και μέσω διαδικασιών στον πυθμένα της θάλασσας, (υδροθερμική δραστηριότητα).

Η ατμοσφαιρική αφθονία και η διαλυτότητα του σιδήρου είναι σημαντικές για τις ωκεάνιες περιοχές, καθώς θεωρείται ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να έχει ρυθμιστικό ρόλο για τη θαλάσσια παραγωγικότητα. (Martin and Fitzwater, 1988; Martin et al., 1991). Γενικά η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι ένας παράγοντας που ανάλογα με τις συνθήκες συμβάλει αρκετά στον εμπλουτισμό διαφόρων περιοχών με θρεπτικά συστατικά

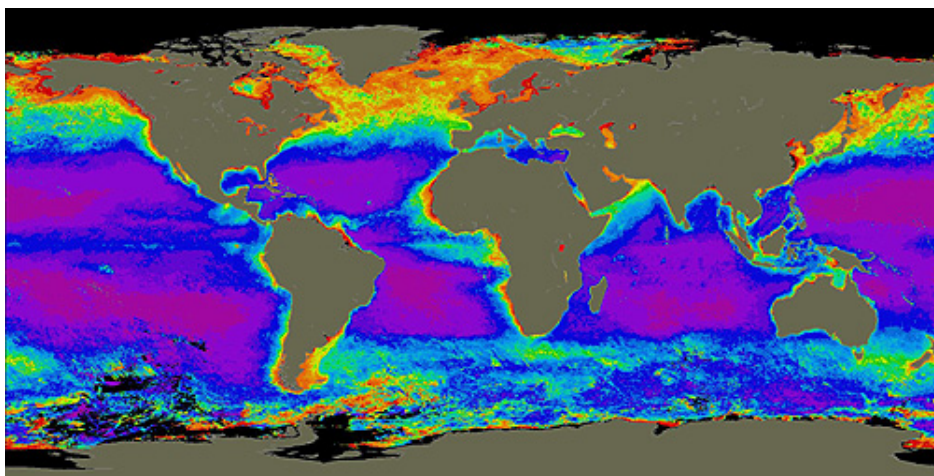
Η ατμοσφαιρική εναπόθεση σιδήρου μπορεί να επηρεάσει τον κύκλο του αζώτου σε θαλάσσια οικοσυστήματα, καθώς αυτή μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό της αφομοίωσης του αζώτου. Ο σίδηρος είναι ιδιαίτερα σημαντικό ιχνοστοιχείο για διάφορα ενζυμικά συστήματα όπως: φωτοσύνθεση, κυτταρική αναπνοή και αφομοίωση αζώτου από μικροοργανισμούς (βακτήρια όπως τα *Trichodesmium* sp.). Κατ' επέκταση αποτελεί περιοριστικό παράγοντα του αζώτου (N_2)–μικροοργανισμών αφομοίωσης και ελέγχει την αφομοίωση του αζώτου (Paerl et al., 1994; Howard and Rees, 1996; Falkowski et al., 1997).

Ακόμα η εναπόθεση σιδήρου μπορεί να επηρεάσει το βιογεωχημικό κύκλο του άνθρακα και με τον τρόπο αυτό το παγκόσμιο κλίμα. Η συνεχής εισροή σιδήρου σε ωκεάνιες περιοχές με χαμηλά επίπεδα χλωροφύλλης (HNLC : High Nutrient Low Chlorophyll), που οφείλεται σε εναπόθεση σκόνης που προέρχεται από ξηρές περιοχές, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας της θαλάσσιας περιοχής, οδηγώντας σε απορρόφηση του ατμοσφαιρικού CO_2 , μείωση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας και αλλαγή του κλίματος καθώς το CO_2 είναι ένα από τα κύρια θερμοκηπικά αέρια.

Σε περιοχές όπως η Ανταρκτική και ο Ειρηνικός ωκεανός, με χαμηλά επίπεδα χλωροφύλλης (HNLC), η εναπόθεση σκόνης, σημαντικής πηγής σιδήρου, βρίσκεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. (Uematsu, 1987; Duce and Tindale, 1991). Αντίθετα, ο Βόρειος Ατλαντικός δέχεται μεγάλη ροή σκόνης από την Σαχάρα, (Prospero et al., 1981; Kremling and Streu, 1993) με ικανοποιητική ποσότητα σιδήρου, πράγμα που συνεπάγεται πλήρη αφομοίωση των διαθέσιμων θρεπτικών ουσιών.

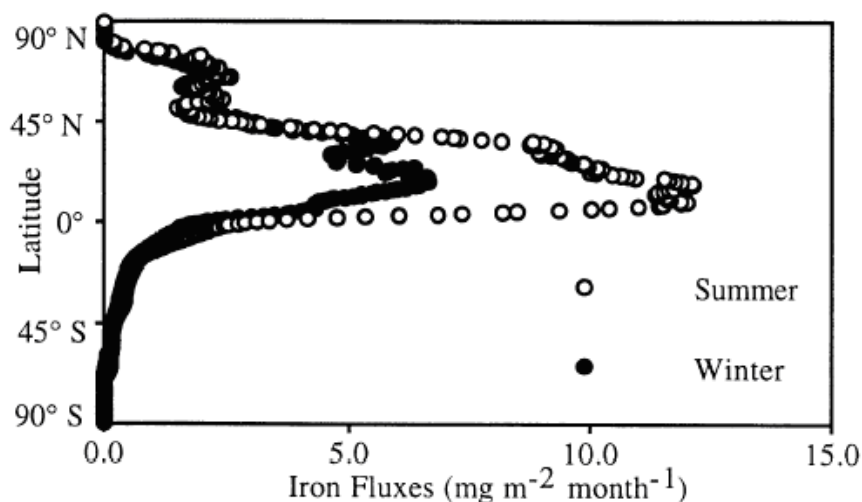
Με τη βοήθεια δορυφόρων καθίσταται δυνατή η απεικόνιση της παγκόσμιας κατανομής χλωροφύλλης για τη χρονική περίοδο 1978-1986. Το μοβ και το μπλε χρώμα

αντιπροσωπεύουν χαμηλές συγκεντρώσεις ουσίας, ενώ το κίτρινο και κόκκινο αναπαριστούν περιοχές με αυξημένα επίπεδα χλωροφύλλης.



Εικόνα 2.2 : Μέση τιμή χλωροφύλλης “α” σε mg/m^3 (1978-1986), δορυφορικά δεδομένα.

Ενώ σε παγκόσμια κλίμακα, όπως φαίνεται και από τις Εικόνες 2.3, η εναπόθεση στο Βόρειο Ημισφαίριο είναι μεγαλύτερης κλίμακας σε σχέση με το Νότιο και ιδιαίτερα το καλοκαίρι (Duce et al., 1991, Gao et al., 2001). Είναι αναμενόμενο λόγω των αυξημένων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που λαμβάνουν χώρα στο Βόρειο Ημισφαίριο, να υπάρχει αυξημένη παραγωγή άρα και εναπόθεση θρεπτικών συστατικών σε σχέση με το Νότιο.



Εικόνα 2.3: Σύγκριση ατμοσφαιρικής ροής σιδήρου μεταξύ καλοκαιριού – χειμώνα στο Βόρειο και Νότιο Ημισφαίριο.

Η πλειοψηφία των αερολυμάτων προέρχεται κυρίως από ξηρές περιοχές με κυριότερες τη Βόρεια Αφρική, ερήμους της Ασίας και την Μέση Ανατολή.

Παρόλο που μεγάλη ποσότητα σιδήρου (από το έδαφος) παρέχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και των εκροών των ποταμών (Guieu et al., 1996), η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου για το φυτοπλαγκτόν διαφοροποιεί την κατάσταση. Το ποσοστό των διαλυτών άρα και βιοδιαθέσιμων ειδών Fe είναι σχετικά μικρό σε σχέση με το συνολικό Fe της θάλασσας (Anderson and Morel, 1982). Ο Fe, απαντάται σε μοριακή και κolloειδή μορφή, οι οποίες προκειμένου να αφομοιωθούν από το φυτοπλαγκτόν πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε διαλυτή μορφή (Finden et al., 1984; Rich and Morel, 1990; Wells et al., 1991).

Η βροχή είναι σημαντική πηγή διαλυτού και σταθερού σιδήρου, κυρίως στη δισθενή οξειδωτική του κατάσταση, ο οποίος είναι βιοδιαθέσιμος και αφομοιώνεται άμεσα από το φυτοπλαγκτόν. Αντίστοιχα η εναπόθεση αερολυμάτων μπορεί να είναι μια σημαντική πηγή διαλυτού σιδήρου στην επιφάνεια των υδάτων. Υψηλές συγκεντρώσεις βιοδιαθέσιμου Fe έχουν μετρηθεί στο νερό της ομίχλης (Behra and Sigg, 1990), στα σύννεφα (Zhu et al., 1993) και στα αερολύματα ωκεάνιων περιοχών (Zhuang et al., 1992, Zhu et al., 1997).

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα σύννεφα και στη βροχή, που περιέχουν σωματίδια σκόνης τείνουν να επηρεάσουν την ιονική δραστηριότητα των ιόντων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Έτσι αυξάνεται η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου με αποτέλεσμα όταν πλέον αυτός εναποτίθεται στο θαλάσσιο περιβάλλον να συμβάλει σε σημαντικό βαθμό στην άνθιση του φυτοπλαγκτόν άρα και στην αύξηση της παραγωγικότητας μιας υδάτινης μάζας (Guerzoni et al., 1999).

Παρακάτω παρατίθενται κάποια γενικά χαρακτηριστικά, οι μορφές και ο βιογεωχημικός κύκλος του σιδήρου καθώς και η σημασία του για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής σε πολλά ηπειρωτικά και θαλάσσια οικοσυστήματα.

3. ΣΙΔΗΡΟΣ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Ο σίδηρος είναι το 26^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα είναι μεταβατικό στοιχείο, αρκετά δραστικό και σχηματίζει έγχρωμες και παραμαγνητικές ενώσεις. Είναι ένα από τα σημαντικότερα ιχνοστοιχεία για τους έμβιους οργανισμούς, απαραίτητος για την ύπαρξη κάθε μορφής ζωής στον πλανήτη. Είναι συστατικό πολλών πρωτεϊνών, συμμετέχει στην αναπνοή και στην φωτοσύνθεση.

Το γεγονός ότι είναι αναπόσπαστο μέρος πολλών πρωτεϊνών και ενζύμων που είναι απαραίτητα στοιχεία για την υγεία, καθώς και αναγκαίο στοιχείο για τη ρύθμιση της ανάπτυξης και διαφοροποίησης των κυττάρων είναι ενδεικτικό για την σημασία του στη διαίτιση της ζωής στη Γη.

Στο ανθρώπινο σώμα ο σίδηρος αντιπροσωπεύει το 0,1% των ιχνοστοιχείων και η συνολική ποσότητα που περιέχεται στο σώμα ενός ενήλικα κατά μέσο όρο είναι 4g. Αποτελεί βασικό συστατικό της αιμοσφαιρίνης που βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια και μεταφέρει το οξυγόνο από τους πνεύμονες στους ιστούς, καθώς και συστατικό της μυοσφαιρίνης που είναι συστατικό των μυών και μεταφέρει το οξυγόνο στους μύες.

Βρίσκεται με δύο μορφές στις τροφές, με τη μορφή της αίμης (heme iron) και με τη μορφή της μη-αίμης (non-heme iron) και μπορεί να αποθηκευτεί στο σώμα ως φεριτίνη και αιμοσιδηρίνη, η οποία βρίσκεται κυρίως στο μυελό των οστών και στο συκώτι. Στο αίμα μεταφέρεται ενωμένος με την πρωτεΐνη τρανσφερίνη και αποβάλλεται από τον οργανισμό με την αποβολή των κυττάρων του γαστρεντερικού συστήματος, του ουροποιητικού συστήματος και της επιδερμίδας. Έλλειψη σιδήρου προκαλεί σιδηροπενική αναιμία.

Ακόμα συμμετέχει στην αναπνοή μέσω μιας αλυσίδα αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων από το NADH και FADH₂ στο οξυγόνο μέσω πρωτεϊνικών συμπλόκων και προσθετικών ομάδων. Ο σίδηρος είναι δομικό συστατικό των πρωτεϊνικών συμπλόκων (πχ κυτόχρωμα, σύμπλοκο Fe-S). Ο Fe(III) ανάγεται προς Fe(II) ως δέκτης ενός ηλεκτρονίου και ξανά οξειδώνεται προς Fe(III) καθώς αποδίδει το ηλεκτρόνιο προς τον επόμενο κρίκο της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων (Nation 2002). Τέλος όπως προαναφέραμε συμμετέχει στη φωτοσύνθεση, όπου όπως στην κυτταρική αναπνοή, έτσι και στην φωτοσύνθεση ο Fe αποτελεί δομικό συστατικό πρωτεϊνών μεταφοράς e⁻ από το H₂O στο NADPH.

3.2 ΠΗΓΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Στην ατμόσφαιρα αλλά και στα θαλάσσια οικοσυστήματα ο σίδηρος ελευθερώνεται μέσω ανθρωπογενών και φυσικών διεργασιών. Παρά το γεγονός ότι είναι το 2^ο πιο άφθονο μέταλλο (μετά το νικέλιο), και το 4^ο πιο άφθονο στοιχείο του στερεού φλοιού της γης (μετά το οξυγόνο, πυρίτιο και αλουμίνιο) είναι ιδιαίτερα σπάνιο στα ωκεάνια συστήματα και παρουσιάζεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα φυσικά ύδατα.

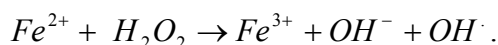
Η συγκέντρωση του σιδήρου στα ποτάμια ή στις λίμνες είναι μικρότερη του 1mg/l, στη θάλασσα 1-3μg/l και στο έδαφος περίπου 200mg/l. Σε ευτροφικά και κυρίως σε όξινα νερά, οι συγκεντρώσεις του σιδήρου μπορούν να αυξηθούν σημαντικά. Το πόσιμο νερό δεν πρέπει να περιέχει παραπάνω από 200μg/l σιδήρου.

Μια από τις σημαντικότερες πηγές σιδήρου στα φυσικά νερά είναι τα εδάφη. Διεργασίες χημικής ή φυσικής διάβρωσης του γεωλογικού υλικού και αποσάθρωση των ηπειρωτικών εδαφών και πετρωμάτων, μετασχηματίζουν το σίδηρο από τη στερεή στη διαλυτή και σωματιδιακή μορφή του. Στην φύση βρίσκεται με τη μορφή οξειδίων και ορυκτών, με το πυρίτιο και το θείο.

Στα φυσικά νερά καθώς και στα υγρά απόβλητα ο σίδηρος βρίσκεται σε διαλυτή ή κolloειδή, ανόργανη ή οργανική μορφή. Μπορεί επίσης να είναι δισθενής ή τρισθενής, αιωρούμενος ή διαλυμένος. Συνήθως στα υγρά βιοχημικά απόβλητα, αλλά και στα απόβλητα από καλλιέργειες παρατηρούνται αυξημένες ποσότητες σιδήρου. Σε γενικές γραμμές σε νερά πλούσια σε οξυγόνο, ο τρισθενής σίδηρος είναι περισσότερος σταθερός.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου σε επίπεδα της τάξης του 1-2mg/l, μπορεί να δώσουν μια δυσάρεστη μυρωδιά στο νερό. Τα ύδατα που χρησιμοποιούνται για ύδρευση πόλεων και κάλυψη βιομηχανικών αναγκών πρέπει να παρέχουν λιγότερο από 0.2-0.3mg/l, διαφορετικά η περίσσεια σιδήρου προκαλεί καθίζηση υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, το οποίο καταστρέφει τις σωλήνες μεταφοράς νερού.

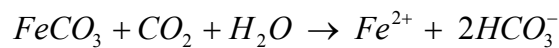
Η χρόνια συσσώρευση σιδήρου μπορεί να οδηγήσει στην πρόκληση ασθενειών όπως κίρρωση του ήπατος, διαβήτη, καρδιοπάθεια, φθορά του νευρικού συστήματος και αυξημένη πιθανότητα εκδήλωσης καρκίνου (Gourley *et al.*, 2003), ενώ ακόμα αυξάνει την παραγωγή δραστικών υδροξυλοριζών (κύκλος Fenton):



3.3 ΜΟΡΦΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ο σίδηρος απαντάται είτε στη διαλυτή είτε στη σωματιδιακή του μορφή. Σημαντική συμβολή στις ποσότητες σωματιδιακού σιδήρου που απαντώνται στην ατμόσφαιρα έχουν η μεταφορά σκόνης από ερήμους, η φυσική διάβρωση και αποσάθρωση των ηπειρωτικών εδαφών και πετρωμάτων, καθώς και άλλες βιογενείς πηγές (υπολείμματα φυτών κτλ).

Στα εδάφη και στα πετρώματα απαντάται ως αδιάλυτο οξείδιο του σιδήρου, όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3) και μαγνητίτης (Fe_3O_4), ως θειούχος σίδηρος (σιδηροπυρίτης, FeS_2) και ως ελαφρά διαλυτός ανθρακικός σίδηρος (σιδηρίτης, $FeCO_3$). Ο σιδηρίτης μπορεί να διαλυθεί ευκολότερα σε νερά που περιέχουν μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



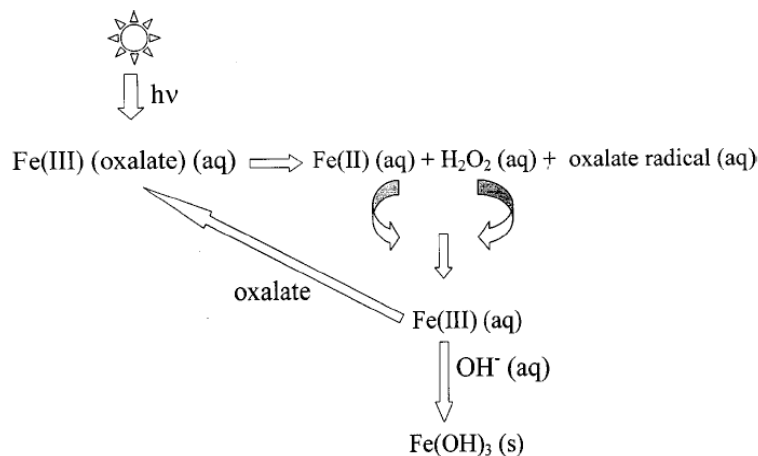
Στα φυσικά νερά μπορεί να βρίσκεται είτε με τη μορφή σωματιδιακού (1μm-100μm) είτε με τη μορφή διαλυτού σιδήρου (0,1μm-0,1nm). Οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις που κυριαρχούν στο διαλυτό σίδηρο είναι ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) και ο τρισθενής (Fe^{3+}). Στη διαλυτή του μορφή ο σίδηρος μπορεί να βρίσκεται ελεύθερος ή να σχηματίζει σύμπλοκα με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες. Μοντέλα υπολογισμών και συσχετίσεις αναλύσεων υποδεικνύουν ότι ο $Fe(II)_{(aq)}$ εμφανίζεται σχεδόν αποκλειστικά σαν ελεύθερο ιόν, ενώ ο $Fe(III)_{(aq)}$ συζευγμένος με τη μορφή οξαλικών και $Fe(OH)^+_{2(aq)}$ εξαρτώμενο από το εύρος του pH (Willey et al., 2000).

Κάτω από όξινες (pH<3-4) και αναγωγικές συνθήκες, ο σίδηρος σε υδατικό περιβάλλον βρίσκεται κυρίως ως $Fe(II)$. Στα περισσότερα φυσικά ύδατα η διαλυτότητα του $Fe(II)$ είναι μικρή λόγω των ενώσεων FeS και $FeCO_3$ που σχηματίζει. Τα ιόντα $Fe(III)$ κυριαρχούν σε όξινες (pH<3) και οξειδωτικές συνθήκες, ο $Fe(OH)_3$ κυριαρχεί σε βασικές και οξειδωτικές συνθήκες και τέλος σε βασικές και αναγωγικές συνθήκες το $Fe(OH)_2$ είναι σταθερό.

Σε οξυγονωμένα συστήματα, όπως η βροχή, ο $Fe(III)$ θεωρείται το κύριο είδος σιδήρου (Moore et al., 1984; Zhuang et al., 1990) λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητας του ορυκτού σιδήρου στα φυσικά ύδατα (Zhu et al., 1992) και στον θερμοδυναμικά ασταθή χαρακτήρα του $Fe(II)$ στα οξυγονωμένα ύδατα. Αν και ο $Fe(III)$ είναι η θερμοδυναμική σταθερή κατάσταση οξείδωσης του σιδήρου στο νερό, ένα ιδιαίτερα σημαντικό μέρος του διαλυμένου σιδήρου

στην επιφάνεια των θαλάσσιων υδάτων απαντάται ως Fe(II) (Wells et al., 1995; Zhuang et al., 1995).

Έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα ή προσθήκη οξειδωτικών προκαλεί οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή σίδηρο, ο οποίος μπορεί να υδρολυθεί και να δώσει αδιάλυτο υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Η μετατροπή μεταξύ των Fe(II) και Fe(III) στην βροχή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην αλλαγή των επιπέδων της UV ακτινοβολίας. Από πρόσφατες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι ο προσδιορισμός του σιδήρου στην βροχή υποκινείται φωτοχημικά (Kieber et al., 2001; Willey et al., 2000). Ο Fe(II) παράγεται μέσω φωτοχημικής αναγωγής του σωματιδιακού ή διαλυτού Fe(III) (Kieber et al., 2001) και στην παρακάτω εικόνα φαίνεται αυτή η αναγωγή.

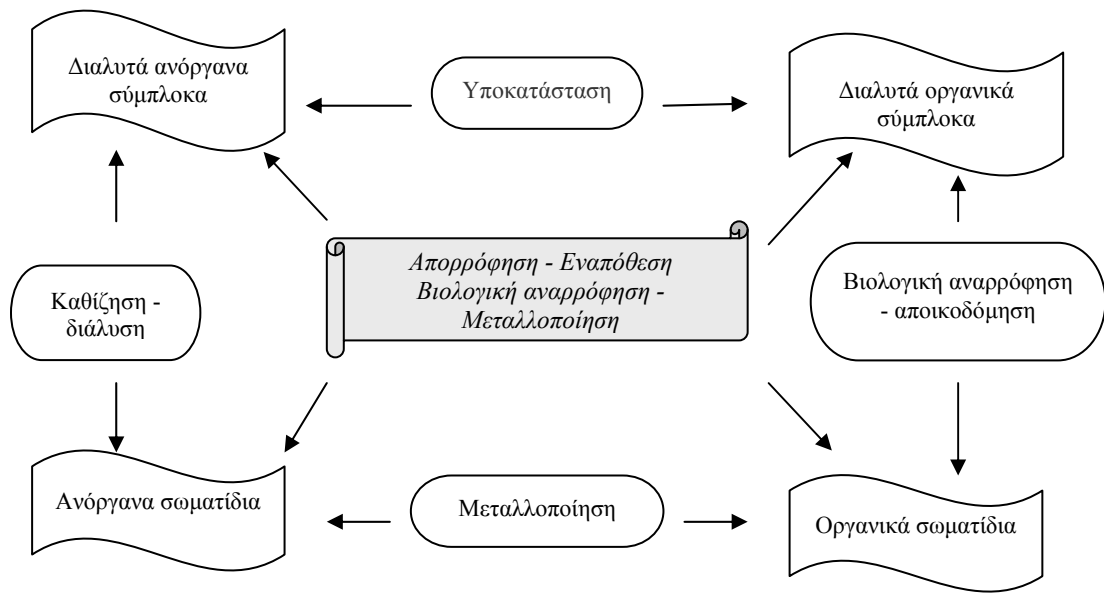


Εικόνα 3.1: Ένα απλό μοντέλο που περιγράφει τον κύκλο διάφορων ειδών σιδήρου στη βροχή (Willey et al., 2000)

Η συγκέντρωση του σιδήρου στα φυσικά νερά επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες : τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, τις ανόργανες και οργανικές ενώσεις, την απορρόφηση και την κατακρήμνιση.

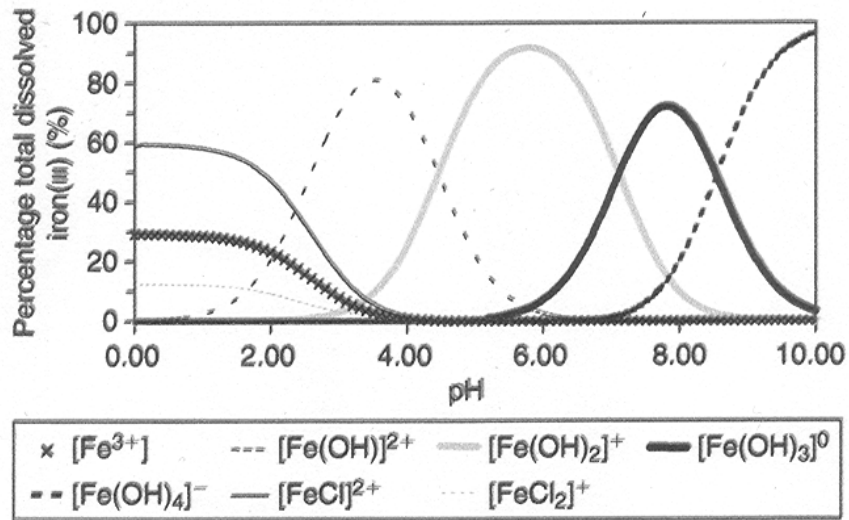
Ακόμα ο φυσικοχημικός προσδιορισμός του εξαρτάται από τις ετερογενείς ισορροπίες μεταξύ σωματιδιακών και διαλυτών φάσεων (Εικόνα 3.2) και η συγκέντρωση του σε στερεή και σωματιδιακή φάση εξαρτάται από τον ρυθμό κάθε διαδικασίας και τη σύνθεση των φυσικών νερών.

Οι διαδικασίες αυτές περιπλέκονται περισσότερο με την ύπαρξη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων μεταξύ του τρισθενούς και του περισσότερο διαλυτού δισθενούς σιδήρου.

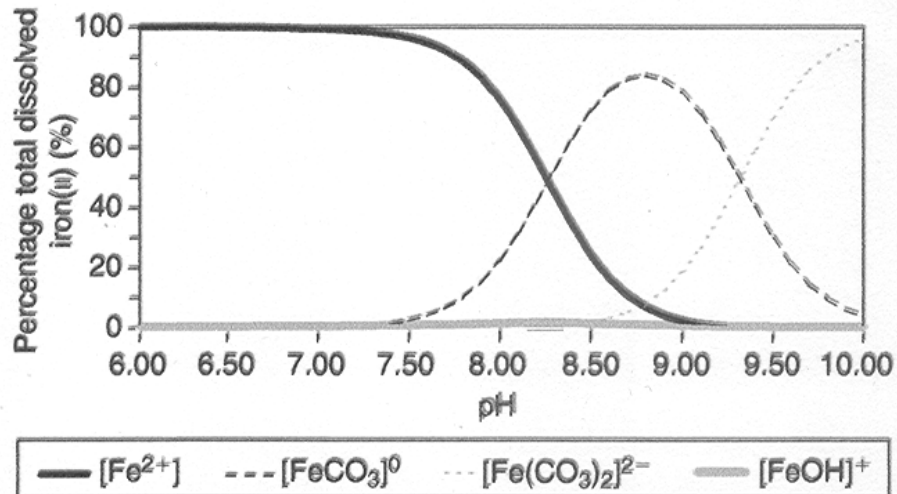


Εικόνα 3.2: Μεταφορά σιδήρου στα φυσικά νερά (Ussher et al., 2004)

Λεπτομέρειες για διάφορες μορφές σιδήρου όπως ο συνολικός διαλυτός Fe(II) και Fe(III) συναρτήσει του pH σε φυσικά ύδατα παρατίθενται παρακάτω (Liu and Millero et al, 2002).



Εικόνα 3.3: Μορφές Fe(III) συναρτήσει του pH στα φυσικά νερά



Εικόνα 3.4: Μορφές Fe(II) συναρτήσει του pH στα φυσικά νερά

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα, συγκεκριμένα για το Fe(III) τα είδη υδρόλυσης του Fe(III) κυριαρχούν σε $\text{pH} > 4$. Όσο το pH αυξάνεται λόγω αύξησης της δραστηριότητας των OH^- , αυξάνεται η χημική συγγένεια του Fe(III) με συμπλοκοποιητές οξυγόνου.

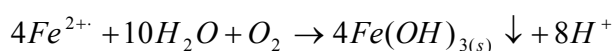
Ο Fe(II) σε βασικό περιβάλλον ($\text{pH} > 7$) και παρουσία ανθρακικών και OH^- σχηματίζει ανόργανες σύμπλοκες ενώσεις. Ενώ για $\text{pH} < 7$ αναπτύσσει ασθενείς ενώσεις. Η διαλυτότητά του εξαρτάται από το εάν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, εξαιτίας σχηματισμού αδιάλυτων ειδών του σιδηρίτη (FeCO_3). Σε συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες ($\text{pH} \sim 7$) ο σίδηρος απαντάται ως Fe(II) και $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3.4 Ο ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ο σίδηρος απαντάται κυρίως στο φλοιό της γης, αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο κύκλος του να επηρεάζεται και να καθορίζεται από τις φυσικοχημικές διεργασίες του εδάφους.

Η κυριότερη μορφή φυσικών αποθεμάτων σιδήρου είναι τα ορυκτά σιδηροπυρίτης και σιδηρίτης, συστατικά των πυριγενών, μεταμορφικών και ιζηματογενών πετρωμάτων. Μέρος των ποσοτήτων σιδήρου που είναι παγιδευμένα στα πετρώματα, μέσω της διάβρωσης του εδάφους απελευθερώνονται στο περιβάλλον και μεταφέρονται εξαιτίας της κίνησης των αέριων μαζών από περιοχή σε περιοχή.

Όπως τα εδάφη στην ξηρά, έτσι και τα ιζήματα στον πυθμένα των ωκεανών και των λιμνών μπορούν να λειτουργήσουν ως αποθήκες σιδήρου. Στα θαλάσσια ιζήματα, ο σίδηρος έχει αφθονία 1-20 % (ανά βάρος) με υψηλότερο εμπλουτισμό να βρίσκεται κοντά στις υδροθερμες περιοχές (Chester et al., 1976). Ιζήματα μπορούν να σχηματιστούν από διάφορα βακτήρια (που εκλαμβάνουν ενέργεια οξειδώνοντας τον Fe^{2+}). Συγκεκριμένα μπορούν να προκαλέσουν την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων οξειδίων του Fe^{3+} . Η οξείδωση μετάλλων είναι μια χημική διεργασία που μπορεί να σχηματίσει αδιάλυτες ουσίες όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση με τον σχηματισμό του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου.



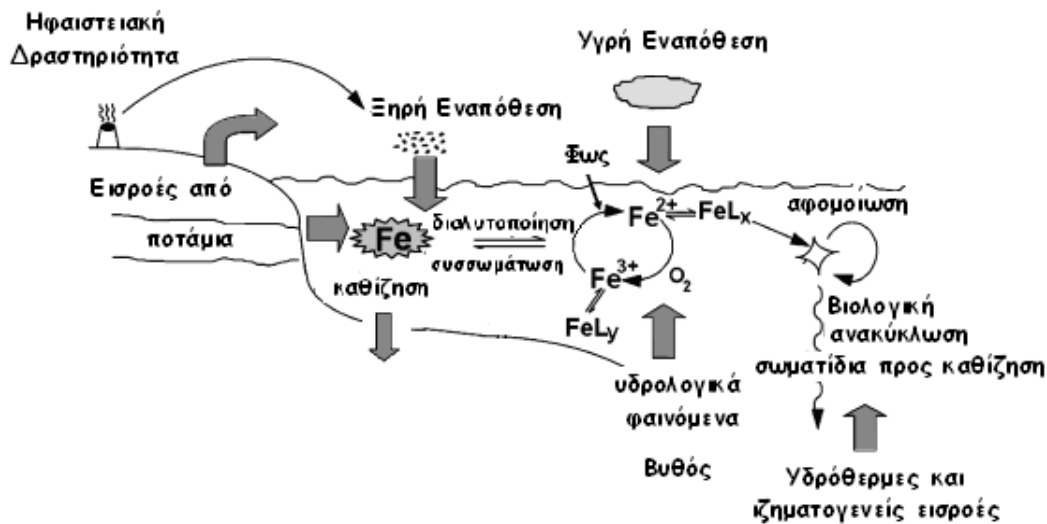
Ο σίδηρος που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα επιστρέφει στην επιφάνεια της γης και των ωκεανών με τη διαδικασία της εναπόθεσης. Σε θαλάσσιο περιβάλλον ο σίδηρος παράλληλα με άλλα μέταλλα, είναι σημαντικά βιοχημικά συστατικά στην ανάπτυξη του πλαγκτόν. Τα βακτηρίδια παράγουν μικρά μόρια που καλούνται siderophores, τα οποία βοηθούν στην πρόσληψη σιδήρου από το περιβάλλον.

