



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΕΙΔΟΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΓΡΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΣΤΗΝ  
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΣ**

**ΤΑΚΑ ΑΓΑΠΗ  
ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022**

## **Εξεταστική Επιτροπή**

Μιχαλόπουλος Νίκος, καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Κανακίδου Μαρία, καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μπουγιατιώτη Κατερίνα, Κύρια Ερευνήτρια, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης, στο Ηράκλειο Κρήτης, με επιβλέποντα καθηγητή τον κ. Νίκο Μιχαλόπουλο, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος *Επιστήμες και Μηχανική του Περιβάλλοντος*.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχαλόπουλο, επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής μου μελέτης για τον χρόνο του, την υποστήριξή του και τις συμβουλές και γνώσεις που προσέφερε για να εκπονηθεί η παρούσα εργασία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, τις κ. Μπουγιατώτη Κατερίνα και κ. Κανακίδου Μαρία για τις συμβουλές τους, τον χρόνο τους και που δεχθήκαν να συμμετέχουν στην τριμελή επιτροπή της διατριβής μου.

Να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την Τσαγκαράκη Μαρία, υπεύθυνη διδακτορική ερευνήτρια για την παρούσα διατριβή, για τον χρόνο της, την υπομονή της, τις συμβουλές και διορθώσεις στην μελέτη, για την καθοδήγησή της μέσω της εκτενούς μελέτης της στον σίδηρο, αλλά και την παραχώρηση των αποτελεσμάτων εργαστηριακών μελετών που πραγματοποίησε σε δείγματα σιδήρου, καθώς χωρίς όλα αυτά δεν θα μπορούσα να δημιουργήσω αυτή τη μελέτη.

Θα ήθελα, επίσης, να δώσω ένα μεγάλο ευχαριστώ, στους ερευνητές και στις ερευνήτριες του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης και συγκεκριμένα τους Δρ. Ζάρμπας Παύλος, Τσιόδρα Ειρήνη, Κοζωνάκη Φαίδρα, Στάντσιου Μαριθέα, Ταβερναράκη Πόπη, Παπουτσιδάκη Κυριακή από το εργαστήριο του κ. Μιχαλόπουλου, για την βοήθεια και στήριξή τους τόσο στο πλαίσιο των πειραματικών ερευνών, όσο και στην συγγραφή και παρουσίαση της μεταπτυχιακής διατριβής, καθώς επίσης και τους Γκουβούσης Άγγελος, Γιαλεσάκης Νίκος, και Χατζηπαράσχος Μάριος από το εργαστήριο της κ. Κανακίδου, για τους ίδιους λόγους.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη νοιώθω επίσης και για τους ερευνητές Δρ. Κουβαράκης Γιώργος και Δρ. Καλυβίτης Νίκος, οι οποίοι μεταλαμπάδευσαν πολύ γνώση σε μένα και όλους τους μεταπτυχιακούς συμφοιτητές μου για τη λειτουργία του μετεωρολογικού σταθμού του Φινοκαλιά, στο Λασίθι, αλλά και για την καθοδήγησή τους στη χρήση των δεδομένων του σταθμού για την παρούσα διατριβή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την μητέρα μου που δούλεψε πολύ σκληρά για να καταφέρω να σπουδάσω, και τους φίλους μου Γιώργο, Νικολέτα, Εύη και Χριστίνα για την αμέριστη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στη διερεύνηση των εναποθέσεων του σιδήρου, Fe, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Η παρουσία του σιδήρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα έχει αποδειχθεί κρίσιμη λόγω του ρόλου του να δρα ως θρεπτικό στοιχείο για την ανάπτυξη του πληθυσμού του φυτοπλαγκτόν.

Ο προσδιορισμός του σιδήρου έγινε σε δείγματα υγρής εναπόθεσης από την περιοχή του Φινοκαλιά στο Λασιθί, και συγκεκριμένα στον ατμοσφαιρικό σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στον Φινοκαλιά, για το χρονικό διάστημα 2014-2019.

Χαρακτηριστικό της περιοχής δειγματοληψίας είναι η απόστασή της από αστικά κέντρα και γενικά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και παρεμβάσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να λειτουργεί ως σημείο αναφοράς του χημικού υποβάθρου της Ανατολικής Μεσογείου.

Ο Fe(II)<sub>aq</sub> και ο Fe(III)<sub>aq</sub> προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας την φασματοφωτομετρική μέθοδο της φερροζίνης. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις του pH της εναπόθεσης και της μάζας σκόνης των δειγμάτων. Σε συνδυασμό με τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων, αξιοποιήθηκαν επιπρόσθετα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων άλλων ερευνητών στα ίδια δείγματα, όπως ιοντική χρωματογραφία για τον προσδιορισμό ανιόντων και κατιόντων, φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευμένου πλάσματος (ICP-OES) για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου (PFe), και προσδιορισμός των σωματιδίων PM<sub>10</sub>, με αυτόματο αναλυτή στην περιοχή δειγματοληψίας.

Οι συγκεντρώσεις του σιδήρου κυμαίνονται από 0,022 – 0,662 μM (μέσος όρος 0,107 μM) για τον δισθενή σίδηρο Fe(II) και 0,002 – 0,315 μM (μέσος όρος 0,078 μM) για τον τρισθενή σίδηρο Fe(III). Η διαλυτότητα του σιδήρου κυμαίνεται από 16,7% (pH 4-5) έως 0,9% (pH > 8), άρα ο σίδηρος γίνεται διαθέσιμος μόνο παρουσία όξινων μορφών.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων μεταξύ 2014-2019 συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των Θεοδόση Χριστίνα (περίοδος 2004-2010) και Τσαγκαράκη Μαρία (περίοδος 2010-2014). Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι μορφές του Fe(II) και του Fe(III), τα επίπεδα του σωματιδιακού PFe και η διαλυτότητα του σιδήρου, τα επίπεδα του pH στις υγρές εναποθέσεις και οι συγκεντρώσεις των ανιόντων και κατιόντων ανά τα έτη.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εμφάνιση βασικότερων τιμών pH στις εναποθέσεις (επεισόδια σκόνης από την Σαχάρα σε συνδυασμό με υγρές εναποθέσεις), και η επικείμενη μείωση της διαλυτότητας του σιδήρου και ο εμπλουτισμός του θαλάσσιου οικοσυστήματος της Ανατολικής Μεσογείου με βιοδιαθέσιμες μορφές σιδήρου από τις ατμοσφαιρικές εναποθέσεις.

## ABSTRACT

This study aims at investigating the deposition of iron, concerning the Eastern Mediterranean area. The presence of Fe in the marine ecosystem has been proven to be crucial due to its ability to act as a nutrient for the growth of the phytoplankton population.

The determination of Fe took place in wet deposition samples originating from the atmospheric station of Finokalia in Lasithi, Crete, a station belonging to the University of Crete. The sampling took place between the years 2014-2019.

This particular sampling area is characterized by its long distance from large urban areas and generally from intense human activities and pollution. That results in its ability to act as a reference point about the chemical background of the Eastern Mediterranean.

Fe(II)<sub>aq</sub> and Fe(III)<sub>aq</sub> are determined using the ferrozine spectrometry method. At the same time, pH and dust analysis, were performed on the same samples. In addition to the chemical analysis that took place on the samples, a range of different analytical measurements from our laboratory researchers, were taken into consideration. These included ion chromatography for the determination of anions and cations, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-OES), for the PFe (particulate Fe) determination and PM10 particle determination using automated analysis on the sampling area.

The iron concentrations range between 0.022 – 0.662  $\mu\text{M}$  (average 0.107  $\mu\text{M}$ ) for Fe(II) and 0.002 – 0.315  $\mu\text{M}$  (average 0.078  $\mu\text{M}$ ) for Fe(III). Iron solubility range between 16.7% (pH 4-5), to 0.9% (pH > 8), so we can conclude that iron becomes (bio)available only in the presence of an acidic environment.

The results of the analysis taking place for the years 2014 – 2019 period of time are then compared with the same analysis from Theodosi Christina (period 2004 – 2010) and Tsagkaraki Maria (period 2010 – 2014). Specifically, there was an investigation of Fe(II) and Fe(III), the concentration of PFe and the iron solubility, pH levels and the concentrations of cations and anions throughout the years.

Of particular interest is the wet deposition samples originating from dust events closer to the Sahara region that resulted in higher alkaline pH values causing a reduced solubility ability for iron species, an effect that can impact the marine Eastern Mediterranean ecosystem severely.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b> .....	<b>5</b>
<b>1. ΘΕΩΡΙΑ</b> .....	<b>7</b>
1.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση .....	7
1.2.1 Πηγές ατμοσφαιρικής σκόνης .....	8
1.2.2 Ο ρόλος της εναπόθεσης σκόνης.....	9
1.3 Μεσόγειος θάλασσα.....	9
1.4 Σίδηρος.....	14
1.4.1 Υδατικό περιβάλλον.....	14
1.4.2 Στην ορυκτή σκόνη.....	15
1.4.3 Ο σίδηρος στη βροχή .....	16
1.5 Εναποθέσεις σιδήρου .....	18
1.5.1 Δημιουργία ατμοσφαιρικών επεισοδίων σκόνης».....	18
1.5.2 Ο σίδηρος ως ατμοσφαιρική εναπόθεση .....	19
1.6 Διαλυτότητα Fe .....	21
1.7 Υπόθεση Fe .....	24
1.8 Σκοπός μελέτης.....	26
<b>2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ</b> .....	<b>27</b>
2.1 Σταθμός δειγματοληψίας .....	27
2.2 Περίοδος δειγματοληψίας.....	28
2.3 Συλλογή Υγρής Εναπόθεσης .....	29
2.4 Προ - επεξεργασία δειγμάτων .....	30
<b>3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ</b> .....	<b>31</b>
3.1 Προσδιορισμός διαλυτού σιδήρου.....	31
3.2 Προσδιορισμός ολικού διαλυτού σιδήρου, DSRFe .....	34
3.3 Προσδιορισμός Fe(II) .....	37
3.4 Προσδιορισμός Fe(III) .....	39
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>40</b>
4.1 Εισαγωγική παράγραφος.....	40
4.2 Μορφές σιδήρου .....	40
4.2.1 Κυρίαρχες οξειδωτικές μορφές .....	40
4.2.2 Μορφές Fe και pH.....	43
4.2.3 Διαλυτότητα σιδήρου .....	46

4.3 Εποχική διακύμανση σιδήρου .....	52
4.3.1 Εποχικότητα υγρής εναπόθεσης.....	52
4.3.2 Επεισόδια σκόνης .....	57
4.3.3 Εποχικές ροές σιδήρου .....	62
4.4 Διαχρονική διακύμανση σιδήρου.....	67
4.4.1 Διαχρονική διακύμανση ύψους εναπόθεσης.....	67
4.4.2 Διαχρονική διακύμανση pH εναπόθεσης.....	68
4.4.3 Διαχρονική διακύμανση επεισοδίων σκόνης και σωματιδίων .....	69
4.4.4 Διαχρονική διακύμανση επιπέδων σιδήρου .....	72
4.4.5 Συγκεντρώσεις σιδήρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου.....	74
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77

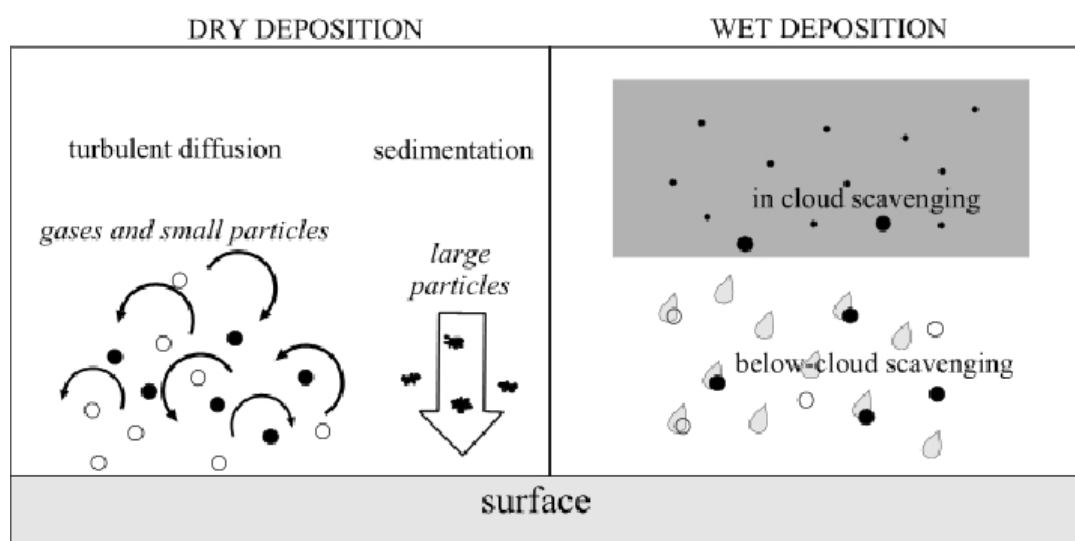
# 1. ΘΕΩΡΙΑ

## 1.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση

Τα φαινόμενα εναπόθεσης αποτελούν διαδικασίες “καθαρισμού” της ατμόσφαιρας, δηλαδή διεργασίες κατά τις οποίες τα σωματίδια της ατμόσφαιρας εναποτίθενται σε επιφάνειες και απομακρύνονται από αυτήν. Υπάρχουν δύο είδη εναπόθεσης, η ξηρή και η υγρή εναπόθεση. Οι δύο διαδικασίες αποτελούν σημαντικούς τρόπους ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Η ξηρή εναπόθεση (*Dry Deposition*) είναι η άμεση μεταφορά μάζας, στην συγκεκριμένη περίπτωση σωματιδίων στην επιφάνεια της γης (έδαφος, νερό ή βλάστηση). Η ξηρή εναπόθεση επηρεάζεται έντονα από τον τόπο, τον τύπο επιφάνειας της εναπόθεσης, τον μήνα του έτους, την ώρα της ημέρας και τις μετεωρολογικές συνθήκες της περιοχής που λαμβάνει χώρα η εναπόθεση.

Στην υγρή εναπόθεση (*Wet Deposition*), η απομάκρυνση συμβαίνει μέσω έκλυσης, δηλαδή πάνω σε σταγονίδια, τα οποία στη συνέχεια κατακρημνίζονται (π.χ. από τη βροχή) ή προσκρούουν στην επιφάνεια της γης (π.χ. σταγονίδια ομίχλης). Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι πυρήνες συμπύκνωσης νεφών ή να παρασύρονται από τα σταγονίδια βροχής κάτω από το ύψος των σύννεφων καθώς αυτά κατακρημνίζονται.