Κάποιοι από τους παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανακύκλωση, διαλυτότητα άρα και βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου στον ωκεανό είναι: το φως, η ύπαρξη μικροοργανισμών και η θερμοκρασία.

Ο σίδηρος εναποτίθεται στους ωκεανούς μέσω των ποταμών και λοιπών γλυκών νερών, της ατμοσφαιρική εναπόθεσης καθώς και μέσω διαδικασιών στον πυθμένα της θάλασσας, όπως επανειάωρηση ιζημάτων (υδροθερμική δραστηριότητα) (Εικόνα 3.5 και 3.6).

Για την μεταφορά με οποιονδήποτε από αυτούς τους τρόπους, ο σίδηρος πρώτα πρέπει να κινητοποιηθεί από τη λιθόσφαιρα είτε λόγω φυσικής δράσης (π.χ διάβρωση) είτε λόγω θερμικών και χημικών αντιδράσεων (π.χ ανοξία, έκπλυσης και γεωθερμική δραστηριότητα).

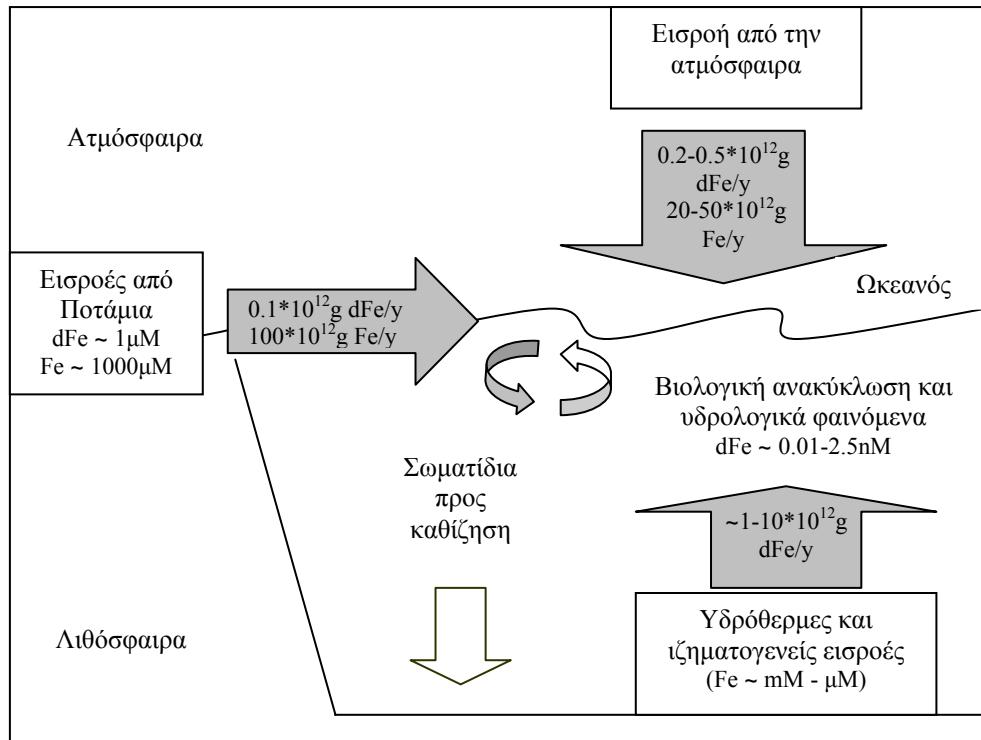
Στις λίμνες, στα ποτάμια και στα θαλάσσια οικοσυστήματα ο σωματιδιακός σίδηρος όπως και άλλα σημαντικά μέταλλα μεταφέρονται από το ένα υδατικό σύστημα στο άλλο ως κolloειδείς χημικές ενώσεις ή προσροφημένα σε σωματίδια. Ο διαλυτός εμφανίζεται κυρίως στις δυο γνωστές οξειδωτικές καταστάσεις, ως δισθενής και τρισθενής. Ο Fe^{2+} οξειδώνεται εύκολα στο λιγότερο διαλυτό Fe^{3+} όταν εκτεθεί στον αέρα. Κάποια οξειδία του σιδήρου όπως και ο Fe σε κolloειδή μορφή προκειμένου να αφομοιωθούν από το φυτοπλαγκτόν πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε διαλυτή μορφή.



Εικόνα 3.5: Βιογεωχημικός κύκλος του σιδήρου (Worsfold et al., 2006).

Είτε στην ατμόσφαιρα, είτε στο ηπειρωτικό ή θαλάσσιο περιβάλλον οι διάφορες μορφές υπόκεινται σε συνεχείς μετασχηματισμούς, ακολουθώντας ένα συνεχώς επαναλαμβανόμενο κύκλο, τον κύκλο του σιδήρου.

Οι κατά προσέγγιση τιμές της παγκόσμιας μεταφοράς σιδήρου, με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις και ροές διαλυτού σιδήρου (dFe) και σωματιδιακού σιδήρου (Fe) παρατίθενται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 3.6: Παγκόσμια Μεταφορά Σιδήρου. Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού σιδήρου (*dFe*) και σωματιδιακού σιδήρου (*Fe*) είναι σε λευκά κουτιά, και η κατά προσέγγιση ετήσια ροή αναπαρίσταται σε άσπρα και σκούρα βέλη. Οι κατά προσέγγιση τιμές συνάγονται από τους Stallard and Edmond, 1983; Martin et al., 1983; Bowers et al., 1977; Jickells et al., 2001; Chester et al., 2000 και Elderfield and Schultz, 1996.

4. ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ

Η Μεσόγειος απλώνεται ανάμεσα στην Ευρώπη, την Ασία και την Αφρική και έχει έκταση 2,5 εκατομμύρια τετραγωνικά χιλιόμετρα. Στα Βόρεια συνορεύει με την Ευρωπαϊκή Ήπειρο, ενώ στα Νότια οριοθετείται από την ευρεία Βόρειο-Αφρικανική ζώνη. Επικοινωνεί με τον Ατλαντικό ωκεανό από τα δυτικά, μέσω των στενών του Γιβραλτάρ, με την Θάλασσα του Μαρμαρά από τα στενά των Δαρδανελίων και με την Ερυθρά Θάλασσα από τη Διώρυγα του Σουέζ.



Εικόνα 4.1: Μεσόγειος Θάλασσα

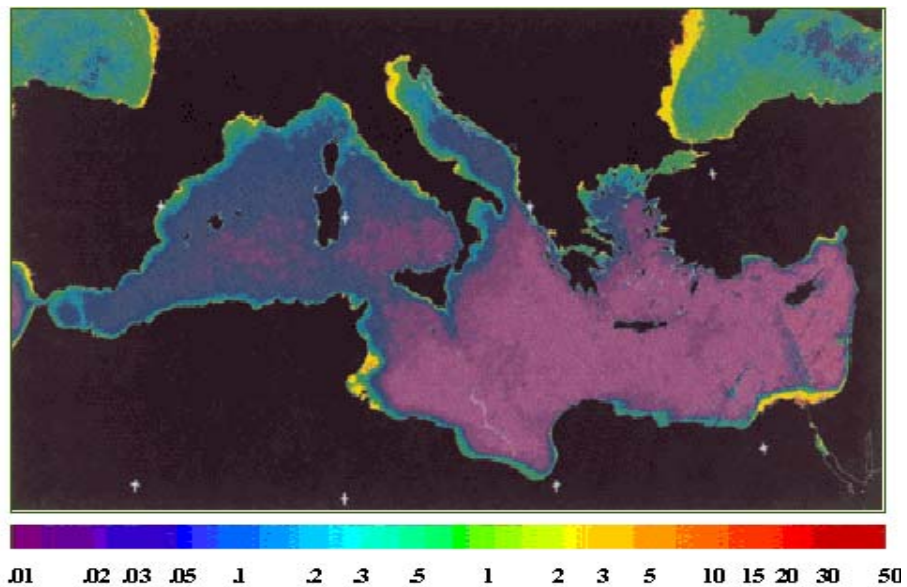
Λόγω της θέσης της δέχεται επιδράσεις τόσο από τις βιομηχανοποιημένες Ευρωπαϊκές χώρες, όσο και από τις άγονες Αφρικανικές ερήμους (Σαχάρα).

Στα στενά του Γιβραλτάρ έχουμε επιφανειακή είσοδο ωκεάνιου νερού προς τη Μεσόγειο, γνωστή ως *west-east anti estuarine circulation*, και έξοδο νερού από τα βαθύτερα στρώματα της Μεσογείου προς τον Ατλαντικό ωκεανό. Το φαινόμενο αυτό ουσιαστικά αντιπροσωπεύει την ανταλλαγή νερών μεταξύ της Μεσογείου και του Ατλαντικού ωκεανού και πιο συγκεκριμένα την εισροή επιφανειακών νερών από τον Ατλαντικό και την αντίστοιχη εκροή βαθιών Μεσογειακών νερών.

Το φαινόμενο της ανταλλαγής νερού που παρουσιάζεται στα στενά του Γιβραλτάρ έχει σαν αποτέλεσμα η Μεσόγειος να χάνει πολλά από τα θρεπτικά της συστατικά καθώς ανταλλάσσει τα πλούσια βαθιά νερά της με φτωχότερα επιφανειακά νερά από τον Ατλαντικό. Το νερό που μπαίνει στη Μεσόγειο είναι περισσότερο από αυτό που βγαίνει και έτσι

καλύπτεται το έλλειμμα που δημιουργείται από την εξάτμιση. Τα νερά της Μεσογείου έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλάτι από τα νερά του Ατλαντικού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν η Μεσόγειος θάλασσα θεωρείται ως μία από τις πιο ολιγοτροφικές περιοχές στον κόσμο, όσον αφορά στην πρωτογενή παραγωγή και στις συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων και χλωροφύλλης 'α'. Κύριο χαρακτηριστικό της περιοχής είναι ότι παρατηρείται διαβάθμιση στη συγκέντρωση των θρεπτικών της συστατικών, και πιο συγκεκριμένα μείωση τους, από τα δυτικά προς τα ανατολικά της Μεσογειακής λεκάνης.



Εικόνα 4.2: Μέση Τιμή χλωροφύλλης 'α' σε mg/m³ (1979-1982), δορυφορικά δεδομένα

Η ιδιαιτερότητα αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μειωμένων ποσοτήτων χλωροφύλλης 'α' στην ΝΑ περιοχή της Μεσογείου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο, παρατηρείται εύκολα και μέσω των δορυφόρων (Εικόνα 4.2), το οποίο αποτελεί επιβεβαίωση της υπόθεσης πολλών ερευνητών ότι το Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου είναι πιο ολιγοτροφικό σε σχέση με το Δυτικό.

Τα θαλάσσια οικοσυστήματα τροφοδοτούνται με θρεπτικά συστατικά, εκτός από τις εσωτερικές διεργασίες ανακύκλωσης και αναγέννησης, κυρίως από εξωτερικές πηγές, με σημαντική ανθρωπογενή συμμετοχή. Τέτοιες πηγές είναι τα μεγάλα ποτάμια, τα παράκτια αστικά κέντρα και η ατμοσφαιρική εναπόθεση. Βέβαια η συμμετοχή του κάθε παράγοντα εξαρτάται από την γεωγραφική θέση της κάθε περιοχής.

Η ανταλλαγή νερών με τον Ατλαντικό ωκεανό οδηγεί στη συνεχή μείωση της πρωτογενούς παραγωγής στη λεκάνη της Μεσογείου, καθώς τα εισερχόμενα επιφανειακά

νερά του Ατλαντικού παρουσιάζουν έλλειψη θρεπτικών σε αντίθεση με τα εξερχόμενα προς τον ωκεανό βαθιά Μεσογειακά νερά, που είναι σχετικά πλουσιότερα όσον αφορά στο περιεχόμενό τους σε θρεπτικά συστατικά.

Έτσι παρεμποδίζεται η συγκέντρωση χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων στα μεσαία και βαθιά θαλάσσια ύδατα και κατά συνέπεια και στα ιζήματα του πυθμένα, με αποτέλεσμα την περιορισμένη εσωτερική ανακύκλωσή τους, με αποτέλεσμα τα ποτάμια και η ατμοσφαιρική εναπόθεση να αποτελούν τον βασικότερο τρόπο εμπλουτισμού της Μεσογείου σε σίδηρο, άζωτο και φώσφορο. Αν κάποιο από τα συστατικά αυτά δεν είναι διαθέσιμο, τότε μετατρέπεται άμεσα σε ρυθμιστή της παραγωγικότητας της συγκεκριμένης περιοχής.

Σε παγκόσμια κλίμακα, τα επίπεδα εναπόθεσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων που απαντώνται στη Μεσόγειο είναι από τα υψηλότερα που έχουν βρεθεί (Guerzoni et al., 1999, Bergametti et al. 1992). Η πλειοψηφία των αερολυμάτων προέρχεται κυρίως από ξηρές περιοχές με κυριότερες τη Βόρεια Αφρική, ερήμους της Ασίας και την Μέση Ανατολή. Στην περιοχή της Μεσογείου φθάνουν κυρίως αερολύματα Αφρικανικής προέλευσης τα οποία περιέχουν ποσότητες Fe που μπορούν υποθετικά να συμβάλουν στην αύξηση της θαλάσσιας παραγωγικότητας μέσω διαφόρων βιογεωχημικών διαδικασιών (Quetel et al., 1993).

Εκτός από την περιεκτικότητα της σε Fe, η σκόνη της Σαχάρα περιέχει άφθονες ποσότητες άλλων ιχνοστοιχείων, όπως Zn, Mn, Co, Ni και Cu, (Kubilay, 1996) αλλά και θρεπτικών συστατικών, όπως PO_4^{3-} (Talbot et al, 1986; Bergametti et al., 1992; Migon and Sandroni, 1999; Markaki et al., 2003). Η σκόνη της Σαχάρας περιέχει 5-30% $CaCO_3$, (Loye-Pilot et al., 1986), του οποίου η μερική διάλυση δύναται να αυξήσει το pH της βροχής. Με αυτή τη διαδικασία παρέχεται σημαντική ποσότητα διαλυμένου ανόργανου άνθρακα στον ωκεανό, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή $CaCO_3$.

Στην Δυτική Μεσόγειο η υγρή εναπόθεση θεωρείται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς μηχανισμούς εναπόθεσης σκόνης (Loye-Pilot and Martin, 1996, Guerzoni et al., 1997). Ενώ στην Ανατολική Μεσογειακή λεκάνη κυρίαρχος μηχανισμός δείχνει να είναι η ξηρή εναπόθεση, αφού έχει καταγραφεί μια συνολική εναπόθεση σκόνης για το έτος 1992, της τάξης των $13t\ km^{-2}\ year^{-1}$, από τα οποία το 56% αποτελεί ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al., 2000).

Αν και έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές εργασίες σχετικές με το θέμα, ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών στη παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί σε ικανοποιητικό βαθμό, με αποτέλεσμα να

είναι κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω μελέτη. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η σημασία του αζώτου για την παραγωγικότητα μιας περιοχής έχει εκτιμηθεί κατά τη διάρκεια μόλις τριών εργασιών παγκοσμίως, από τις οποίες μόνο μία εστιάζει στην Μεσόγειο (Kouvarakis et al., 2001).

Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν η Ανατολική Μεσόγειο είναι μια περιοχή ιδιαίτερα πρόσφορη και ενδιαφέρουσα για μελέτη, όπου η παρούσα εστιάζει σε ένα από τα παραπάνω θρεπτικά συστατικά : *τον σίδηρο*.

5. ΣΤΟΧΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στις ενότητες που προηγήθηκαν έγινε μια προσπάθεια ανάλυσης του ρόλου των θρεπτικών συστατικών στα θαλάσσια οικοσυστήματα.. Η Μεσόγειος θάλασσα είναι μία από τις λιγότερο παραγωγικές περιοχές παγκοσμίως. Ανάλογα με την εποχικότητα και τις μετεωρολογικές συνθήκες η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών (φωσφόρου, αζώτου και σιδήρου) αποκτά ιδιαίτερη σημασία για το θαλάσσιο οικοσύστημα της Μεσογειακής λεκάνης, αφού ίσως να παρέχει στους υδρόβιους οργανισμούς της περιοχής την δυνατότητα να επιβιώσουν και να αναπτυχθούν.

Για πολλούς μικροοργανισμούς στα θαλάσσια οικοσυστήματα ο σίδηρος είναι σημαντικό θρεπτικό συστατικό. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα που να επιτρέπουν την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών του, αλλά και τον ρόλο της ατμοσφαιρικής του εναπόθεσης. Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων Fe σε ατμοσφαιρικά δείγματα θα δώσει σημαντικές πληροφορίες για την κατανόηση του κύκλου του σιδήρου και του ρόλου της ατμοσφαιρικής του εναπόθεσης στην περιοχή της Μεσογείου.

Κύριος στόχος λοιπόν της παρούσας εργασίας είναι η πληρέστερη διερεύνηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του σιδήρου στην παραγωγικότητα της Ανατολικής Μεσογείου, μέσω μιας σειράς δεδομένων που να επιτρέπουν την διεξαγωγή συμπερασμάτων.

Αναλυτικότερα η παρούσα εργασία έχει τους παρακάτω στόχους:

- ✓ Ανάπτυξη και εφαρμογή φασματομετρικών αναλυτικών τεχνικών για τη μέτρηση των μορφών του διαλυτού σιδήρου. Ακόμα χρήση Φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου. Ενώ τέλος μέσω των δυο παραπάνω μεθόδων επιτυγχάνεται ο υπολογισμός του συνολικού σιδήρου.
- ✓ Πιστοποίηση της ακρίβειας και εγκυρότητά των παραπάνω τεχνικών με συσχέτιση και σύγκριση των παραπάνω μεθόδων με άλλες τεχνικές. Πιο συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό του διαλυτού σιδήρου έγινε σύγκριση μεταξύ δυο φασματοφωτομετρικών μεθόδων. Ενώ για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου έγινε σύγκριση του πειραματικού σωματιδιακού σιδήρου που μετρήθηκε από το ICP – MS και του σωματιδιακού σιδήρου που μπορεί να εξαχθεί υπολογιστικά.

- ✓ Προσδιορισμός της συγκέντρωσης σιδήρου σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης από δύο διαφορετικές δειγματοληπτικές περιοχές της Κρήτης προκειμένου
 - να προκύψουν συμπεράσματα για την εποχικότητα, διαλυτότητα και επικρατούσες μορφές του σιδήρου στις προαναφερθείσες περιοχές
 - να διερευνηθεί η συμμετοχή της ατμόσφαιρας στην μεταφορά και εναπόθεση σιδήρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Α. Μεσογείου και
 - τέλος να διευκρινιστεί αν οι ποσότητες του σιδήρου που εναποτίθενται είναι επαρκείς για να καλύψουν τις ανάγκες του αντίστοιχου θαλάσσιου οικοσυστήματος ή αν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για την παραγωγικότητα.

Η επίτευξη των παραπάνω θα βοηθήσει στην πληρέστερη κατανόηση της σημασίας του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σιδήρου σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα και πιο συγκεκριμένα σε αυτό της Μεσόγειου.

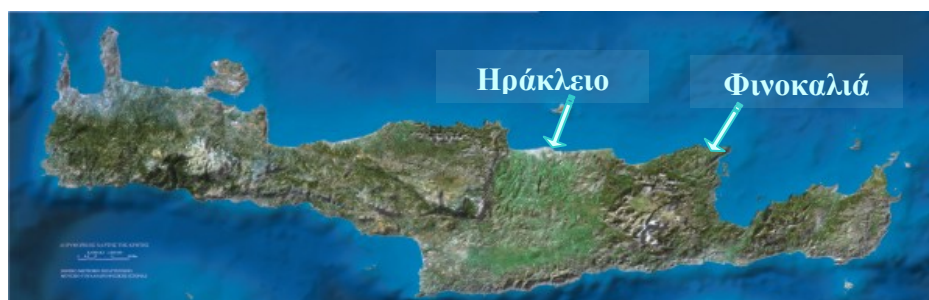
6. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

6.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

Η παρούσα εργασία εστιάζεται στην ανάλυση δειγμάτων που συλλέχθηκαν από δύο διαφορετικές ως προς τα χαρακτηριστικά τους περιοχές της Κρήτης: Ηράκλειο ($35^{\circ}35'N$, $25^{\circ}11'E$) και Φινοκαλιά ($35^{\circ}19'N$, $25^{\circ}40'E$).

Ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης στην Φινοκαλιά, βρίσκεται στα βόρεια παράλια της Κρήτης, στην κορυφή ενός υψώματος (130m) δίπλα στη θάλασσα, σε απόσταση 20km από κατοικημένες περιοχές. Βρίσκεται σε κομβικό σημείο, αντιπροσωπευτικό για το σύνολο της ανατολικής Μεσογείου. Στον σταθμό αυτό πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Στον σταθμό που βρίσκεται στο *Ηράκλειο Κρήτης* ένα από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα του νησιού, συλλέχθηκαν δείγματα υγρής εναπόθεσης. Ο δειγματολήπτης τοποθετήθηκε στον προαύλιο χώρο του Πανεπιστημίου Κρήτης, περίπου 5 χιλιόμετρα από το κέντρο της πόλης.



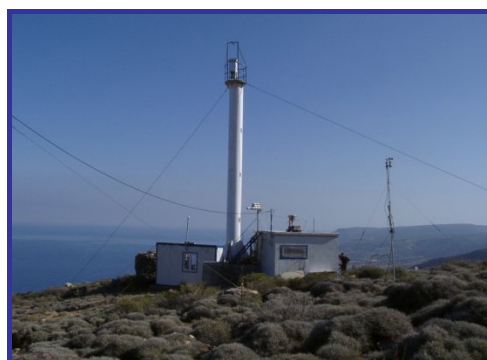
Εικόνα 6.1: Γεωγραφική θέση σταθμών δειγματοληψίας (Ηράκλειο και Φινοκαλιά Κρήτης).

Η Κρήτη τοποθετείται σε κεντρικότατη θέση στην ΝΑ Μεσόγειο, όπου σχεδόν καθ' όλη την διάρκεια του έτος διέρχονται αέριες μάζες προερχόμενες από την κεντρική και Ανατολική Ευρώπη. Εξίσου σημαντική είναι και επίδραση συχνών νότια προερχόμενων αερίων μαζών. Συνεπώς η περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον και υπερτερεί πολύ σε σχέση με άλλους ηπειρωτικούς, παράκτιους σταθμούς δειγματοληψιών, μιας και τα δεδομένα που τη χαρακτηρίζουν μπορεί να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά για την ανοιχτή θάλασσα της ΝΑ Μεσογείου.

6.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΥΓΡΗΣ ΚΑΙ ΞΗΡΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

Το σύνολο των φυσικών διεργασιών (νέφη, ομίχλη, χιόνι, και κυρίως βροχή) που μεταφέρουν το όποιο ατμοσφαιρικό υλικό στην επιφάνεια της γης χαρακτηρίζεται ως *υγρή εναπόθεση*. Η βροχή αποτελεί τη σημαντικότερη κατηγορία υγρής εναπόθεσης, κυρίως εξαιτίας της πολύ μεγαλύτερης συχνότητάς της σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ατμοσφαιρικών ενώσεων λοιπόν απομακρύνονται μέσω της βροχής, πράγμα που δίνει ιδιαίτερη σημασία σε αυτήν την φυσική διεργασία.

Η συλλογή των δειγμάτων υγρής εναπόθεσης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αυτόματου δειγματολήπτη *Van Essen* (Εικόνα 6.2), ο οποίος ήταν τοποθετημένος σε ύψος 2 μέτρων περίπου πάνω από το έδαφος και με την βοήθεια αισθητήρα ανοίγει μόνο κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης, αποκλείοντας έτσι τη συνεισφορά της ξηρής εναπόθεσης.

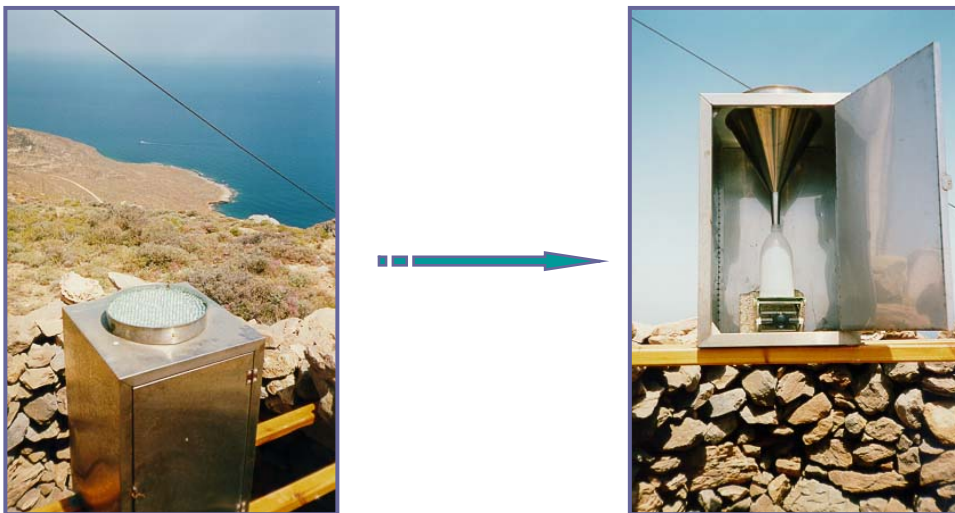


Εικόνα 6.2: Δειγματολήπτης Van Essen (Παν/μιο Ηρακλείου Κρήτης) Εικόνα 6.3: Φινοκαλιά-Κρήτης

Η είσοδος της βροχής στο εσωτερικό του δειγματολήπτη γίνεται μέσω μιας κωνικής επιφάνειας από τεφλόν διαμέτρου 23 cm και καταλήγει με τη βοήθεια ενός μικρότερου χωνιού σε δοχείο από πολυαιθυλένιο όπου και συλλέγεται το δείγμα.

Ενώ πριν και μετά από κάθε γεγονός βροχόπτωσης τα χωνιά και τα δοχεία ξεπλένονται με υπερκαθαρό νερό (nanopure) για την απομάκρυνση τυχόν προσκολλημένων σωματιδίων και μικροοργανισμών. Ο δειγματολήπτης ξεπλένονταν και σε περιπτώσεις που δεν υπήρχε βροχόπτωση για περισσότερες από δυο-τρεις ημέρες για την αποφυγή ρύπανσης και ανάπτυξης μικροοργανισμών.

Η άμεση μεταφορά και κατ' επέκταση απορρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια της γης (βλάστηση, εδάφη κτλ) (Fowler, 1980) χαρακτηρίζεται ως **ξηρή εναπόθεση**. Για την συλλογή των δειγμάτων *ξηρής εναπόθεσης* χρησιμοποιήθηκε συλλέκτης στην περιοχή Φινοκαλιά, όπως φαίνεται και παρακάτω στην Εικόνα 6.4.



Εικόνα 6.4: Συλλέκτης ξηρής εναπόθεσης (περιοχή Φινοκαλιάς).

Η σκόνη εναποτίθεται σε μικρές σφαίρες από χαλαζία, οι οποίες είναι τοποθετημένες σε στρώσεις σε μια κυκλική πορώδη επιφάνεια από αλουμίνιο με διάμετρο 27 εκατοστών. Το όλο σύστημα βρίσκεται πάνω σε ένα χωνί από αλουμίνιο που καταλήγει σε δοχείο από πολυαιθυλένιο. Οι σφαίρες ξεπλένονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα με 300 ml υπερκαθαρού νερού και το εκχύλισμα συλλέγονταν στο δοχείο από πολυαιθυλένιο.

Με τη βοήθεια του συγκεκριμένου συστήματος είναι δυνατόν να υπολογιστεί η συνολική ροή εναπόθεσης για κάθε ένωση, αφού είναι γνωστή η διάμετρος της πορώδους επιφάνειας (επιφάνεια εναπόθεσης) και η χρονική διάρκεια της εκάστοτε δειγματοληψίας.

6.3 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την διασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων μιας μελέτης είναι η σωστή συντήρηση και προσεκτική αποθήκευση των δειγμάτων. Αλλοίωση ή μετατροπή της χημικής σύστασης των δειγμάτων εξαιτίας της όποιας βακτηριακής δραστηριότητας, μπορεί να οδηγήσει σε παραπλανητικά, μη αντιπροσωπευτικά συμπεράσματα για την υπό μελέτη περιοχή. Για το λόγο αυτό ο χειρισμός των δειγμάτων κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας και της ανάλυσης πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή.

Αμέσως μετά την συλλογή και μεταφορά τους στο εργαστήριο τα δείγματα, χωρίζονται σε κλάσματα και τοποθετούνται σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου για τη διεξαγωγή των διαφόρων χημικών αναλύσεων. Έχει διαπιστωθεί ότι το συγκεκριμένο είδος δοχείου δεν επιμολύνει το περιεχόμενο σε αυτό δείγμα (Feniet et al., 1990).

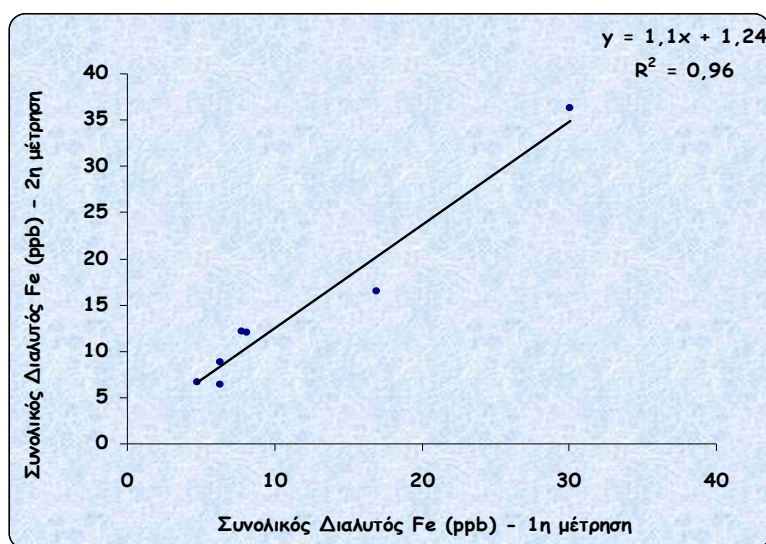
Ακολουθεί αποθήκευση στην κατάψυξη σε θερμοκρασία περίπου -10°C ώστε να αποφευχθεί η όποια αλληλεπίδραση δείγματος και υλικού του δοχείου αποθήκευσης. Κατάψυξη των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες κρίνεται επαρκής, σύμφωνα με το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000.

6.4 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ

Με σκοπό να πιστοποιηθεί αν η διαδικασία συντήρηση των δειγμάτων ήταν επαρκής όσον αφορά την αποτελεσματικότητα έλαβαν χώρα εργαστηριακές δοκιμές. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθεί αν το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης δύναται να διαφοροποιήσει το περιεχόμενο ενός δείγματος σε διαλυτό σίδηρο.

Πραγματοποιήθηκε αρχικά άμεση μέτρηση μιας σειράς δειγμάτων υγρής εναπόθεσης από το Ηράκλειο Κρήτης και στη συνέχεια διπλή και τριπλή ανάλυση, αφήνοντας να μεσολαβήσει ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα μεταξύ των μετρήσεων (αρκετοί μήνες).

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τη συγκεκριμένη σειρά των δειγμάτων προέκυψε το παρακάτω γράφημα που παρουσιάζει τη συσχέτιση των δυο διαφορετικών μετρήσεων.



Εικόνα 6.5: Σύγκριση δύο διαφορετικών χημικών αναλύσεων για το συνολικό διαλυτό σίδηρο σε δείγματα υγρής εναπόθεσης.

Όπως παρατηρείται και από την κλίση του γραφήματος 1.1 ($r^2 = 0.96$) υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των τιμών των δύο μετρήσεων, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στο περιεχόμενο των δειγμάτων σε συνολικό διαλυτό σίδηρο, με το πέρας του χρόνου. Το ίδιο ισχύει και για το διαλυτό Fe(II) με κλίση 0.97 ($r^2 = 0.99$).

Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί ότι η διαδικασία συντήρησης που ακολουθήθηκε για τα συγκεκριμένα δείγματα ήταν καθ' όλα ικανοποιητική.

6.5 ΠΡΟ-ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΚΕΥΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΓΥΑΛΙΚΩΝ

Για την πραγματοποίηση του προσδιορισμού του σιδήρου πρέπει όλα τα δοχεία δειγματοληψίας και τα σκεύη που χρησιμοποιούνται να καθαρίζονται συστηματικά με όξινο διάλυμα, ώστε να απομακρύνονται ικανοποιητικά τα όποια υπολείμματα σιδήρου έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των τοιχωμάτων τους. Το πρόβλημα αυτό παρουσιάζεται εντονότερα στα γυάλινα σκεύη και για αυτό συνίσταται να χρησιμοποιούνται τα ίδια σκεύη για το διαδοχικό προσδιορισμό σιδήρου.

Τα γυάλινα σκεύη για την ανάλυση του φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού του σιδήρου καθαρίζονται με το πέρας των μετρήσεων κάθε εργαστηριακής μέρας, αρχικά με πλύσεις με διάλυμα HCl (αραίωση $\frac{1}{2}$ πυκνού διαλύματος HCl) και ακολούθως με υπερκαθαρό νερό, ώστε να απομακρυνθούν πλήρως τα όποια υπολείμματα οξέος.

Για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου με φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, αλλά και για την διαδικασία της χώνευσης των φίλτρων χρησιμοποιούνται πλαστικά scintillation vials, τα οποία αρχικά πλένονται με υπερκαθαρό νερό και στην συνέχεια τοποθετούνται για διάστημα μερικών εβδομάδων σε αραιό διάλυμα HNO₃ 3%, όπου και ξεπλένονται στην συνέχεια με άφθονο υπερκαθαρό νερό απομακρύνοντας πλήρως τα όποια υπολείμματα οξέος.

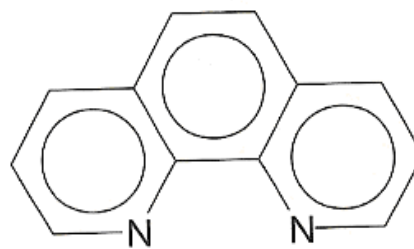
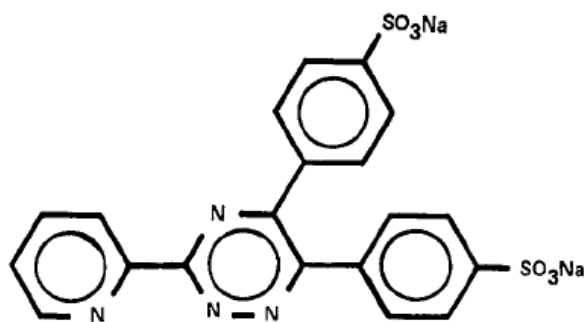
7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

7.1 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα έγινε γνωστό ότι οργανικά μόρια που περιέχουν την συγκεκριμένη ατομική διαμόρφωση, $\text{—N}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—C}=\text{N—}$, σχηματίζουν χηλικές έγχρωμες ενώσεις με συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα όπως ο δισθενής σίδηρος (Blaou et al., 1898; Smirnoff et al., 1921; Collins et al., 1959). Οι σύμπλοκες ενώσεις σχηματίζονται καθώς τα μόρια αυτά ενώνονται μέσω των ατόμων N (δότες ηλεκτρονίων) με διάφορα μέταλλα.

Κατά τη διάρκεια του 20^{ου} αιώνα πραγματοποιήθηκε σύνθεση εκατοντάδων ενώσεων (Schilte et al., 1967), η πλειοψηφία των οποίων παρουσιάζει την ικανότητα να σχηματίζει σύμπλοκα με το δισθενές ιόν του σιδήρου. Τα περισσότερα από αυτά σχηματίζουν σύμπλοκα ελαφρώς χρωματισμένα, ασταθή κάτω από κανονικές φυσικές συνθήκες ή σχηματίζονται σε ένα στενό εύρος pH. Ορισμένα όμως από αυτά σχηματίζουν σταθερά, έντονα χρωματισμένα σύμπλοκα με το δισθενές ιόν του σιδήρου και είναι ως εκ τούτου κατάλληλα για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου.

Δυο από τα σημαντικότερα αντιδραστήρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό σιδήρου είναι η φερροζίνη (3-(2-pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonic acid)-1,2,4-triazine disodium salt) και η 1,10 φαινανθρολίνη (1,10 phenanthroline). Οι δομές της φερροζίνης (*ferrozine*) και 1,10 φαινανθρολίνη (1,10 phenanthroline) φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 7.1: Δομή φερροζίνης ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$) Εικόνα 7.2: Δομή 1,10 φαινανθρολίνης ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)

Μελετήθηκαν λοιπόν δύο διαφορετικές φασματοφωτομετρικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης διαλυτού σιδήρου σε ένα διάλυμα :

1. Μέθοδος της 1,10 φαινανθρολίνης ('phenanthroline method') και

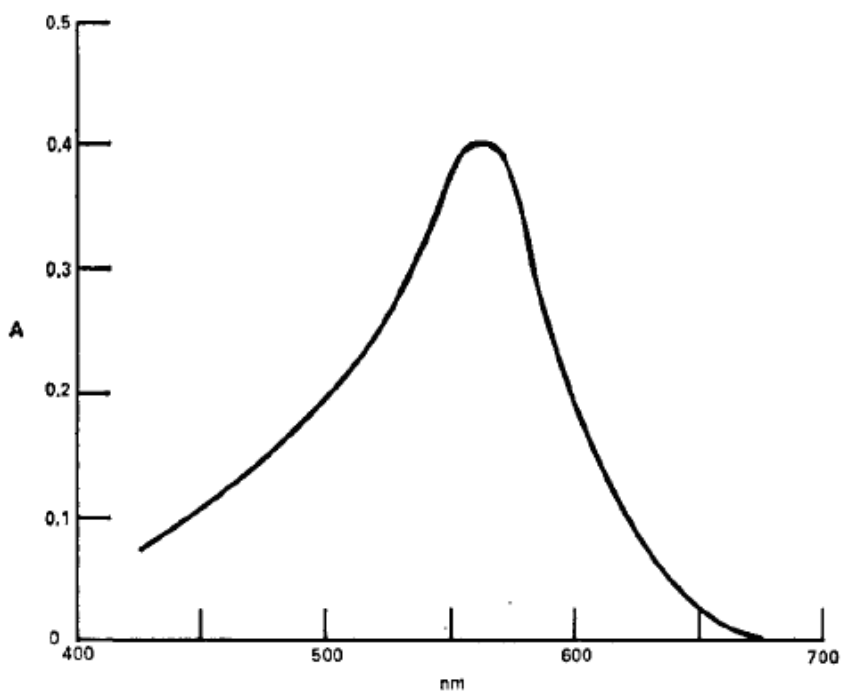
2. Μέθοδος της φερροζίνης ('ferrozine method')

Καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή μιας εκ των παραπάνω μεθόδων χημικής ανάλυσης είναι το εύρος στις ποσότητες διαλυτού σιδήρου που περιέχονται στα υπό μελέτη δείγματα. Ενώ ένας επιπλέον παράγοντας για την επιλογή μιας εκ των δυο παραπάνω μεθόδων είναι οι διαλυτές μορφές του σιδήρου που μπορεί να προσδιορίσει η κάθε μέθοδος. Για παράδειγμα η μέθοδος της *φερροζίνης* προτιμάται καθώς δύναται να προσδιορίσει δύο επιπλέον μορφές διαλυτού σιδήρου σε σχέση με την μέθοδο της *φαινανθρολίνης*.

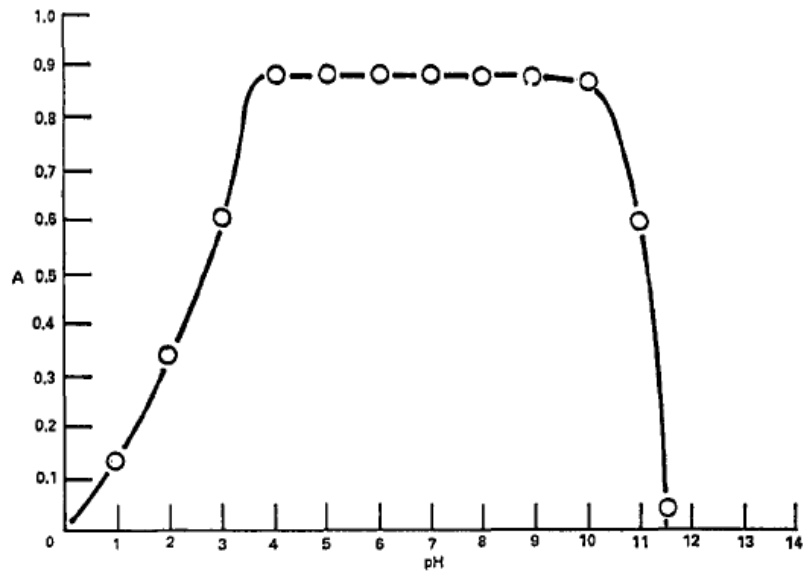
7.1.1 Ferrozine Method

Η φερροζίνη αντιδρά με το δισθενή σίδηρο και σχηματίζει ένα σταθερό ιώδες σύμπλοκο. Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το σύμπλοκο δισθενούς σιδήρου και φερροζίνης εμφανίζει μια οξεία κορυφή με μέγιστη απορρόφηση στα 562nm.

Το ιώδες σύμπλοκο $Fe(ligand)_3^{2+}$ σχηματίζεται πλήρως σε υδατικά διαλύματα, όπου οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 4 και 9 (Stookey et al., 1970).



Εικόνα 7.3: Φάσμα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου δισθενή σιδήρου και φερροζίνης



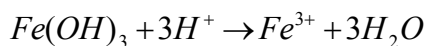
Εικόνα 7.4: Περιοχή του pH όπου η απορρόφηση παραμένει σταθερή.

Με εφαρμογή της *ferrozine method* επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των παρακάτω μορφών σιδήρου :

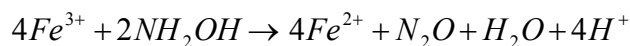
- ***DSRFe (Dissolved Reactive Fe)*** που είναι ο συνολικός διαλυτός ενεργός προς την φερροζίνη σίδηρος, άρα το άθροισμα του *Fe(II)* και *Fe(III)*
- ***Δισθενής σίδηρος Fe(II)***
- ***Τρισθενής σίδηρος Fe(III)***

7.1.1.1 Προσδιορισμός DSRFe

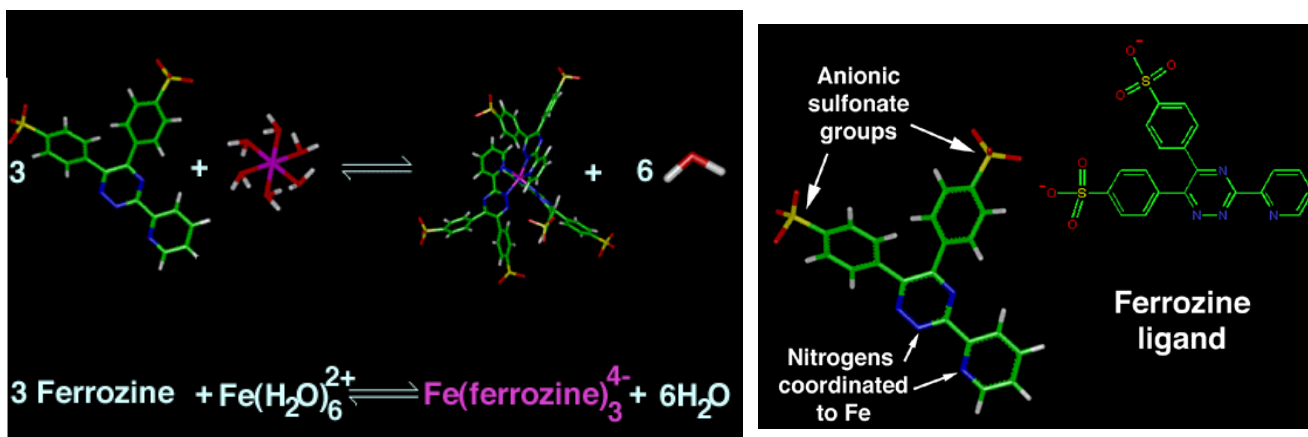
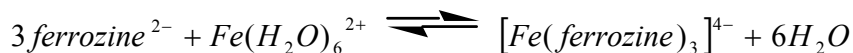
Αρχή: Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα του δισθενούς σιδήρου και στη φερροζίνη κατά την οποία σχηματίζεται ένα ιώδες σύμπλοκο ιόν. Ένα μέρος του σιδήρου που στο δείγμα αρχικά βρίσκεται με την μορφή του στερεού υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου παρουσία του πυκνού HCl διαλυτοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση :



Για τον προσδιορισμό του DSRFe απαιτείται η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου που βρίσκεται στο διάλυμα σε δισθενή μέσω υδροξυλαμίνη ($NH_2OH \cdot HCl$) που λειτουργεί ως αναγωγικό :



Κάθε ιόν του δισθενούς σιδήρου, που σε υδατικά διαλύματα μπορεί να υφίσταται ως $Fe(H_2O)_6^{2+}$, αντιδρά με 3 διανιονικά μόρια φερροζίνης ($ferrozine^{2-}$) σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο ιόν φερροζίνης-σιδήρου ($Fe(ferrozine)_3^{4-}$) με ιώδες χρώμα. Οι θέσεις όπου ενώνεται ο σίδηρος καθώς και η αντίδραση που πραγματοποιείται φαίνονται παρακάτω :



Ο δισθενής σίδηρος, $Fe(II)$, απορροφά εξαιρετικά την ορατή ακτινοβολία όταν σχηματίζει το σύμπλοκο με την οργανική χηλική ένωση, $ferrozine^{2-}$. Το σύμπλοκο αυτό είναι ιδιαίτερα σταθερό και ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Όριο ανίχνευσης : Για την συγκεκριμένη μέθοδο, η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση είναι 10 nM ή περίπου 0,56 µg Fe/l, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 5cm. Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος μεγάλου αριθμού μετρήσεων τυφλού κατά την διάρκεια μιας ευρείας χρονικής περιόδου.

Οργανολογία :

Φασματοφωτόμετρο

Το μήκος κύματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η μέτρηση της έντασης του χρώματος είναι 562nm.

Παρεμποδίσσεις

Κάποια μέταλλα μπορούν να λειτουργήσουν ως παρεμποδίσσεις καθώς μπορούν να σχηματίσουν έγχρωμα σύμπλοκα με τη φερροζίνη. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ο χαλκός, το κοβάλτιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο μόλυβδος, ο άργιλος, ο μόλυβδος, το αλουμίνιο, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό, το μαγνήσιο, το εξασθενές και τρισθενές χρώμιο, το δισθενές κοβάλτιο και ο μονοσθενής χαλκός .

Η ελάχιστη συγκέντρωση των αλκαλιμετάλλων και των αλκαλικών γαιών που δεν έχουν καμία επίδραση στον προσδιορισμό του σιδήρου είναι 1000mg/l.

Πολλά βαρέα μέταλλα θα ανταγωνιζόντουσαν τον σίδηρο για το σχηματισμό του συμπλόκου με τη φερροζίνη, αλλά λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων των ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων αυτό δεν επηρέασε τα αποτελέσματα.

Η μόνη ανιοντική παρεμπόδιση είναι τα οξαλικά σε συγκεντρώσεις πάνω από 500mg/l, καθώς και τα νιτρικά ιόντα και κυανίδια. Το αρχικό βράσιμο με οξύ, αφαιρεί το κυάνιο και το νιτρώδες άλας που θα παρεμπόδιζαν τον προσδιορισμό του σιδήρου.

Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι τα επίπεδα των αλκαλιμετάλλων και των αλκαλικών γαιών, όσο και των οξαλικών αναμένεται να είναι μικρότερα από τα όρια παρεμποδίσσεις.

Αντιδραστήρια

Για την προετοιμασία των πρότυπων και αντιδρώντων διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe και υπερκαθαρό νερό.

Διάλυμα Acid Reagent Solution (DSRFe) : 5.14g Φερροζίνης ($C_{20}H_{13}N_4O_6S_2Na$) και 100g υδροξυλαμίνης ($NH_2OH \cdot HCl$) διαλύονται σε μικρή ποσότητα υπερκαθαρού νερού. Προσεκτικά προστέθηκαν 500ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl). Το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται στο 1lt με υπερκαθαρό νερό.

Ρυθμιστικό διάλυμα Ammonium acetate (pH 5,5) : 400g $NH_4C_2H_3O_2$ διαλύονται σε περίπου 200ml υπερκαθαρό νερό. Στη συνέχεια προστίθενται 350ml ammonium hydroxide (NH_4OH) και αραιώνεται στο 1lt υπερκαθαρού νερού.

Διάλυμα Σιδήρου : 0.015g $FeCl_3$ διαλύονται σε 100ml υπερκαθαρό νερό.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται παραμένουν σταθερά για αρκετούς μήνες και δεν χρειάζεται να παρασκευάζονται καθημερινά. Αντίθετα τα διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων Fe που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης προετοιμάζονται κάθε εργαστηριακή μέρα.

Ανάπτυξη χρώματος

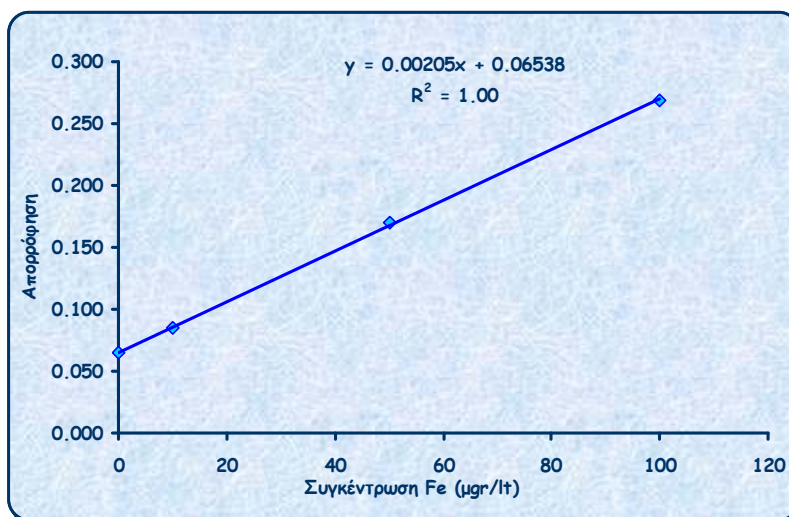
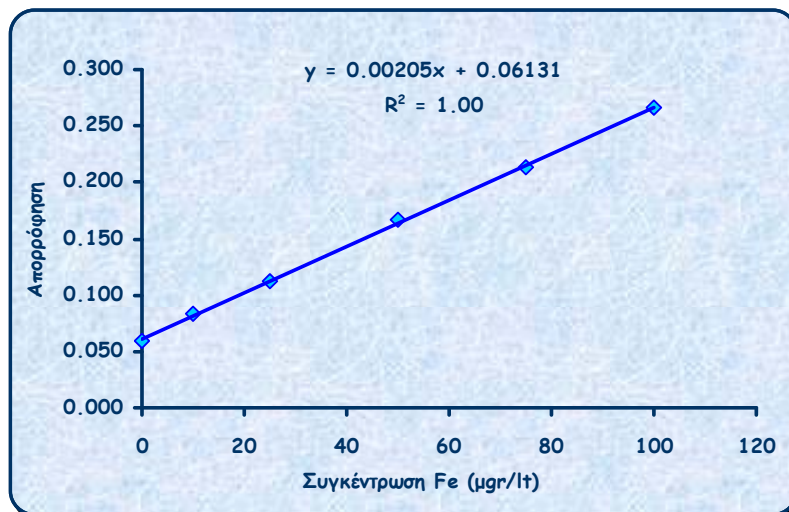
Σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 20ml δείγματος προστίθενται 0,4ml Acid Reagent (DSRFe). Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα θερμαίνεται στο σημείο βρασμού για 30 λεπτά (με σκοπό να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του Fe^{3+}) και έπειτα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Ακολουθεί προσθήκη 0,4ml ρυθμιστικού διαλύματος για την ρύθμιση του pH. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και το διάλυμα αναδεύεται ισχυρά. Το διάλυμα αφήνεται σε ησυχία για 1 λεπτό, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στη συνέχεια μετριέται η απορρόφηση του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 562nm.

Πρότυπη καμπύλη

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα σιδήρου συγκεντρώσεων 0-100μg Fe/l.

Η σχέση της συγκέντρωσης σιδήρου του δείγματος ως προς την απορρόφηση για δύο εργαστηριακές ημέρες που απέχουν αρκετές εβδομάδες μεταξύ τους αναπαρίσταται γραφικά παρακάτω. Η συσχέτιση των δύο μεγεθών παρέμεινε σταθερή (επαναλήψιμη κλίση στο 0.00205).

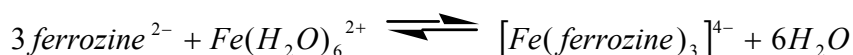


Εικόνα 7.5: Πρότυπες καμπύλες σιδήρου (Ferrozine Method για DSRFe).

7.1.1.2 Προσδιορισμός Fe(II)

Αρχή: Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα του δισθενούς σιδήρου και στη φερροζίνη κατά την οποία σχηματίζεται ένα ιώδες σύμπλοκο ιόν. Ακολουθήθηκε **η ίδια διαδικασία χωρίς την προσθήκη του αναγωγικού αντιδραστηρίου υδροξυλαμίνης** κατά την παρασκευή του *acid reagent solution*, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω για τον προσδιορισμό του DSRFe. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται άμεσα η μέτρηση **μόνο του Fe(II)** που υπάρχει στο διάλυμα, αφού ο διαλυμένος Fe(III) δεν ανάγεται σε Fe(II) απουσία του αναγωγικού $NH_2OH \cdot HCl$.

Έτσι λοιπόν τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου αντιδρούν με τα διανιονικά μόρια της φερροζίνης (*ferrozine*²⁻) σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο ιόν φερροζίνης-σιδήρου ($Fe(ferrozine)_3^{4-}$) με ιώδες χρώμα. Το σύμπλοκο αυτό είναι ιδιαίτερα σταθερό και ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η αντίδραση είναι η ίδια με αυτή που παρατέθηκε και παραπάνω :



Όριο ανίχνευσης : Για την συγκεκριμένη μέθοδο, η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση είναι 10 nM ή περίπου 0,56 μg Fe/lit, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 5cm.

Οργανολογία :

Φασματοφωτόμετρο

Το μήκος κύματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η μέτρηση της έντασης του χρώματος είναι 562nm.

Παρεμποδίσεις

Οι παρεμποδίσεις που μπορούν να υπάρξουν είναι οι ίδιες με αυτές που παρουσιάστηκαν παραπάνω για τον προσδιορισμό του DSRFe.

Αντιδραστήρια

Για την προετοιμασία των πρότυπων και αντιδρώντων διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe και υπερκαθαρό νερό.

Διάλυμα Acid Reagent Solution (Fe(II)) : 5.14g Φερροζίνης ($C_{20}H_{13}N_4O_6S_2Na$) διαλύονται σε μικρή ποσότητα υπερκαθαρού νερού. Προσεκτικά προστέθηκαν 500ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl). Το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται στο 1lt με υπερκαθαρό νερό.

Ρυθμιστικό διάλυμα Ammonium acetate (pH 5,5) : 400g $NH_4C_2H_3O_2$ διαλύονται σε περίπου 200ml υπερκαθαρό νερό. Στη συνέχεια προστίθενται 350ml ammonium hydroxide (NH_4OH) και αραιώνεται στο 1lt υπερκαθαρού νερού.

Διάλυμα Σιδήρου : 0.018g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ διαλύονται σε 100ml υπερκαθαρό νερό.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται παραμένουν σταθερά για αρκετούς μήνες και δεν χρειάζεται να παρασκευάζονται καθημερινά. Αντίθετα τα διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων Fe που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης προετοιμάζονται κάθε εργαστηριακή μέρα.

Ανάπτυξη χρώματος

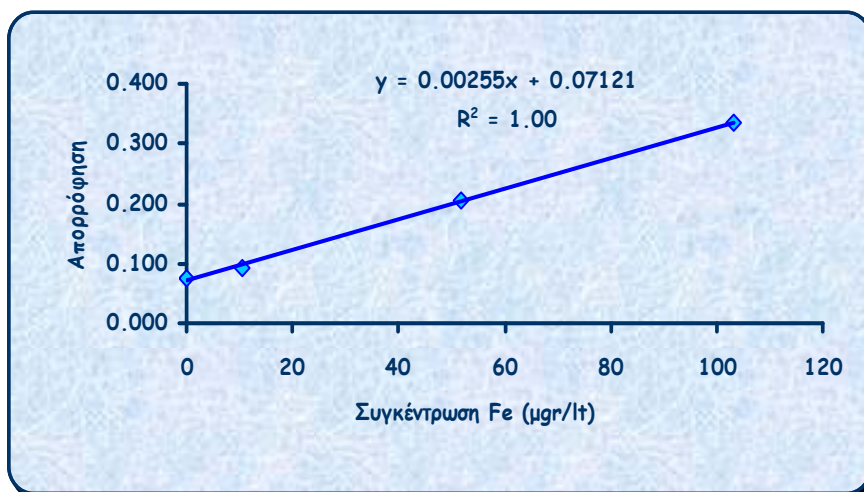
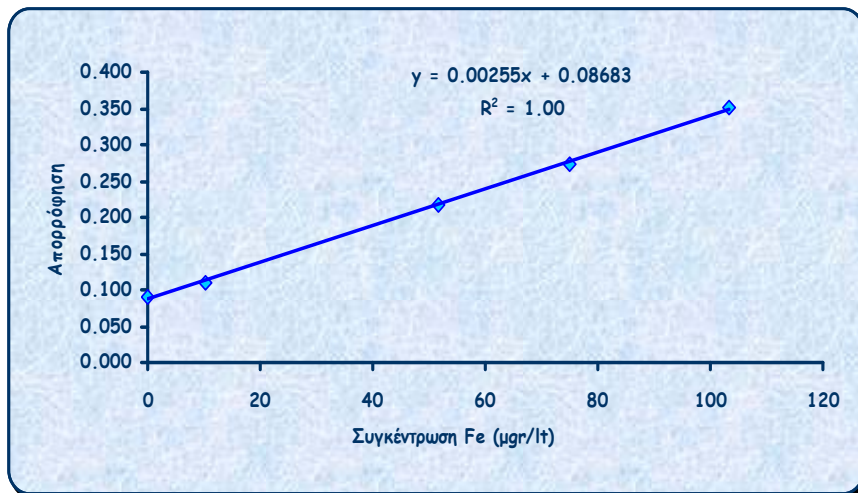
Σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 20ml δείγματος προστίθενται 0,4ml Acid Reagent (Fe(II)). Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα θερμαίνεται στο σημείο βρασμού για 30 λεπτά και έπειτα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Ακολουθεί προσθήκη 0,4ml ρυθμιστικού διαλύματος για την ρύθμιση του pH. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και το διάλυμα αναδεύεται ισχυρά. Το διάλυμα αφήνεται σε ησυχία για 1 λεπτό, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στη συνέχεια μετριέται η απορρόφηση του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 562nm.

Πρότυπη καμπύλη

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα σιδήρου συγκεντρώσεων 0-100μg Fe/l.

Παρακάτω αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης σιδήρου του δείγματος ως προς την απορρόφηση, όπου η συσχέτιση των δύο μεγεθών παρέμεινε σταθερή με επαναλήψιμη κλίση στο 0.00255.



Εικόνα 7.6: Πρότυπες καμπύλες σιδήρου (Ferrozine Method για Fe(II)).

7.1.1.3 Προσδιορισμός $Fe(III)$

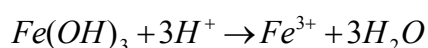
Ο πειραματικός προσδιορισμός των $DSRFe$ και $Fe(II)$ με τη χρήση της ferrozine method, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω μας επιτρέπει τον υπολογισμό του $Fe(III)$. Όπως προαναφέρθηκε ο $DSRFe$ αντιστοιχεί στο συνολικό διαλυτό σίδηρο επομένως $Fe(II)$ και $Fe(III)$. Έμμεσα λοιπόν μπορούμε από την διαφορά του $DSRFe$ και του $Fe(II)$ να υπολογίσουμε τον $Fe(III)$. Προκύπτει λοιπόν

$$Fe(III) = DSRFe - Fe(II)$$

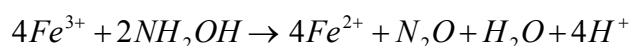
7.1.2 Phenanthroline Method

7.1.2.1 Προσδιορισμός Συνολικού Διαλυτού Σιδήρου

Αρχή: Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα του δισθενούς σιδήρου και στην 1,10-φαινανθρολίνη κατά την οποία σχηματίζεται ένα πορτοκαλί-κόκκινο σύμπλοκο ιόν. Επειδή στο δείγμα αρχικά ένα μέρος του σιδήρου βρίσκεται με την μορφή του στερεού υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, το δείγμα κατεργάζεται με πυκνό *HCl* ώστε να διαλυτοποιηθεί :



Ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σε δισθενή με την αντίδραση με υδροξυλαμίνη :



Κάθε ιόν του δισθενούς σιδήρου αντιδρά με 3 μόρια 1,10- φαινανθρολίνης σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο ιόν με το πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα. Το pH κρατείται σε τιμές 3.2-3.3 ώστε να διασφαλιστεί γρήγορη χρωματικά αλλαγή.

Όριο ανίχνευσης : Για την συγκεκριμένη μέθοδο, η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση είναι 180nM ή περίπου 10μg Fe/l, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 5cm.

Οργανολογία :

Φασματοφωτόμετρο :

Το μήκος κύματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η μέτρηση της έντασης του χρώματος είναι 510nm.

Παρεμποδίσεις :

Μερικές από τις ουσίες που μπορούν να λειτουργήσουν ως παρεμποδίσεις είναι διάφοροι ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες, το κυανίδιο, τα νιτρώδη, τα φωσφορικά, το χρώμιο, ο ψευδάργυρος (σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν δέκα φορές αυτές του σιδήρου), το κοβάλτιο και ο άνθρακας (σε συγκεντρώσεις παραπάνω από 5mg/l) και το νικέλιο (σε συγκεντρώσεις παραπάνω από 2mg/l).

Το βισμούθιο, το κάδμιο, ο υδράργυρος και ο άργυρος προκαλούν κατακρήμνιση της φαινανθρολίνης.

Το αρχικό βράσιμο με οξύ, μετατρέπει τα πολυφωσφορικά σε φωσφορικά και αφαιρεί το κινάνιο και το νιτρώδες άλας που θα παρεμποδίζαν τον προσδιορισμό του σιδήρου.

Η προσθήκη ποσότητας υδροξυλαμίνης, μειώνει τα σφάλματα που προκαλούνται από τις αυξημένες συγκεντρώσεις ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων. Παρουσία μεταλλικών ιόντων που παρεμποδίζουν, χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα φαινανθρολίνης ώστε να αντικατασταθεί αυτή που δεσμεύεται από τα παρεμποδίζοντα μέταλλα.

Αντιδραστήρια :

Για την προετοιμασία των πρότυπων και αντιδρώντων διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe και υπερκαθαρό νερό.

Διάλυμα Hydroxylamine : 5g $NH_2OH \cdot HCl$ διαλύονται σε 50ml υπερκαθαρό νερό.

Ρυθμιστικό διάλυμα Ammonium acetate : 125g $NH_4C_2H_3O_2$ διαλύονται σε 75ml υπερκαθαρό νερό. Στη συνέχεια προστίθενται 350ml συμπυκνωμένο οξικό οξύ.

Διάλυμα Phenanthroline : 0.05g phenanthroline monohydrate $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ διαλύονται σε 50ml υπερκαθαρό νερό.

Διάλυμα Σιδήρου : 0.02g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ διαλύονται σε 100ml υπερκαθαρό νερό.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται παραμένουν σταθερά για αρκετούς μήνες και δεν χρειάζεται να παρασκευάζονται καθημερινά. Αντίθετα τα διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων Fe που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης προετοιμάζονται κάθε εργαστηριακή μέρα.

Ανάπτυξη χρώματος :

Σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 25ml δείγματος προστίθενται 1ml HCl και 0.5ml υδροξυλαμίνης. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού και έπειτα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

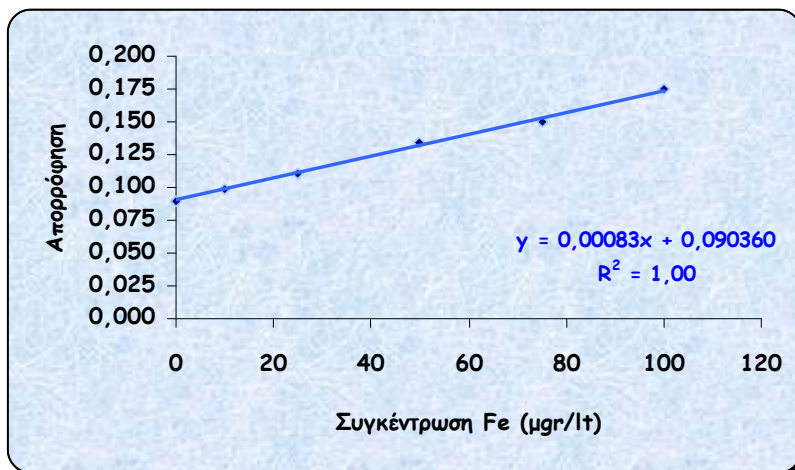
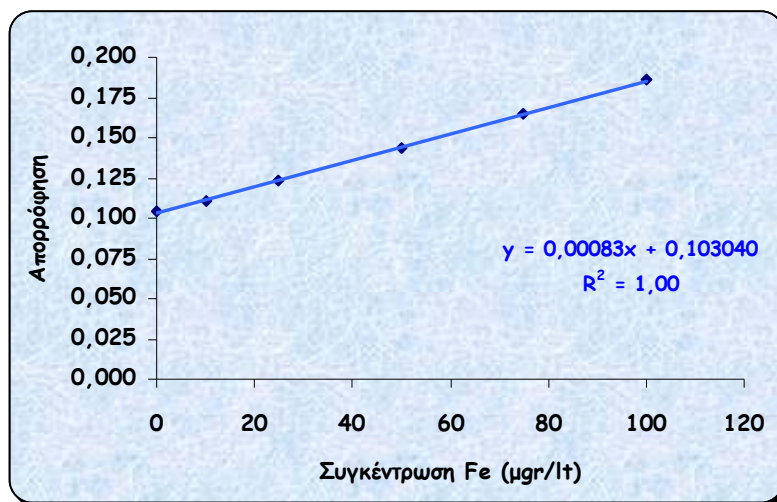
Ακολουθεί προσθήκη 5ml οξικού αμμωνίου και 2ml φαινανθρολίνης. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και το διάλυμα αναδεύεται ισχυρά. Το διάλυμα αφήνεται σε ησυχία

για 12 λεπτά, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στη συνέχεια μετρείται η απορρόφηση του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 510nm.