Εικόνα 1.1 : Διεργασίες ξηρής και υγρής εναπόθεσης στην ατμόσφαιρα (Leelossy, A. et al., 2014)

Αυτό που μας ενδιαφέρει περισσότερο στην εν λόγω μελέτη είναι η επιρροή που έχει η ατμοσφαιρική εναπόθεση στη θάλασσα, καθώς εισροές θρεπτικών στοιχείων από παράκτια συστήματα δεν προλαβαίνουν να φτάσουν στη ανοιχτή θάλασσα (Jickells et.al., 2005). Στη περίπτωση του σιδήρου, για παράδειγμα, εικάζεται ότι σχεδόν ο τριπλάσιος σίδηρος εισέρχεται στους ωκεανούς μέσω της ατμοσφαιρικής οδού, συγκριτικά με τις ποταμίσιες συνεισφορές (Willey et.al., 2003).

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν, επίσης, και οι παράγοντες που επηρεάζουν την ατμοσφαιρική εναπόθεση, όπως η εποχικότητά της. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια του



χειμώνα, δημιουργούνται κατακόρυφες μεταφορές ρευμάτων αέρα στα νερά της θάλασσας με αποτέλεσμα αυτά να εμπλουτίζονται με ορυκτά στοιχεία από τα μεγαλύτερα βάθη της (Bethoux, 1989). Αντίθετα, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, μεταβολές στη θερμοκρασία μεταξύ των βαθών και των επιφανειακών νερών δημιουργούν ένα φαινόμενο στρωματοποίησης της θάλασσας, με αποτέλεσμα οι εισροές θρεπτικών από τα βαθιά νερά να μειώνονται (Bonnet and Guieu, 2006). Γι' αυτό και η μεταφορά σκόνης αποκτά μεγάλη σημασία, όπως θα δούμε, καθώς προμηθεύει τα νερά με καινούργια ιχνοστοιχεία, ειδικά κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου.

### 1.2.1 Πηγές ατμοσφαιρικής σκόνης

Οι εναποθέσεις είναι πλούσιες σε σκόνη, η οποία μπορεί να προέχεται από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές. Η βασικότερη πηγή σκόνης είναι από τις **ερήμους**, κυρίως του Βόρειου Ημισφαιρίου. Οι έρημοι αυτοί χαρακτηρίζονται από χαμηλές βροχοπτώσεις ανά έτος. Αντίστοιχα, μπορούμε να πούμε ότι σε περιοχές με έντονη βλάστηση, όπως αυτές του ισημερινού, όπου το έδαφος είναι συνήθως υγρό, η κινητοποίηση σκόνης στην ατμόσφαιρα θα ήταν αμελητέα.

Ακόμα μία φυσική πηγή εναπόθεσης προέρχεται από το **παγετώδες έδαφος**. Μεγάλες ποσότητες σκόνης, μπορεί να προκύψουν από ατμοσφαιρικά – μεταφερόμενο παγετώδες υλικό (loess), το οποίο εντοπίζεται σε υψηλότερα γεωγραφικά πλάτη (Β. Ημισφαίριο) και αποκτούν βασικότερο ρόλο για την εν λόγω περιοχή, καθώς η μεταφορά ερημικής σκόνης εκεί γίνεται πιο δύσκολα. Αυτές οι εναποθέσεις, όπως είναι λογικό, προκύπτουν συχνότερα κατά τη διάρκεια περιόδων παγετού, όταν το κλίμα είναι πιο ψυχρό και ανεμώδες. Η συγκεκριμένη πηγή εναποθέσεων αποτελεί ενδιαφέρον, λόγω της κλιματικής αλλαγής και μπορεί να αποκτήσει μεγαλύτερη σημασία στο μέλλον, καθώς οι πάγοι υποχωρούν (Muhs et.al., 2014).

Τελευταία φυσική πηγή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης είναι οι **ηφαιστειογενείς περιοχές**. Είναι προφανές ότι η συμβολή ενός ηφαιστείου στις εναποθέσεις γίνεται παροδικά, καθώς είναι περιορισμένη χρονικά. Παρ' όλα αυτά σε περίπτωση εκρήξεων στο παρελθόν, έχει παρατηρηθεί παραγωγή αξιοσημείωτων ποσοτήτων σκόνης, οι οποίες επηρέασαν σημαντικά και είχαν βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις στη βιοχημεία των ωκεανών. Για παράδειγμα, η έκρηξη του ισλανδικού ηφαιστείου Eyjafjallajökull, το 2010, προσέφερε σημαντικές ποσότητες διαλυτού σιδήρου στη Ισλανδική Λεκάνη του Β. Ατλαντικού (Achterberg et.al., 2013).

Εκτός από τις φυσικές πηγές σκόνης, εναποθέσεις μπορεί να προκύπτουν και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τέτοιες δραστηριότητες αποτελούν οι διαταραχές του εδάφους, για παράδειγμα όργωμα και άλλες οικοδομικές δραστηριότητες και κυρίως η καύση του άνθρακα. Τέτοιου είδους πηγές, ωστόσο, είναι σημαντικά μικρότερες ποσοτικά σε σύγκριση με τη συνεισφορά των ερημικών περιοχών, όπως θα δούμε όμως μπορεί να προσφέρουν περισσότερο διαλυτές μορφές μετάλλων.

### 1.2.2 Ο ρόλος της εναπόθεσης σκόνης

Η αιολική ορυκτή σκόνη που μεταφέρεται με τις εναποθέσεις παίζει σημαντικό ρόλο στην ισορροπία της πλανητικής ακτινοβολίας και αποτελεί «λίπασμα» τόσο για τα χερσαία, όσο και για τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Επίσης, τα σωματίδια λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τόσο τη δημιουργία σύννεφων, όσο και τις διεργασίες κατακρήμνισης (Muhs et.al., 2014). Τα τελευταία χρόνια η ατμοσφαιρική εναπόθεση έχει αναγνωριστεί ως κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς ιχνοστοιχείων και ρυπαντών από τις ηπειρωτικές περιοχές στις θάλασσες. Τέτοιες ουσίες μπορεί να συμπεριλαμβάνουν σκόνη, φυτικά υπολείμματα, βαρέα μέταλλα, αλλά και φυτοφάρμακα, εκ των οποίων κάποια μπορεί να συμβάλλουν στην τροφοδότηση του θαλάσσιου περιβάλλοντος και άλλα να το επιβαρύνουν (Guerzoni et.al., 1999).

Μετά τη μεταφορά της εναπόθεσης από τις ερημικές περιοχές στις θάλασσες ή στους ωκεανούς, η σκόνη που εμπεριέχεται θα αρχίσει να διαλύεται, παρέχοντας στα οικοσυστήματα ποσότητες ιχνοστοιχείων. Τα μικρόβια που ζουν στα επιφανειακά νερά, βασίζονται στη πρόσληψη των εν λόγω στοιχείων για την ανάπτυξή τους. Κάποια από τα ιχνοστοιχεία που μεταφέρονται με τις εναποθέσεις είναι ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, ο φώσφορος και ο σίδηρος. Λόγω του ρόλου που λαμβάνουν τα εν λόγω μέταλλα στη παραγωγή ενζύμων του φυτοπλανκτού και γενικά στη φυσιολογία των βακτηρίων, η εναπόθεση σκόνης από την ατμόσφαιρα έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει τόσο τη χερσαία, όσο και τη θαλάσσια παραγωγικότητα, ενισχύοντας ή περιορίζοντας την ανάπτυξη των μικροβίων, με τον φώσφορο να φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο τα χερσαία οικοσυστήματα και τον σίδηρο τα θαλάσσια (Jickells and Moore, 2015).

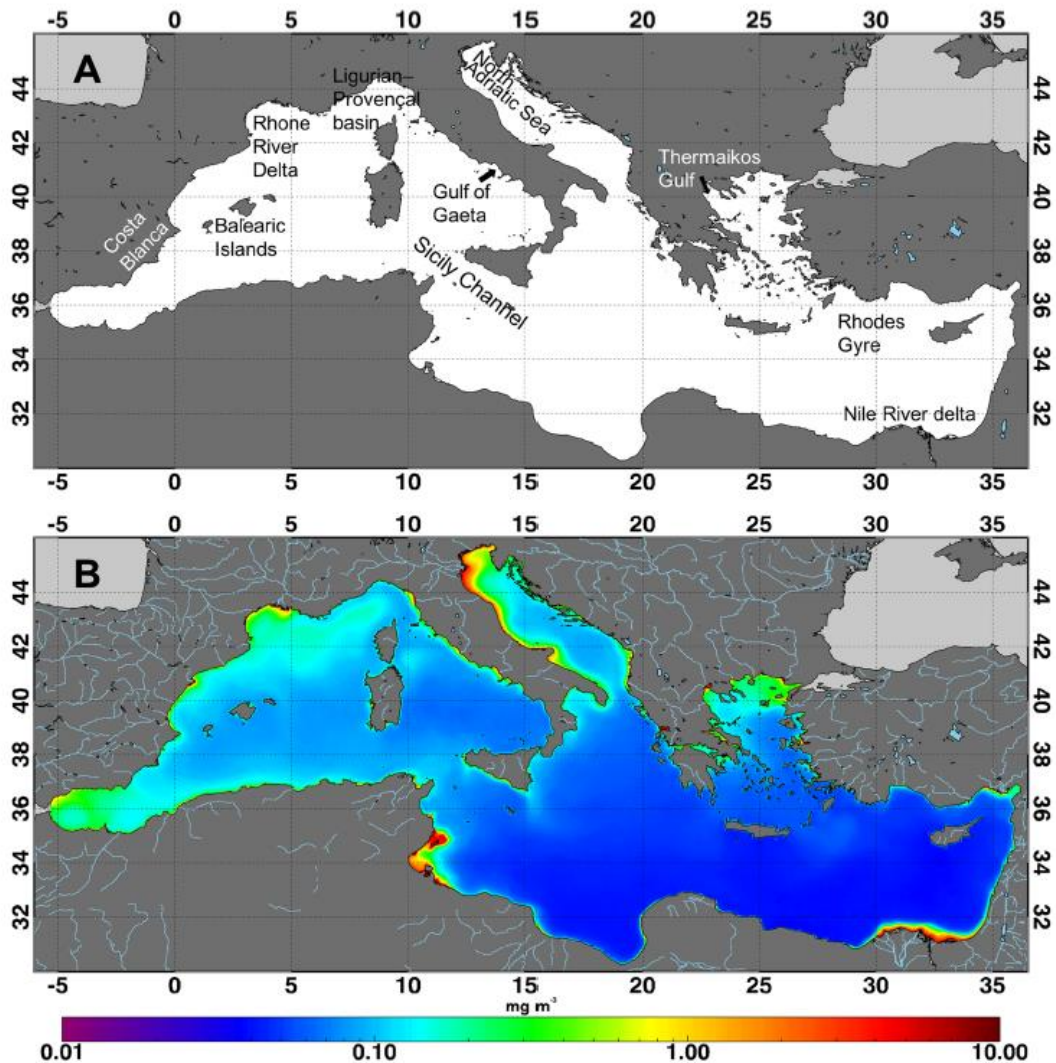
### 1.3 Μεσόγειος θάλασσα

Η Μεσόγειος θάλασσα, που αποτελεί το πεδίο μελέτης, χαρακτηρίζεται από τη δυναμική σχέση μεταξύ των δύο λεκανών της (ανατολικής και δυτικής στο στενό της Σικελίας), από τη επαφή της με τον Ατλαντικό Ωκεανό (μέσω του στενού του Γιβραλτάρ), και από τη παροχή ατμοσφαιρικών και ηπειρωτικών ροών. Χαρακτηρίζεται, επίσης, από ισχυρή οριζόντια και κάθετη υδατική κυκλοφορία. Τα χειμερινά ύδατα επιτρέπουν την οξυγόνωση των βαθύτερων στρωμάτων της θάλασσας, με αποτέλεσμα τη παραγωγή νέων ορυκτών στο βυθό της θάλασσας (Bethoux et.al., 1989).

Στη Μεσόγειο εντοπίζονται τρεις βασικές περιοχές βαθών υδάτων : βόρεια της θάλασσας του Λεβάντε (Ανατολική Μεσόγειος), στην Αδριατική θάλασσα, και βόρεια της δυτικής λεκάνης. Οι δύο πρώτες περιοχές δημιουργούν ρεύματα νερού που μεταφέρονται δυτικά μέσω του στενού της Σικελίας, ενώ από το στενό του Γιβραλτάρ η Μεσόγειος ανακυκλώνεται με βαθιά ωκεάνια νερά, απομακρύνοντας ταυτόχρονα τα θερμότερα επιφανειακά ύδατα προς τον Ατλαντικό. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, τα βαθιά νερά που εισέρχονται και η χαμηλή ηλιακή ακτινοβολία περιορίζει την ανάπτυξη των μικροβίων (Bethoux et.al., 1989). Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως «*West - East Anti Estuarine Circulation*» και καταλήγει η Μεσόγειος να χάνει τα θερμότερα νερά της και μαζί τους ένα μεγάλο μέρος των θρεπτικών της στοιχείων, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται ως **περιοχή oligοτροφική** (Colella, S. et al., 2016; Kotta & Kitsiou, 2019b).

Μία παράμετρος που βοηθάει στη κατανόηση της παρουσίας φυτοπλαγκτού και κατ' επέκταση στη συγκέντρωση θρεπτικών στη λεκάνη της Μεσογείου, είναι η συγκέντρωση της

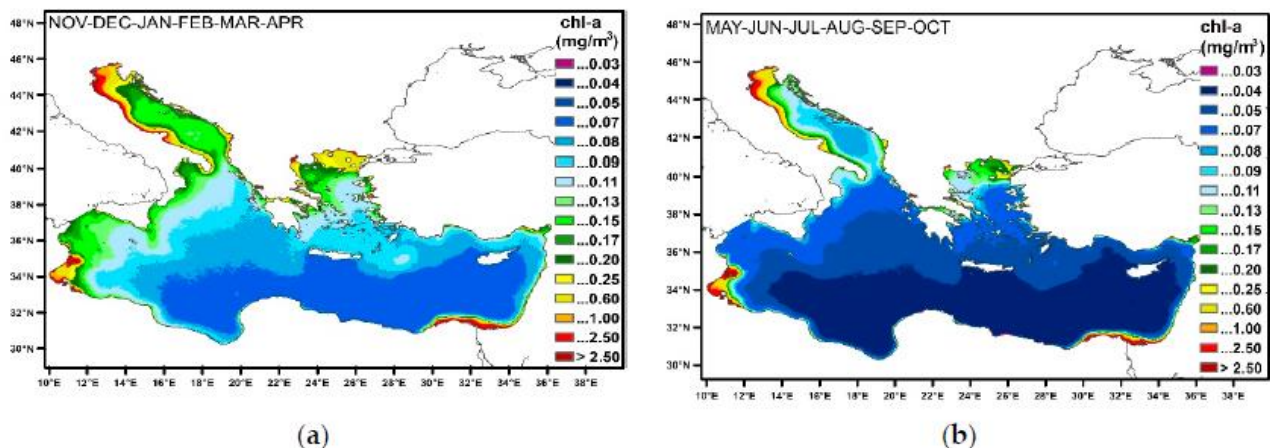
χλωροφύλλης *a* (Chl-*a*). Η συγκέντρωση της χλωροφύλλης επηρεάζεται έντονα από τη παρουσία ιχθυοστοιχείων, τη θερμοκρασία της θάλασσας, αλλά και τις αέριες μάζες (Kotta & Kitsiou, 2019b).



Εικόνα 1.2 : (A) Διάφορες περιοχές της Μεσογείου θάλασσας, (B) Συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης στη Μεσόγειο, 1998 – 2009 (Colella, S. et al., 2016)

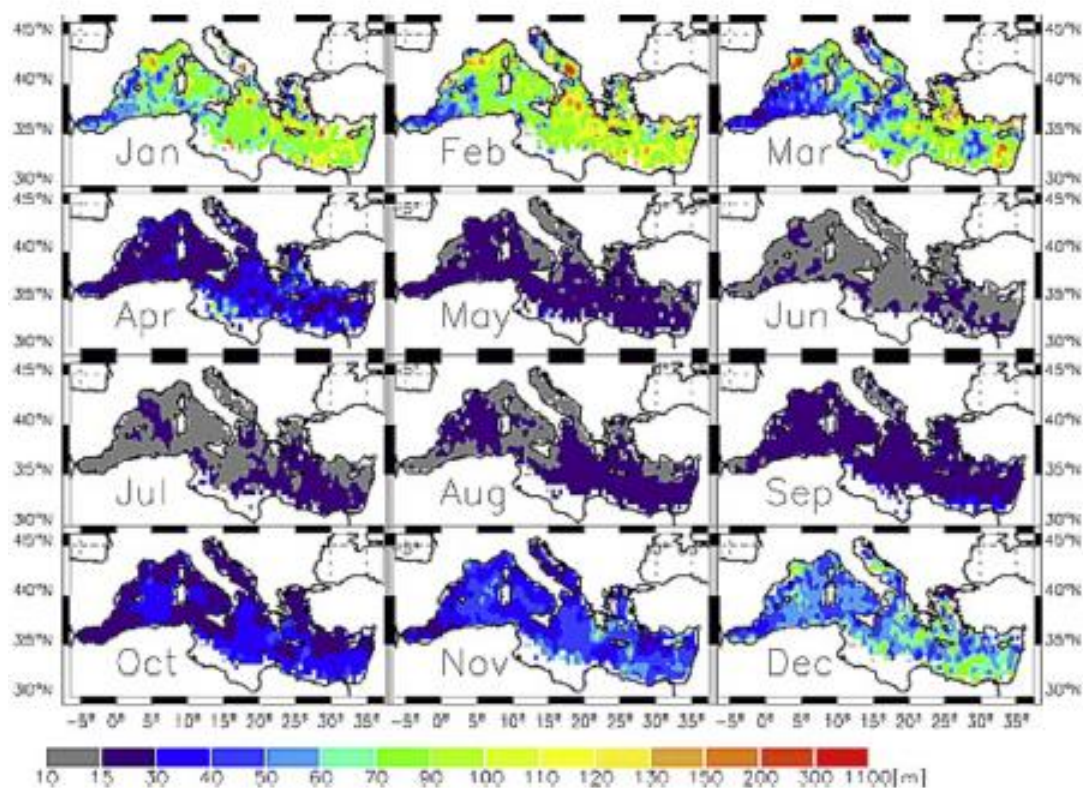
Όπως βλέπουμε, η συγκέντρωση της χλωροφύλλης εμφανίζει σταδιακή μείωση από τα δυτικά προς τα ανατολικά, και ξανά όσο απομακρυνόμαστε από τα παράκτια νερά (Colella, S. et al., 2016, Guerzoni et al., 1999). Έχουν, επίσης παρατηρηθεί μεταβολές από χαμηλές συγκεντρώσεις το καλοκαίρι σε υψηλότερες τον χειμώνα (Εικόνα 1.3). Το φαινόμενο αυτό, εξηγείται και από τη θετική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης χλωροφύλλης και των εναποθέσεων (Kotta & Kitsiou, 2019b). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση, λοιπόν, παίζει μεγάλο ρόλο στην πρωτογενή παραγωγή στη λεκάνη της Μεσογείου, κατά πάσα πιθανότητα, λόγω της συνεισφοράς θρεπτικών σε περιόδους που η μεταφορά τους από άλλα σημεία της θάλασσας και του ωκεανού μειώνεται, όπως το καλοκαίρι (Bonnet and Guieu, 2006).



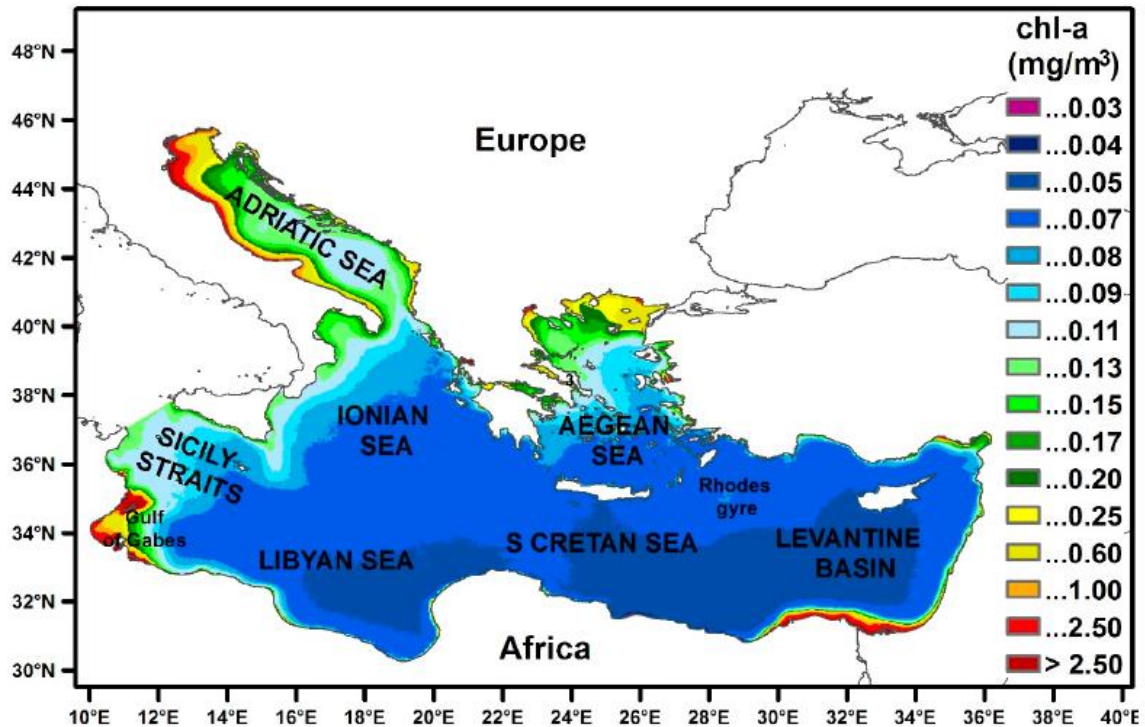


Εικόνα 1.3 : Συγκεντρώσεις Chl-a για τη χειμερινή (a) και τη καλοκαιρινή (b) περίοδο στην ανατολική Μεσόγειο για μελέτη μεταξύ 1998 - 2016 (Kotta & Kitsiου, 2019b).

Η εποχικότητα, λοιπόν, επηρεάζει έντονα την ολιγοτροφικότητα της περιοχής, όπως βλέπουμε παραπάνω. Σε αυτό το φαινόμενο, συμβάλει και μία άλλη παράμετρος, αυτή της κάθετης ανάμιξης υδάτων, η οποία εντατικοποιείται κατά τους χειμερινούς μήνες. Το καλοκαίρι, αντίθετα, παρατηρείται φαινόμενο στρωματοποίησης των υδάτων (Εικόνα 1.4), με αποτέλεσμα θρεπτικά των κατώτερων στρωμάτων να μην μεταφέρονται στην επιφάνεια στον ίδιο βαθμό (Krom et al., 1992).



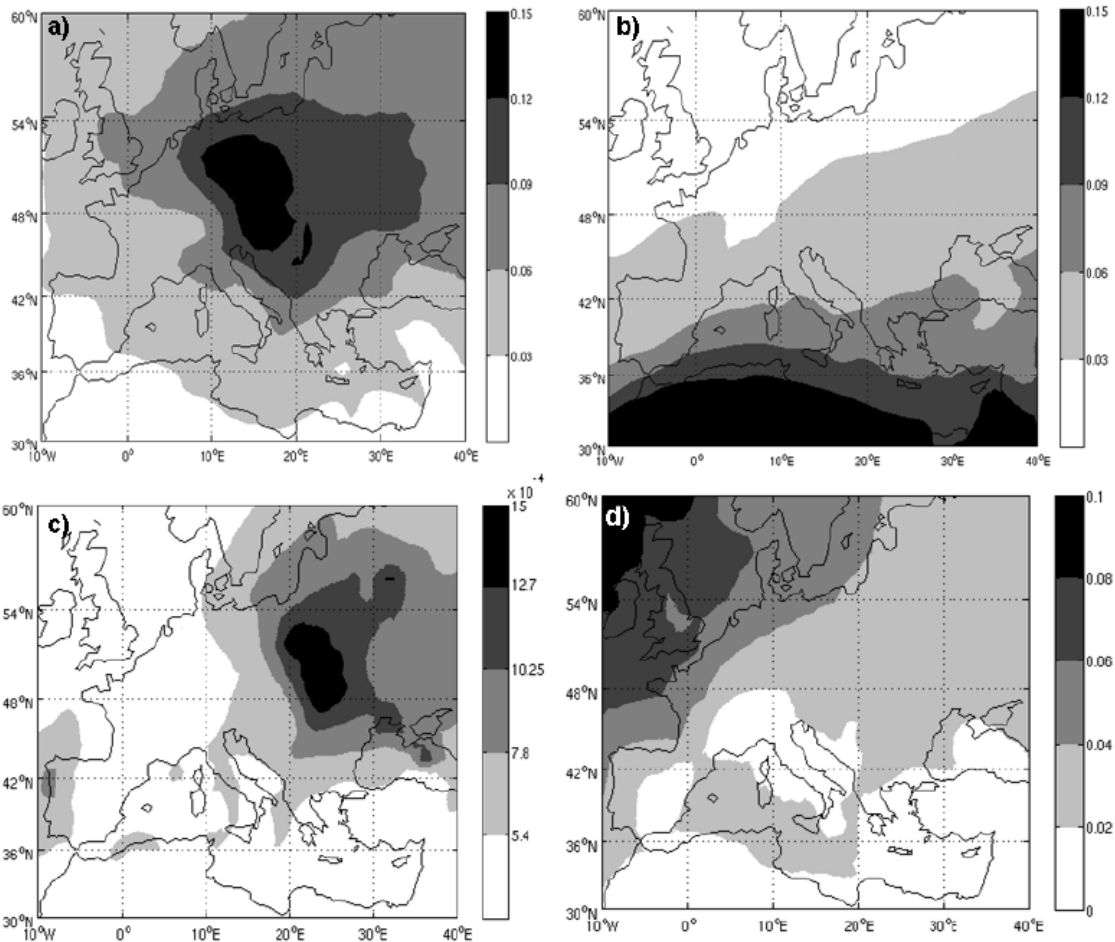
Εικόνα 1.4 : Βάθος του στρώματος ανάμιξης ανά μήνα (m), (Guiou et al., 2020).



Εικόνα 1.5 : Μέσες ετήσιες τιμές χλωροφύλλης – α με δεδομένα από την υπηρεσία Copernicus Marine Environment Monitoring System (CMEMS) στη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου για τα έτη 1998 – 2016 (Kotta & Kitsiou, 2019b).

Όσον αφορά συγκεκριμένα τη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, βλέπουμε πως η νότια περιοχή του Κρητικού Πελάγους και της θάλασσας του Λεβάντε εμφανίζει ελάχιστα χαμηλότερες συγκεντρώσεις χλωροφύλλης συγκριτικά με το Αιγαίο Πέλαγος (Εικόνα 1.5). Αυτό μπορεί να οφείλεται στα βαθιά ύδατα των εν λόγω θαλασσών ή στην εγγύτητα του Αιγαίου στην ηπειρωτική χώρα, με αποτέλεσμα να εμπλουτίζεται με τη βοήθεια των ποταμών.

Από την στιγμή που αρκετά θρεπτικά και ιχνοστοιχεία απαιτούνται για την ενίσχυση της πρωτογενής παραγωγής (άζωτο ( $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$ ), φώσφορος ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), πυρίτιο (Si) και σίδηρος (Fe), είναι λογικό η έλλειψη ενός από αυτά, να το μετατρέπει σε ρυθμιστή της εν λόγω παραγωγής. Έρευνες (Krom et al., 1992) καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η Ανατολική Μεσόγειος παρουσιάζει έλλειψη φωσφόρου, με αποτέλεσμα αυτός να χαρακτηρίζεται ως ρυθμιστικός παράγοντας, λόγω του γεγονότος ότι ο λόγος Redfield N:P στη Κρήτη κυμαίνεται στο 26.8, ενώ η ιδανική αναλογία κυμαίνεται στο 16.