Πρότυπη καμπύλη :

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα σιδήρου συγκεντρώσεων 0-100μg/l.

Αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης σιδήρου του δείγματος ως προς την απορρόφηση για δύο εργαστηριακές ημέρες που απέχουν αρκετούς μήνες μεταξύ τους. Η συσχέτιση των δύο μεγεθών παρέμεινε σχετικά σταθερή (κλίση στο 0.00083).



Εικόνα 7.7: Πρότυπες καμπύλες σιδήρου (Phenanthroline Method για DSRFe).

7.1.3 Σύγκριση μεταξύ Phenanthroline και Ferrozine method

Για να καταλήξουμε στο ποια μέθοδος είναι η καταλληλότερη για να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των διάφορων μορφών σιδήρου στα δείγματα πρέπει να συγκρίνουμε τις δυο φασματοφωτομετρικές μεθόδους που μελετήθηκαν την *phenanthroline* και *ferrozine method*.

Συγκρίνοντας τις δυο μεθόδους καταλήγουμε ότι η *ferrozine method* είναι η καταλληλότερη καθώς :

- ✓ παρείχε χαμηλότερο όριο ανίχνευσης
- ✓ προσδιορίζει περισσότερες από μια μορφές διαλυτού σιδήρου
- ✓ ενώ παράλληλα αποδείχθηκε περισσότερο αξιόπιστη και επαναλήψιμη όσον αναφορά στα αποτελέσματα.

Πιο συγκεκριμένα η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα σιδήρου για την *phenanthroline method* είναι 180 nM, σε αντίθεση με την *ferrozine method* που το ελάχιστο όριο ανίχνευσης της μπορεί να φτάσει μέχρι και 10 nM. Όπως είναι φανερό λοιπόν δίνεται με αυτό τον τρόπο ένα εξαιρετικό προβάδισμα στη μέθοδο καθώς μπορούν να προσδιοριστούν ατμοσφαιρικά δείγματα με πολύ μικρές συγκεντρώσεις (μόλις 0,56 ppb).

Καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή της *ferrozine method* αποτελεί και το γεγονός ότι μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε δύο επιπλέον μορφές διαλυτού σιδήρου σε σχέση με την μέθοδο της *φαινανθρολίνης*.

7.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Στην παρούσα εργασία με την εφαρμογή της *ferrozine method* επιτεύχθει ο προσδιορισμός διάφορων μορφών σιδήρου.

Άμεσα με την εφαρμογή της μεθόδου προσδιορίστηκαν :

- Ο ***DSRFe (Dissolved Reactive Fe)*** που είναι ο διαλυτός ενεργός προς την φερροζίνη σίδηρος, καθώς και
- Ο ***δισθενής σίδηρος Fe(II)*** με μια μικρή διαφοροποίηση στη μέθοδο του προσδιορισμού του *DSRFe*.

Ενώ έμμεσα προσδιορίστηκαν :

- i. Ο ***τριθενής σίδηρος Fe(III)*** που προκύπτει από την αφαίρεση των παραπάνω δυο μορφών σιδήρου καθώς και

8. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

8.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY, ICP – MS)

Μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές ανίχνευσης και προσδιορισμού στοιχείων είναι η φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), με πληθώρα πλεονεκτημάτων όπως, πολυστοιχειακή ανάλυση, επιτυγχανόμενα χαμηλά όρια ανίχνευσης, οχτώ τάξεις μεγέθους χρήσιμη αναλυτική περιοχή, υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας, μεγάλη ευαισθησία, ακρίβεια και μικρούς χρόνους ανάλυσης. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αποτελεί πηγή διέγερσης πολύ υψηλής θερμοκρασίας (7000-8000K), η οποία μπορεί αποτελεσματικά να εξατμίσει, ατομοποιήσει, διεγείρει και ιονίσει τα άτομα του αναλύτη.

8.1.1 Οργανολογία

Η οργανολογία που χρησιμοποιείται με την τεχνική ICP-MS αποτελείται από τα εξής μέρη:

- **Σύστημα εισαγωγής δείγματος:** Το υγρό συνήθως δείγμα μεταφέρεται στον εκνεφωτή μέσω περισταλτικής αντλίας, όπου υπό την επίδραση ροής αερίου αργού μετατρέπεται σε αερόλυμα. Το σχηματιζόμενο αερόλυμα μεταφέρεται στη συνέχεια στο θάλαμο εκνεφώσεως, όπου και γίνεται η επιλογή των σταγόνων πρόκειται να εισέλθουν στο πλάσμα αργού (σταγονίδια διαμέτρου 5- 10 μ m).

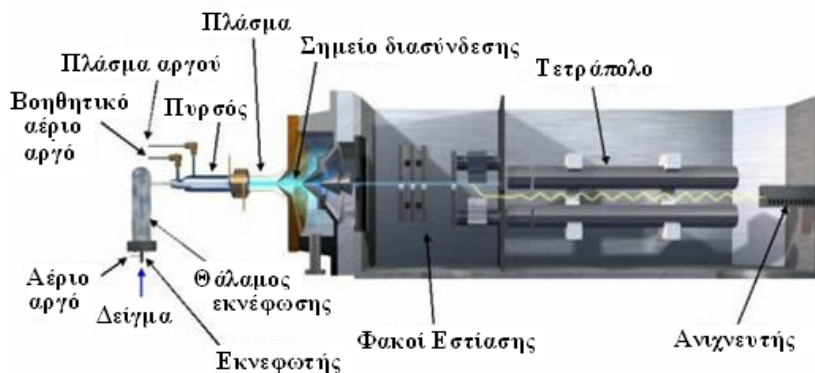
- **Πηγή ιόντων:** Το θεμελιώδες στοιχείο της πηγής ιόντων είναι το πλάσμα αργού, για τη δημιουργία του οποίου απαιτείται ένας πυρσός (torch), ένα σπείραμα ραδιοσυχνότητας (RF coil) και μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας (RF power).

Ο πυρσός αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι συνήθως από χαλαζία μέσα από τους οποίους ρέει αέριο αργό. Η ροή αερίου αργού λειτουργεί με σκοπό τη διατήρηση και σταθεροποίηση του πλάσματος. Η έναρξη του ιοντισμού γίνεται με ένα σπινθήρα από πηνίο Tesla. Τα σχηματιζόμενα ιόντα και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν στη συνέχεια με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα στο μαγνητικό πεδίο και συγκρούονται με άλλα άτομα αργού, προκαλώντας επιπλέον απομάκρυνση ηλεκτρονίων. Η διαδικασία μετατροπής του ατόμου σε ιόν επιτυγχάνεται κυρίως μέσω των συγκρούσεων των ουδέτερων ατόμων του στοιχείου με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, καθώς και με τα κατιόντα αργού.

Τα ιόντα που δημιουργούνται στο πλάσμα, διέρχονται από τον πυρσό του πλάσματος προς τον αναλυτή μαζών μέσω δύο μεταλλικών κώνων νικελίου, τον κώνο δειγματοληψίας και αποκορυφωτή, οι οποίοι διατηρούνται σε πίεση περίπου 2 Torr με μια μηχανική αντλία. Ο ρόλος, των διεπιφανειών που παρεμβάλλονται είναι να εξασφαλίζουν την αποτελεσματική, συνεχή παροχή ιόντων από το πλάσμα, το οποίο λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (760 Torr), προς το φασματόμετρο μάζας που βρίσκεται σε πίεση 10^{-6} Torr. Αμέσως μετά από τον αποκορυφωτή και πριν από το φασματόμετρο μάζας βρίσκονται τοποθετημένοι οι φακοί εστίασης, ο ρόλος των οποίων είναι να μεταφέρουν τον μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων του αναλύτη από την περιοχή σύζευξης στο φασματόμετρο μάζας.

- **Αναλυτής μαζών:** Αποτελεί το τμήμα του ICP-MS όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των ιόντων ανάλογα με την τιμή του λόγου m/z . Σε αυτή την τεχνική χρησιμοποιείται ευρέως ο τετραπολικός αναλυτής μαζών. Αποτελείται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους που δρουν ως ηλεκτρόδια. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το ένα ζεύγος συνδέεται με τον θετικό πόλο μιας πηγής μεταβλητής τάσης και το άλλο με τον αρνητικό. Εφαρμόζεται τόσο μεταβλητό όσο και συνεχές δυναμικό. Μεταβάλλοντας την ένταση και την συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, αλλάζει και το είδος του ιόντος το οποίο φτάνει στον ανιχνευτή.

- **Ανιχνευτής ιόντων:** Ο συνηθέστερος τύπος ανιχνευτή στο ICP-MS, είναι ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής. Αποτελείται από μια σειρά δυνόδων οι οποίες χαρακτηρίζονται από αυξανόμενα δυναμικά. Η δέσμη των ιόντων προσπίπτει σε μία δύνοδο και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά, προσπίπτουν στη συνέχεια σε μια δεύτερη δύνοδο όπου δημιουργούνται περισσότερα ηλεκτρόνια, τα οποία προσπίπτουν στην επόμενη κ.ο.κ. Σαν αποτέλεσμα, στο άκρο του δοχείου παράγονται περίπου 10^8 ηλεκτρόνια μετά την εμφάνιση ενός στην είσοδο του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή.



Εικόνα 8.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος ICP- MS.

8.1.2 Παρεμποδίσεις

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, παράλληλα με τα πλεονεκτήματα τα οποία διαθέτει, χαρακτηρίζεται και από μειονεκτήματα που σχετίζονται με παρεμποδίσεις, οι οποίες διακρίνονται σε φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές και είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν.

8.1.2.1 Φασματοσκοπικές Παρεμποδίσεις

Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις προκύπτουν από την παρουσία στο πλάσμα ενός ιόντος που έχει τον ίδιο λόγο m/z με το ιόν του αναλύτη. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει παρεμποδίσεις από ισοβαρικά ιόντα, πολυατομικά και διπλοφορτισμένα ιόντα καθώς και παρεμποδίσεις από ιόντα οξειδίων.

➤ Οι **ισοβαρικές παρεμποδίσεις** προκύπτουν από ισότοπα στοιχείων που παρουσιάζουν τον ίδιο λόγο m/z με αυτόν του αναλύτη. Συνήθως, αυτό το είδος παρεμπόδισης παρουσιάζεται στα ισότοπα μεγαλύτερης φυσικής αφθονίας κάποιου στοιχείου. Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας είναι δυνατό να προβλεφθούν και να διορθωθούν με χρήση κατάλληλου λογισμικού προγράμματος και μαθηματικών διορθωτικών εξισώσεων, καθώς πληροφορίες για τις ισοτοπικές επικαλύψεις παρέχονται από πίνακες φυσικής αφθονίας των ισοτόπων.

➤ Οι **παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων** προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων ατομικών ιόντων. Διάφορα πολυατομικά σωματίδια σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων του πλάσματος και σωματιδίων της μήτρας του δείγματος ή της. Τα σχηματιζόμενα πολυατομικά ιόντα παρεμποδίζουν την ανίχνευση του προς ανάλυση ιόντος. Οι συνηθέστερες παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας προκαλούνται από τα σωματίδια $^{40}_{2+}Ar$, $^{40}_{+}ArH$, $H_2^{16}_{2+}$, $O_2^{16}_{2+}$, OH^{16}_{+} . Συνηθισμένες περιπτώσεις παρεμποδίσεων αποτελούν οι παρεμποδίσεις από την αλληλεπίδραση των ιόντων του αργού με άλλα είδη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο συνδυασμός $^{40}Ar^{16}O$, ο οποίος αποτελεί σημαντική παρεμπόδιση για το ισότοπο ^{56}Fe . Ορισμένες από τις παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να διορθωθούν με μέτρηση τυφλού διαλύματος. Σε άλλες περιπτώσεις ωστόσο, επιλέγεται διαφορετικό ισότοπο του αναλύτη.

➤ Οι **παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια** αποτελούν και τη σοβαρότερη κατηγορία φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων στην τεχνική ICP - MS. Οφείλονται στα

οξειδία και υδροξειδία που σχηματίζονται από τον ίδιο τον αναλύτη, από τα συστατικά της μήτρας, από τον διαλύτη και τα αέρια του πλάσματος. Σχεδόν όλα αυτά τα χημικά σωματίδια σχηματίζουν σε κάποιο βαθμό ιόντα MO^+ και MOH^+ , όπου το Μ αντιπροσωπεύει τον αναλύτη ή ένα στοιχείο της μήτρας. Ως αποτέλεσμα υπάρχει πιθανότητα οι κορυφές ενός από τα ιόντα του αναλύτη να επικαλύπτονται από τις κορυφές των σωματιδίων αυτών. Επιπλέον, στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οι παρεμποδίσεις που προέρχονται από διπλά φορτισμένα ιόντα.

Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με ρύθμιση ορισμένων πειραματικών μεταβλητών που επηρεάζουν το σχηματισμό των οξειδίων, όπως είναι η σύσταση των αερίων του πλάσματος, το ποσοστό και το είδος του απομακρυνόμενου διαλύτη, το μέγεθος του στομίου εισαγωγής δείγματος, ο τρόπος εισαγωγής δείγματος, το σύστημα φακών εστίασης κ.α.

8.1.2.2 Μη Φασματοσκοπικές Παρεμποδίσεις

Οι παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας προκαλούνται κυρίως από υψηλές συγκεντρώσεις των συστατικών της μήτρας του δείγματος (μεγαλύτερες από 500–1000 $\mu\text{g/ml}$). Υπό την επίδραση αυτών, το σήμα του αναλύτη μειώνεται αν και υπό ορισμένες πειραματικές συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί και ενίσχυση του σήματος.

Οι επιδράσεις των συστατικών της μήτρας είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με αραίωση των διαλυμάτων, με αλλαγή της πορείας εισαγωγής του δείγματος ή με απομάκρυνση των συστατικών της μήτρας που προκαλούν παρεμπόδιση. Επιπλέον, είναι δυνατό να εξουδετερωθούν με χρήση κατάλληλου εσωτερικού προτύπου. Ένα στοιχείο κρίνεται ως κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο όταν δεν αποτελεί συστατικό του δείγματος, χαρακτηρίζεται από μάζα και δυναμικό ιονισμού παρόμοια με του αναλύτη και όταν σπανίως εντοπίζεται σε πραγματικά δείγματα. Εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται συχνά είναι τα ^{115}In , ^{232}Th , ^{103}Rh και ^{45}Sc .

8.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν, τόσο της υγρής όσο και της ξηρής εναπόθεσης, αμέσως μετά την συλλογή τους υπόκεινται σε διήθηση χρησιμοποιώντας φίλτρα 0,45μm, ώστε να απομακρυνθεί η σωματιδιακή φάση. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου (*Particulate Fe, PFe*) και στις δυο περιπτώσεις δειγμάτων πραγματοποιήθηκε αρχικά διαλυτοποίηση μέρους του φίλτρου, **χώνευση με χρήση συστήματος μικροκυμάτων (*Microwave Digestion*)**, ενώ στην συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των δειγμάτων με **Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (*ICP – MS*)**.

8.2.1 Χώνευση Φίλτων Με Σύστημα Μικροκυμάτων (*Microwave Digestion*)

Αρχή: Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, με συχνότητα από 300 – 300.000 MHz, η οποία δεν επηρεάζει τη δομή των μορίων, δεν ιονίζει και η κίνηση των μορίων οφείλεται στη μετανάστευση των ιόντων ή στην περιστροφή των διπόλων του μορίου. Η ενέργεια των μικροκυμάτων διακρίνεται στην αγωγιμότητα των ιόντων και την περιστροφή των διπόλων, όπου η δεύτερη αποτελεί και το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας.

Οργανολογία :

Microwave digester (Berghof MWS - 2)

Η συσκευή χώνευσης με σύστημα μικροκυμάτων *Berghof MWS – 2* αποτελείται από την γεννήτρια (magnetor), τον οδηγό κυμάτων (wave guide), την κοιλότητα των μικροκυμάτων (microwave cavity), τον αναδευτήρα (mode stirrer), τον κυκλοφορητή (circulator) που προωθεί τα μικροκύματα και ένα περιστρεφόμενο δίσκο (turntable) για να επιτυγχάνεται ομοιομορφία.

Τα δοχεία χώνευσης (*digestion bomb DAP – 60K, 60ml/40bar*) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φτιαγμένα από τεφλόν ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο $\{-(-F_2C - CF_2-)-_n\}$, όπως και το αντίστοιχο καπάκι των δοχείων (vessel cap). Ενώ μεταξύ των δύο, δοχείου χώνευσης και το καπάκι του, υπάρχει ασφαλιστική δικλείδα (safety valve, rupture disc, 40bar) φτιαγμένη από αλουμίνιο.

Αντιδραστήρια – Πρόγραμμα Φούρνου Μικροκυμάτων

Για την διαλυτοποίηση των δειγμάτων με σύστημα μικροκυμάτων χρησιμοποιήθηκε πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3 65%). Το νιτρικό οξύ είναι σημαντικό για την διάσπαση οργανικών ουσιών, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες δρα οξειδωτικά.

Το τελικό πρόγραμμα που επιλέχθηκε για την χώνευση των φίλτρων στο φούρνο μικροκυμάτων αποτελείται από εξής τρία στάδια:

Στάδιο	1	2	3
Θερμοκρασία (°C)	180	180	100
Ισχύς %	99	99	80
Χρόνος (min)	30	30	20

Πίνακας 8.1: Πρόγραμμα χώνευσης φίλτρων με σύστημα μικροκυμάτων.

Διαδικασία χώνευσης

Αρχικά ένα κομμάτι του φίλτρου που θέλουμε να διαλυτοποιήσουμε (1/4) τοποθετείται σε δοχείο χώνευσης, όπου προστίθενται 5ml πυκνού νιτρικού οξέος 65% και αφήνονται για χρονικό διάστημα 20min, ώστε το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα να διαφύγει.

Στη συνέχεια, αφού διαπιστωθεί ότι το εξωτερικό καπάκι είναι απολύτως στεγνό τα δοχεία χώνευσης σφραγίζονται και τοποθετούνται στο φούρνο μικροκυμάτων εφαρμόζοντας το πρόγραμμα τριών σταδίων που αναφέρθηκε παραπάνω. Μετά το πέρας του προγράμματος τα δοχεία χώνευσης μεταφέρονται σε επαγωγό, όπου και αφήνονται να κρυσώσουν.

Ακολουθεί προσθήκη 5ml υπερκαθαρού νερού, όπου παρασύρει υπολείμματα από το καπάκι αλλά και από τα τοιχώματα του δοχείου. Το διαλυτοποιημένο πλέον διάλυμα μεταφέρεται στη συνέχεια σε πλαστικό vial. Η χώνευση του δείγματος έχει πραγματοποιηθεί και είναι έτοιμο για ανάλυση με τη μέθοδο της φασματομετρίας μαζών.

Καθαρισμός Δοχείων Χώνευσης – Πλαστικών Vials

Απαραίτητο για την αποφυγή επιμόλυνσης των δειγμάτων είναι ο συστηματικός καθαρισμός των δοχείων χώνευσης μετά από κάθε διαλυτοποίηση. Μετά το πέρας της χώνευσης δειγμάτων τα δοχεία καθαρίζονται αρχικά με πλύσεις με υπερκαθαρό νερό και αφήνονται να παραμένουν για 1–1.30h σε υπερκαθαρό νερό. Στην συνέχεια τοποθετείται πυκνό νιτρικό οξύ 65% σε κάθε δοχείο και ακολουθείται το ίδιο πρόγραμμα στο φούρνο μικροκυμάτων με την διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Μετά το τέλος του προγράμματος ακολουθούν επαναλαμβανόμενες πλύσεις με υπερκαθαρό νερό, όπου και τα αφήνουμε να στεγνώσουν καλά πριν την επόμενη χώνευση.

Τα πλαστικό vial στα οποία έγινε η μεταφορά του διαλυτοποιημένου αρχικά πλένονται με υπερκαθαρό νερό και στην συνέχεια παραμένουν για διάστημα μερικών εβδομάδων σε διάλυμα αραιού HNO_3 3%, όπου και ξεπλένονται στην συνέχεια με άφθονο υπερκαθαρό νερό απομακρύνοντας πλήρως τα όποια υπολείμματα οξέος.

Πλεονεκτήματα

Τα δοχεία χώνευσης που χρησιμοποιήθηκαν από τεφλόν διαθέτουν όλα τα χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητα για την επιλογή των δοχείων χώνευσης. Πιο συγκεκριμένα είναι διαφανή ως προς την ενέργεια μικροκυμάτων, διαθέτουν χημική και θερμική σταθερότητα, είναι ασθενής αγωγοί της θερμότητας και διαθέτουν μικρό παράγοντα απομάκρυνσης (dissipation factor) $\tan\delta$ σε σχέση με τα άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται όπως γυαλί, quartz κ.α. Ο παράγοντας απομάκρυνσης $\tan\delta$ ορίζεται ως ο λόγος της διηλεκτρικής απώλειας (ϵ'') της ικανότητας δηλαδή του δείγματος να απομακρύνει την ενέργεια μικροκυμάτων ως θερμότητα, ως προς την ικανότητα δείγματος να παρεμποδίζει (ϵ'). Όσο μεγαλύτερη είναι η $\tan\delta$, τόσο μικρότερη είναι η διείσδυση της ενέργειας των μικροκυμάτων στη δεδομένη συχνότητα, ενώ ακόμα η αύξηση του παράγοντα αυτού συνεπάγεται θέρμανση του εκάστοτε υλικού γεγονός που δημιουργεί πρόβλημα.

Ενώ τα πλεονεκτήματα της μεθόδου για κλειστά δοχεία χώνευσης μικροκυμάτων όπως αυτών που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής :

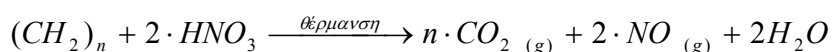
- ✓ Επιτυγχάνονται υψηλότερες θερμοκρασίες σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.
- ✓ Δεν υπάρχουν απώλειες πτητικών στοιχείων λόγω του κλειστού συστήματος.

- ✓ Απαιτείται μικρότερη ποσότητα οξέος, καθώς πρόκειται για κλειστό σύστημα και δεν υπάρχουν απώλειες, άρα και μικρότερα επίπεδα επιμόλυνσης δείγματος που είναι και το επιθυμητό αποτέλεσμα.
- ✓ Δεν υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης από σκόνες στον εργαστηριακό χώρο, αφού το δείγμα δεν έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον.

Παρεμποδίσεις

Δείγματα που περιέχουν πολύ δραστικές ή πτητικές ενώσεις μπορεί να δημιουργήσουν υψηλές πιέσεις λόγω παραγωγής αέριων προϊόντων από την χώνευση. Η παραγωγή αυτών των αερίων μπορεί να προκαλέσει σχισμή στα δοχεία με πιθανές απώλειες δείγματος ή/και αναλύτη. Η πλήρης διάσπαση ανθρακικών αλάτων και γενικά οργανικών ουσιών, μπορεί να παράγει αρκετή πίεση ώστε να προκαλέσει σχισμή στο δοχείο αν το δείγμα είναι πάνω από 0,25 g. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διάσπαση δειγμάτων με υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα αυξάνει τις ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που παράγονται με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στα κλειστά συστήματα των δοχείων.

Αντίστοιχα, στην περίπτωση του νιτρικού οξέος όπου και χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την μελέτη ισχύει :



8.2.2 Πειραματική Διαδικασία Μέτρησης PFe με ICP - MS

Οργανολογία - Διαδικασία

Για τον προσδιορισμό του σιδήρου χρησιμοποιήθηκε φασματοόμετρο μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, (*Thermo Electron X Series ICP-MS*), ενώ τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το όργανο καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν με την χρήση του λογισμικού προγράμματος PlasmaLab της κατασκευάστριας εταιρίας του οργάνου. Ο τετραπολικός αναλυτής μάζας ρυθμίστηκε να μετράει την ένταση σήματος m/z 54, 56, 57 και 58 για τα ισότοπα του σιδήρου ($^{54}\text{Fe}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{57}\text{Fe}^+$ και $^{58}\text{Fe}^+$) και m/z 115 ($^{115}\text{In}^+$) για τη μέτρηση του εσωτερικού προτύπου. Οι συνθήκες του οργάνου ρυθμίστηκαν με σκοπό να λαμβάνεται μέγιστη ένταση σήματος για τα ιόντα σιδήρου. Οι παράμετροι λειτουργίας του ICP-MS παρατίθενται παρακάτω στον πίνακα.

<i>Ισχύς πλάσματος</i>	<i>1350 W</i>
<i>Ροή αργού του εκνεφωτή</i>	<i>0,98 L/min</i>
<i>Ροή ψυκτικού αργού</i>	<i>13,5 L/min</i>
<i>Ροή βοηθητικού αργού</i>	<i>1,00 L/min</i>
<i>Κώνος Δειγματοληψίας</i>	<i>Νικελίου, με στόμιο διαμέτρου 1,00 mm</i>
<i>Αποκορυφωτή κώνος</i>	<i>Νικελίου, με στόμιο διαμέτρου 0,75 mm</i>

Πίνακας 8.2: Παράμετροι λειτουργίας του ICP - MS.

Η εισαγωγή του δείγματος στο ICP-MS πραγματοποιείται απευθείας μέσω πνευματικού εκνεφωτή, Typhoon Nebuliser, P/N^o EP2050-0710NT. Η εισαγωγή του είναι συνεχής και το δείγμα εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω περισταλτικής αντλίας. Μέρος του σχηματιζόμενου αερολύματος μεταφέρεται μέσω του εκνεφωτή στο ICP-MS και μέρος απομακρύνεται από την έξοδο του θάλαμου εκνέφωσης μέσω της περισταλτικής αντλίας στα απόβλητα. Μέσω του θάλαμου εκνέφωσης πραγματοποιείται η επιλογή των σταγονιδίων που θα φτάσουν στο πλάσμα. Επιπλέον από τον εκνεφωτή διέρχονται μετά από κάθε δείγμα υπερκαθαρό νερό και αραιό διάλυμα HNO_3 3%.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του συνολικού σιδήρου στα διαλυτοποιημένα δείγματα βασίζεται σε καμπύλες βαθμονόμησης, που προκύπτουν από τα πρότυπα διαλύματα σιδήρου, που αποδίδουν τον λόγο του σήματος των ιόντων του αναλύτη προς το σήμα των ιόντων του εσωτερικού προτύπου (I_{Fe}/I_{In}), ως συνάρτηση της συγκέντρωσης. Η χρήση εσωτερικού προτύπου αποσκοπεί στον έλεγχο της σταθερότητας σήματος του οργάνου καθώς και τη διόρθωση πιθανών μη φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων που προκύπτουν από τα συστατικά της μήτρας του δείγματος.

Αντιδραστήρια - Δείγματα

Εσωτερικό Πρότυπο: Το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε ήταν διάλυμα ινδίου (In, CPI International, S4400-1000241) αραιωμένο σε νιτρικό οξύ.

Πρότυπα Διάλυμα: Για τον προσδιορισμό σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα σιδήρου τα οποία παρασκευάζονται με αραιώση πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 10μg Fe/ml (CPI International, P/N 4400-050317ML01) σε διάλυμα νιτρικού οξέος, ενώ είχε πραγματοποιηθεί και προσθήκη εσωτερικού προτύπου.

Δείγματα: Τα δείγματα προετοιμάζονται με αραιώση του ήδη διαλυτοποιημένου φίλτρου από τη διαδικασία της χώνευσης σε διάλυμα νιτρικού οξέος 6,5%, ενώ είχε πραγματοποιηθεί και πάλι προσθήκη εσωτερικού προτύπου.

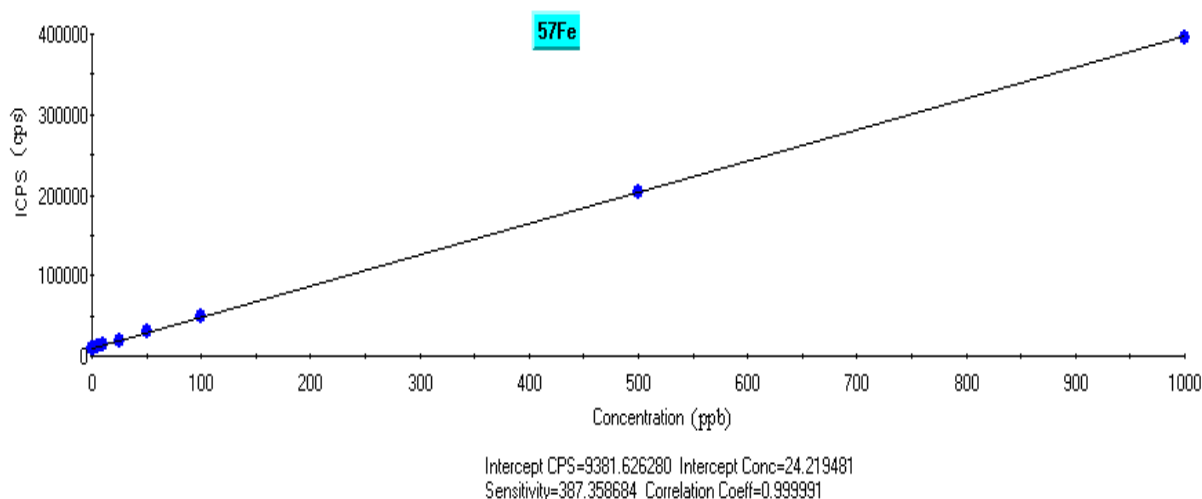
Παρεμποδίσεις

Όπως έχει αναφερθεί εκτενέστερα οι παρεμποδίσεις στη φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος διακρίνονται σε φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές. Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων και παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια φαίνεται να είναι αυτές που υπερισχύουν για τον προσδιορισμό ισοτόπων του σιδήρου. Στην κατηγορία των παρεμποδίσεων πολυατομικών ιόντων, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο συνδυασμός $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ και $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$, ο οποίος αποτελεί σημαντική παρεμπόδιση για το ισότοπο ^{56}Fe που είναι και το αφθονότερο ισότοπο του σιδήρου (91.7 % φυσική ισοτοπική αφθονία). Ενώ τα αντίστοιχα τους υδροξείδια $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ και $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$ παρεμποδίζουν τον ^{57}Fe (2,2%) και τέλος τα $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$ και NaCl παρεμποδίζουν τον ^{58}Fe (0,28%).

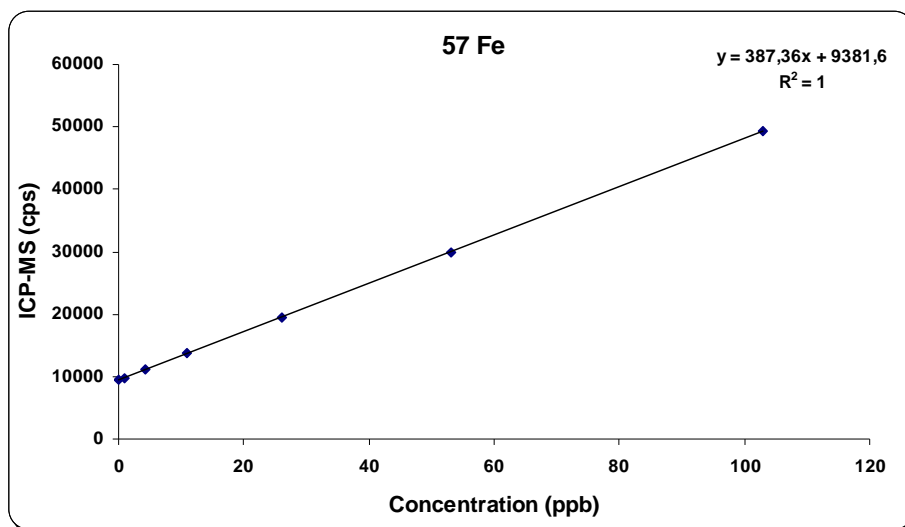
Όριο Ανίχνευσης: Το όριο ανίχνευσης που επιτυγχάνεται είναι 5.0 μg Fe/l ή 0.09 μM.