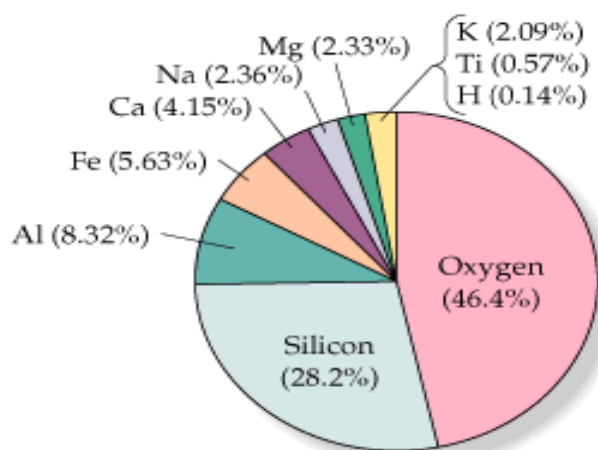


Εικόνα 1.6 : Ετήσια κατανομή του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας της Μεσογείου που αντανακλά στις κυριότερες πηγές αερολυμάτων, (a)  $SO_4$ , (b) σκόνης, (c) καύσης βιομάζας, (d) σωματίδια αλατιού, (Maciszewska, A.E., et.al, 2010).

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος της Μεσογείου, είναι πως αποτελεί γεωγραφικό σημείο συμβολής διαφορετικών εκπομπών, κατά κύριο λόγο ανθρωπογενών από τη Β. Ευρώπη και ερημικής σκόνης από την Αφρική. Στην εικόνα 1.6, διακρίνουμε, πως η ορυκτή σκόνη κυριαρχεί στη νότια Μεσόγειο, λόγω εγγύτητας στη Αφρικανική ήπειρο και τις ερήμους των Αραβικών χωρών. Από την Ανατολική Ευρώπη προέρχονται ποσότητες καύσης της βιομάζας, κυρίως λόγω καύσης δασικών εκτάσεων και αγροτικών δραστηριοτήτων. Αντίστοιχα, στο οικοσύστημα συμβάλουν και εκπομπές  $SO_4$ , από αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες της Βόρειας και Κεντρικής Ευρώπης, και τέλος σωματίδια θαλάσσιου αλατιού με προέλευση από τον Ατλαντικό Ωκεανό και τις βόρειες θάλασσες (Maciszewska, A.E., et.al, 2010).

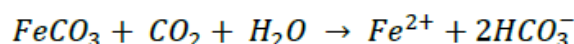
## 1.4 Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι απαραίτητο μέταλλο για όλους τους οργανισμούς, καθώς χρησιμοποιείται στη παραγωγή ενζύμων, τη φωτοσύνθεση, την αναπνοή αλλά και στη δέσμευση του αζώτου (Jickells et.al., 2005).



Εικόνα 1.7: Τα δέκα πιο άφθονα στοιχεία στο φλοιό της γης, McMurry & Fay, Pearson Prentice Hall, 2003.

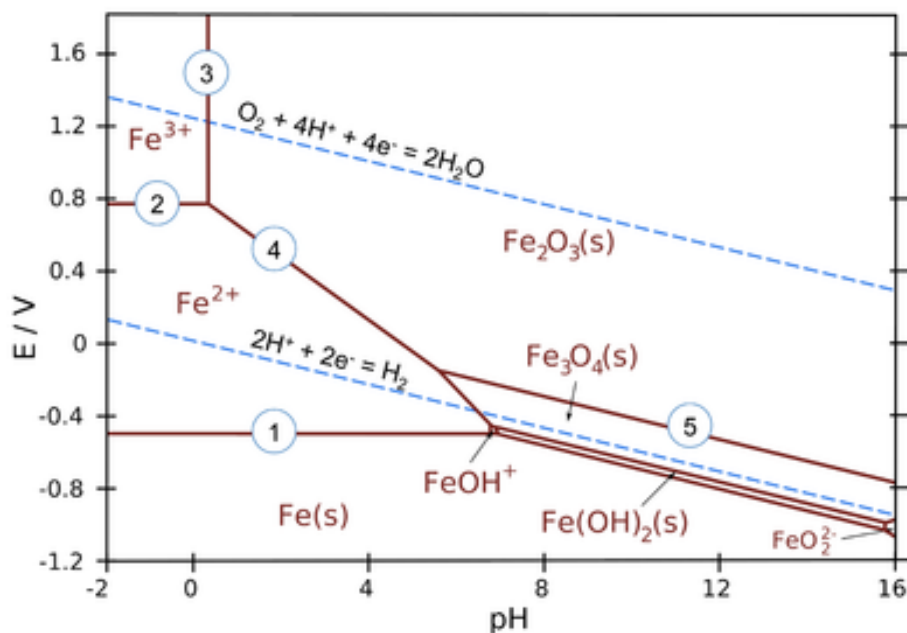
Ο σίδηρος εντοπίζεται 4<sup>ος</sup> σε αφθονία στον φλοιό της γης και είναι το 2<sup>ο</sup> πιο άφθονο μέταλλο στον πλανήτη (Εικόνα 1.7). Στα εδάφη και στα πετρώματα απαντάται ως αδιάλυτο οξείδιο του σιδήρου, όπως ο αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και ο μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ως θειούχος σίδηρος (πυρίτης, FeS<sub>2</sub>) και ως ελαφρά διαλυτός ανθρακικός σίδηρος (σιδηρίτης, FeCO<sub>3</sub>). Ο σιδηρίτης μπορεί να διαλυθεί ευκολότερα σε νερά που περιέχουν μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



### 1.4.1 Υδατικό περιβάλλον

Σε υδατικό περιβάλλον, μπορεί να είναι διαλυτός ή κolloειδής, ανόργανος ή οργανικός, δισθενής ή τρισθενής και το πιο σημαντικό μπορεί να βρίσκεται σε διαλυτή (0.1μm-0.1nm) ή σωματιδιακή μορφή (1μm-100μm). Γενικά είναι μέταλλο εξαιρετικά άφθονο και στα ατμοσφαιρικά ύδατα, καθώς έχει μετρηθεί σε βροχή, ομίχλη, και χιόνι. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο και στη τροπόσφαιρα λόγω της υψηλής αντιδραστικότητάς του με ελεύθερες ρίζες (π.χ. OH, OH<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>) και της συμμετοχής του στη παραγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Willey et.al., 2000). Στη συγκεκριμένη μελέτη, η μορφές σιδήρου που μας απασχόλησαν ήταν ο δισθενής και ο τρισθενής σίδηρος σε διαλυτή και εν μέρη σε σωματιδιακή μορφή.





Εικόνα 1.8: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του σιδήρου σε διάγραμμα Pourbaix, σε θερμοκρασία 25°C και συγκεντρώσεις  $10^{-3}$  M. Διαθέσιμο στο: <https://chem.libretexts.org/@go/page/344463>.

Στην διαλυτή του μορφή ο σίδηρος μπορεί να βρίσκεται ελεύθερος ή να σχηματίζει σύμπλοκα με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες. Ο δισθενής σίδηρος ( $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ ) παρατηρείται συνήθως ως ελεύθερο ιόν, ενώ ο τρισθενής ( $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ ) συζευγμένος με τη μορφή οξαλικών και  $\text{Fe(OH)}_2^+(\text{aq})$  (Willey et al., 2000).

Στο παραπάνω γράφημα Pourbaix διακρίνουμε τις μορφές που παίρνει ο Fe, ανάλογα με το εύρος του pH και το ηλεκτροδυναμικό. Οι κυρίαρχες οξειδωτικές καταστάσεις του σιδήρου είναι ο δισθενής Fe(II) και ο τρισθενής Fe(III). Ο δισθενής  $\text{Fe}^{2+}$  επικρατεί σε όξινες ( $\text{pH} < 3-7$ ) και αναγωγικές συνθήκες, ενώ ο τρισθενής  $\text{Fe}^{3+}$  σε όξινες ( $\text{pH} < 3$ ) και οξειδωτικές συνθήκες.

Είναι φανερό πως εντός των οξειδο-αναγωγικών ορίων του νερού, ο σίδηρος αλλάζει άμεσα μορφή, που αναδεικνύει την αστάθειά του όταν έρχεται σε επαφή με το νερό. Γι' αυτό τον λόγο, όταν καταλήξει στα επιφανειακά ύδατα μέσω των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων, θα αρχίσει να μεταμορφώνεται αμέσως. Οι σημαντικότερες αντιδράσεις όσων αφορά τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου σαν ιχνοστοιχείο είναι αυτές των κυρίαρχων πετρωμάτων του, τα οποία έχουν τη τάση να μεταμορφώνονται (οξείδωση μαγνητίτη,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  σε αιματίτη,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ) στο νερό και να παράγουν πιο διαλυτές μορφές του σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ ).

#### 1.4.2 Στην ορυκτή σκόνη

Η σκόνη αποτελεί βασική πηγή σιδήρου για τις θάλασσες (Kieber et al., 2005). Ο σίδηρος περιέχεται σε διάφορες μορφές και στην ορυκτή σκόνη, με προέλευση κυρίως από την έρημο της Σαχάρας (60% της παραγωγής σκόνης, Paz., et al., 2013), αλλά και από άλλες ασιατικές και αραβικές ερήμους. Η σκόνη αυτή εμπεριέχει ένα μίγμα των ορυκτών και κρυσταλλικών μορφών του Fe που παρουσιάζονται στον πίνακα παρακάτω (Shi et al., 2012).



### Μορφές Ορυκτού Σιδήρου Fe

Είδη και μορφές ορυκτών		Χημική μορφή
Dissolved	Διαλυτός	<200 ή 450 nm σε διάλυμα
Ferrihydrite	Φερρυδρίτης	Fe(OH) <sub>3</sub>
Goethite	Γκετίτης	FeOOH
Hematite	Αιματίτης	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnetite	Μαγνητίτης	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Clay minerals	Ορυκτά του αργύλου	Fe σε clay πλέγμα
Aluminosilicate minerals	Αργυλοπυριτικά	Fe σε ορυκτό πλέγμα

Πίνακας 1.1 : Μορφές ορυκτού σιδήρου

Ο σίδηρος στην σκόνη βρίσκεται τόσο σε Fe(II), όσο και σε Fe(III) μορφή, ωστόσο κυριαρχεί ο τρισθενής σίδηρος, ως υποκαταστάτης στα αργυλοπυριτικά πετρώματα, και ως γκετίτης και αιματίτης στα οξείδια. Στη συνέχεια, ο δισθενής σίδηρος μπορεί να παραχθεί είτε άμεσα από τη διάλυση ενώσεων που τον περιέχουν, είτε έμμεσα μέσω αναγωγής του Fe(III) (Marcotte et al., 2020).

Μία σημαντική ιδιότητα της σκόνης είναι ότι παράγει νανοσωματίδια σιδήρου (NPs) από τα ορυκτά (π.χ. Ferrihydrite) που περιέχει με τη βοήθεια ατμοσφαιρικών χημικών διεργασιών. Τα νανοσωματίδια αυτά αποτελούν μεγάλο ποσοστό από τον βιοδιαθέσιμο σίδηρο, λόγω γρήγορων μεταμορφώσεων (φωτο-αναγωγή) μόλις έρθουν σε επαφή με το νερό (Kadar et.al., 2014), ειδικά συγκριτικά με τα κρυσταλλικά είδη. Γενικά, τα αργυλοπυριτικά πετρώματα έχουν την τάση να απελευθερώνουν νανοσωματιδιακό φερρυδρίτη και διαλυτό σίδηρο, με αποτέλεσμα να παρέχουν μία σημαντική πηγή βιοδιαθέσιμου σιδήρου για τα οικοσυστήματα (Marcotte et al., 2020).

#### 1.4.3 Ο σίδηρος στη βροχή

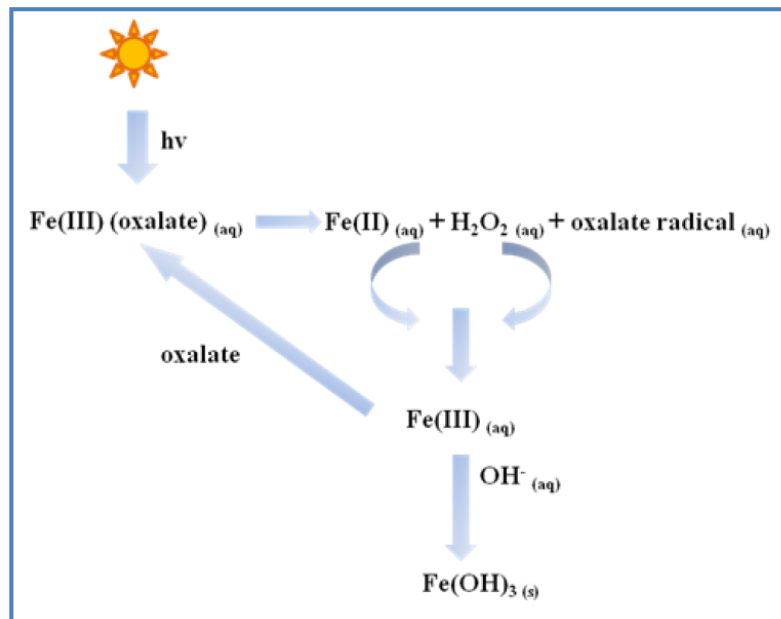
Θεωρητικά ο τρισθενής σίδηρος (Fe(III)) – (καθώς και το υδροξείδιο του σιδήρου (Fe(OH)<sub>3</sub>)) θα έπρεπε να αποτελούν τη κυρίαρχη μορφή σιδήρου που καταλήγει στα επιφανειακά θαλασσινά ύδατα από τις ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, λόγω της σχετικά χαμηλής διαλυτότητας των πετρωμάτων στο νερό (Zhuang et.al., 1990, Zhu et.al., 1992) και της θερμοδυναμικής σταθερής οξειδωτικής κατάστασής του (Willey et.al., 2000).

Ωστόσο, έρευνες στον ειδο-προσδιορισμό του σιδήρου δείχνουν υψηλές συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου στο νερό της βροχής (Kieber et. Al., 2001, Zhuang et.al., 1995, Willey et.al., 2000). Το γεγονός αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς όπως θα δούμε, ο Fe(II) είναι περισσότερο διαλυτός και κατ' επέκταση βιοδιαθέσιμος στο φυτοπλαγκτόν όταν καταλήξει στη θάλασσα (Zhuang et.al., 1995).

Ο Fe(II) εντοπίζεται στο νερό της βροχής σε δύο μορφές : τον φωτοχημικά παραγόμενο Fe(II) που θα οξειδωθεί μέσα στις επόμενες ώρες και τον Fe(II) υποβάθρου, ο οποίος παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα και δεν οξειδώνεται για μέρες, λόγω συμπλοκοποίησης με οργανικούς υποκαταστάτες (Willey et.al., 2005).