Καμπύλη Βαθμονόμησης

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα Fe συγκεντρώσεων 0, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 500 και 1000 µg Fe/l. Παρακάτω αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης Fe των πρότυπων δειγμάτων σε µg Fe/lt ως προς τον λόγο της έντασης σήματος του Fe προς την αντίστοιχη ένταση σήματος του εσωτερικού προτύπου, ακριβώς όπως προκύπτει από το λογισμικό Plasmalab του ICP-MS. Καμπύλες βαθμονόμησης πραγματοποιήθηκαν και για τα 4 ισότοπα του. Εξαρχής λόγω παρεμποδίσεων αποκλείστηκαν τα ^{56}Fe και ^{58}Fe . Η επιλογή μεταξύ των ^{54}Fe και ^{57}Fe λόγω της μικρής διαφοράς μεταξύ τους, πραγματοποιήθηκε με συσχέτιση αποτελεσμάτων με συνεργαζόμενα εργαστήρια του εξωτερικού (Γαλλία, Φιλανδία), όπου και εστίασαμε στο ^{57}Fe , καθώς αποδείχθηκε περισσότερο αξιόπιστο και επαναλήψιμο τόσο στην καμπύλη βαθμονόμησης όσο και στα αποτελέσματα (Ενότητα 10.2).



Εικόνα 8.2: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό ^{57}Fe για πρότυπα διαλύματα από 0 - 1000 ppb.



Εικόνα 8.3: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό ^{57}Fe με έμφαση για πρότυπα από 0 – 100 ppb.

9. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ο όρος *συνολικός σίδηρος* υποδηλώνει το περιεχόμενο ενός δείγματος σε σίδηρο τόσο σε διαλυτή, όσο και σε σωματιδιακή μορφή. Μέσω λοιπόν του *αθροίσματος του συνολικού διαλυτού σιδήρου* που προσδιορίστηκε φασματομετρικά μέσω της *ferrozine method* και του *σωματιδιακού* που προσδιορίστηκε με *φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος* μπορούμε να υπολογίσουμε το *συνολικό σίδηρο (Total Fe, TFe)*.

$$\text{Ολικός Σίδηρος} = \text{Συνολικός Διαλυτός Σίδηρος} + \text{Σωματιδιακός Σίδηρος}$$

$$TFe = DSRFe + PFe$$

Σημείωση: Οι τιμές του σωματιδιακού σιδήρου που προσδιορίστηκαν μετά από χώνευση του φίλτρου και περαιτέρω ανάλυση με ICP-MS έχουν διορθωθεί με τα λευκά των φίλτρων για τα οποία ακολούθησε ακριβώς η ίδια διαδικασία. Η συγκέντρωση των λευκών φίλτρων ήταν κατά πολύ μικρότερη από το 1% της συγκέντρωσης του φίλτρου των δειγμάτων. Ενώ το ισότοπο του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ^{57}Fe .

10. ΕΛΕΓΧΟΙ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ

Προκειμένου να επαληθεύσουμε την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν για τον προσδιορισμό τόσο διαλυτού όσο και σωματιδιακού σιδήρου πραγματοποιήθηκαν κάποιοι έλεγχοι που παρατίθενται παρακάτω.

Καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων της παρούσας μελέτης τηρήθηκαν οι υποδείξεις καθαρισμού τόσο για τα δοχεία δειγματοληψίας, όσο και ανάλυσης.

10.1 ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

10.1.1 Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας (Standard Addition Method)

Η Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας (*Standard Addition Method*) χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις ανάλυσης πολύπλοκων σχετικά δειγμάτων, για τα οποία υπάρχει μεγάλη πιθανότητα επίδρασης της μήτρας.

Υπάρχουν αρκετές παραλλαγές της μεθόδου της γνωστής προσθήκης. Από τις πιο συνηθισμένες είναι η προσθήκη μίας ή περισσότερων δόσεων πρότυπου διαλύματος του αναλύτη, σε ίσες ποσότητες δείγματος. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται *εμβολιασμός* του δείγματος. Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες η μήτρα του δείγματος παραμένει αναλλοίωτη, ενώ το μόνο που διαφοροποιείται μετά από κάθε προσθήκη είναι η συγκέντρωση του αναλύτη. Μετά την μέτρηση των συγκεντρώσεων των δειγμάτων ο υπολογισμός του αγνώστου γίνεται είτε γραφικά, είτε υπολογιστικά με διάφορους τύπους.

Προκειμένου λοιπόν να διαπιστωθεί εάν το περιβάλλον του δείγματος επηρεάζει τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που σχετίζονται με τον Διαλυτό Σίδηρο εφαρμόστηκε η Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας.

10.1.1.1 Standard Addition Method Για Συνολικό Διαλυτό Σίδηρο

Σε 20ml ενός δείγματος υγρής και ενός δείγματος ξηρής εναπόθεσης έγινε προσθήκη 0.0, 1.0, 2.0 και 3.0ml πρότυπου διαλύματος σιδήρου 10.33 $\mu\text{g}/\text{lt}$. Ενώ μια άλλη εργαστηριακή μέρα έγινε προσθήκη ίδιων όγκων πρότυπου διαλύματος σιδήρου 154.34 $\mu\text{g}/\text{lt}$.

Ακολούθησε χημική ανάλυση των δειγμάτων με την διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε και σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα (ferrozine method). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα παρακάτω.

<i>Standard Addition DSRFe</i>			
<i>Υγρή Εναπόθεση</i>			
<i>Αρχική Τιμή Δείγματος</i>	<i>Θεωρητική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Πειραματική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Ανάκτηση %</i>
0.171	0.207	0.201	97.0
0.171	0.218	0.224	103.1
<i>Ξηρή Εναπόθεση</i>			
<i>Αρχική Τιμή Δείγματος</i>	<i>Θεωρητική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Πειραματική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Ανάκτηση %</i>
0.492	0.647	0.583	90.1
0.492	0.802	0.774	96.5

Πίνακας 10.1: Standard Addition DSRFe, σε δείγματα Υγρής και Ξηρής Εναπόθεσης (τιμές σε μg σιδήρου).

Η ανάκτηση που δίνεται από το λόγο της πειραματικής τιμής προς τη θεωρητική επί της εκατό $[(\text{Πειραματική Τιμή} / \text{Θεωρητική Τιμή}) \times 100]$ και για τις δυο εργαστηριακές μέρες ήταν περίπου 96.7% με τυπική απόκλιση 5%.

10.1.1.2 Standard Addition Method Για Δισθενή Διαλυτό Σίδηρο

Αντίστοιχα σε 20ml ενός δείγματος υγρής και ενός δείγματος ξηρής εναπόθεσης έγινε προσθήκη 0.0, 1.0, 2.0 και 3.0ml πρότυπου διαλύματος σιδήρου 10.33 $\mu\text{g}/\text{lt}$ και 154.34 $\mu\text{g}/\text{lt}$.

Ακολούθησε χημική ανάλυση των δειγμάτων με την διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε και σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα (ferrozine method). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα παρακάτω.

<i>Standard Addition Fe(II)</i>			
<i>Υγρή Εναπόθεση</i>			
<i>Αρχική Τιμή Δείγματος</i>	<i>Θεωρητική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Πειραματική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Ανάκτηση %</i>
0.196	0.422	0.408	96.7
0.196	0.467	0.478	102.4
<i>Ξηρή Εναπόθεση</i>			
<i>Αρχική Τιμή Δείγματος</i>	<i>Θεωρητική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Πειραματική Τιμή Προσθήκης</i>	<i>Ανάκτηση %</i>
0.330	0.640	0.674	105.3
0.330	0.794	0.770	97.1

Πίνακας 10.2: Standard Addition Fe(II), σε δείγματα Υγρής και Ξηρής Εναπόθεσης (τιμές σε μg σιδήρου).

Η ανάκτηση και για τις δυο εργαστηριακές μέρες ήταν περίπου 100.4% με τυπική απόκλιση 3%.

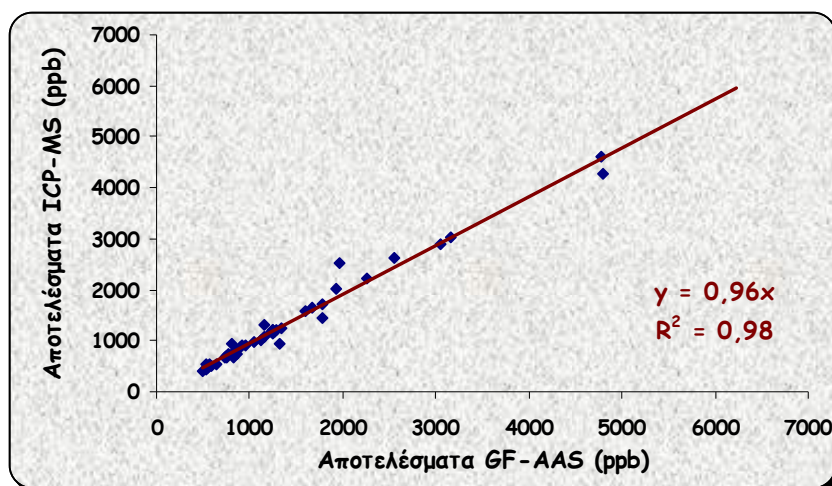
10.2 ΈΛΕΓΧΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

10.2.1 Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες μεθόδους

Προκειμένου να επαληθεύσουμε την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου πραγματοποιήθηκαν συσχέτιση των επιπέδων σιδήρου που προσδιορίστηκαν σε μια σειρά δειγμάτων με δύο τεχνικές χημικής ανάλυσης.

Μια σειρά δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης διαφόρων περιοχών (Κύπρος, Τουρκία, Αίγυπτος, Γαλλία, Κορσική, Μαρόκο κ.α) τα φίλτρα των οποίων διαλυτοποιήθηκαν και αναλύθηκαν από εργαστήριο της Γαλλίας (Laboratoire d' Oceanographie de Villefrance, CNRS) με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη (Graphite Furnace - Atomic Absorption Spectroscopy, GF-AAS). Μέρος του διαλυτοποιημένου ήδη δείγματος μετρήθηκε και τη μέθοδο της φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος που αναπτύχθηκε, προκειμένου να διαπιστωθεί το κατά πόσον τα αποτελέσματα της μεθόδου μας είναι αντικειμενικά.

Η συσχέτιση των τιμών που προέκυψαν από την πρώτη ανάλυση με τη μέθοδο του GF-AAS και τη δεύτερη ανάλυση με την μέθοδο του ICP-MS παρουσιάζεται παρακάτω στο Σχήμα 10.1.



Εικόνα 10.1: Σύγκριση αποτελεσμάτων ίδιων δειγμάτων με διαφορετικές μεθόδους.

Η κλίση του γραφήματος 0.96 με $r^2=0.98$ για αριθμό δειγμάτων $n=44$, είναι ενδεικτική της πολύ καλής συσχέτισης των δύο μεθόδων για το ισότοπο ^{57}Fe και αποδεικνύει την εγκυρότητα της τεχνικής. Ενώ παράλληλα επιβεβαιώνουμε ότι το ισότοπο που μας ενδιαφέρει και θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια είναι το ισότοπο ^{57}Fe , καθώς για το ^{54}Fe η κλίση του γραφήματος αντιστοιχεί σε 0.50 με $r^2=0.77$.

10.2.2 Υπολογισμός ανάκτησης με πιστοποιημένα υλικά αναφοράς

Στη συνέχεια έλαβε χώρα ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, χώματος και θαλάσσιων ιζημάτων, με σκοπό τον υπολογισμό της ανάκτησης αυτών των υλικών μέσω της μεθόδου χώνευσης και ανάλυσης τους με το ICP-MS.

Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια με αυτή για την διαλυτοποίηση και ανάλυση των φίλτρων των δειγμάτων, ενώ μέσω της ανάκτησης αυτών των υλικών αναφοράς καταφέραμε να βελτιστοποιήσουμε την διαδικασία της χώνευσης με το σύστημα μικροκυμάτων επιλέγοντας το σωστό πρόγραμμα για την διαλυτοποίησή τους.

Η ανάκτηση του σιδήρου για τέσσερα διαφορετικά πιστοποιημένα υλικά αναφοράς για το παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

<i>Υλικό αναφοράς</i>	<i>Ποσοστό Ανάκτησης %</i>	<i>Τυπική Απόκλιση</i>
<i>Mess 2</i>	<i>89,93</i>	<i>3,00</i>
<i>Mess 3</i>	<i>91,25</i>	<i>3,37</i>
<i>GBW</i>	<i>94,24</i>	<i>2,34</i>
<i>BCSS</i>	<i>91,50</i>	<i>0,19</i>

** οι εκτιμώμενες τιμές των υλικών αναφοράς ήταν σε ppm (mg/kg).*

Πίνακας 10.3: Ποσοστά ανάκτησης σιδήρου (^{57}Fe) από τέσσερα διαφορετικά πιστοποιημένα υλικά αναφοράς.

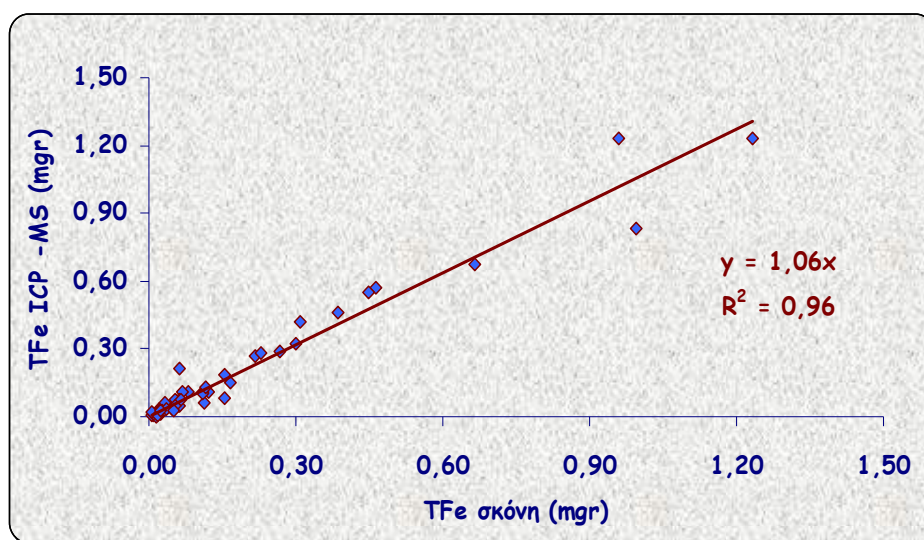
Η ανάκτηση των παραπάνω υλικών που κυμάνθηκε περίπου στα 92% με τυπική απόκλιση 2% είναι αρκετά καλή, συμπεριλαμβανομένου και του γεγονότος ότι πρόκειται και για διαφορετική μήτρα (δεν υπάρχουν υλικά αναφοράς για την μήτρα που μας ενδιαφέρει), πράγμα που συνηγορεί για την ορθότητα των αποτελεσμάτων της μεθόδου για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου. Η ανάκτηση του ^{54}Fe για τα παραπάνω υλικά αναφοράς κυμαίνεται από 70 – 75%.

10.2.3 Σύγκριση με έμμεσα υπολογίσιμο TFe

Όπως προαναφέραμε όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν διηθήθηκαν χρησιμοποιώντας φίλτρο 0,45μm. Η μάζα του φίλτρου ζυγίστηκε πριν και μετά την διήθηση επιτρέποντας την μέτρηση της μάζας της σκόνης (Δm). Υποθέτοντας ότι η αδιάλυτη σωματιδιακή μάζα είναι γήινης προέλευσης και θεωρώντας ότι στο Fe ανήκει το 3.5% (Meskhidze et al., 2005) από τη μάζα της σκόνης μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα ο *συνολικός σίδηρος TFe*, ως το άθροισμα του DSRFe που προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά και της %σκόνης του σιδήρου για το κάθε δείγμα.

$$TFe_{\text{σκόνη}} = DSRFe + \% \Sigma \text{σκόνη Fe}$$

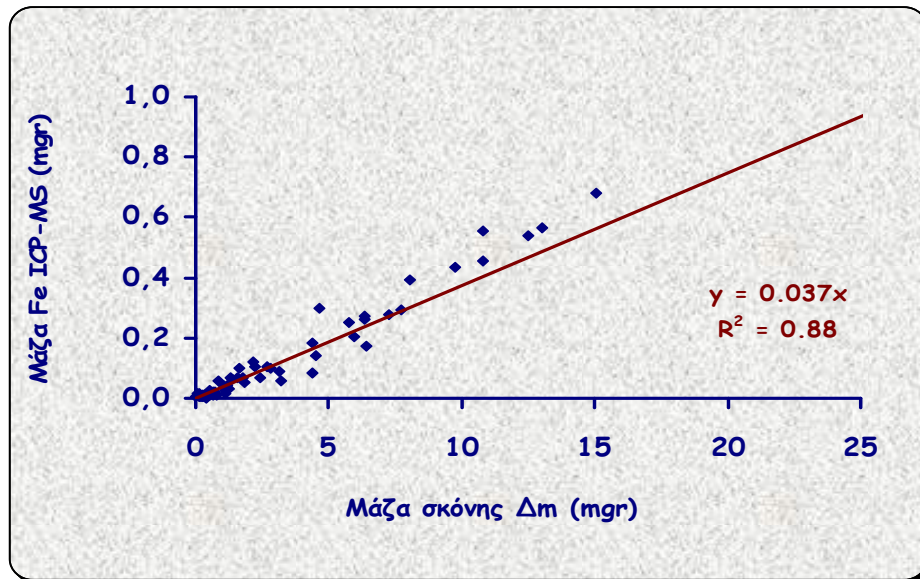
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η συσχέτιση του συνολικού σιδήρου που μετρήθηκε από την ανάλυση δειγμάτων μέσω του ICP-MS και του συνολικού σιδήρου που υπολογίζεται μέσω της σκόνης στο φίλτρο του κάθε δείγματος σύμφωνα με την παραπάνω σχέση. Η κλίση 1.06 ($r^2 = 0.96$) για αριθμό δειγμάτων $n=51$ δείχνει την καλή συμφωνία μεταξύ των δυο τιμών επαληθεύοντας την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνει ότι τόσο η διαδικασία της χώνευσης όσο και η ανάλυση που ακολούθησε με την φασματομετρία μαζών ήταν καθ' όλα ικανοποιητική.



Εικόνα 10.2: Συσχέτιση τιμών μεταξύ Συνολικού Σιδήρου μέσω ICP και έμμεσα μέσω μάζας του φίλτρου.

Ενώ σύγκριση μεταξύ της αδιάλυτης σωματιδιακής μάζας, μάζας της σκόνης που προκύπτει από την διαφορά στη ζύγιση (Δm), και του περιεχόμενου σε σίδηρο από το ICP-

MS υποδεικνύει ότι ο σίδηρος αντιστοιχεί στο **3.7%** της αδιάλυτης μάζας, τιμή συγκρίσιμη με την αντίστοιχη της προέλευσής της από το φλοιό της γης (3.5%, Meskhidze et al., 2005).



Εικόνα 10.3: Συσχέτιση μάζας σιδήρου από το ICP και μάζας σκόνης(Δm) για αριθμό δειγμάτων $n=78$.

11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

11.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης έλαβε χώρα προσδιορισμός διάφορων μορφών σιδήρου σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης από τις δυο περιοχές της Κρήτης, Ηράκλειο και Φινοκαλιά, προκειμένου να διαπιστωθεί η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στον εμπλουτισμό των θαλάσσιων περιοχών για ένα από τα σημαντικότερα θρεπτικά συστατικά, το σίδηρο.

Ακόμα θα γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης και για τους δυο σταθμούς με άλλες μελέτες και με αποτελέσματα από την περιοχή Erdemli (Τουρκία) που μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα καθώς βρίσκεται στη Μεσόγειο. Επίσης θα γίνει προσπάθεια διευκρίνησης της εποχιακής διακύμανσης του σιδήρου στην Ανατολική Μεσόγειο, μέσω των αποτελεσμάτων από τους δυο σταθμούς και ταυτόχρονα σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με αποτελέσματα άλλων ερευνών.

Τέλος τα αποτελέσματα θα συσχετιστούν με δεδομένα από την θαλάσσια περιοχή της Κρήτης, προκειμένου να εξαρθούν συμπεράσματα για την επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σιδήρου στην παραγωγικότητα της Ανατολικής Μεσογείου.

11.1.1 Περίοδος Δειγματοληψιών

Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν την χρονική περίοδο 2004-2007, για μια σειρά δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης από το σταθμό του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς, έγιναν προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενό τους σε σωματιδιακό, διαλυτό και συνολικό σίδηρο.

Στον Πίνακα 11.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η χρονική περίοδος των δειγματοληψιών ανά περιοχή (Ηράκλειο-Φινοκαλιά), και ανά είδος δείγματος (υγρή, ξηρή εναπόθεση).

<i>Περιοχή</i>	<i>Είδος Δειγμάτων</i>	<i>Χρονικό Διάστημα</i>	<i>Αριθμός Δειγμάτων</i>	<i>Είδος Ανάλυσης</i>
<i>Ηράκλειο</i>	<i>Υγρή Εναπόθεση</i>	<i>11/2004 – 2/2007</i>	<i>76</i>	<i>DSRFe, Fe(II), Fe(III), PFe και TFe</i>
<i>Φινοκαλιά</i>	<i>Υγρή Εναπόθεση</i>	<i>11/2004 – 3/2007</i>	<i>49</i>	<i>DSRFe, Fe(II), Fe(III), PFe και TFe</i>
<i>Φινοκαλιά</i>	<i>Ξηρή Εναπόθεση</i>	<i>10/2004 – 2/2007</i>	<i>61</i>	<i>DSRFe, Fe(II), Fe(III), PFe και TFe</i>

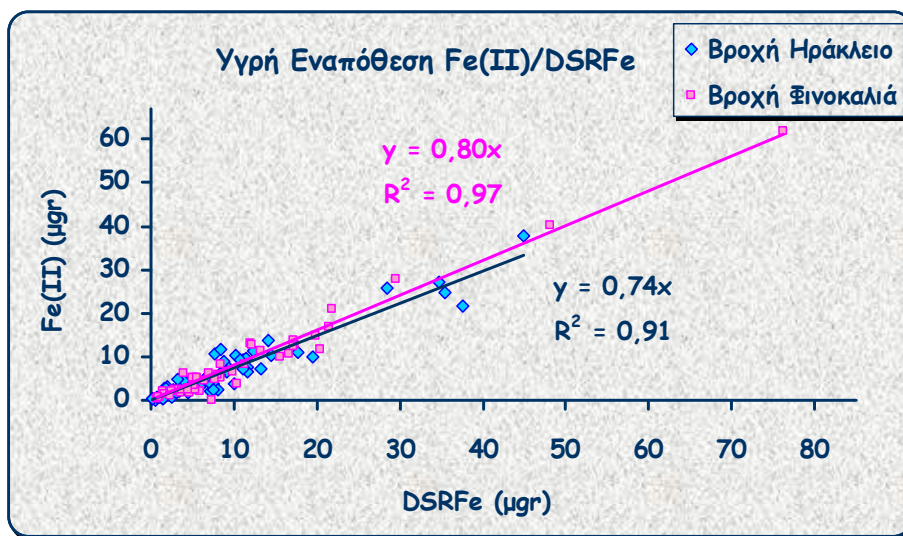
Πίνακας 11.1: Συνοπτική παρουσίαση των δειγματοληψιών της παρούσας μελέτης

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν.

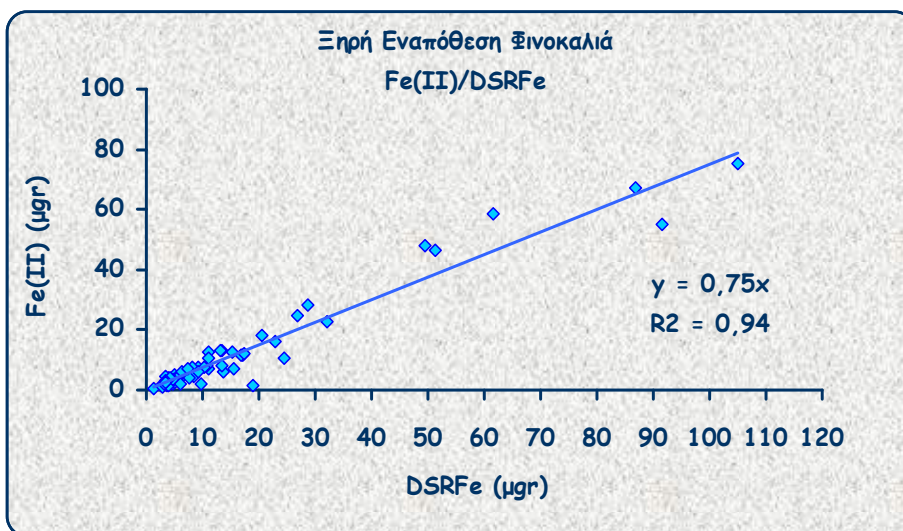
11.2 ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

11.2.1 Συσχέτιση μεταξύ Fe(II) και DSRFe

Σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον όπως η βροχή, η θερμοδυναμικά σταθερή μορφή του σιδήρου είναι ο Fe(III). Ωστόσο όπως προκύπτει τόσο από την παρούσα όσο και από άλλες μελέτες (Behra and Sigg, 1990, Pehkonen et al., 1992, Erel et al., 1993, Zhuang et al., 1995, Siefert et al., 1998, Özsoy et al., 2001), ο Fe(II) αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι του DSRFe. Πιο συγκεκριμένα αποτελεί το **74-80%** του συνολικού διαλυτού σιδήρου στο νερό της βροχής (n=125), ενώ για την ξηρή εναπόθεση το ποσοστό του Fe(II) φτάνει το **75%**.



Εικόνα 11.1: Υγρή Εναπόθεση Fe(II)/DSRFe σε δείγματα Βροχής Ηρακλείου και Ξινοκαλιά



Εικόνα 11.2: Ξηρή Εναπόθεση Fe(II)/DSRFe σε δείγματα Ξινοκαλιά

Είναι έκδηλο λοιπόν ότι σημαντική ποσότητα Fe(II) εισρέει στην επιφάνεια της θάλασσας μέσω της βροχής. Παρόλο που ο Fe(II) της υγρής εναπόθεσης μπορεί να υφίσταται γρήγορη μετατροπή, όταν εισέρχεται στην επιφάνεια της θάλασσας, ωστόσο είναι φανερό ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι μια πολύτιμη πηγή Fe(II) της επιφάνειας της θάλασσας.

Οι συγκεντρώσεις των DSRFe, Fe(II) και TFe για δείγματα βροχής Ηρακλείου δίδονται υπό την μορφή της *Μέσης Τιμής του Σταθμισμένου Όγκου (Volume-Weighted Mean, VWM)*, όπου αντιστοιχεί στη συγκέντρωση μιας ένωσης στην οποία όμως έχει περιληφθεί και τον όγκο (ή το ύψος) της βροχόπτωσης της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου. Ο τύπος μέσω του οποίου επιτρέπεται ο υπολογισμός των VWM είναι:

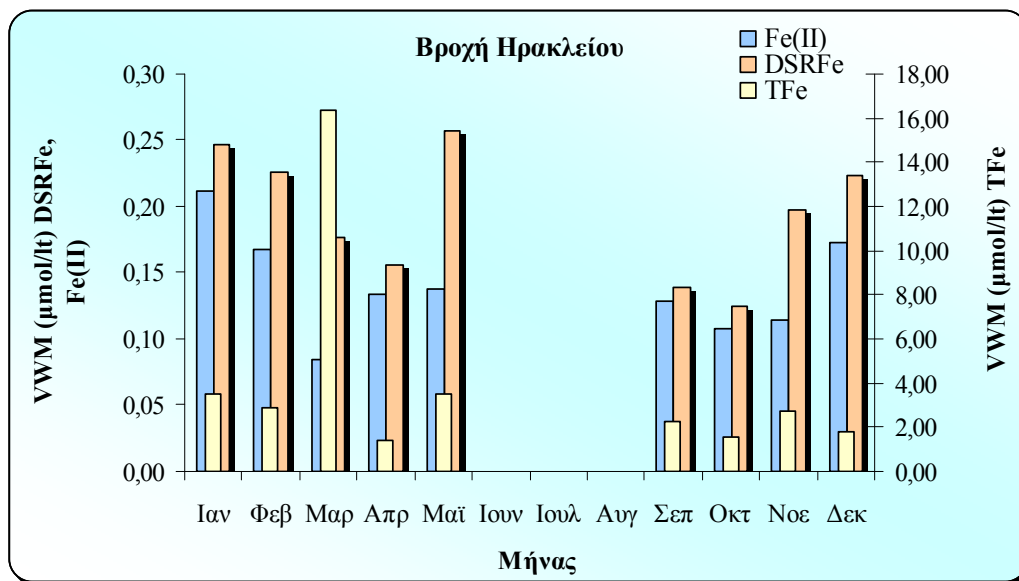
$$VWM(X) = \frac{\sum V_i [X]_i}{\sum V_i} \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

όπου V_i όγκος της βροχής σε δείγμα i και $[X]_i$ η συγκέντρωση της ένωσης του συγκεκριμένου δείγματος.

Στον πίνακα και στο αντίστοιχο διάγραμμα παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε DSRFe, Fe(II) και TFe, όπου TFe είναι το άθροισμα του συνολικού διαλυτού Fe (DSRFe) και του σωματιδιακού PFe.

<i>Μήνες</i>	<i>VWM DSRFe (μmol/l)</i>	<i>VWM Fe(II) (μmol/l)</i>	<i>VWM TFe (μmol/l)</i>
<i>Ιανουάριος</i>	0.25	0.21	3.50
<i>Φεβρουάριος</i>	0.23	0.17	2.85
<i>Μάρτιος</i>	0.18	0.08	16.39
<i>Απρίλιος</i>	0.16	0.13	1.38
<i>Μάιος</i>	0.26	0.14	3.49
<i>Ιούνιος</i>	<i>Περίοδος χωρίς βροχόπτωση</i>		
<i>Ιούλιος</i>		--	
<i>Αύγουστος</i>		--	
<i>Σεπτέμβριος</i>	0.14	0.13	2.25
<i>Οκτώβριος</i>	0.12	0.11	1.54
<i>Νοέμβριος</i>	0.20	0.12	2.72
<i>Δεκέμβριος</i>	0.22	0.17	1.77

Πίνακας 11.2: Μέσες μηνιαίες τιμές DSRFe, Fe(II) και TFe στη βροχή Ηρακλείου(11/2004 – 2/2007).



Εικόνα 11.3: Εποχιακή Διακύμανση και μέσες μηνιαίες τιμές DSRFe, Fe(II) και TFe στη βροχή Ηρακλείου.

Οι τιμές του VWM ανά μήνα για τον DSRFe κυμαίνεται από 0.12 έως 0.26 $\mu\text{mol l}^{-1}$, για τον Fe(II) από 0.08 έως 0.18 $\mu\text{mol l}^{-1}$, ενώ για τον TFe από 1.38 έως 16.39 $\mu\text{mol l}^{-1}$.

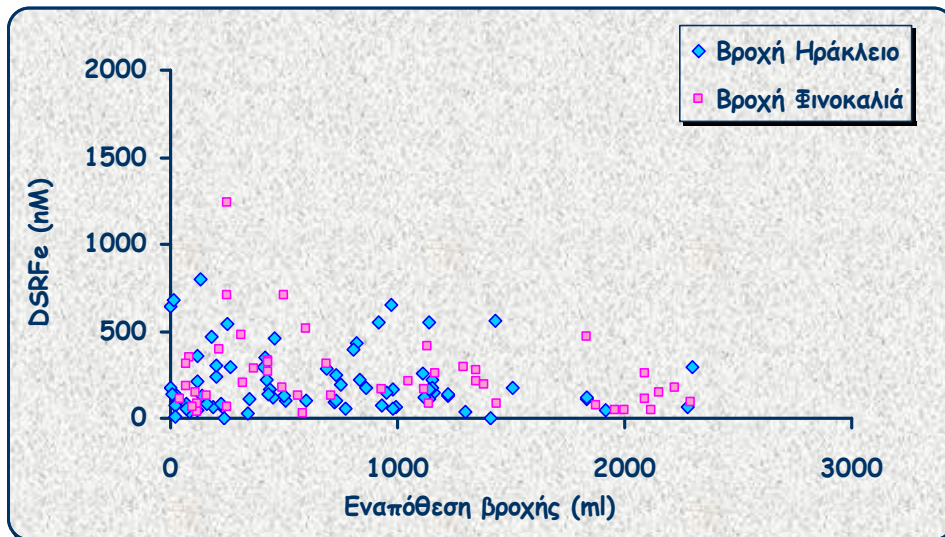
Ενώ παρατηρούμε ότι υπάρχει μια εποχική διακύμανση με μέγιστη τιμή στον συνολικό σίδηρο το μήνα Μάρτιο με αντίστοιχα υψηλή τιμή και στο συνολικό διαλυτό σίδηρο. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις, κατά την περίοδο αυτή μπορούν να αποδοθούν εν μέρη στα έντονα επεισόδια σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας την συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Υπενθυμίζεται ότι η σκόνη που μεταφέρεται περιέχει μεγάλες ποσότητες αιματίτη, που αποτελεί μια από τις βασικότερες μορφές σιδήρου.