Ο φωτοχημικά παραγόμενος Fe(II) θα παρουσιάσει τις μέγιστες συγκεντρώσεις του τις απογευματινές ώρες, όταν εμφανίζεται μέγιστη ηλιακή ακτινοβολία και θα μειωθεί με τη βοήθεια της οξείδωσης από το υπεροξείδιο του οξυγόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Willey et.al., 2005).

Οι Willey et.al., 2000 πρότειναν ένα μοντέλο επεξήγησης της αύξησης του λόγου  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}/\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ , το οποίο παρουσιάζεται παρακάτω.



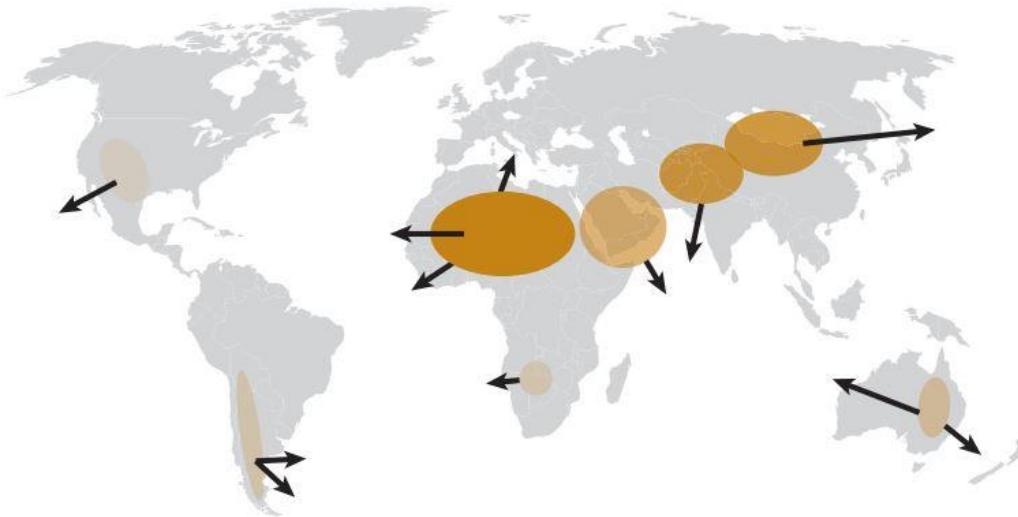
Εικόνα 1.9 : Οξειδο - αναγωγικές διεργασίες του σιδήρου στην ατμόσφαιρα (Willey et al., 2000).

Όπως αναφέρθηκε, η παραγωγή του δισθενούς σιδήρου προκύπτει από την αναγωγή του τρισθενούς με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, ο οποίος αντίστοιχα με τη βοήθεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου θα οξειδωθεί σε τρισθενή μορφή. Επίσης, ο  $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$  θα συμπλοκοποιηθεί με χουμικές ουσίες και οξαλικά. Η παρουσία οργανικών υποκαταστατών στη βροχή, κυρίως των οξαλικών, αυξάνει τη συγκέντρωση του διαλυτού  $\text{Fe(II)}$ , αφού τα μόριά τους δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων (Marcotte et.al., 2020). Σύμφωνα, με το παραπάνω μοντέλο, τα είδη αυτά του οργανικού – Fe, θα φωτοαναχθούν, προκαλώντας περαιτέρω παραγωγή  $\text{Fe(II)}$  και αυξάνοντας τον λόγο  $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}/\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ . Οι φωτοχημικές αντιδράσεις που αφορούν τον σίδηρο επηρεάζονται από την ηλιακή ακτινοβολία, και κατ' επέκταση η ώρα της ημέρας μπορεί να επηρεάσει και την οξειδωτική κατάσταση του σιδήρου (Willey et.al., 2000).

## 1.5 Εναποθέσεις σιδήρου

### 1.5.1 Δημιουργία ατμοσφαιρικών επεισοδίων σκόνης»

#### Πηγές σκόνης



Εικόνα 1.10: Περιοχές μεγαλύτερων πηγών σκόνης (Jickells and Moore, 2015).

Στην παραπάνω εικόνα, διακρίνονται οι κυριότερες πηγές ερημικής σκόνης και οι αντίστοιχες διευθύνσεις τους. Είναι φανερό πώς στο Β. Ημισφαίριο συναντώνται μεγαλύτερες ποσότητες σκόνης. Γενικά, οι κυρίαρχες πηγές σκόνης γεωγραφικά βρίσκονται σε ερήμους χαμηλού γεωγραφικού πλάτους, και είναι κυρίως η έρημος Σαχάρα, η μεγαλύτερη πηγή (λίμνη Τσαντ), στην Αραβική Έρημο, και στις Ερήμους της Μογγολίας και της Κίνας. Έρημοι εντοπίζονται και στο Νότιο Ημισφαίριο, αλλά είναι μικρότεροι σε μέγεθος και γενικά αποτελούν ασθενή πηγή σκόνης (βλ. Αυστραλία) (Jickells and Moore, 2015).

Βλέπουμε πως, αυτή η διαφορά μεταξύ των δύο ημισφαιρίων έχει σημαντικές επιπτώσεις στην ωκεάνια βιοχημεία, λόγω της τροφοδότησης των υδάτων με σίδηρο. Γενικότερα, πιστεύεται ότι στο Ν. Ημισφαίριο, η παραγωγή του φυτοπλαγκτού είναι περιορισμένη, εν μέρει λόγω του περιορισμένου ανεφοδιασμού με σίδηρο (Moore et.al., 2013).

#### Δημιουργία ατμοσφαιρικής μεταφοράς σκόνης

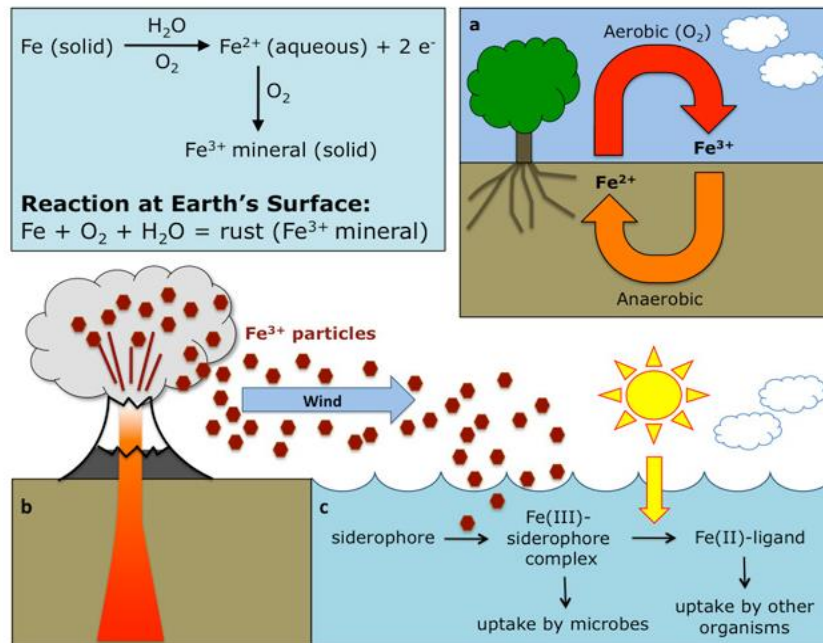
Κατά τον σχηματισμό της σκόνης, τα αδρά σωματίδια (coarse) μετακινούνται με τη βοήθεια του αέρα κατά μήκος της επιφάνειας του εδάφους. Με αυτές τις μετακινήσεις βοηθούν τη διάσπαση άλλων αδρανών υλικών. Στη συνέχεια, τα αδρανή υλικά που διασπάστηκαν αποκτούν κίνηση προς τα πάνω, ενώ τα βαρύτερα υλικά πέφτουν ξανά προς το έδαφος και τα λεπτά σωματίδια μεταφέρονται ψηλά και σε μεγαλύτερες αποστάσεις.

Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, λοιπόν, βλέπουμε ότι η διαδικασία δημιουργίας «dust event» είναι λίγο επιλεκτική, με την έννοια ότι επηρεάζεται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, την εποχή του χρόνου και το ότι το ατμοσφαιρικό υλικό δεν συμβαδίζει απόλυτα με την αρχική εδαφική σύσταση. Γι' αυτόν τον λόγο, φαινόμενα όπως η

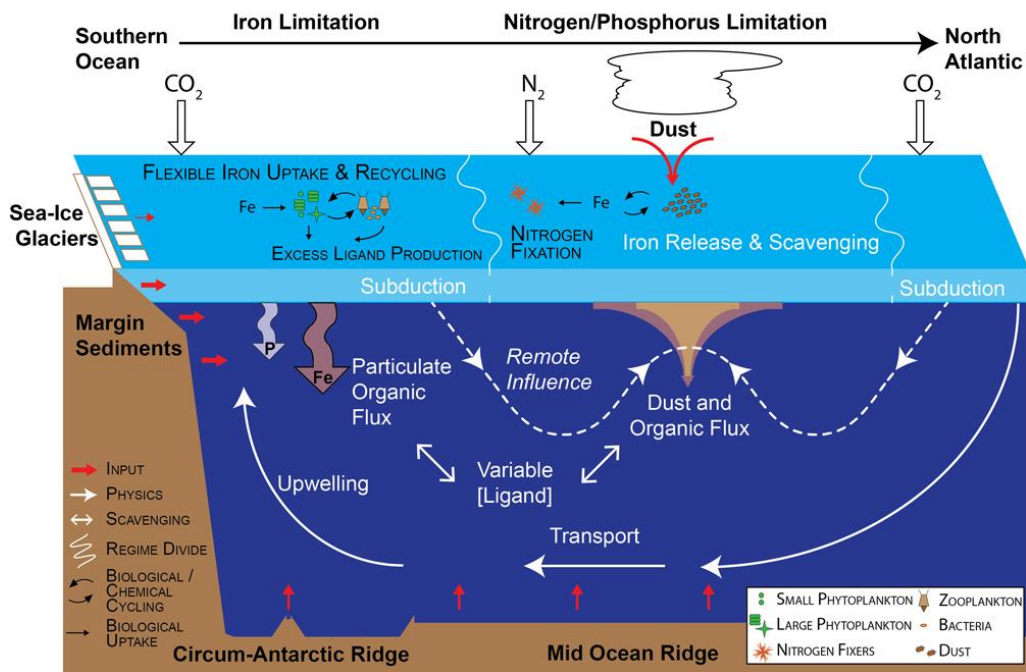
κλιματική αλλαγή μπορούν να επηρεάσουν την μεταφορά σκόνης σε απομακρυσμένες περιοχές, λόγω της θέρμανσης των αερίων μαζών (Goudie, A.S., 2014;Zhu et al., 2008).

### 1.5.2 Ο σίδηρος ως ατμοσφαιρική εναπόθεση

Οι εναποθέσεις που μεταφέρουν υλικό στα θαλασσινά νερά ποικίλλουν, όπως βλέπουμε, στη σύσταση, ανάλογα με τη προέλευσή τους. Ο σίδηρος, ωστόσο, αποτελεί τουλάχιστον το 3,5% της σύστασης του εδάφους (Jickells and Moore, 2005), συνεπώς το ερημικό έδαφος είναι πολύ καλή πηγή σιδήρου. Το γεγονός αυτό έχει σημασία, καθώς το μέγεθος των ροών των μετάλλων προς τη θάλασσα εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους στα αερολύματα (Guerzoni et.al., 1999). Εκτός από την ατμοσφαιρική εναπόθεση, ο σίδηρος μπορεί να μεταφερθεί στο νερό, και με τη βοήθεια κάθετης ανάμιξης από τα βαθύτερα στρώματα του ωκεανού (upwelling) (Zhuang et.al., 1990, Zhu et.al., 1992).



Εικόνα 1.11: Ο βιογεωχημικός κύκλος του σιδήρου στη γη (Pérez-Guzmán, L., et.al., 2010).



Εικόνα 1.12 : Βασικές διεργασίες του κύκλου του σιδήρου στον ωκεανό (Tagliabue, A, 2017).

Αφού ο σίδηρος φτάσει στη θάλασσα, λόγω των χημικών του ιδιοτήτων, αρχίζει να μεταμορφώνεται άμεσα με την είσοδό του στο νερό. Έρευνα των Willey et al., 2008, αναφέρει πως ο δισθενής σίδηρος παραμένει σταθερός για 4 ώρες μετά την είσοδό του στο θαλάσσιο οικοσύστημα, με αποτέλεσμα να είναι βιοδιαθέσιμος. Σε pH 8 του νερού της θάλασσας, ο διαλυτός τρισθενής σίδηρος επανακαθαρίζει ταχύτατα, δημιουργώντας έναν ανταγωνισμό μεταξύ, της προσρόφησης σε σωματίδια στήλης του νερού, της ενεργής βιολογικής προσρόφησης και της οργανικής συμπλοκοποίησης η οποία εξελίσσεται πάνω από την επιφάνεια του νερού στο χρόνο παραμονής της σκόνης (δεκάδων ημερών) (Jickells et al., 2005).

Η μικροβιακή δραστηριότητα είναι πολύ βασικός παράγοντας του κύκλου ενός ιχνοστοιχείου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, μιλάμε για φωτοσυνθετικά μικρόβια τα οποία είναι υπεύθυνα για τη πρωτογενή παραγωγή σε θαλασσινά ύδατα. Η έλλειψη βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου περιορίζει τη δραστηριότητα και την αφθονία αυτών των οργανισμών. Για παράδειγμα, ο κολλοειδής σίδηρος και τα οξείδια του σιδήρου δεν είναι άμεσα διαθέσιμα για τα φυτοπλαγκτόν, θα πρέπει να υποστούν μεταμόρφωση σε δισθενή διαλυτό σίδηρο πριν μπορέσουν να προσληφθούν (Rich and Morel, 1990).