Εφόσον η συγκέντρωση των ειδών του σιδήρου στη διαλυτή μορφή είναι συνάρτηση του όγκου της βροχής που εναποτίθεται από την ατμόσφαιρα, η σχέση μεταξύ του διαλυτού σιδήρου και του όγκου της βροχής θα είναι μια υπερβολή της μορφής :

$$y = a + \frac{b}{x} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

όπου y ο διαλυτός σίδηρος, x η εναπόθεση της βροχής (όγκος της βροχής) και a,b συντελεστές της καμπύλης (Baeyens *et al.*, 1990).

Η σχέση αυτή επιβεβαιώνεται και στα δείγματα της βροχής τόσο στο Ηράκλειο όσο και στη Φινοκαλιά όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα. Φαίνεται ότι καθώς αυξάνονται τα επίπεδα της βροχόπτωσης, παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων σιδήρου και το αντίστροφο.



Εικόνα 11.4 : Η συγκέντρωση του συνολικού διαλυτού σιδήρου συναρτίζει του όγκου της βροχής στις δυο περιοχές συλλογής δειγμάτων υγρής εναπόθεσης.

11.2.2 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Χρήσιμο θα ήταν να παρατεθούν για σύγκριση και κάποια αποτελέσματα αναλύσεων που έλαβαν χώρα τόσο στο Βόρειο όσο και στο Νότιο Ημισφαίριο.

Έρευνες που αφορούσαν περιοχές που επηρεάζονταν άμεσα από έντονα επεισόδια σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας, όπως η λεκάνη της Μεσογείου, παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου, καθώς η σκόνη περιέχει διάφορες μορφές σιδήρου. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις αναφέρονται για το Νότιο Ημισφαίριο και τις βιομηχανικά ανεπτυγμένες περιοχές που εμφανίζουν μόλυνση όπως το Βόρειο Ημισφαίριο.

Στον πίνακα παρακάτω φαίνονται και ποσοτικά αυτά που προαναφέρθηκαν.

Μελέτη	Τοποθεσία	Περιοχή Δειγματοληψίας	Fe(II) (μM)	Fe(III) (μM)	TFe (μM)
			M.O (Ελαχ.-Μεγ.)	M.O (Ελαχ.-Μεγ.)	M.O (Ελαχ.-Μεγ.)
<i>Willey (2000)</i>	Βόρειο Ημισφ.	Wilmington (USA)	0.039	0.029	0.219
<i>Kieber (2001)</i>	---	Wilmington (USA)	0.040	0.028	0.257
<i>Kieber (2001)</i>	Νότιο Ημισφ.	Νέα Ζηλανδία	0.040	Bdl	0.172
<i>Özsoy (2001)</i>	Μεσόγειο	Erdemli (Τουρκία)	0.11 (Bdl [*] -0.42)	0.03 (Bdl - 0.66)	24.31 (0.12-534.0)
<i>Παρόν μελέτη</i>	Μεσόγειο	Κρήτη (Ελλάδα)	0.27 (0.01-3.46)	0.09 (0.01 - 2.06)	15.87 (0.07-245.0)

^{*}Bdl αντιπροσωπεύει *Below Detection Limit* = κάτω από το όριο ανίχνευσης.

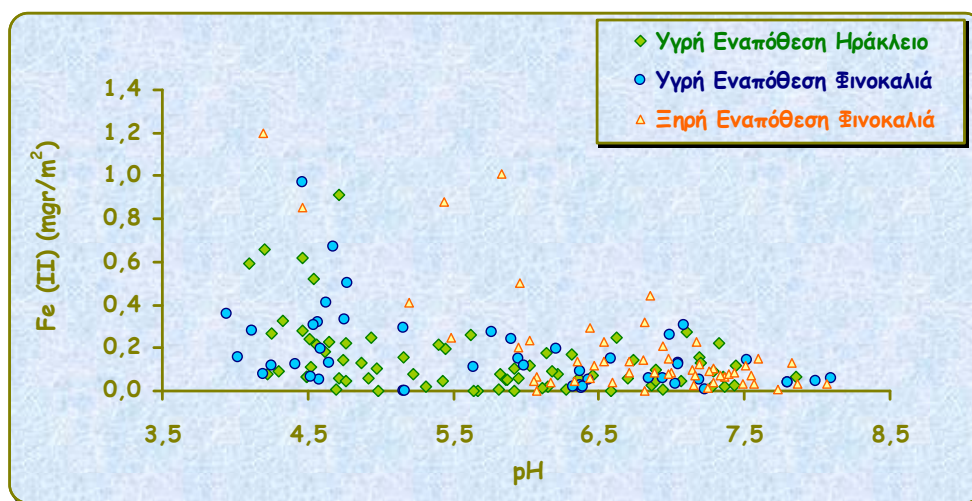
Πίνακας 11.3: Δεδομένα Μετρήσεων από διάφορες μελέτες.

Ενώ συγκρίνοντας με το Erdemli της Τουρκίας που βρίσκεται στη Μεσόγειο παρατηρούμε ότι οι τιμές τόσο του συνολικού όσο και διαλυτού Fe είναι συγκρίσιμες καθώς για την έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Erdemli προκύπτει ότι ο TFe και Fe(II) είναι 24.31 ± 69.83 και 0.11 ± 0.11 μM αντίστοιχα και για την δική μας στην Κρήτη 15.87 ± 32.84 και 0.27 ± 0.27 μM αντίστοιχα.

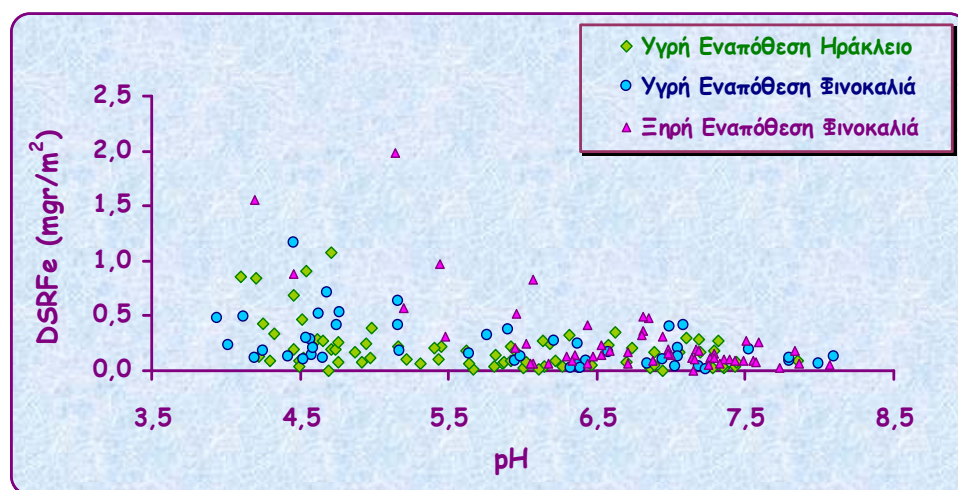
11.2.3 Συσχέτιση Μορφών Σιδήρου με το pH

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συσχέτιση των διάφορων μορφών Fe με το pH καθώς είναι γνωστό, το pH των δειγμάτων επηρεάζει τη διαλυτότητα του σιδήρου στα περιβαλλοντικά δείγματα.

Τα διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω αναπαριστούν τη σχέση των Fe(II) και DSRFe με το pH σε δείγματα βροχής για Ηράκλειο και Φινοκαλιά, καθώς και για ξηρή εναπόθεση στη Φινοκαλιά.



Εικόνα 11.5: Fe(II) συναρτήσει pH σε δείγματα Βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιά, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από το σταθμό στη Φινοκαλιά

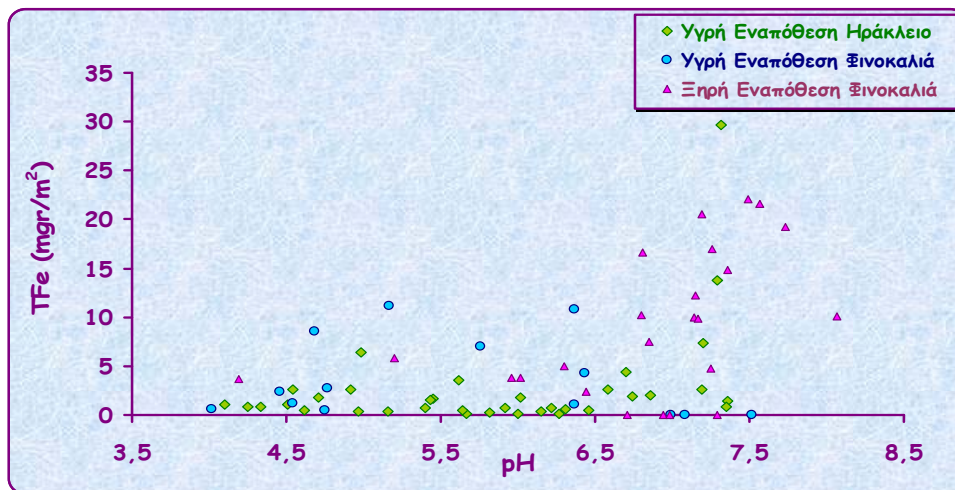


Εικόνα 11.6: DSRFe συναρτήσει pH σε δείγματα Βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιά, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από το σταθμό στη Φινοκαλιά

Παρατηρήθηκε λοιπόν μια συνεχής μείωση της τιμής των Fe(II), DSRFe και αντίστοιχα του Fe(III) συναρτήσει του pH, γεγονός που οφείλεται στο ότι η διαλυτότητα του σιδήρου

αυξάνεται σε χαμηλές τιμές pH. Τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνουν ότι η τάση των μορφών του σιδήρου με το pH είναι ίδια τόσο για φαινόμενα εναπόθεσης από την ατμόσφαιρα όσο και για τα φυσικά νερά όπως προαναφέραμε (Ενότητα 3.3).

Δεν ισχύει όμως το ίδιο και στην περίπτωση του συνολικού σιδήρου. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθεται η σχέση του TFe με το pH, με το ίδιο μοτίβο να ακολουθείται για την υγρή και την ξηρή εναπόθεση. Η τάση αυτή επηρεάζεται περισσότερο από την παρουσία του σωματιδιακού σιδήρου και της σκόνη που εναποτίθεται, όπου ιδιαίτερα για τιμές pH 7.5 με 8.5, χαρακτηριστικές βροχοπτώσεων με επίδραση από τη Σαχάρα παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές ποσότητες σιδήρου μιας και η προερχόμενη από τη Σαχάρα σκόνη είναι πλούσια σε υδροξείδια του σιδήρου όπως ο αιματίτης.



Εικόνα 11.7: TFe συναρτήσει pH σε δείγματα Βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιά, καθώς και δείγματα ξηρής εναπόθεσης Φινοκαλιά

Παρόλο λοιπόν που τα όξινα δείγματα περιέχουν λιγότερο TFe, η παρουσία όξινων στοιχείων εντείνει την διαλυτότητα και κατ' επέκταση την βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου στα οικοσυστήματα.

11.2.4 Διαλυτότητα Σιδήρου

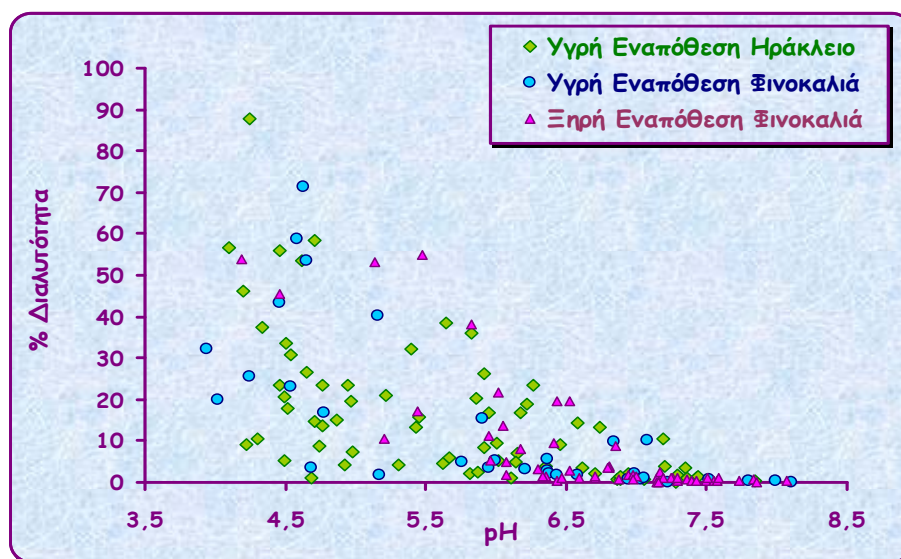
Προκειμένου να διαπιστωθεί η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του σιδήρου στον εμπλουτισμό των ωκεάνιων περιοχών είναι απαραίτητη η κατανόηση της διαλυτότητας του, οδηγώντας στην περαιτέρω κατανόηση του κύκλου του σιδήρου σε ωκεάνια συστήματα και κατ' επέκταση του παγκόσμιου κύκλου του άνθρακα.

Το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου, αντίστοιχα και για άλλα στοιχεία, προσδιορίζεται από τον λόγο του συνολικού διαλυτού σιδήρου προς το συνολικό σίδηρο (Baker et al., 2006).

$$\% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * Fe_{\text{διαλυτό}} / Fe_{\text{συνολικό}} \Rightarrow$$

$$\% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * DSRFe / TFe$$

Η διαλυτότητα είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH και τη μάζα και για αυτό το λόγο παρατίθενται παρακάτω γραφήματα που αναπαριστούν τη σχέση της διαλυτότητας με τους δυο αυτούς παράγοντες. Αρχικά έχουμε τη συσχέτισή του με το pH.



Εικόνα 11.8: Το ποσοστό διαλυτότητας του Fe συναρτήσει του pH σε δείγματα Βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιά, καθώς και δείγματα ξηρής εναπόθεσης Φινοκαλιά

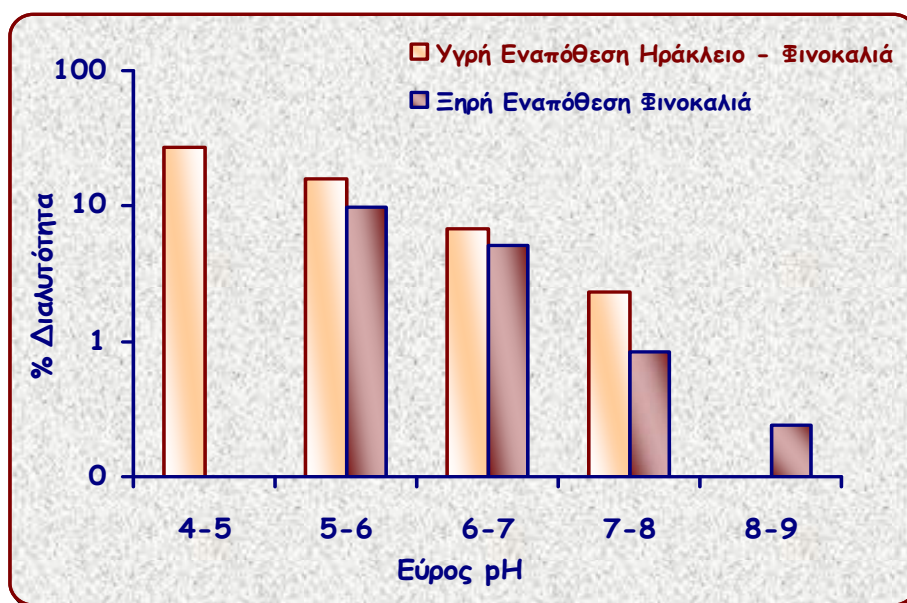
Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου μειώνεται όταν το pH αυξάνεται. Πιο συγκεκριμένα όταν οι τιμές pH κυμαίνονταν μεταξύ του 4 και του 5, χαρακτηριστικές τιμές pH για το ρυπασμένο νερό της βροχής (Loye-Pilot and Morelli, 1988), το ποσοστό της διαλυτότητας κυμαίνεται στο 27.2%. Ενώ για τιμές pH 8 με 9, χαρακτηριστικές τιμές για εναπόθεση με επίδραση από τη Σαχάρα που περιέχει $CaCO_3$ του

οποίου η μερική διάλυση αυξάνει το pH (Loye-Pilot, et al., 1986), το ποσοστό της διαλυτότητας έφτασε στο 0.5%.

Σε γενικές γραμμές μετά από επεισόδια σκόνης από την Σαχάρα η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται αρκετά σε σίδηρο σωματιδιακής κυρίως κατάστασης, άρα και μικρότερης βιοδιαθεσιμότητας (Loye-Pilot and Martin 1996). Είναι γεγονός ότι η εναπόθεση που λαμβάνει χώρα στην περιοχή της Μεσογείου, αμέσως μετά από επεισόδια σκόνης (κυρίως την άνοιξη και το καλοκαίρι), περιέχουν μεγάλες ποσότητες σκόνης, έως και $3g\ m^{-2}$ (Loye-Pilot and Martin, 1996).

Εύρος pH	Υγρή Εναπόθεση		Ξηρή Εναπόθεση	
	% Διαλυτότητα	Τοπική Απόκλιση	% Διαλυτότητα	Τοπική Απόκλιση
4 - 5	27.2	20.4	-	-
5 - 6	15.7	13.0	9.9	4.9
6 - 7	6.8	6.5	5.1	6.1
7 - 8	2.3	3.3	0.8	0.7
8 - 9	-	-	0.5	0.1

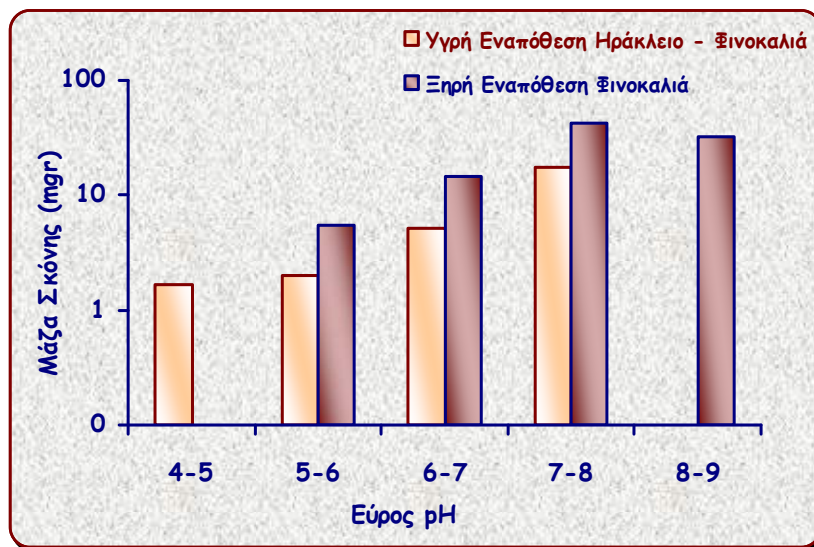
Πίνακας 11.4: Το ποσοστό της διαλυτότητας σε συγκεκριμένο εύρος pH για υγρή και ξηρή εναπόθεση.



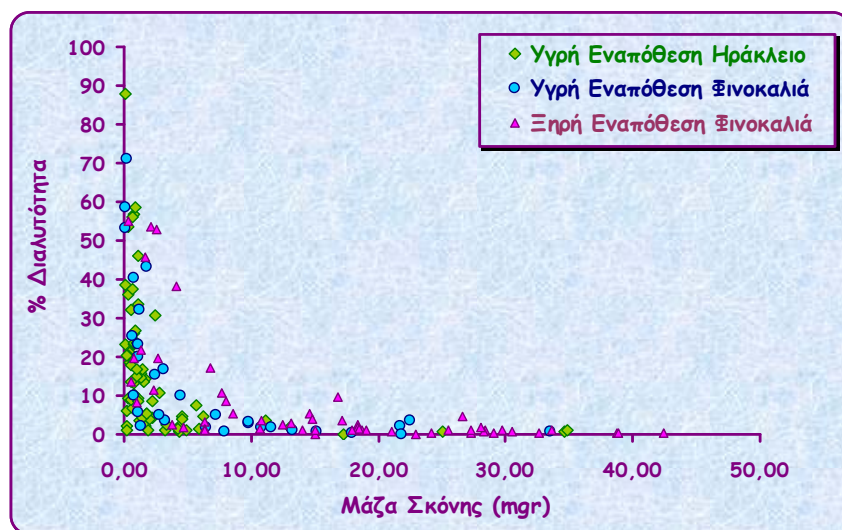
Εικόνα 11.9: Το ποσοστό διαλυτότητας του Fe συναρτήσει του pH σε δείγματα Βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιά, καθώς και δείγματα ξηρής εναπόθεσης Φινοκαλιά

Το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου για δείγματα ξηρής εναπόθεσης διαφέρει από αυτό της υγρής εναπόθεσης κυρίως σε υψηλές τιμές pH μεταξύ 7 και 8. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ποσότητα μάζας στην ξηρή εναπόθεση από ότι στην υγρή (Εικόνα 11.10) στο συγκεκριμένο εύρος pH, σύμφωνα και με τα όσα προαναφέραμε για τα επεισόδια σκόνης. Στις υπόλοιπες τιμές pH η ξηρή εναπόθεση επηρεάζεται πολύ από την υγρή εναπόθεση και συμπεριφέρεται το ίδιο, με την διαλυτότητα να εντείνεται σε όξινα pH και κατ' επέκταση να εντείνεται η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου στα οικοσυστήματα.

Παρακάτω φαίνεται αντίστοιχα η σχέση της μάζας της σκόνης σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στο εύρος του pH και στη συνέχεια η σχέση της διαλυτότητας με τη μάζα.



Εικόνα 11.10: Η μάζα της σκόνης φίλτρου συναρτήσει του pH σε δείγματα Βροχής Ηρακλείου και Ψινοκαλιά, καθώς και δείγματα ξηρής εναπόθεσης Ψινοκαλιά



Εικόνα 11.11: Συσχέτιση του ποσοστού διαλυτότητας του Fe συναρτήσει της μάζας της σκόνης.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου μειώνεται υπό την επίδραση συχνών επεισοδίων σκόνης κυρίως από τη Σαχάρα, όπου η μείωση της διαλυτότητας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση και της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου. Πολλές μελέτες (Chester et al., 1993, Baker et al., 2006, Bonnet and Guieu, 2004) έχουν επιβεβαιώσει αυτό το χαρακτηριστικό που κυρίως οφείλεται στο γεγονός ότι ο σίδηρος περιέχεται σε ενώσεις αργιλίου, πυριτίου όπου δεν μπορεί να διαλυτοποιηθεί.

Τέλος καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η διαλυτότητα εξαρτάται από δύο παράγοντες, τη μάζα της σκόνης και το pH, με τη διαλυτότητα να εντείνεται παρουσία όξινων δειγμάτων που περιέχουν λιγότερο TFe, άρα και μάζα, εντείνοντας κατ' επέκταση και την βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου στα οικοσυστήματα.

11.2.5 Ατμοσφαιρική Εναπόθεση και Εποχικότητα Μορφών Σιδήρου

11.2.5.1 Εποχική Διακύμανση Μορφών Fe στην υγρή εναπόθεση

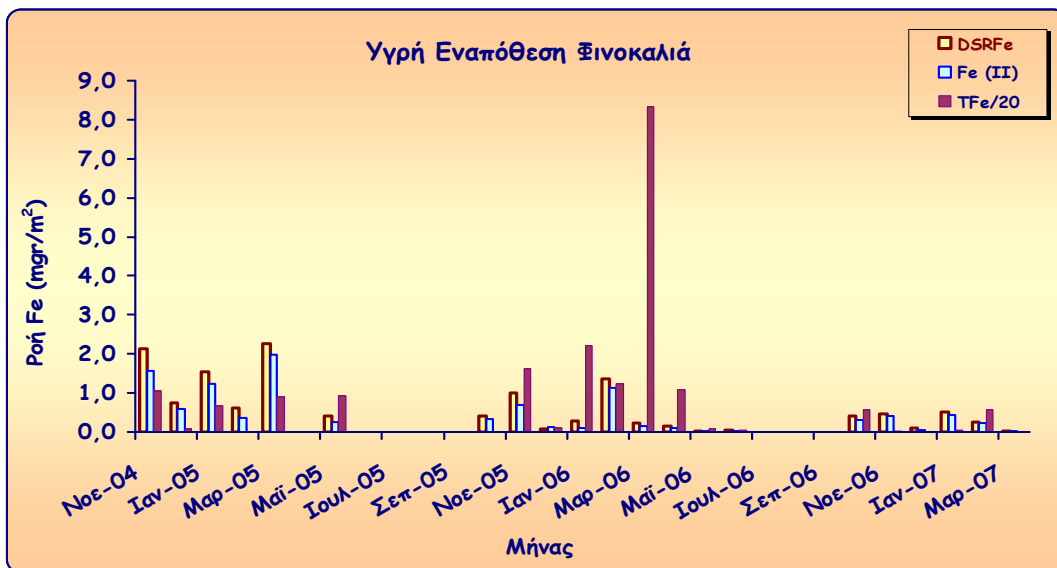
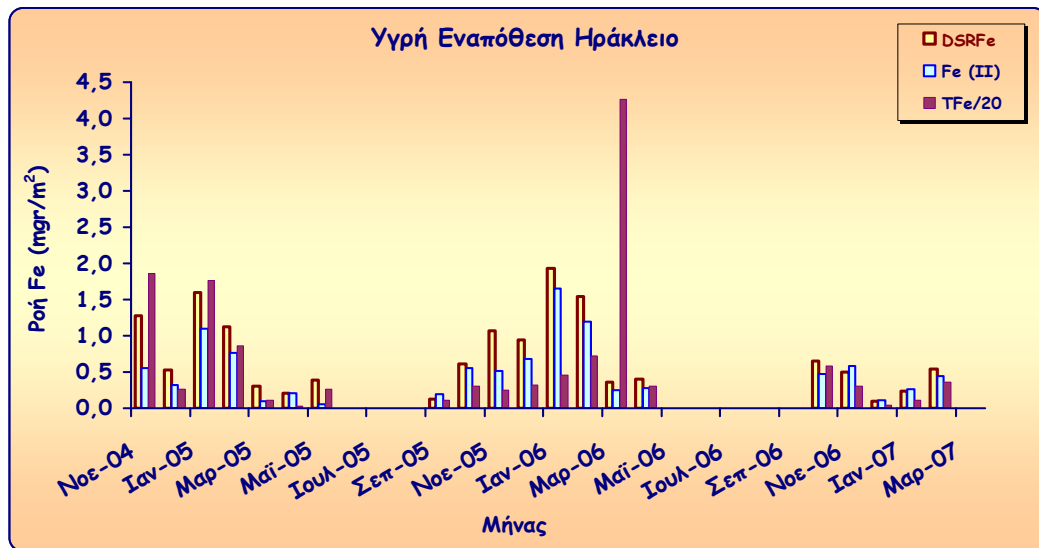
Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό και συνολικό σίδηρο, δίδονται στον Πίνακα 11.5.

<i>Υγρή Εναπόθεση</i>						
<i>Μήνες</i>	<i>Ροή TFe (mg/m²)</i>		<i>Ροή DSRFe (mg/m²)</i>		<i>Ροή Fe(II) (mg/m²)</i>	
	<i>Ηράκλειο</i>	<i>Φινοκαλιά</i>	<i>Ηράκλειο</i>	<i>Φινοκαλιά</i>	<i>Ηράκλειο</i>	<i>Φινοκαλιά</i>
<i>Ιανουάριος</i>	15.60	19.36	1.26	0.78	1.00	0.59
<i>Φεβρουάριος</i>	12.91	11.44	1.07	0.75	0.89	0.57
<i>Μάρτιος</i>	43.74	92.18	0.33	1.25	0.18	1.07
<i>Απρίλιος</i>	3.36	21.57	0.31	0.14	0.25	0.10
<i>Μάιος</i>	5.21	10.03	0.38	0.21	0.05	0.14
<i>Ιούνιος</i>	-	0.96	-	0.05	-	0.02
<i>Ιούλιος</i>	<i>Περίοδος χωρίς βροχόπτωση</i>					
<i>Αύγουστος</i>	---					
<i>Σεπτέμβριος</i>	2.08	-	0.19	-	0.13	-
<i>Οκτώβριος</i>	8.90	11.40	0.63	0.41	0.52	0.32
<i>Νοέμβριος</i>	16.12	17.96	0.95	1.20	0.55	0.90
<i>Δεκέμβριος</i>	4.14	1.23	0.52	0.31	0.37	0.26

Πίνακας 11.5: Μέσες μηνιαίες τιμές ροής σιδήρου σε mg/m² για βροχή Ηρακλείου και Φινοκαλιά για περίοδο δειγματοληψίας 11/2004 – 2/2007.

Από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι ροές που αναφέρονται για τους μήνες Μάιο, Ιούνιο και Σεπτέμβρη δεν πρόκειται για βροχοπτώσεις που πραγματοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια του μήνα, αλλά για ένα και μόνο επεισόδιο, αντίστοιχα και για τους τρεις μήνες.

Στα παρακάτω γραφήματα αναπαρίσταται η εποχική διακύμανση της μηνιαίας ροής τόσο μορφών του διαλυτού σιδήρου όσο και του TFe για την περίοδο που διήρκεσε η δειγματοληψία 11/2004 – 02/2007.



Εικόνα 11.12: Εποχική διακύμανση μηνιαίας ροής Fe για βροχή στο Ηράκλειο και Φινοκαλιά αντίστοιχα.

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια ξεκάθαρη εποχική διακύμανση από το Νοέμβριο μέχρι τον Απρίλιο και στις δυο περιπτώσεις και για τις δυο χρονιές 2005-2006, ενώ παρατηρείται μέγιστη τιμή συνολικού σιδήρου το μήνα Μάρτιο που οφείλεται στην εναπόθεση μετά από το πολύ έντονο επεισόδιο σκόνης από το Νότο και την περιοχή της Σαχάρας που πραγματοποιήθηκε 24/2/2006.

Οι ρετροπορείες των αερίων μαζών εξάγονται σε 24ωρη βάση σε ύψος 1km και 3km με τη βοήθεια του προγράμματος HYSPLIT-4 (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*, , Draxler and Hess, 1998). Στην εικόνα 11.13, παρατίθεται η προέλευση των αερίων μαζών πάνω από το σταθμό της Φινοκαλιάς στις 24/2/06.

11.2.5.2 Εποχική Διακύμανση Μορφών Fe στην ξηρή εναπόθεση

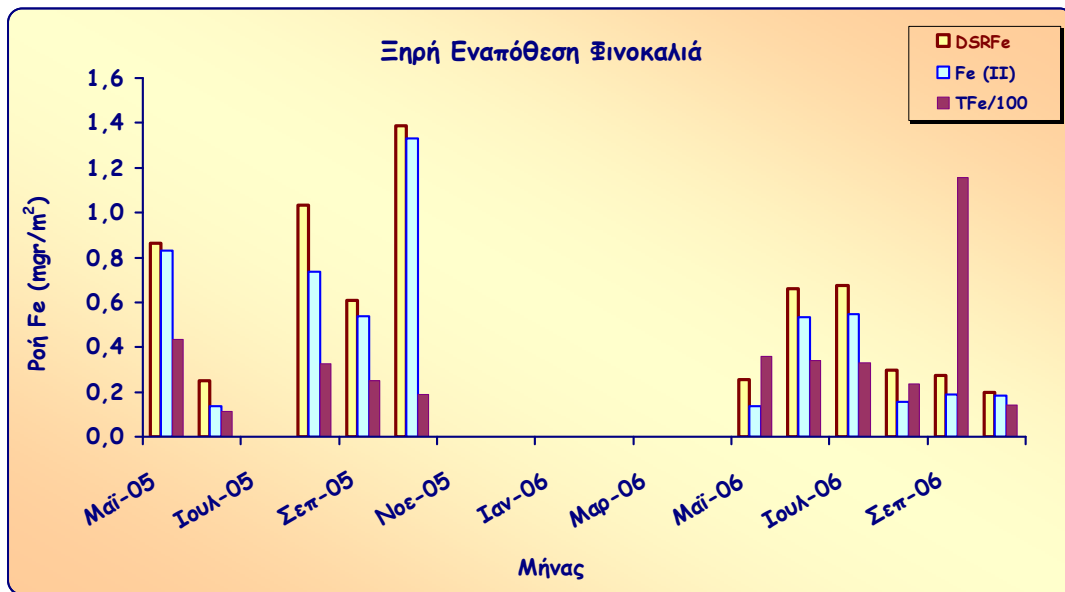
Τα αποτελέσματα για την ξηρή εναπόθεση επικεντρώθηκαν μόνο στους μήνες που δεν υπήρχαν βροχοπτώσεις. Σε περιπτώσεις όπου υπήρχε ένα και μόνο επεισόδιο βροχής όλο το μήνα, όπως το Μάιο, Ιούνιο και Σεπτέμβρη πραγματοποιήθηκε διόρθωση. Η διόρθωση αυτή πραγματοποιήθηκε αφαιρώντας από τα δείγματα συνολικής εναπόθεσης (bulk samples), δηλαδή τα δείγματα ταυτόχρονης συλλογής υγρής και ξηρής εναπόθεσης, τα αντίστοιχα μεμονωμένα επεισόδια βροχής που εμφανίστηκαν αυτούς τους μήνες.

Συγκεκριμένα για το μήνα Μάιο του 2005 παρουσιάστηκε μεμονωμένο επεισόδιο βροχής, τόσο στο Ηράκλειο όσο και στη Φινοκαλιά, ενώ για τους άλλους μήνες Ιούνιο (μόνο Φινοκαλιά) και Σεπτέμβρη (μόνο Ηράκλειο) έλαβε χώρα το 2006. Ενώ ακόμα για το μήνα Οκτώβρη υπήρξαν μόνο δυο ημέρες βροχή τόσο το 2005 όσο και το 2006 και για τις δυο περιοχές δειγματοληψίας.

Αντίστοιχα λοιπόν τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό και συνολικό σίδηρο και το γράφημα που αναπαριστά την εποχική διακύμανση της μηνιαίας ροής των μορφών σιδήρου για την περίοδο της δειγματοληψία δίδονται παρακάτω.

<i>Ξηρή Εναπόθεση Φινοκαλιά</i>			
<i>Μήνες</i>	<i>Ροή TFe (mg/m²)</i>	<i>Ροή DSRFe (mg/m²)</i>	<i>Ροή Fe(II) (mg/m²)</i>
<i>Μάιος</i>	39.70	0.56	0.48
<i>Ιούνιος</i>	22.67	0.45	0.33
<i>Ιούλιος</i>	33.34	0.67	0.54
<i>Αύγουστος</i>	28.01	0.66	0.45
<i>Σεπτέμβριος</i>	70.33	0.44	0.36
<i>Οκτώβριος</i>	16.65	0.79	0.76

Πίνακας 11.6: Μέσες μηνιαίες τιμές ροής σιδήρου σε mg/m² για ξηρή εναπόθεση στη Φινοκαλιά για τη περίοδο δειγματοληψίας 11/2004 – 2/2007.



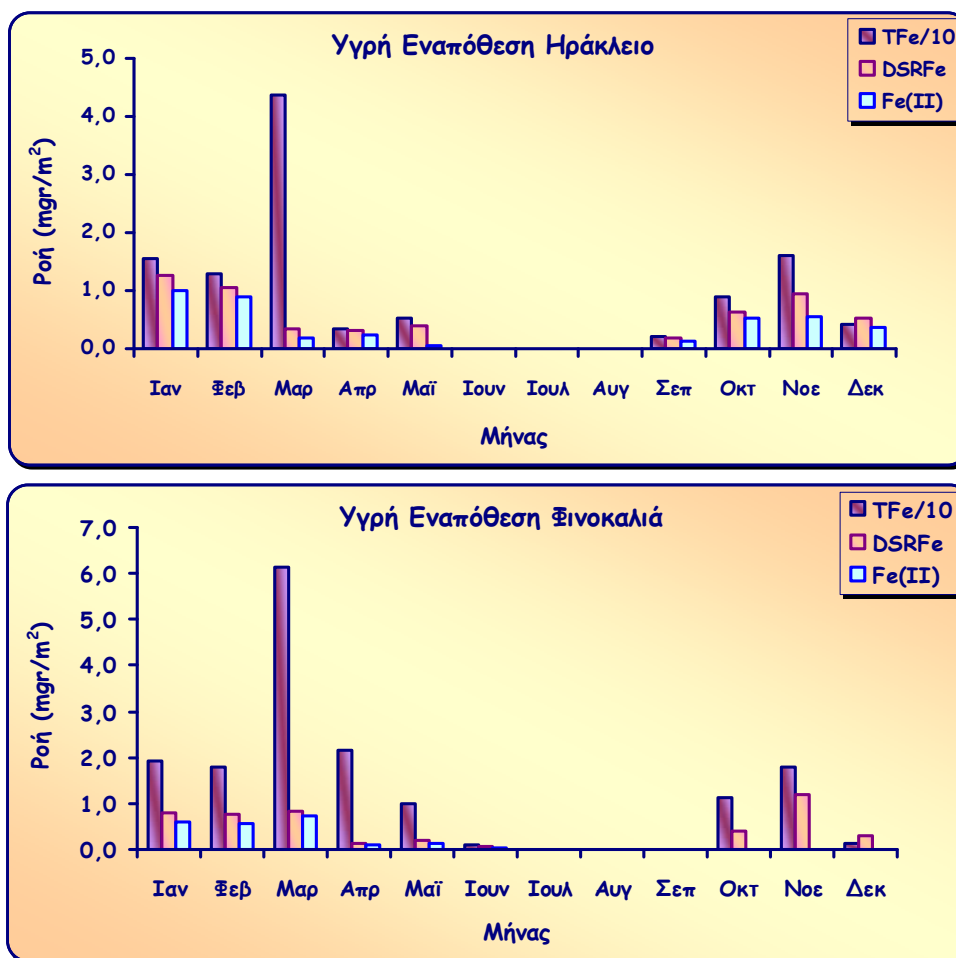
Εικόνα 11.14: Εποχική διακύμανση μηνιαίας ροής Fe για ξηρή εναπόθεση Φινοκαλιά για όλη τη περίοδο δειγματοληψίας.

11.2.5.3 Ετήσια Διακύμανση

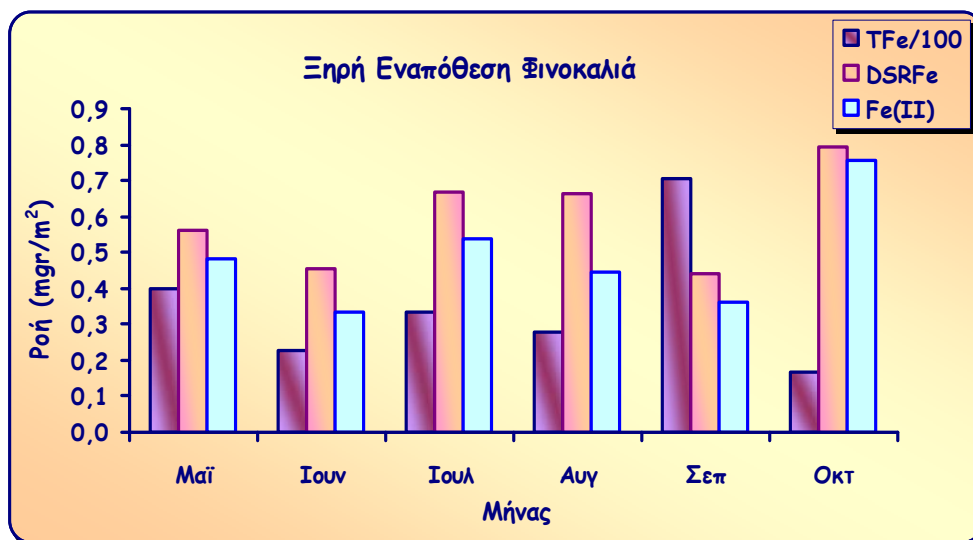
Από το σύνολο των δεδομένων παραπάνω μπορεί να εξαχθεί η ετήσια ροή σιδήρου για τις διάφορες μορφές όπως TFe, DSRFe και Fe(II) στο ανατολικό κομμάτι της Μεσόγειο. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Πίνακα 11.7. Οι εικόνες 11.15 και 11.16 παρουσιάζουν την εποχιακή διακύμανση του Fe στην υγρή και ξηρή κατακρήμνιση.

		<i>TFe</i> <i>mg/(m²·y)</i>	<i>DSRFe</i> <i>mg/(m²·y)</i>	<i>Fe(II)</i> <i>mg/(m²·y)</i>
<i>Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο</i>	<i>Νοε 04 – Οκτ 05</i>	111.06	6.16	3.85
	<i>Νοε 05 – Οκτ 06</i>	138.17	6.91	5.04
<i>Υγρή Εναπόθεση Φινοκαλιά</i>	<i>Νοε 04 – Οκτ 05</i>	71.88	8.11	6.35
	<i>Νοε 05 – Οκτ 06</i>	305.19	3.58	2.65
<i>Ξηρή Εναπόθεση Φινοκαλιά</i>	<i>Μάιο 05 – Οκτ 05</i>	131.50	4.14	3.57
	<i>Μάιο 06 – Οκτ 06</i>	256.05	2.36	1.75

Πίνακας 11.7: Ετήσιες τιμές ροής σιδήρου σε $mg/(m^2 \cdot y)$.



Εικόνα 11.15: Χρονική διακύμανση των μηνιαίων μέσων τιμών ροής Fe για βροχή.



Εικόνα 11.16: Χρονική διακύμανση των μηνιαίων μέσων τιμών ροής Fe για ξηρή.

Σε γενικές γραμμές από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν ως τώρα, φαίνεται να υπάρχει μια έντονη εποχική διακύμανση στην υπό μελέτη περιοχή για τη συνολική εναπόθεση συνολικού σιδήρου με μέγιστες τιμές τους θερινούς μήνες και ελάχιστες τους χειμερινούς μήνες. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις, κατά την ξηρή εποχή, καλοκαίρι-φθινόπωρο, μπορούν να αποδοθούν εν μέρη στα έντονα επεισόδια σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας την συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 11.7 συγκρίνοντας την υγρή εναπόθεση για τις δύο διαφορετικές τοποθεσίες της δειγματοληψίας παρατηρούμε ότι το πολύ σημαντικό επεισόδιο σκόνης από το Νότο που πραγματοποιήθηκε τέλη Φλεβάρη του 2006 επηρέασε την συνολική ετήσια ροή του Fe και στις δυο περιοχές για εκείνη τη χρονιά. Ωστόσο ήταν πολύ πιο έντονο για την περιοχή της Φινοκαλιάς, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι το πρώτο επεισόδιο βροχόπτωσης μετά το φαινόμενο πραγματοποιήθηκε χρονικά πρώτα στη Φινοκαλιά και μετά στο Ηράκλειο.

Ενδεικτικά αναφέρουμε τις τιμές TFe για το μήνα Μάρτιο 2006, όπου ήταν 85.37 και 166.58 mg Fe m⁻² για Ηράκλειο και Φινοκαλιά αντίστοιχα, με διπλάσια σχεδόν εναπόθεση στην περιοχή της Φινοκαλιάς για εκείνο το μήνα. Η έντονη εναπόθεση της σκόνης, οδήγησε με την σειρά της στην αύξηση του PFe και άρα του TFe, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο διαλυτός σίδηρος DSRFe και Fe(II). Αντίστοιχα μεταξύ των δυο περιοχών, Ηράκλειο και Φινοκαλιά, παρατηρείται περισσότερος διαλυτός Fe, άρα και βιοδιαθέσιμος Fe στο Ηράκλειο. Το τελευταίο μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η μέση μάζα της σκόνης των δειγμάτων για το Ηράκλειο είναι μόλις 4.1 mg σε σχέση με τη Φινοκαλιά που είναι κάτι παραπάνω από τριπλάσια και συγκεκριμένα 14.1mg.

Στη συνέχεια ακολουθεί συσχέτιση των αντίστοιχων τιμών ροής των μορφών Fe για την υγρή και την ξηρή εναπόθεση, για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Συγκρίνοντας τα δυο παρατηρείται μια αύξηση του TFe για το διάστημα Νοέμβριος 2005 – Οκτώβριος 2006 σε σχέση με το διάστημα Νοέμβριος 2004 – Οκτώβριος 2005. Ενώ αντίστοιχα η αύξηση του PFe που οδήγησε στην αύξηση του TFe, είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση του διαλυτού για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα, καθώς μεγαλύτερες ποσότητες διαλυτού Fe παρατηρούνται όταν ο PFe εμφανίζεται σε μικρότερες ποσότητες.

Ενώ συνολικά μεγαλύτερη ποσότητα συνολικού διαλυτού σιδήρου, DSRFe, παρατηρείται στην βροχή σε σχέση με την ξηρή εναπόθεση λόγω της μικρότερης ποσότητας μάζας της σκόνης, καθώς η διαλυτότητα του Fe μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας της σκόνης και την αύξηση του pH.

Στον Πίνακα 11.8 και σε συμφωνία με τα όσα προαναφέραμε παρουσιάζονται οι συνολικές ροές των μορφών Fe για την περιοχή της Φινοκαλιάς, μέσω αθροίσματος της υγρής και ξηρής εναπόθεσης, για το έτος 2005 και 2006.

	<i>TFe mg/(m².y)</i>	<i>DSRFe mg/(m².y)</i>	<i>Fe(II) mg/(m².y)</i>
2005	203.38	12.25	9.92
2006	561.24	5.94	4.40

Πίνακας 11.8: Συνολικές Ροές για μορφές σιδήρου σε mg/(m².y) για το 2005-06 για την περιοχή της Φινοκαλιάς.

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η εναπόθεση σιδήρου είναι εξίσου σημαντική και με τους δυο τρόπους εναπόθεσης (Πίνακας 11.9), παρουσιάζοντας μια έντονη και παράλληλα ξεκάθαρη τάση. Από Νοέμβριο μέχρι Απρίλιο, η βροχή αποτελεί το κύριο τρόπο ατμοσφαιρικής εισροής στα θαλάσσια οικοσυστήματα, ενώ από το Μάιο μέχρι τον Οκτώβριο ο σίδηρος εναποτίθεται κυρίως μέσω της σκόνης από την ξηρή εναπόθεση.

	<i>TFe</i>	<i>DSRFe</i>	<i>Fe(II)</i>
% Υγρή Εναπόθεση	44.9	63.2	62.1
% Ξηρή Εναπόθεση	55.1	36.8	37.9

Πίνακας 11.9: Ποσοστό υγρής και ξηρής εναπόθεσης στη Φινοκαλιά για τις μορφές Fe συνολικά για 2005-2006.

Η ομοιότητα της ξηρής εναπόθεσης με το νερό της θάλασσας, ως αναφορά το pH, κάνει τη βιογεωχημική σημασία του διαλυτού σιδήρου, βασισμένη στις τιμές της ξηρής εναπόθεσης, πιο ρεαλιστική.

11.2.6 Προσδιορισμός Προέλευσης μέσω Συντελεστή Εμπλουτισμού

Σε περιβαλλοντικά δείγματα το αλουμίνιο χρησιμοποιείται σαν δείκτης προκειμένου να διαπιστωθεί τι ποσοστό από τις ενώσεις που μετράμε είναι εδαφικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης (Guieu et al., 2002). Η χρήση του Al σαν δείκτης οφείλεται στην κατεξοχήν γήινη προέλευσή του.

Ο προσδιορισμός της προέλευσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω του Συντελεστή Εμπλουτισμού (*Enrichment Factor, EF*) που ορίζεται από τον τύπο:

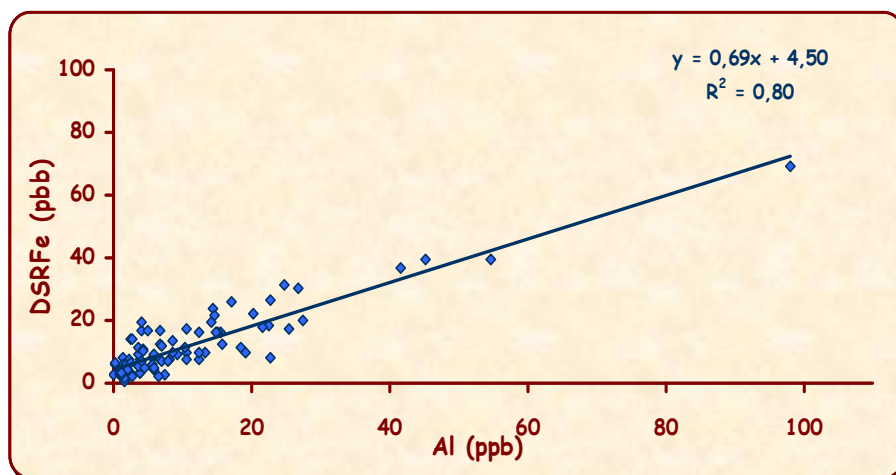
$$EF = \frac{\left(\frac{C_X}{C_{Al}} \right)_{\text{δείγματος}}}{\left(\frac{C_X}{C_{Al}} \right)_{\text{έδαφος}}} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

όπου C_X και C_{Al} οι συγκεντρώσεις του αντίστοιχου μετάλλου X που μας ενδιαφέρει και του Al που αποτελεί το στοιχείο ιχνηθέτη.

Από βιβλιογραφικά δεδομένα γνωρίζουμε την αναλογία $(Fe/Al)_{\text{έδαφος}}$ και συγκεκριμένα με προέλευση από την Σαχάρα που ισούται με 0.63 ± 0.02 (Guieu et al., 2002). Κατά σύμβαση όταν η τιμή του EF είναι <10 τότε αποτελεί ένδειξη ότι το στοιχείο έχει κυρίαρχη προέλευση από το έδαφος, ενώ σε περιπτώσεις που ο EF είναι >10 θεωρείται ένδειξη ότι ένα σημαντικό ποσοστό του στοιχείου δεν έχει προέλευση από το έδαφος (Herut et al., 2001; Chester et al., 1999; Chester et al., 1997).

Προκειμένου να γίνει διάκριση μεταξύ σιδήρου εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις συνολικού διαλυτού αλουμινίου για δείγματα από το Ηράκλειο και το σταθμό της Φινοκαλιάς μέσω Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος.

Από τη συσχέτιση μεταξύ των δυο στοιχείων Fe και Al που παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα παρατηρούμε ότι ο λόγος $(Fe/Al)_{\text{δείγμα}}$ για μεγάλο αριθμό δειγμάτων ($n=90$) ισούται με 0.69, τιμή που έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα για δείγματα της Δυτικής Μεσογείου 0.67 ± 0.06 (Guieu et al., 2002).



Εικόνα 11.17: Fe συναρτήσει Al σε δείγματα βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιά.

Από την πολύ καλή συσχέτιση Fe και Al μπορούμε να υπολογίσουμε το Συντελεστή Εμπλουτισμού που έχει τιμή λίγο μεγαλύτερη από τη μονάδα μόλις 1.10, αλλά κατά πολύ μικρότερη από το δέκα επιβεβαιώνοντας την εδαφική προέλευση του Fe για την Ανατολική Μεσόγειο.

Παράλληλα με την εδαφική προέλευση του Fe στα δείγματά μας, παρατηρούμε να διατηρείται μια σταθερή τάση για το σίδηρο είτε είναι σωματιδιακός είτε διαλυτός. Η σχέση που παρουσιάζουν και τα δυο για το Al είναι συγκρίσιμη συνηγορώντας στην διατήρηση της ‘ταυτότητας’ και της χημείας του σιδήρου, καθώς και του αλουμινίου στα δείγματά μας. Υπενθυμίζουμε ότι για το σωματιδιακό $(Fe/Al)_{\text{εδαφος}} = 0.63$ και για το διαλυτό $(Fe/Al)_{\text{δείγμα}} = 0.69$ στην Ανατολική και 0.67 στην Δυτική Μεσόγειο.

11.2.7 Βιογεωχημική σημασία της Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης Σιδήρου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου

11.2.7.1 Εκτίμηση συγκέντρωσης Διαλυτού Σιδήρου για στήλη νερού της Ανατολικής Μεσογείου

Η συμβολή του διαλυτού σιδήρου στα επιφανειακά ύδατα από την ατμοσφαιρική εναπόθεση εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της διαλυτότητας, της φωτοαναγωγής του Fe(II) και συμπλοκοποίησης του Fe στο νερό της βροχής και στο νερό της θάλασσας (Jickells and Spokes 2001).

Η ροή εναπόθεσης (F_x) του σιδήρου εκφράζεται από το γινόμενο της συγκέντρωσης Fe (C_x) και της ταχύτητας εναπόθεσης (V_d) που προκύπτει από βιβλιογραφικά δεδομένα και αντίστοιχα από το λόγο του γινομένου της συγκέντρωσης του Fe και του ύψους H του στρώματος του νερού προς το χρόνο ζωής του Fe, t_x .

$$F_x = V_d \cdot C_x = \frac{C_x \cdot H}{t_x} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν για τη συνολική ατμοσφαιρική εισροή σιδήρου για την Ανατολική Μεσόγειο, συμπεριλαμβανομένου τόσο της υγρής όσο και της ξηρής εναπόθεσης (Πίνακας 11.8), η εναπόθεση συνολικού διαλυτού DSRFe κυμαίνεται από 5.94 έως 12.25 mg Fe m⁻² y⁻¹.

Με τη χρήση της Εξίσωσης 4 έχοντας προσδιορίσει τη συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση διαλυτού σιδήρου (F_x) και με την χρήση του μέσου όρου ενός μικτού στρώματος βάθους 80m ($H=80m$, Statham and Hart 2005), για χρόνο ζωής ένα χρόνο ($t_x=1y$, Statham and Hart 2005) μπορούμε να υπολογίσουμε τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις του διαλυτού Fe, C_x , στην Ανατολική Μεσόγειο. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω για ένα μικτό στρώμα βάθους 80m αναμένεται να κυμαίνονται από 1.33 έως 2.74 nmol Fe lt⁻¹.

Οι τιμές του διαλυτού Fe που υπολογίστηκαν έρχονται σε συμφωνία με μια πρόσφατη μελέτη των Statham and Hart 2005 που πραγματοποιήθηκε στο Κρητικό Πέλαγος, τα αποτελέσματα της οποίας έδειξαν ότι η συμβολή του διαλυτού σιδήρου στη στήλη του νερού για το Κρητικό πέλαγος κυμαίνεται μεταξύ 1.44 και 1.95 nmol Fe lt⁻¹ για τους μήνες Μάρτιο και Σεπτέμβριο. Για τα επιφανειακά νερά που ο διαλυτός σίδηρος έχει χαρακτηριστικά χαμηλές συγκεντρώσεις κυμαίνεται μεταξύ 0.02–1.00 nmol Fe lt⁻¹, ενώ στα βαθύτερα έχει υψηλότερες και κυμαίνεται μεταξύ 0.40–2.00 nmol Fe lt⁻¹.

Αντίστοιχα η εκτίμηση της ετήσιας συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης διαλυτού Fe για την δυτική Μεσόγειο κυμαίνεται μεταξύ 5.03 – 10.05 mg Fe m⁻² y⁻¹ (Guieu et al., 1997) και οι συγκεντρώσεις διαλυτού Fe για μικτό στρώμα 80m αντιστοιχεί σε 1.13 - 2.25 nmol Fe lt⁻¹.

Παρόλο που η διαφορά της ετήσιας αύξησης των επιφανειακών υδάτων σε διαλυτό Fe μεταξύ Ανατολικής και Δυτικής Μεσογείου είναι μικρή, ήταν αναμενόμενο η τιμή για το ανατολικό κομμάτι να είναι μεγαλύτερη καθώς εκεί ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η ξηρή εναπόθεση με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ατμοσφαιρική εισροή σε αυτό το κομμάτι της Μεσογείου.

11.2.7.2 Συμμετοχή στην ανάπτυξη φυτοπλαγκτού

Η παραγωγικότητα ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος συνδέεται στενά με τη διαθεσιμότητα της περιοχής σε θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία. Η Μεσόγειος θάλασσα και ιδιαίτερα η ανατολική λεκάνη της Μεσογείου θεωρείται ως μία από τις πιο oligοτροφικές περιοχές στον κόσμο. Ενώ σε παγκόσμια κλίμακα, τα επίπεδα εναπόθεσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων που απαντώνται στη Μεσόγειο είναι από τα υψηλότερα που έχουν βρεθεί (21 g m^{-2}) (Guerzoni et al., 1999). Στην Δυτική Μεσόγειο η υγρή εναπόθεση θεωρείται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς μηχανισμούς εναπόθεσης σκόνης, ενώ στην Ανατολική λεκάνη κυρίαρχος μηχανισμός δείχνει να είναι η ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al., 2000).

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η συνολική ροή του διαλυτού Fe είναι σε θέση να καλύψει τις ανάγκες για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού για τη λεκάνη της Ανατολικής Μεσογείου, πραγματοποιήθηκε μια εκτίμηση των βιολογικών απαιτήσεων σε σίδηρο. Μέσω των δεδομένων που παρουσιάστηκαν και σε συνδυασμό με αποτελέσματα για την εναπόθεση του αζώτου στην Ανατολική Μεσόγειο (Markaki et al., 2003) υπολογίζεται παρακάτω η συνεισφορά του ατμοσφαιρικού σιδήρου για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού.

Ο υπολογισμός της ποσότητας του Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού, Fe^R , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$Fe^R = N^{aero} \left(\frac{Fe}{N} \right)^{phyto} \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

όπου N^{aero} είναι η ροή εναπόθεσης αζώτου και $\left(\frac{Fe}{N} \right)^{phyto}$ είναι η αναλογία Fe:N για το φυτοπλαγκτόν που ισούται με $86 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (Baker et al., 2003). Ας σημειωθεί ότι η μάζα του φυτοπλαγκτού είναι μη – διαζοτροφική.

Εφόσον λοιπόν για την ξηρή περίοδο το διαλυτό κομμάτι του N και Fe από την εναπόθεση είναι περίπου 30.0 mmol m^{-2} και $58.2 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ αντίστοιχα υπολογίζουμε το Fe^R . Το ποσοστό του διαλυτού Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού είναι μικρότερη από 5% του συνολικού διαλυτού Fe που συνεισφέρεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (Fe^{aero}), επιβεβαιώνοντας ότι εναποτίθενται επαρκείς ποσότητες σιδήρου, με περίσσεια σιδήρου πάνω από 90%, στα επιφανειακά ύδατα του ανατολικού τμήματος της Μεσογείου μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Αυτή η άποψη βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την εργασία των Özsoy and Saydam, 2001 για την βορειοανατολική Μεσόγειο που αναφέρει ότι η εισροή του βιοδιαθέσιμου Fe για

τα περισσότερα γεγονότα ατμοσφαιρική υγρή εναπόθεση ήταν επαρκής για να υποστηρίξει τη χαρακτηριστική παραγωγικότητα που απαιτείται από την ανατολική Μεσογείου.

Λαμβάνοντας υπόψη λοιπόν την εξαιρετικά χαμηλή παραγωγικότητα της Μεσογείου και τις μεγάλες εισροές σκόνης από τη Σαχάρας (και κατά συνέπεια Fe) στην Ανατολική Μεσόγειο σχετικά με τη δυτική, φαίνεται ότι ο διαλυτός Fe δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού της περιοχής.

Σημείωση: Στα απομακρυσμένα από την ακτή επιφανειακά νερά της Μεσογείου, η μεταβολή στη διαβάθμιση των θρεπτικών συστατικών, εμφανίζει έντονη εποχικότητα. Καθ' όλη τη διάρκεια της άνοιξης και για ένα μέρος του φθινοπώρου, εξαιτίας της τήξης των πάγων και των αυξημένων γεγονότων κατακρήμνισης, οι εκροές των ποταμών και η διάβρωση του εδάφους παραμένουν το κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς ενώσεων και ιχνοστοιχείων. Κατά τη θερινή περίοδο όμως παρατηρείται έντονη στρωματοποίηση των νερών της Μεσογείου, πράγμα που εμποδίζει τις ανταλλαγές με τα βαθύτερα στρώματα. Το παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η εισροή θρεπτικών συστατικών ηπειρωτικής προέλευσης είναι σχετικά μειωμένη, δίνει ένα πολύ ιδιαίτερο ρόλο στον παράγοντα: *ατμοσφαιρική εναπόθεση* (Bergametti et al. 1992, Mignon and Sadroni 1999), όπου κύριος μηχανισμός κατά τη θερινή περίοδο που εμφανίζεται αυτή η διαστρωμάτωση αποτελεί η ξηρή εναπόθεση και για αυτό λόγο χρησιμοποιήθηκε στον παραπάνω υπολογισμό.

11.2.7.3 Συμμετοχή στο Κύκλο του Αζώτου

Όπως προαναφέραμε ο σίδηρος είναι ιδιαίτερα σημαντικό ιχνοστοιχείο για διάφορα ενζυμικά συστήματα όπως: φωτοσύνθεση, κυτταρική αναπνοή και αφομοίωση αζώτου από μικροοργανισμούς (βακτήρια όπως τα *Trichodesmium* sp.). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση σιδήρου μπορεί να επηρεάσει τον κύκλο του αζώτου σε θαλάσσια οικοσυστήματα, καθώς μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό της αφομοίωσης του αζώτου (Paerl et al., 1994; Howard and Rees, 1996; Falkowski et al., 1997).

Η αφομοίωση του αζώτου στα φυσικά ύδατα γίνεται μέσω διαζωτροφικών κυανοβακτηρίων. Το σημαντικότερο εκ των οποίων είναι το *Trichodesmium* sp. και εμφανίζεται σε τροπικά και υποτροπικά oligοτροφικά θαλάσσια οικοσυστήματα. Απαιτεί 5 με 10 φορές περισσότερο σίδηρο από ότι το φυτοπλαγκτόν (Kustka et al., 2003) και παρέχει περίπου το μισό από το απαιτούμενο N για την παραγωγικότητα των oligοτροφικών περιοχών. Ως εκ τούτου είναι σημαντικός παράγοντας για το βιογεωχημικό κύκλο του αζώτου και κατ' επέκταση και του άνθρακα.

Σύμφωνα με το λόγο του Redfield η αναλογία N/P, ώστε οι συνθήκες ανάπτυξης στους ωκεανούς να είναι ευνοϊκές, είναι 16. Στη Μεσόγειο όμως έχει παρατηρηθεί ένας πολύ διαφορετικός λόγος, πιο συγκεκριμένα ο λόγος N/P αυξάνεται από το 22 στη Δυτική Μεσογειακή λεκάνη σε 24 με 29 στην Ανατολική (Markaki et al., 2003), ενώ η τιμή για την ευρύτερη περιοχή της Κρήτης, που είναι και το σημείο στο οποίο εστιάζει η παρούσα μελέτη, είναι 26.8 (Krom et al. 1991, 1992).

Ο πολύ διαφορετικός λόγος και η αύξηση του μπορεί να οφείλεται είτε στο γεγονός ότι ο P απομακρύνεται από το επιφανειακό στρώμα του νερού είτε σε αύξηση της συνεισφοράς του N. Υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα σχετικά με την συνεισφορά N καθώς μπορεί να είναι ατμοσφαιρικής προέλευσης (N^{aero}) ή να προκύπτει από διαζωτροφική παραγωγή (N^{fix}).

Η υπόθεση του Krom (1991) ότι ο P απομακρύνεται από το επιφανειακό στρώμα του νερού, μέσω ανόργανων διαδικασιών προσρόφησης σε σωματίδια ατμοσφαιρικής προέλευσης, απεδείχθη ότι δεν επαρκεί για να δικαιολογήσει την παρατηρούμενη αναλογία N/P (Ridame et al. 2003). Η ερμηνεία του φαινομένου λοιπόν έγκειται στην αύξηση της συνεισφοράς N, είτε ατμοσφαιρικής εναπόθεσης είτε λόγω δέσμευσης από διαζωτροφικά βακτήρια. Σύμφωνα με πρόταση των Civitarese et al. 1998, τα νερά της Ανατολικής Μεσογείου εμπλουτίζονται με NO_3^- Αδριατικής προέλευσης.

Μέσω των δεδομένων που παρουσιάστηκαν και σε συνδυασμό με αποτελέσματα για την εναπόθεση του αζώτου στην Ανατολική Μεσόγειο (Markaki et al., 2003) μπορεί να υπολογιστεί το ποσό δέσμευσης αζώτου που μπορεί να υποκινηθεί μέσω διαζωτροφικής παραγωγής (N^{fix}).