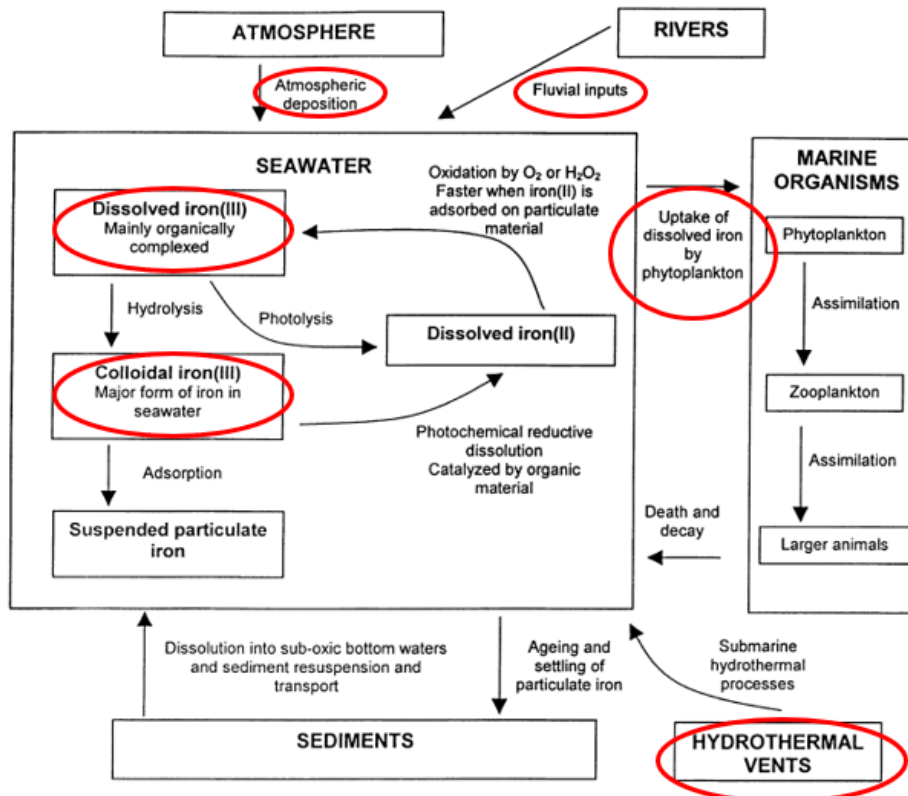


Fig. 2. Schematic diagram of biogeochemical iron cycling in the ocean.

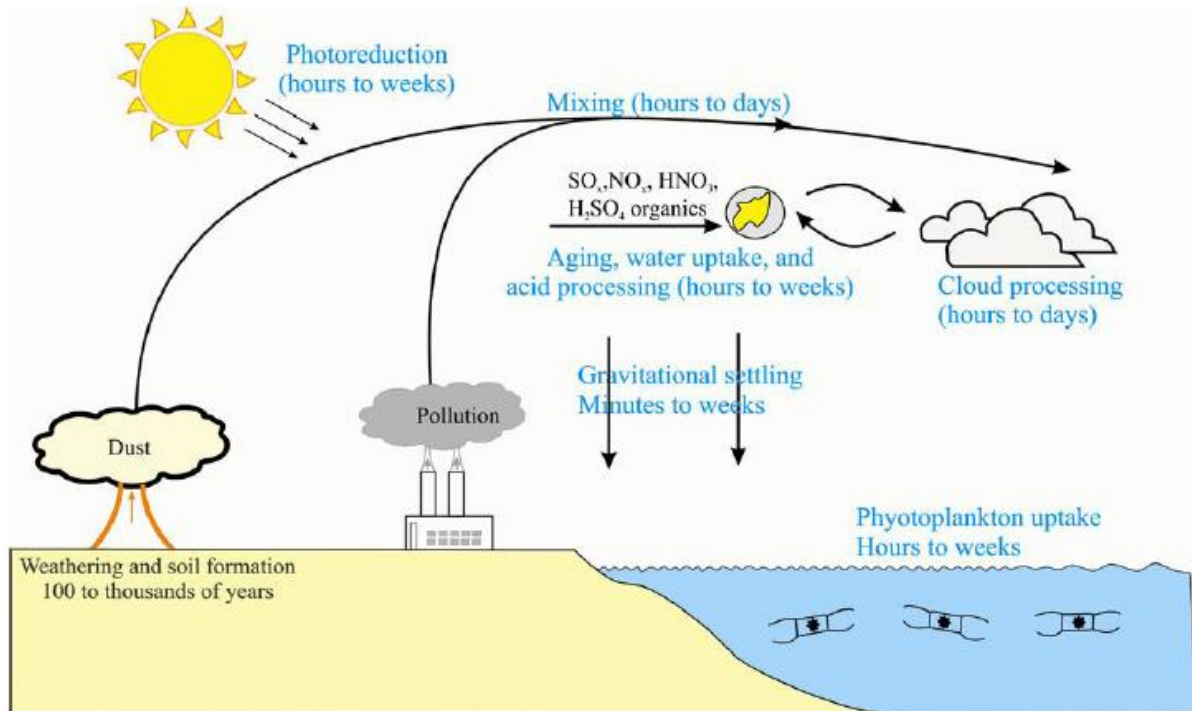
Εικόνα 1.13 : Βιογεωχημικός κύκλος του σιδήρου στον ωκεανό (Achterberg et al., 2001).

## 1.6 Διαλυτότητα Fe

Η διαλυτότητα των μετάλλων είναι πολύ σημαντική ιδιότητα, χωρίς την οποία δε θα γινόταν πρόσληψη θρεπτικών από το οικοσύστημα. Η έλλειψη του διαλυτού σιδήρου στο θαλασσινό νερό έχει τη δυνατότητα να περιορίσει την ανάπτυξη των φυτοπλαγκτόν σε μεγάλο βαθμό (Wang et.al., 2015, Martin et al., 1991, Moore et.al., 2013). Όπως προαναφέρθηκε, μεγάλες ποσότητες σιδήρου καταφθάνουν στις θάλασσες από τη μεταφερόμενη σκόνη, περίπου 14 – 16 Tg Fe (στους ωκεανούς ετησίως), ωστόσο υπολογίζεται πως περίπου το 3% από αυτή τη ποσότητα βρίσκεται σε διαλυτή μορφή (Marcotte et.al., 2020).

Η διαλυτότητα του σιδήρου διαμορφώνεται κατά τη μεταφορά του από την ορυκτή σκόνη στη θάλασσα, λόγω, αλλαγών στη υδατική φάση (cloud and marine processing), αλληλεπιδράσεων με ατμοσφαιρικά αέρια (κυρίως ανθρωπογενούς προελεύσεως pollution) και φωτοχημικών διεργασιών (photoreduction).





Εικόνα 1.14 : Διεργασίες που επεμβαίνουν στις μορφές σιδήρου κατά τη μεταφορά του στη θάλασσα (Shi et al., 2012).

Στη περίπτωση των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων, στη ξηρή εναπόθεση, η σκόνη καταφθάνει στην επιφάνεια της θάλασσας απευθείας, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα του σιδήρου να εξαρτάται από την αλληλεπίδρασή της με το θαλασσινό νερό. Αντίθετα, στη περίπτωση των υγρών εναποθέσεων, τα αερολύματα μπορεί να εμπεριέχουν ήδη διαλυτές μορφές των μετάλλων, πριν την εναπόθεσή τους στο θαλασσινό νερό.

Ο σίδηρος χαρακτηρίζεται ως σχετικά αδιάλυτο μέταλλο στο νερό. Ωστόσο, λόγω της υψηλής αρχικής συγκέντρωσης στα αερολύματα, ακόμα και η περιορισμένη διαλυτοποίησή τους μπορεί να απελευθερώσει σημαντικές ποσότητες του μετάλλου στη θάλασσα (Guerzoni et al., 1999).

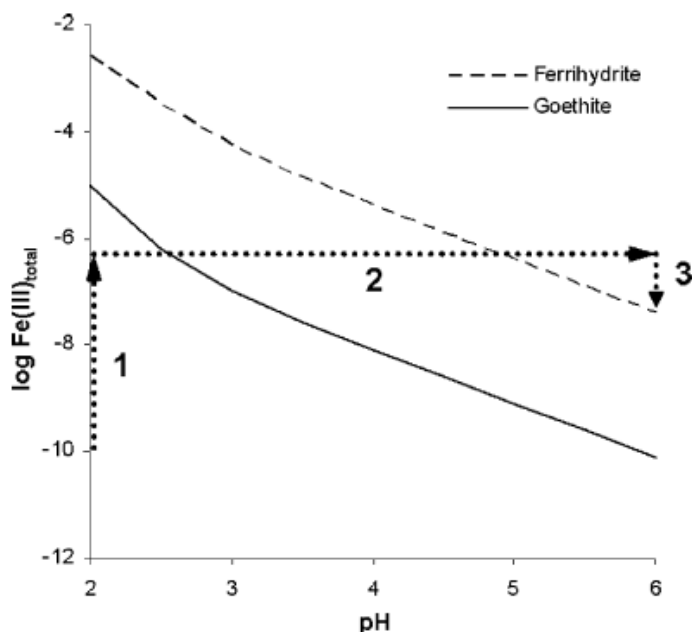
Γενικά, η διαλυτότητα του σιδήρου στα αερολύματα σκόνης επηρεάζεται από την σύνθεση του αερολύματος, από τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη μεταφορά της μάζας, από τη παρουσία διαλυτού σιδήρου ανθρωπογενής προέλευσης, αλλά και από το μέγεθος των αερολυμάτων και της επιφάνειάς τους (Marcotte et al., 2020). Ωστόσο, η διαλυτότητα του σιδήρου στα πετρώματα θα εξαρτηθεί και από τις διεργασίες γήρανσης των οξειδίων (Fe oxides aging process) και της χημικής διάβρωσης (chemical weathering), καθώς αυτές επηρεάζουν κατ' επέκταση τη σύνθεση της ορυκτής σκόνης (Shi et al., 2011).

### Επίδραση pH

Η διαλυτότητα του σιδήρου επηρεάζεται έντονα από το pH της βροχής. Με τη μείωση των τιμών του pH, το κλάσμα του διαλυτού και βιοδιαθέσιμου σιδήρου αυξάνεται (Marcotte et al., 2020; Guerzoni et al., 1999; Shi et al., 2009).

Γενικά, η βροχή που έχει διέλθει από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα, με αποτέλεσμα τη κατακράτηση αερολυμάτων ανθρωπογενούς προέλευσης, έχουν τιμές pH < 4-5. Αντίθετα, η κατακράτηση ορυκτής σκόνης με προέλευση

από τις ερήμους, έχει σχετικά υψηλό περιεχόμενο αλάτων, με τιμές pH > 5 (Guerzoni et al., 1999). Αντίστοιχα, οι τιμές διαλυτότητας του σιδήρου σε αερολύματα ανθρωπογενούς προελεύσεως έχουν παρατηρηθεί να είναι πολύ υψηλότερες σε σύγκριση με αυτές που είχαν αφρικανική προέλευση (Baker et al., 2006). Πριν την εναπόθεση της βροχής στο θαλάσσιο οικοσύστημα, λαμβάνουν χώρα διεργασίες και εντός των σύννεφων, οι οποίες είναι άμεσα εξαρτώμενες από τις τιμές του pH. Λόγω συγκράτησης H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και HNO<sub>3</sub>, οι τιμές του pH στο νερό των σύννεφων, είναι σχετικά χαμηλές (Spokes et al., 1994).



Εικόνα 1.15: Γράφημα σταθερότητας γκετίτη και φερρυδρίτη για τιμές pH 2 – 6 (Shi et al., 2009).

Στο παραπάνω γράφημα των Shi et al., 2009, πραγματοποιήθηκε πείραμα αντίστοιχο για τις διεργασίες αυτές στα σύννεφα για διαφορετικά είδη πετρωμάτων και παρατηρείται ότι για τα πετρώματα φερρυδρίτη και γκετίτη, σε πειράματα δημιουργίας νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια σχηματισμού σύννεφων, η διάλυση του φερρυδρίτη παρήγαγε ποσότητες διαλυτού Fe(III) (1), ωστόσο η μεταβολή του pH από 2 σε 6, μείωσε τη διαλυτότητα σημαντικά (2), οδηγώντας σε κατακρήμνιση των νανοσωματιδίων του πετρώματος σε pH 6 (3) (Shi et al., 2009), σύμφωνα με την αντίδραση :



Έρευνες σαν τη παραπάνω, αναδεικνύουν πώς το pH επηρεάζει τη διαλυτότητα του σιδήρου, αλλά και τη μορφολογία των πετρωμάτων. Οι μεταμορφώσεις, αυτές που λαμβάνουν χώρα στα σύννεφα, κατακρατούνται από τις βροχές, με αποτέλεσμα να καταλήγουν στη θάλασσα. Τα νανοσωματίδια που έχουν δημιουργηθεί θεωρούνται πολύ πιο αντιδραστικά και βιοδιαθέσιμα σε σύγκριση με τις κρυσταλλικές μορφές του σιδήρου, όπως ο αιματίτης (Shi et al., 2009).



## Επίδραση οργανικής συμπλοκοποίησης

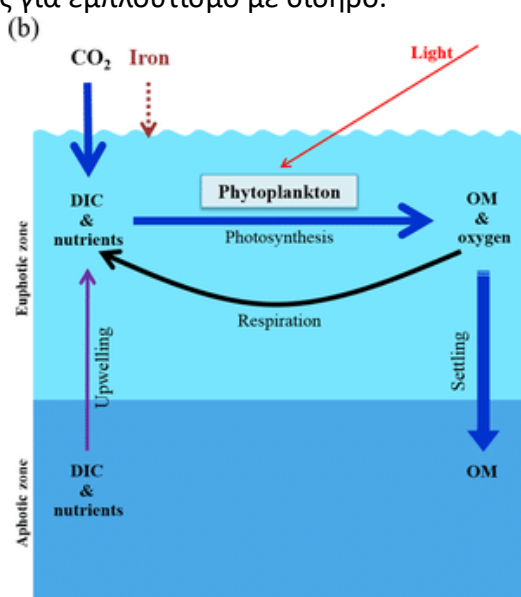
Όπως είδαμε στην ενότητα 1.4.3, η οργανική συμπλοκοποίηση περιορίζει την οξείδωση του Fe(III). Σε πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς την επίδραση UV ακτινοβολίας, παρατηρήθηκε ότι το μηλονικό, το τρυγικό, και το οξαλικό οξύ, καθώς και τα χουμικά οξέα, δημιουργούν σύμπλοκα με τον σίδηρο, με αποτέλεσμα να βελτιώνουν τη διαλυτότητά του. Συγκεκριμένα, δρουν ως δότες ηλεκτρονίων, αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις του διαλυτού Fe(II) στα σύννεφα και στο νερό της βροχής, με τον πιο αποτελεσματικό υποκαταστάτη να είναι το οξαλικό οξύ (Paris and Desboeufs, 2013). Το οξαλικό οξύ βρέθηκε να επηρεάζει θετικά με παρόμοιο τρόπο και το κλάσμα του διαλυτού σιδήρου στο θαλασσινό νερό (Marcotte et al., 2020).