Ο υπολογισμός της αφομοίωσης αζώτου, N^{fix} , που προκαλείται από την εναπόθεση Fe, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$N^{fix} = (Fe^{aero} - Fe^R) \left[\left(Fe/N \right)^{fixers} \right]^{-1} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

όπου Fe^{aero} και Fe^R είναι η ροή εναπόθεσης σιδήρου και η συνεισφορά του ατμοσφαιρικού Fe για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού αντίστοιχα, ενώ $\left(Fe/N \right)^{fixers}$ είναι η αναλογία Fe:N στα διαζωτροφικά κυανοβακτήρια και κυμαίνεται από 2.8 έως 4.9 mmol/mol (Baker et al., 2003). Εφόσον λοιπόν για την ξηρή περίοδο το διαλυτό κομμάτι Fe από την εναπόθεση είναι περίπου $58.2 \mu\text{mol m}^{-2}$, η Fe^R αντιστοιχεί στο 5% του συνολικού διαλυτού Fe που συνεισφέρεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης Fe^{aero} , μπορούμε να υπολογίζουμε το N^{fix} . Το ποσό δέσμευσης N που υποκινείται από *Trichodesmium sp.* κυμαίνεται μεταξύ $11.3-19.7 \text{ mmol N m}^{-2}$, τιμές σημαντικά μικρότερες (1.5-2 φορές) από την παρατηρούμενη ροή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης αζώτου.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της συνεισφοράς N οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ατμοσφαιρική εναπόθεση καθώς είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη διαζωτροφική παραγωγή.

12. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα θρεπτικά συστατικά ατμοσφαιρικής προέλευσης αποτελούν σημαντικό κομμάτι των βιοδιαθέσιμων θρεπτικών συστατικών του ανώτερου στρώματος της στήλης του νερού. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι ξεχωριστής σημασίας για τις oligοτροφικές θάλασσες, κυρίως κατά τις εποχές που παρατηρείται ελλιπής κάθετη ανάμιξη υδάτων (Prospero et al., 1996, Paerl 1997). Μελέτες που εστίασαν στη Μεσόγειο έδειξαν ότι η εναπόθεση θρεπτικών συστατικών από την ατμόσφαιρα στους ωκεανούς, μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης, μπορεί να συνεισφέρει στην δραστηριοποίηση, άρα και αύξηση του φυτοπλαγκτόν, υπό oligοτροφικές συνθήκες (Martin et al., 1989).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, όπου αναπτύχθηκαν μέθοδοι προσδιορισμού μορφών σιδήρου, επιβεβαιώνεται ότι η εναπόθεση είναι μια σημαντική πηγή διαλυτού Fe στα επιφανειακά ύδατα για την περιοχή της Μεσογείου όπου πραγματοποιήθηκε αυτή η έρευνα. Σύμφωνα με εκτίμηση της ετήσιας συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης διαλυτού Fe επιβεβαιώθηκε ότι εναποτίθενται επαρκείς ποσότητες σιδήρου στα επιφανειακά ύδατα του ανατολικού τμήματος της Μεσογείου μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Από τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν εκτιμάται ότι η συνολική εισροή διαλυτού σιδήρου από την ατμόσφαιρα για την Ανατολική Μεσόγειο, συμπεριλαμβανομένου τόσο της υγρής όσο και της ξηρής εναπόθεσης από την περιοχή Φινοκαλιά, είναι $12.25 \text{ mg Fe m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ και $5.94 \text{ mg Fe m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ για το έτος 2005 και 2006 αντίστοιχα. Ενώ η εισροή διαλυτού σιδήρου, μέσω μόνο υγρής εναπόθεσης από την περιοχή Ηρακλείου, είναι $6.19 \text{ mg Fe m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ και $6.91 \text{ mg Fe m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ για τις ίδιες χρονολογίες αντίστοιχα.

Εμφανίστηκε έντονη εποχική διακύμανση, τόσο για τον διαλυτό, όσο και για τον συνολικό σίδηρο, με *μέγιστες* τιμές τους *θερινούς* μήνες και *ελάχιστες* τους *χειμερινούς* μήνες. Ακόμα καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η εναπόθεση σιδήρου είναι εξίσου σημαντική και με τους δυο τρόπους εναπόθεσης με την υγρή εναπόθεση να αποτελεί το κύριο τρόπο ατμοσφαιρικής εισροής στα θαλάσσια οικοσυστήματα από Νοέμβριο μέχρι Απρίλιο, ενώ από Μάιο μέχρι Οκτώβριο ο σίδηρος εναποτίθεται κυρίως μέσω της σκόνης από την ξηρή εναπόθεση.

Μελετήθηκε η διαλυτότητά του και η σχέση των μορφών του με το pH, όπου και παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου μειώνεται όταν το pH και η μάζα της σκόνης αυξάνεται και ιδιαίτερα υπό την επίδραση συχνών επεισοδίων σκόνης

κυρίως από τη Σαχάρα. Πολλές μελέτες (Chester et al., 1993, Baker et al., 2006, Bonnet and Guieu, 2004) έχουν επιβεβαιώσει αυτό το χαρακτηριστικό που κυρίως οφείλεται στο γεγονός ότι η σκόνη που μεταφέρεται περιέχει μεγάλες ποσότητες σιδήρου, όπου περιέχεται σε ενώσεις αργιλίου, πυριτίου όπου δεν μπορεί να διαλυτοποιηθεί.

Περαιτέρω με βάση τη συσχέτιση του σιδήρου με το αλουμίνιο προσδιορίστηκε η εδαφική προέλευσή του. Μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του διαλυτού Fe προσδιορίστηκε η αναμενόμενη συγκέντρωση διαλυτού σιδηρού για ένα μικτό στρώμα βάθους 80m στην Ανατολική Μεσόγειο, τιμές οι οποίες ήταν συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες που βρέθηκαν σε πρόσφατη μελέτη για ολόκληρο το Κρητικό Πέλαγος.

Τέλος μελετήθηκε η συμμετοχή του στην ανάπτυξη φυτοπλαγκτού και στον κύκλο του αζώτου. Αποδείχθηκε λοιπόν ότι το ποσοστό του διαλυτού Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού είναι μικρότερη από 5% του συνολικού διαλυτού Fe που συνεισφέρεται μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, επιβεβαιώνοντας ότι ο Fe δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για το φυτοπλαγκτόν. Ενώ το ποσό δέσμευσης N που υποκινείται από *Trichodesmium sp.* είναι σημαντικά μικρότερο (1.5-2 φορές) από την παρατηρούμενη ροή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης αζώτου, συμπεραίνοντας ότι η αύξηση της συνεισφοράς N οφείλεται αποκλειστικά στην ατμοσφαιρική εναπόθεση καθώς είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη διαζοτροφική παραγωγή.

13. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη μελέτη είναι μια *πρώτη ολοκληρωμένη σειρά δεδομένων*, από την οποία μπορούν να εξαχθούν χρησιμότητα συμπεράσματα για τον σίδηρο στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου για δείγματα βροχής και ξηρής εναπόθεση, τόσο για διαλυτό όσο και για το σωματιδιακό σίδηρο.

Ωστόσο αποτελούν μια πρώτη προσπάθεια προσέγγισης του θέματος και με σκοπό την πληρέστερη διερεύνηση του βιογεωχημικού κύκλου του σιδήρου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου είναι απαραίτητη η μελέτη της συγκέντρωσής του σε δείγματα αερολυμάτων καθώς και η σύγκριση με δεδομένα ιζηματοπαγίδων από την αντίστοιχη θαλάσσια περιοχή. Ακόμα για την υγρή και ιδιαιτέρως για την ξηρή εναπόθεση γνωρίζοντας ότι είναι άμεσα εξαρτώμενες από το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη της σωματιδιακής κατανομής (μεγέθους) των σωματιδίων.

Τέλος επιτείνεται η ανάγκη να μελετηθεί εκτενέστερα η διαλυτότητα του σιδήρου προκειμένου να διαπιστωθεί αν τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν είναι αντιπροσωπευτικά μόνο για το κομμάτι της Α. Μεσογείου ή αν ισχύει το ίδιο και για την ευρύτερη περιοχή του Κρητικού Πελάγους. Ο έλεγχος της διαλυτότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω υπολογιστικών μοντέλων (Meskhidze et al., 2005) καθώς και με σύγκριση με άλλες μεθόδους (Chester et al., 1989). Ο Chester et al., 1989 πρότεινε ότι η διαλυτότητα επηρεάζεται από κάποιες μορφές μετάλλων όπως: i) ανταλλάξιμα ii) υπό τη μορφή οξειδίων και ανθρακικών και iii) ανθεκτικά (refractory), όπου ο υπολογισμός της γίνεται μέσω του κλάσματος των i και iii σε δείγματα αερολυμάτων κοντά στη θάλασσα.

Εκτός όμως από την εναπόθεση στοιχείων όπως το N, ο P και ο Fe που έχουν μελετηθεί για την Ανατολική Μεσόγειο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η *εναπόθεση και άλλων ιχνοστοιχείων απαραίτητων για την παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων*. Έχει διαπιστωθεί ότι η *ατμοσφαιρική εναπόθεση μετάλλων* μπορεί να αποτελέσει έναν ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα επηρεασμού των συνθηκών στις ολιγοτροφικές θάλασσες, όπως η Μεσόγειος και κυρίως η Ανατολική της λεκάνη.

Τέτοια μέταλλα, όπου λόγω της μάζας εναπόθεσής τους θεωρούνται τα σημαντικότερα, είναι το αλουμίνιο (Al), το μαγγάνιο (Mn) που όπως και ο Fe είναι εδαφικής προέλευσης και ο ψευδάργυρος (Zn), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), ο χαλκός (Cu), το βανάδιο (V), το

νικέλιο (Ni), το χρώμιο (Cr) και το τιτάνιο (Ti) που μπορεί να είναι εδαφικής, ηφαιστιογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης.

Προκειμένου λοιπόν να κατανοήσουμε πλήρως τον βιογεωχημικό κύκλο των μεταλλικών στοιχείων που αναφέραμε στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου είναι απαραίτητη η εμπεριστατωμένη και εκτενέστερη μελέτη αυτών των στοιχείων. Αναλυτικότερα πρόκειται να μελετηθούν τα εξής:

- ✓ Ατμοσφαιρική εναπόθεση των μετάλλων μέσω μελέτης της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης καθώς και αερολυμάτων. Τα δεδομένα από προγενέστερες μελέτες για ξηρή εναπόθεση στην περιοχή πραγματοποιήθηκαν υπολογιστικά, μέσω βιβλιογραφικών δεδομένων και της σχέσης της ξηρής με την ταχύτητα εναπόθεσης. Ο πειραματικός προσδιορισμός που θα πραγματοποιηθεί, θα αποτελέσει ένα πρώτο βήμα για άμεσο υπολογισμό τους δίνοντας την δυνατότητα για περαιτέρω υπολογισμό της κατανομής της εναπόθεσης καθώς και της ταχύτητας εναπόθεσης των σωματιδίων με σκοπό σύγκριση με τη βιβλιογραφία. Τέλος μέσω αυτών των πληροφοριών θα μπορούσαμε να κατανοήσουμε την εποχική διακύμανσή των μετάλλων αυτών.
- ✓ Τα αποτελέσματα της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης θα συσχετιστούν με δεδομένα των μεταλλικών στοιχείων από ιζηματοπαγίδες για την θαλάσσια περιοχή της Κρήτης (μέρος διδακτορικού που βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη), προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τον πλήρη βιογεωχημικό κύκλο των στοιχείων στην Ανατολική Μεσογείου.
- ✓ Ακόμα θα μελετηθεί η διαλυτότητα των μετάλλων με σκοπό τον έλεγχο της βιοδιαθεσιμότητάς τους. Γνωρίζοντας ότι φυσικές και χημικές διεργασίες όπως το pH, η παρουσία οργανικών υποκαταστατών για τη δημιουργία συμπλόκων, οι συγκεντρώσεις σωματιδίων και το μέγεθος τους επηρεάζουν την έκταση της διαλυτότητας των μετάλλων, ο παράλληλος έλεγχος παραμέτρων όπως το pH και η μάζα των αερολυμάτων είναι απαραίτητος.
- ✓ Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων με τη χρήση κρουστικού διαχωριστή 12 σταδίων, όπου από το 1–8 αντιστοιχεί στα λεπτά αερολύματα (fine), ενώ από 9–12 αντιστοιχεί στα αδρά αερολύματα (coarse).
- ✓ Προσδιορισμός της προέλευσής τους εδαφικής ή ανθρωπογενούς, κατανοώντας και τις επιπτώσεις της ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Ο προσδιορισμός της προέλευσης μπορεί να γίνει μέσω του Al και του συντελεστή εμπλουτισμού, ιδιαίτερα όμως για το

Pb που είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, μπορεί να προσδιοριστεί μέσω των ισοτοπικών λόγων του στοιχείου ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ συναρτήσει του $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

- ✓ Σύγκριση των αποτελεσμάτων από την υπαίθρια περιοχή της Φινοκαλιάς με αποτελέσματα δειγμάτων αστικών περιοχών. Μετά από αυτή τη συσχέτιση μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για καθένα από τα στοιχεία ξεχωριστά με ιδιαίτερη έμφαση σε στοιχεία κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης όπως Pb, Zn και Cd.

Ο προσδιορισμός των παραπάνω μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση φασματομέτρου μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (*Thermo Electron X Series ICP-MS*) χάρις στην ικανότητα ταυτόχρονης πολυστοιχειακής ανάλυσης που παρέχει. Ενώ μέσω του ICP-MS μπορεί να προσδιοριστεί τόσο η σωματιδιακή όσο και η συνολική διαλυτή μορφή των παραπάνω μετάλλων, σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης, αερολυμάτων αλλά και σε δείγματα ιζημάτων.

14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anonymous, 2000. *Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.* APHA, AWWA, and WEF.
- Andersen, M. A. and Morel, F. M. M., 1982: *The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by coastal diatom *Thalassiosira weissflogii**, *Limnol. Oceanog.* 27, 789-813.
- Baker, L. A. 1984, *Mineral and nutrient cycles and their effect on the proton balance of a soft water, acidic lake*. Ph.D. dissertation, University Florida, Gainesville, FL, pp. 159.
- Baker, A. R., Kelly, S. D., Biswas, K. F., Witt, M. and Jickells T. D., 2003. *Atmospheric deposition of nutrients to the Atlantic Ocean*. *Geophysical Research Letters*, 30, 24, 2296.
- Baker, A. R., Jickells, T. D., Witt, M., Linge, K. L., 2006. *Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean*, *Marine Chemistry*, 98, 43 – 58.
- Baeyens, W., Dehairs, F., and Dedeurwaerder, H., 1990: Wet and dry deposition fluxes above the North Sea, *Atmos. Environ.* **24A** (7), 1693–1703.
- Bethoux, J. P., 1989. *Oxygen consumption, new production, vertical advection and environmental evolution in the Mediterranean Sea*. *Deep-Sea Res.* 36: 769–781.
- Behra, P. and Sigg, L., 1990: Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets, *Nature* **344**, 419–421.
- Bergametti, G., Dutot, A. L., Buat Menard., P., Losno, R., and Remoundaki, E., 1989. *Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the north-western Mediterranean atmosphere*. *Tellus.* 41B: 353–361.
- Bergametti, G., Remoundaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., and Buat Menard., P., 1992. *Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the north-western Mediterranean*. *J. Atmos. Chem.* 14: 501–513.
- Bethoux, J. P., 1989. *Oxygen consumption, new production, vertical advection and environmental evolution in the Mediterranean Sea*. *Deep-Sea Res.* 36: 769–781.

- Bethoux, J. P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., Ruiz-Pino., D., 1998. *Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change*. Mar. Chem. 63: 155–169.
- Bewers J. M., P. A. Yeats, Nature **1997**, 268, 595.
- Box, J. D., 1984: Observations on the use of iron(II) complexing agents to fractionate the total filterable iron in natural water samples, *Water Res.*, **18** (4), 397–402.
- Broecker, W. S., and Peng, T. S., 1982. *Tracers in the sea*. Eldigio press
- Bonnet, S., and C. Guieu (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L03303, doi:10.1029/2003GL018423.
- Bonnet, S., and C. Guieu (2006), Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 11, C09010, doi:10.1029/2005JC003213.
- Boyd, P. W., Watson, A. J., Law, C. S., Abraham, E. R., Trull, T., Murdoch, R., Bakker, D. C. E., Bowie, A. R., Buessler, K. O., Chang, H., Charette, M., Croot, P., Downing, K., Frew, R., Gall, M., Hadfield, M., Hall, J., Harvey, M., Jameson, J., LaRoche, J., Liddicoat, M., Ling, R., Maldonato, M. T., McKay, R.M., Nodder, S., Pickmere, S., Rintoul, S., Safi, K., Sutton, P., Strzepak, R., Tanneberger, K., Turner, S., Waite, S., Zeldis, J., 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *nature* 407, 695 – 702.
- Blau, F., *Monatsh.*, 19, 666 (1898).
- Chester, R., Aston, S. R., in *Chemistry Oceanography* (Eds Riley, J. P., Chester, R.) **1976**, Vol. 6, pp. 281 - 390 (Academic Press London).
- Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K.J.T., Sanders, G.S., Corcoran, P., **1993**. Denying the chemical character of aerosols from the atmosphere of the Mediterranean Sea and surrounding regions. *Oceanologica Acta* 16, 231–246.
- Chester, R., Nimmo, M. and Corcoran, P. A., **1997**. Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. **Marine Chemistry**, 58, 293-312.

- Chester, R., Nimmo, M. and Preston, M.R., **1999**. The trace metal chemistry of dry deposition sampler collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. **Marine Chemistry**, 68, 15-30.
- Chester, R., *Marine Biochemistry*, 2nd edn **2000** (Blackwell: London).
- Civitarese, G., Gacic, M., Vetrano, A., Boldrin, A., Bregant, D., Rabitti, S., And Souvermezoglou., E., 1998. *Biochemical fluxes through the Strait of Otranto (Eastern Mediterranean)*. Cont. Shelf Res. 18: 773–789.
- Coale, K. H., Johnson, K. S., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Tanner, S., Chavez, F. P., Ferioli, L., Sakamoto, C., Rogers, P., Millero, F., Steinberg, P., Mightingale, P., Cooper, D., Cochlan, W. P., Landry, M. R., Constantinou, J., Rollwagen, G., Trasvina, A., Kudela, R., 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 383. 495 – 501.
- Collins, P., H. Diehl, and G. Smith, *ANAL. CHEM.*, 31, 1862 (1959).
- Draxler, R.R., and G.D. Hess, 1998, An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition, *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308.
- Duce, R. A., and Others, 1991. *The atmospheric input of trace species to the world ocean*. *Glob. Biogeochem. Cycles* 5: 193–259.
- Elderfield H., A. Schultz, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **1996**, 24, 191.
doi:10.1146/ANNUREV.EARTH.24.1.191
- Erdman, L. K., Sofiev, M., Subbotin, S., Dedkova, I., Afinogenova, O., Chwsukina, T., Pavloskaya, L., and Soudine, A., 1994. *Assessment of airborne pollution of the Mediterranean Sea by sulphur and nitrogen compounds and heavy metals (1991)*. MAP technical report series, UNEP/WMO, 85, Athens (304pp).
- Erel, Y., Pehkonen, S. O., and Hoffman, M. R., 1993: *Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds*, *J. Geophys. Res.* **98**, 18,423–18,434.
- Fanning, K. A., 1989. *Influence of atmospheric pollution on nutrient limitation in the ocean*. *Nature* 339: 460–463.

- Falkowski, P. G., 1997. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature* 387, 272 - 275
- Feniet, C., 1990. *L'acide methanesulfonique dans la précipitation antarctique. Implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes*. Thèse de doctorat, CNRS Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement.
- Finden, D. A. S., Tipping, E., Jaworski, G. H. M., and Reynolds, C. S., 1984: Light-induced reduction of natural iron (III) oxide and its relevance to phytoplankton, *Nature* **309**, 783–784.
- Gao, Y., Kaufman, Y. J., Tanre, D., Kolber, D., and Falkowski, P. G., 2001. Seasonal Distribution of Aerolian Iron Fluxes to the Global Ocean, *Geophysical Research Letters*, Vol. 28, 1, 29 – 32.
- Gourley, L.B, S.B. Parker, B.J. Jones, K.B. Zumbrennen and E.A. Leibold. 2003. Cytosolic Aconitase and Ferritin are Regulated by Iron in *Caenorhabditis elegans*. *The Journal of Biological Chemistry*, 278 (5): 3227–3234
- Guerzoni, S., and Others, 1999. *The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea*. *Prog. Oceanogr.* 44: 147–190.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. *Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications*. *Deep Sea Res.* 44 (3–4), 631–654.
- Guieu, and Thomas, A. J., 1996. Saharan aerosols: *From the soil to the ocean*, p. 207–216. In S. Guerzoni and R. Chester [eds.], *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer.
- Guieu, C., and Others. 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Res. II* **44**: 655–674.
- Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G., Leblond, N., 2002a. *Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea*. *Geophys. Res. Lett.* 29 (19), 1911.

- Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Ridame, C., Thomas, C., 2002b. *Chemical characterization of the Saharan dust end-member: some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea*. *J. Geophys. Res.* 107 (15), 4258.
- Herut, B., Krom, M.D., 1996. *Atmospheric input of nutrients and dust to the SE Mediterranean*. In: Chester, R. (Ed.), *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishers, pp. 349–358.
- Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R. and Krom, M.D., 2001. Dry deposition at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. **Atmospheric Environment**, 35, 803-813.
- Howard, J. B., and Rees, D. C. 1996. Structural basis of biological nitrogen fixation. *Chem. Rev.* 96, 2965 -2982
- Ignatiades, L., 1998. *The productive and optical status of the oligotrophic waters of the Southern Aegean Sea (Cretan Sea), Eastern Mediterranean* *J. Plankton Res.*, 20, 985-995.
- Jickells, T. D., L. J. Spokes, in *The Biochemistry of Iron in Seawater* (Eds D. R. Turner, K. A. Hunter), **2001** (John Wiley: New York, NY).
- Jickells, T. D., 2002. *Emissions from the oceans to the atmosphere, deposition from the atmosphere to the oceans and the interactions between them*. Proceedings of the global change open science conference, Amsterdam, 2001, pp. 93-96.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J. J., Boyd, P. W., Duce, R. A., Hunter, K. A., Kawahata, H., Kubilay, N., LaRoche, J., Liss, P. S., Mahowald, N., Prospero, J. M., Ridgell, A. J., Tegen, I., Torres, R. , April **2005**, *Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate*, *Science* , Volume 308.
- Kieber, R. J., Willey, J. D., and Avery, G. B., 2001c: *Hydrogen peroxide at the Bermuda Atlantic Time Series Station. Part 1: Temporal variability of atmospheric hydrogen peroxide and its influence on seawater concentrations*, *J. Atmos. Chem.* 39, 1-13.

- Kieber, R. J., Willey, J., Williams, K., Skrabal, S., Avery, G. B., 2001: *Iron speciation I coastal rainwater: concentration and deposition in to seawater. Marine Chemistry* 73, 83 – 95..
- Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepidis, T., and Stavrakakis, S., 2001. *On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea. Glob. Biogeochem. Cycles* 15: 805–818.
- Kremling, K. and Streu, P., 1993: Saharan dust influenced trace element fluxes in deep north Atlantic subtropical waters, *Deep-Sea Res.* **40**, 1155–1168.
- Krom, M. D., Kress, N., Brenner, S., and Gordon, L. I., 1991. *Phosphorus limitation of primary productivity in the eastern Mediterranean Sea. Limnol. Oceanogr.* 36: 424–432.
- Krom, M. D., Brenner, S., Kress, N., Neori, A., and Gordon, L. I., 1992. *Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the eastern Mediterranean Sea. Deep-Sea Res.* 39:467–480.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., and Dulac, F., 2000. *An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. Atmos. Environ.* 34: 1293–1303.
- Kubilay, N., Saydam, C., 1995. *Trace elements in atmospheric particulates over the eastern Mediterranean; concentrations sources and temporal variability. Atmospheric Environment* 29, 2,289–2,300. *Science* 228,275–284.
- Kubilay, N., 1996: The Composition of atmospheric aerosol over the eastern Mediterranean: The coupling of geochemical and meteorological parameters, PhD Thesis, IMS-METU, Turkey, p. 214.
- Kuma, K., Nakabayashi, S., Suzuki, Y., Kudo, I. and Matsukiko, M., 1992. *Photoreduction of Fe(III) by dissolved organic substances and existence of Fe(B) in seawater during spring blooms. Mar. Chem.*, 37: 15-27.
- Kustka, A. B., *Limnol. Oceanogr.* 48, 1869 (2003).
- Liu X., Millero F.J., *Mar. Chem.* 2002, 77, 43, doi: 10.1016/S0304-4203(01)00074-3

- Loye-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J., 1986: Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature* **321**, 427–428.
- Loye-Pilot, M.-D., and J. Morelli (1988), Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 19, 577– 585.
- Loye-Pilot, M. D., J. M. Martin, and J. Morelli (1986), The influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*, 321, 427– 431.
- Loye-Pilot, M. D., and Martin, J. M., 1996. Saharan *dust input to the western Mediterranean: An eleven year record in Corsica*, pp. 191–199. In S. Guerzoni and R. Chester [eds.], *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer.
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2003. *Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater productivity*. *Limnol. Oceanogr.* 48 (4), 1557–1568.
- Martin, J.M., Whitfield M., in *Trace Metals in Seawater* (Eds C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, E. D. Goldberg) **1983**, (Plenum Press: New York, NY).
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific sub arctic. *Nature* 331, 341–343.
- Martin, J. M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loye-Pilot, M. D., And Han. G., 1989. *River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview*. *Mar. Chem.* 28: 159–182.
- Martin, J. H., Gordon, R. M., and Fitzwater, S. E., 1990: Iron in Antarctic Waters, *Nature* 345, 156-158.
- Martin, J. H., Gordon, R. M., and Fitzwater, S. E., 1991: The case for iron, *Limnol. Oceanogr.* **36** (8), 1793–1803.
- Meskhidze, N., Chameides, W. L., and Nenes, A., 2005. Dust and Pollution : A recipe for enhanced ocean fertilization. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 110.

- Migon, C., and Sadroni, V., 1999. *Phosphorus in rainwater: Partitioning, inputs and impact on the surface coastal ocean*. *Limnol. Oceanogr.* 44: 1160–1165.
- Migon, C., And Bethoux, J.-P., 2001. *Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions*. *Mar. Environ. Res.* 52: 413–426.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., and Bousquet, P., 1997. *Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region*. *Telus, Ser. B* 49: 314–326.
- Millero, F.J., Yao, W., Aicher, J., 1995b. *The speciation of Fe II and Fe III in natural waters*. *Mar. Chem.* 50, 21–39.
- Moore, R.M., Milley, J.E., Chatt, A., 1984. The potential for biological mobilization of trace metals from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of iron. *Oceanol. Acta* 7, 221–228.
- Morel, F. M. M. and Hudson, R. J. M., 1985: The geobiological cycle of trace elements in aquatic systems: Redfield revisited, in W. Stumm (ed.), *Chemical Processes in Lakes*, Wiley-Interscience, New York, pp. 251–281.
- Morel, F. M. M., Hudson, R. J. M., and Price, N. M., 1991: Limitation of productivity by trace metals in the sea, *Limnol. Oceanogr.* **36**, 1742–1755.
- Nation, L.J. *Insect Physiology and Biochemistry*. CRC Press
- Nixon, S. W., 1993. *Nutrients and coastal waters: too much of a good thing?* *Oceanus*, Summer, 38-47.
- Özsoy, T., Saydam, C., Iron Speciation in Precipitation in the North – Eastern Mediterranean and Its Relationship with Sahara Dust. *Journal of Atmospheric Chemistry* **40**: 41 – 76, 2001
- Pearl, H. W., Whitall, D. R., 1999. *Anthropogenically derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: is there a link?* *Ambio* 28, 307-311.

- Paerl, H. W., Prufert-Bebout, L. E., and Gou, C., 1994. Iron – stimulated N₂ fixation and growth in natural and cultured populations of the planktonic marine cyanobacteria *Trichodesmium* spp. *Applied Environmental Microbiology* **60**, 1044 - 1047
- Paerl, H. W., 1997. *Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and ground water as 'new' nitrogen and other nutrient sources*. *Limnol. Oceanogr.*, **42**, 1154-1165.
- Pehkonen, S. O., Erel, Y., and Hoffmann, M. R., 1992: *Simultaneous spectrophotometric measurement of Fe(II) and Fe(III) in atmospheric water*, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1731–1736.
- Prospero, J. M., and Others, 1996. *Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin*. *Biogeochemistry*, **35**, 27-73.
- Prospero, J. M., 1981: Eolian transport to the world oceans, in C. Emiliani (ed.), *The Sea* **7**, Wiley, New York, pp. 801–874.
- Quetel, C. R., Remoudaki, E., Davies, J. E., Miquel, J. C., Fowler, S.W., Lambert, C. E., Bergametti, G., and Buat-Menard, P., 1993: Impact of atmospheric deposition on particulate iron flux and distribution in northwestern Mediterranean waters, *Deep Sea Res.* **40**, 989–1002.
- Rich, H.W. and Morel F.M.M., 1990: *Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii**, *Limnol. Oceanogr.* **35**, 652–662.
- Ridame, C., Moutin, T., Guieu, C., 2003. *Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea?* *Oceanologica Acta* **26** (2003) 629–634
- Sarthou, G., Jeandel, C., 2001. Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the Western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* **74** (2–3), 115–129.
- Saydam, A. C. 1996. Can we predict harmful algal blooms. *Harmful Algae News* **15**: 5–6.
- Schilt, A., *Talanra*, 13,895 (1967)

- Siefert, R. L., Johansen, A.M., Hoffmann, M. R., and Pehkonen, S. O., 1998: *Measurements of trace metal (Fe, Cu, Mn, Cr) oxidation states in fog and stratus clouds*, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **48**, 128–143.
- Smirnoff, A., *Helv. Chim. Acta*, 4, 802 (1921).
- Statham, P. J., Hart, V., 2005. Dissolved Iron in the Cretan Sea (Mediterranean), *Limnol. Oceanogr.*, 118 – 124.
- Stallard R.E., Edmond J.M., *J. Geophys. Res.* **1983**, 88, 9671
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Αρχές της Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης
- Stookey, L. C., 1970: Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron, *Anal. Chem.* **42**, 779–781.
- Talbot, R. W., Harris, R. C., Brawl, E. V., Gregory, G. L., Debaucher, D. I., and Beck, S. M., 1986. Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical North Atlantic troposphere: Relationship to Saharan dust, *J. Geophys. Res.* **91**, 5173–5182.
- Thomas, R., *Spectroscopy*, 2001
- Tselepidis, A., Zervakis, V., Polychronaki, T., Danovaro, R., and Chronis, G., 2000. *Distribution of nutrients and particulate organic matter in relation to the prevailing hydrographic features of the Cretan Sea (NE Mediterranean)*. *Prog. Oceanogr.*, 46, 113-142..
- Uematsu, M., 1987: Study of the continental material transported through the atmosphere to the ocean, *Journal of Oceanographic Society, Japan* **43**, 395–401.
- Ussher, J., Achterberg, E. P., Worsfold, P. J., *Environ.* **2004**, 4, 67*80. doi: 10.1071/EN04053
- Valigura, R. A., Alexander, R. B., Castro, M. S., Meyers, T. B., Paerl, H. W., Stacey, P. E., Turner, R. E., 2001. *Nitrogen loading in coastal waters bodies: atmosphere perspective*. American Geophysical Union Monograph, 57, San Francisco.
- Vollenweider, R. A., Rinaldi, A., Viviani, and Todini, E., 1996. *Assesment of the state of eutrophication in the Mediterranean Sea*. Mediterranean action plan technical reports series, No. 106.

- Wells, M. L. and Mayer, L. M., 1991: *The photoconversion of colloidal iron oxyhydroxides in seawater*, *Deep-Sea Res.* **38**(11), 1379-1395.
- Willey, J. D., Kieber, R. J., Eyman, M. S., and Avery, G. B. Jr., 2000: Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux, *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 139-148.
- Willey, J. D., Kieber, R. J., Eyman, M. S., Woilliams, K. H., Crozier, J. S., Skrabal, S. A., Avery, G. B., 2000: Temporal variability of iron speciation in coastal rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry* **37**, 185 – 205.
- Worsfold, P.J. 2006. Challenges in the determination of nutrient species in natural waters. *Microchim Acta*, **154**, pp45–48
- Wu, J., Boyle, E., Sunda, W., Wen, L.-S., 2001. Soluble and colloidal iron in the oligotrophic North Atlantic and North Pacific. *Science* **293**, 847–849.
- Zhang, Q. I., Carroll, J. J., Dixon, A. J., and Anastasio, Cort, 2002. *Aircraft measurements of nitrogen and phosphorus in and around the Lake Tahoe Basin: Implications for possible sources of atmospheric pollutants to Lake Tahoe*. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 4981-4989.
- Zhu, X., Prospero, J.M., Millero, F.J., Savoie, D.L. and Brass, G.W., 1992. The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities. *Mar. Chem.*, **38**: 91-107.
- Zhuang, G., Yi, Z., Duce, R. A., and Brown, P. R., 1992: Chemistry of iron in marine aerosols, *Global Biogeochem. Cycles* **6**, 161–173.
- Zhuang, G., Yi, Z., and Wallace, G. T., 1995: Iron(II) in rainwater, snow, and surface seawater from a coastal environment, *Mar. Chem.* **50**, 41–50.
- Zhuang, G., Duce, R.A., Kester, D.R., 1990. The dissolution of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean. *J. Geophys. Res.* **95**, 16207–16216.