### 1.7 Υπόθεση Fe

Η υπόθεση σιδήρου στηρίχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1980 από τον ωκεανογράφο John Martin και την ομάδα του, και βασίζεται στην ιδιότητα του σιδήρου να λειτουργεί ως ιχνοστοιχείο που αυξάνει τους πληθυσμούς του φυτοπλαγκτού.

Οι ωκεανοί είναι υπεύθυνοι για την απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Η φωτοσύνθεση που πραγματοποιείται από το φυτοπλαγκτόν είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες αυτής της διαδικασίας. Συνήθως, τα απαραίτητα μικρο-θρεπτικά και ιχνοστοιχεία για τη φωτοσύνθεση (π.χ. άζωτο, φώσφορος και κάλιο), μεταφέρονται με τη διαδικασία της άνωσης (upwelling) από τα βαθύτερα νερά των ωκεανών. Με τη σειρά του το φυτοπλαγκτόν καταναλώνει τα μικρο-θρεπτικά στα επιφανειακά νερά των ωκεανών, χρησιμοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία και δεσμεύοντας το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ παράγουν χλωροφύλλη.

Ο σίδηρος απ' την άλλη, συναντάται σπάνια στα βαθύ νερά, με αποτέλεσμα η έλλειψή του, να αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στη διαδικασία. Τέτοιες περιοχές υψηλών μικρο-θρεπτικών αλλά χαμηλής ποσότητας παραγόμενης χλωροφύλλης, ονομάζονται περιοχές HNLC, τις οποίες οι Martin & Fitzwater (1988) χρησιμοποίησαν για να στηρίξουν τη θεωρία τους για εμπλουτισμό με σίδηρο.



Εικόνα 1.16: Η υπόθεση του Martin για την αποτελεσματικότητα του Fe στη βιολογική αντλία (Yoon J.E. et al., 2018).

Η υπόθεση του σιδήρου υποστηρίζει, λοιπόν, πώς εφόσον το φυτοπλαγκτόν τείνει να προσλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα για να αυξηθεί, η προσθήκη σιδήρου στα επιφανειακά νερά των συγκεκριμένων περιοχών θα βοηθήσει τους πληθυσμούς του φυτοπλαγκτόν να φτάσουν σε ικανοποιητικό επίπεδο, με σκοπό τη πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων CO<sub>2</sub> και τη ρύθμιση των συγκεντρώσεών του από την ατμόσφαιρα.

Πέρα από τα πειράματα και τις αναλύσεις που έγιναν σε εργαστήριο από την ομάδα του Martin, μετά από κάποια χρόνια, η ίδια ομάδα μετέφερε μεγάλες ποσότητες σιδήρου στον ωκεανό δημιουργώντας θύλακες υψηλής παραγωγικότητας φυτοπλαγκτόν. Στο συγκεκριμένο πείραμα, μετά τη προσθήκη του σιδήρου γίνανε μετρήσεις στα επίπεδα της παραγόμενης χλωροφύλλης, με σκοπό την επίδραση της προσθήκης στην περιοχή.

Στο μέλλον και για τα επόμενα τριάντα χρόνια έγιναν και άλλα παρόμοια πειράματα προσθήκης σιδήρου. Εφόσον, η διαδικασία φαίνεται να μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη ψύξη του πλανήτη, πρέπει να σημειωθεί ιδιαίτερη προσοχή στο χειρισμό και τον έλεγχο τέτοιου εγχειρήματος. Αρχικά, οι πληθυσμοί του φυτοπλαγκτόν πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά, καθώς μπορεί να οδηγήσουν στην έκλυση σημαντικών ποσοτήτων του θερμοκηπικού αερίου μεθάνιο και του διμεθυλοσουλφιδίου (DMS). Επίσης, ο εμπλουτισμός του οικοσυστήματος με σίδηρο μπορεί να έχει το αντίστροφο αποτέλεσμα της αύξηση των βακτηριακών πληθυσμών, που έχουν τη δυνατότητα να ανακυκλώσουν το διοξείδιο του άνθρακα ξανά στην ατμόσφαιρα.

## 1.8 Σκοπός μελέτης

Η Μεσόγειος θάλασσα είναι ένα από τα σημαντικότερα οικοσυστήματα της Νότιας Ευρώπης και της Βόρειας Αφρικής. Αποτελεί, επίσης, εστία εμπλουτισμού του Ατλαντικού Ωκεανού με θερμότερα νερά. Στο ανατολικότερο κομμάτι της, εμφανίζεται ολιγοτροφική και συμβάλει ελάχιστα στην πρωτογενή παραγωγή της ευρύτερης περιοχής. Με βάση της υπόθεση του Fe, ο σίδηρος αποτελεί ένα από τα βασικότερα ιχνοστοιχεία για την ανάπτυξη των θαλάσσιων μικροοργανισμών και κατ' επέκταση τον εμπλουτισμό της περιοχής.

Η τοποθεσία του ατμοσφαιρικού σταθμού του Φινοκαλιά, λόγω της απομακρυσμένης τοποθεσίας του από αστικά κέντρα μας επιτρέπει να μελετήσουμε τον σίδηρο ως ιχνοστοιχείο, όσον αφορά τα επίπεδα των συγκεντρώσεών του και της βιοδιαθεσιμότητάς του, στην περιοχή.

Πιο αναλυτικά, στην εν λόγω μελέτη θα μελετήσουμε:

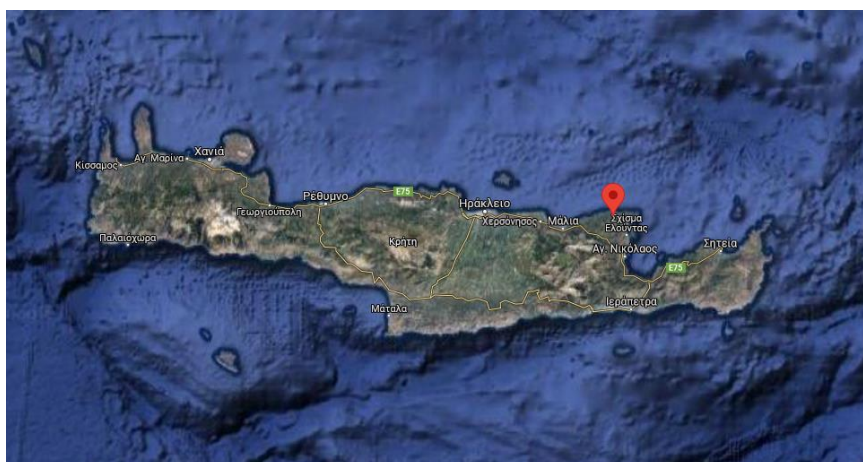
- Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων του σιδήρου σε διάφορες μορφές όπως προέρχονται από υγρές εναποθέσεις στην περιοχή του Φινοκαλιά,
- τα επίπεδα της διαλυτότητάς του και κατ' επέκταση τη βιοδιαθεσιμότητά του στους μικροοργανισμούς,
- την εποχιακή διακύμανσή του κατά τη διάρκεια του έτους, δηλαδή το πώς επηρεάζεται από μήνα σε μήνα κυρίως όσον αφορά τα επεισόδια σκόνης,
- και τέλος, τη διαχρονική διακύμανσή του κατά τη διάρκεια των τελευταίων 15 ετών, καθώς και τους παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδά του, όπως το ύψος της εναπόθεσης, το pH της εναπόθεσης και τα επεισόδια σκόνης.

Η μελέτη των παραπάνω θα βοηθήσει στην κατανόηση της συμπεριφοράς του σιδήρου στην Ανατολική Μεσόγειο για μία μεγάλη χρονική περίοδο.

## 2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

### 2.1 Σταθμός δειγματοληψίας

Στη παρούσα έρευνα για την ανάλυση των μορφών σιδήρου πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου υγρής εναπόθεσης στο σταθμό περιβαλλοντικών μετρήσεων στον Φινοκαλιά Λασιθίου. Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στη βόρεια ακτή του νησιού ( $35^{\circ} 20'N$ ,  $25^{\circ} 40'E$ ). Χαρακτηριστικό του σταθμού είναι ότι το κοντινότερο αστικό κέντρο είναι το Ηράκλειο με 150.000 κατοίκους σε απόσταση 70 χλμ. δυτικά του χωριού Φινοκαλιά. Ο σταθμός είναι τοποθετημένος στη κορυφή ενός λόφου σε κλίση ( $250\text{ m asl}$ ) και αντικρύζει τη θάλασσα σε γωνία  $270^{\circ}$  με  $90^{\circ}$ . Το κοντινότερο χωριό, ο Φινοκαλιάς, έχει μόνο 10 κατοίκους και βρίσκεται 3 χλμ. νότια του σταθμού. Η γεωγραφική τοποθεσία του σταθμού είναι σημαντική, καθώς δεν λαμβάνουν χώρα αξιοσημείωτες ανθρώπινες δραστηριότητες σε απόσταση μικρότερη των 15 χλμ.

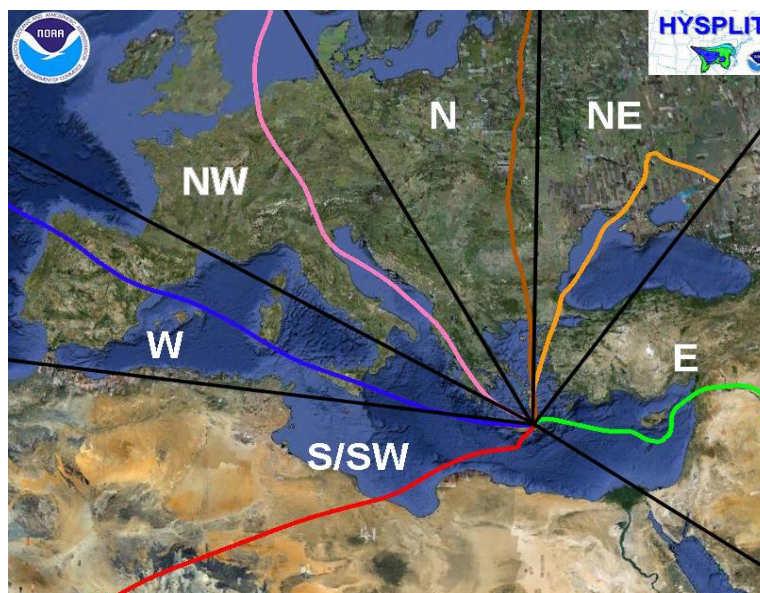


Εικόνα 2.1 : Τοποθεσία του σταθμού Φινοκαλιά (2021), Google maps.



Εικόνα 2.2 : Ο σταθμός του Φινοκαλιά (ECPL, (2021). Finokalia Station: <https://finokalia.chemistry.uoc.gr/about/>).

Η περιοχή χαρακτηρίζεται από δύο διακριτές εποχές τον χρόνο, τη ξηρή περίοδο (Απρίλιος – Σεπτέμβριος) και την υγρή περίοδο (Οκτώβριος – Απρίλιος). Σύμφωνα με έρευνα σε περίοδο 8 ετών (1997 – 2003) η ξηρή περίοδος χαρακτηρίζεται (έως 90%) από ανέμους υψηλής ταχύτητας Β/ΒΔ κατεύθυνσης, δηλαδή με προέλευση από την κέντρο – ανατολική Ευρώπη και τα Βαλκάνια. Κατά την υγρή περίοδο η σημαντικότερη ατμοσφαιρική μεταφορά προέρχεται από τη Σαχάρα με Ν/ΝΔ ανέμους (έως 20%) (Mihalopoulos et al., 1997).



Εικόνα 2.3: Προέλευση αερίων μαζών για το σταθμό του Φινοκαλιά ((ECPL, (2021). Finokalia Station; <https://finokalia.chemistry.uoc.gr/about/>)).

## 2.2 Περίοδος δειγματοληψίας

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν τη περίοδο 2014-2019 σε δείγματα υγρής εναπόθεσης από τον ερευνητικό σταθμό του Φινοκαλιά. Οι αναλύσεις αφορούσαν τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε διαλυτό σίδηρο, και συγκεκριμένα σε ολικές διαλυτές μορφές DSRFe και διαλυτό δισθενή σίδηρο Fe(II). Συγκεκριμένα, το σύνολο των δειγμάτων παρατίθεται στον πίνακα παρακάτω :

Περιοχή	Είδος δειγμάτων	Χρονικό διάστημα	Αριθμός δειγμάτων	Είδος ανάλυσης
Φινοκαλιάς	Υγρή εναπόθεση	01/2014 – 10/2019	95	Fe(II), DSRFe

Πίνακας 4.1: Δείγματα υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά

Σε συνδυασμό με τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων εναπόθεσης που πραγματοποιήθηκαν για το σίδηρο στο εν λόγω χρονικό διάστημα, η μελέτη που ακολουθεί, προκειμένου να διερευνηθεί σε έκταση η βιοδιαθεσιμότητα του ιχνοστοιχείου, συμπεριλαμβάνει και πρόσθετα δεδομένα διάφορων αναλύσεων. Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν αποτελέσματα ιοντικής χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό των



ανιόντων και κατιόντων (π.χ.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – OES) για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου (PFe) – ανάλυση η οποία καταλήγει στον υπολογισμό του ολικού TFe – σωματίδια μεγέθους PM10 και pH των εναποθέσεων για τα ίδια δείγματα. Τέλος, για να γίνει μελέτη της συμπεριφοράς του σιδήρου σε σειρά 15 ετών στη περιοχή, τα δεδομένα συγκρίθηκαν με αντίστοιχες αναλύσεις προηγούμενων ερευνών, και συγκεκριμένα της Τσαγκαράκη Μαρίας (μελέτη 2014) και της Θεοδόση Χριστίνας (μελέτη 2010).

### 2.3 Συλλογή Υγρής Εναπόθεσης

Η συλλογή της υγρής εναπόθεσης γίνεται με ειδικά βροχόμετρα, τα οποία συλλέγουν τη βροχή σε υγρή μορφή, με αντίστοιχη μέτρηση του υψομέτρου της βροχής. Η υγρή εναπόθεση στον σταθμό του Φινοκαλιά έγινε με αυτόματο δειγματολήπτη Van Essen. Το βροχόμετρο είναι κυλινδρικό και κλειστό από πάνω, ενώ ανοίγει όταν ο αισθητήρας του λαμβάνει ενδείξεις υψηλής υγρασίας, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η συμβολή της ξηρής εναπόθεσης. Ο δειγματολήπτης αποτελείται από έναν κύλινδρο - συλλέκτη, το χωνί και τον αποδέκτη. Αφού ο αισθητήρας αντιληφθεί τη βροχόπτωση, το καπάκι ανοίγει και η βροχή περνάει μέσα από τον κύλινδρο - συλλέκτη διαμέτρου 23 cm, ενώ με τη βοήθεια χωνιού καταλήγει στους αποδέκτες (2 μπουκάλια πολυαιθυλενίου). Οι αποδέκτες έχουν στεγαστεί για να αποφευχθεί η επαφή με την ηλιακή ακτινοβολία και την υπόλοιπη ατμόσφαιρα. Στο βροχόμετρο υπάρχει κλίση τουλάχιστον  $45^\circ$  για να αποφύγουμε τις απώλειες νερού. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, οι δειγματολήπτες καθαρίζονται με υπερκάθαρο νερό ( $R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) για να αποφύγουν οι επιμολύνσεις από σωματίδια και μικροοργανισμούς.



Εικόνα 2.4: Αυτόματος δειγματολήπτης στον σταθμό του Φινοκαλιά ((ECPL, (2021). Finokalia Station. Διαθέσιμο στο: <https://finokalia.chemistry.uoc.gr/about/>).

## 2.4 Προ - επεξεργασία δειγμάτων

Τα δείγματα της υγρής εναπόθεσης μεταφέρονται στο εργαστήριο σφραγισμένα σε μπουκαλάκια πολυαιθυλενίου που είχαν τοποθετηθεί στους δειγματολήπτες. Πριν την εκπόνηση οποιασδήποτε ανάλυσης, τα δείγματα πρέπει να διηθηθούν υπό κενό. Ο όγκος της βροχής μετράτε σε ογκομετρικό κύλινδρο, όπου μία μικρή ποσότητα (10 ml) απομακρύνεται και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του pH. Το υπόλοιπο του δείγματος διηθείται μέσα από ηθμό με χρήση κατάλληλου φίλτρου κυτταρίνης 0,45 μm, όπου θα κατακρατηθούν τα αιωρούμενα σωματίδια.

Από το διηθούμενο υγρό παραλαμβάνουμε το δείγμα για την ανάλυση του Fe, καθώς και για άλλες αναλύσεις που γίνονται στο εργαστήριο. Τα δείγματα του σιδήρου διατηρούνται και αυτά σε μπουκαλάκια πολυαιθυλενίου που έχουν αφεθεί σε όξινο διάλυμα αραιού υδροχλωρίου (HCl, 1:3) και έχουν ξεπλυθεί καλά με υπερκάθαρο νερό.

Η προ – επεξεργασία των μπουκαλιών γίνεται για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα μετάλλων που μπορεί να έχουν επικολληθεί στα τοιχώματα και στα καπάκια τους. Τα μπουκάλια έχουν επιλεχθεί λόγω της ιδιότητας του ότι το εν λόγω υλικό δεν επιμολύνει το περιεχόμενο (Fieniet et.al., 1990).

Μέχρι την ανάλυσή τους, τα δείγματα φυλάσσονται σε κατάψυξη σε χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς τη προσθήκη κάποιου άλλου συντηρητικού, ώστε να παγώσουν τελείως και να ανασταθεί η όποια βακτηριακή δραστηριότητα που μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα.

### 3. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 3.1 Προσδιορισμός διαλυτού σιδήρου

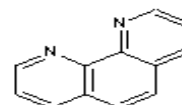
Ο προσδιορισμός των κυρίαρχων οξειδωτικών καταστάσεων του σιδήρου σε δείγματα υδατικών διαλυμάτων (π.χ. από θάλασσα, λίμνες, ποτάμια και ατμοσφαιρικά υδατικά διαλύματα) μπορεί να πραγματοποιηθεί με εργαστηριακές αναλύσεις ή με μετρήσεις πεδίου. Τα τελευταία χρόνια, για παράδειγμα, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για μετρήσεις πεδίου του σιδήρου και πιο συγκεκριμένα του διαλυτού σιδήρου Fe(II) σε ατμοσφαιρικά σωματίδια. Μία από αυτές είναι και η PILS (particle – into – liquid – sampler), η οποία επιτρέπει τη φωτοφασματοφωτομετρική μέτρηση του Fe άμεσα και γρήγορα. Τέτοιου είδους μετρήσεις πεδίου επιτρέπουν τη παρακολούθηση πολλαπλών ατμοσφαιρικών παραμέτρων σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, για πιο αναλυτική και διαχρονική έρευνα, απαιτείται μία μέθοδος που επιτρέπει τον ειδοπροσδιορισμό του σιδήρου σε διαφορετικές μορφές και με χαμηλότερο όριο ανίχνευσης.

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε η παλιότερη μέθοδος της φερροζίνης, τόσο λόγω της δυνατότητας ανίχνευσης χαμηλών ποσοτήτων Fe, όσο και για τη δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων με παλαιότερες μελέτες.

#### Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός

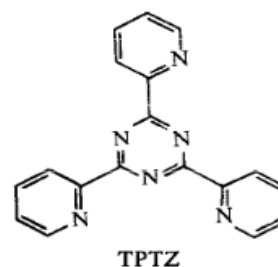
Από τα τέλη του 19ου αιώνα, είναι γνωστό πως ορισμένα οργανικά μόρια με συγκεκριμένη ατομική δομή ( $-N=C-C=N-$ ), δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες με συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα (σιδήρου, χαλκού και κοβαλτίου) και παράγουν χρωματισμένα σύμπλοκα. Συγκεκριμένα, τα ιόντα σιδήρου παράγουν έντονο χρώμα συγκριτικά με άλλα μέταλλα. Από τότε, έχουν δημιουργηθεί πολλές ενώσεις με την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα με σιδηρούχα ιόντα. Τα περισσότερα από αυτά τα σύμπλοκα δημιουργούν αδύναμο χρώμα, είναι ασταθή ή σχηματίζονται εντός πολύ στενού εύρους pH. Μερικά όμως, σχηματίζουν έντονα χρωματισμένα είδη με τον σίδηρο, με αποτέλεσμα να είναι ιδανικά για τον ποσοτικό προσδιορισμό σιδήρου. Τέτοια σύμπλοκα είναι τα :

- 1,10 - phenanthroline (Blau et al., 1898),



Εικόνα 3.1 : Δομή φαινανθρολίνης (Blau et al., 1998)

- 4,7-diphenyl - 1,10-phenanthroline,
- 2,2'-bipyridine (11), 2,6-bis(2-pyridyl)-pyridine,
- phenyl 2-pyridyl ketoxime,
- 2,4,6 - tris(2-pyridyl) - 1,3,5-triazine (ακρωνύμιο TPTZ) (Lovecchio & Macero, 1969)



Εικόνα 3.2 : Δομή TPTZ (Lovecchio & Macero, 1969)



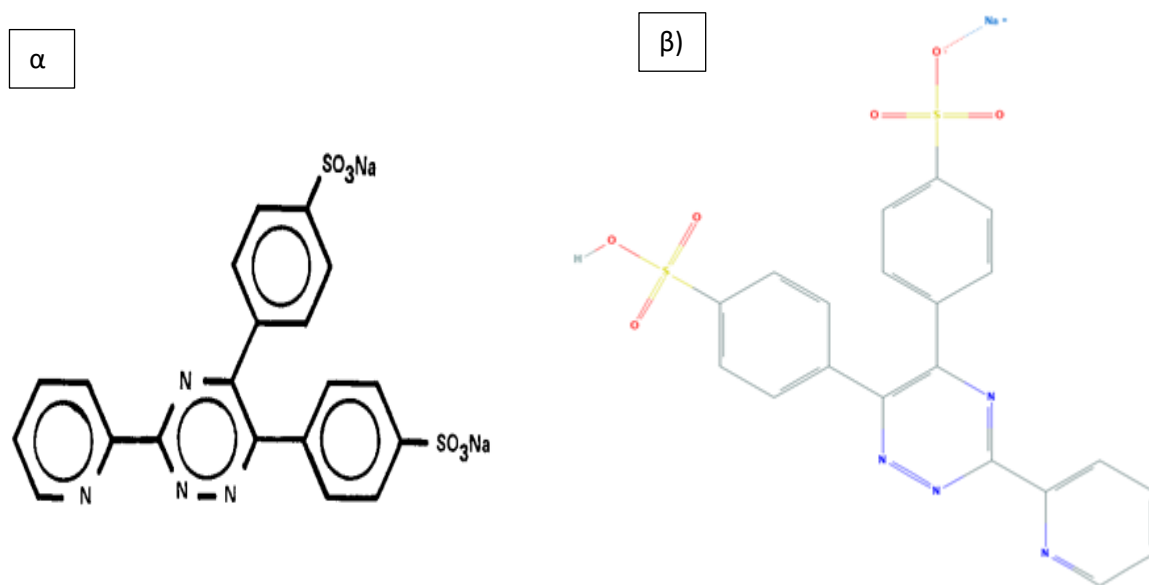
Μετά τη δημιουργία χρωματισμένου συμπλόκου, το διάλυμα αναλύεται φασματοφωτομετρικά σε κατάλληλο μήκος κύματος ανάλογα το μέταλλο (Stookey et. al., 1970).

### Μέθοδος φερροζίνης

Γενικά, οι ενώσεις της 1,10 φαινανθρολίνης (1,10 phenanthroline) και της φερροζίνης (ferrozine) χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό σιδήρου, επειδή δημιουργούν σταθερά σύμπλοκα.

Η φερροζίνη στην αγορά μπορεί να έχει μοριακό τύπο ( $C_{20}H_{12}N_4O_6S_2Na_2$ ) με ονομασία ferrozine, η οποία έχει δύο νάτρια συνδεδεμένα στα οξείδια του θείου ή να έχει μοριακό τύπο ( $C_{20}H_{13}N_4NaO_6S_2$ ), δηλαδή να έχει ένα μόνο νάτριο και η άλλη ομάδα να περιέχει ένα παραπάνω υδρογόνο, στην οποία περίπτωση έχει την ονομασία ferrozine sodium. Σε κάθε περίπτωση, και οι δύο ενώσεις εκπληρώνουν τον σκοπό τους, δηλαδή να δημιουργούν σταθερό ιώδες σύμπλοκο με τον σίδηρο, και να απορροφούν στο μέγιστο στα 562 nm.

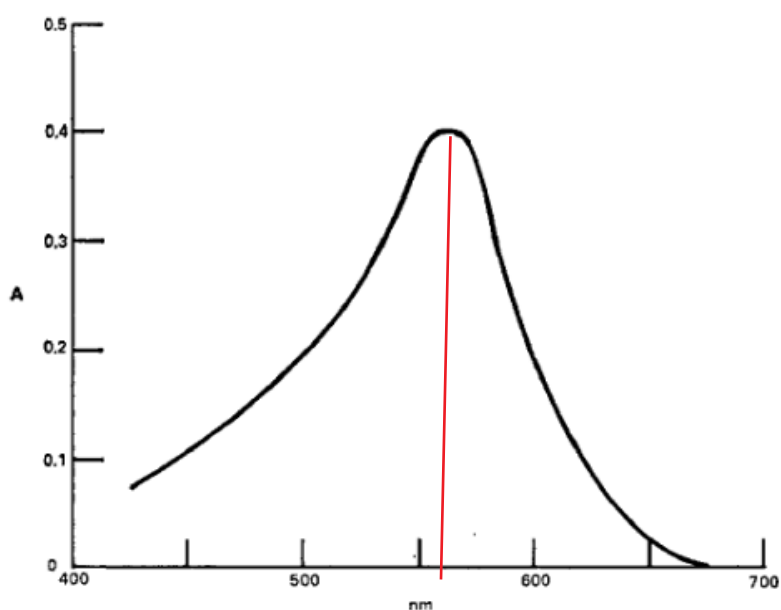
Στη συγκεκριμένη μέθοδο, η ένωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ferrozine sodium, το οποίο όπως προ είπαμε, για τη δημιουργία συμπλόκου αντιδρά με τον διασθενή σίδηρο προς σχηματισμό ενός σταθερού συμπλόκου ιώδες χρώματος. Η παραγόμενη ένωση είναι πολύ διαλυτή στο νερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον άμεσο προσδιορισμό του σιδήρου σε υδατικά διαλύματα.



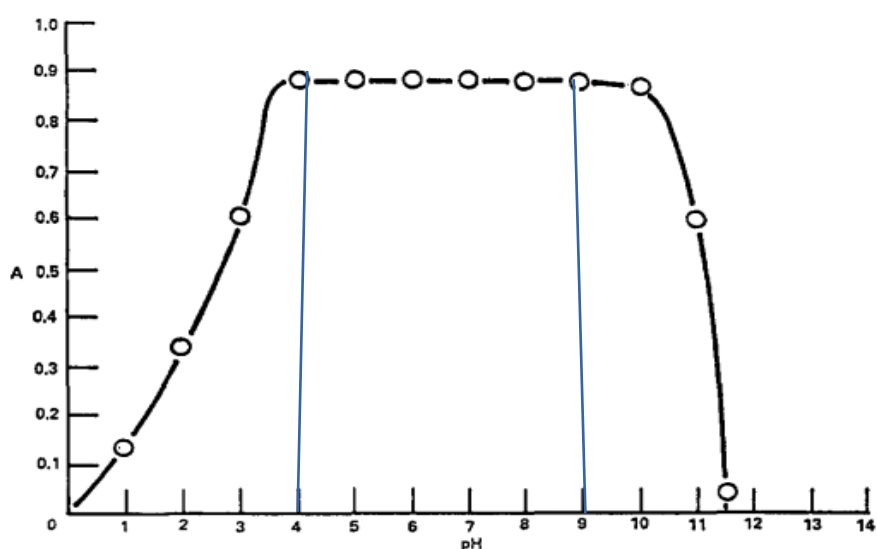
Εικόνας 3.3: α) Δομή φερροζίνης ( $C_{20}H_{12}N_4O_6S_2Na_2$ ), Stookey et.al., 1970, β) Δομή φερροζίνης ( $C_{20}H_{13}N_4NaO_6S_2$ ), PubChem

Το πλεονέκτημα της ένωσης της φερροζίνης είναι η ευαισθησία της στην ανάλυση, αλλά και το χαμηλό κόστος παραγωγής της ένωσης σε σύγκριση με τις ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω (Stookey et.al., 1970). Τόσο η μέθοδος της φερροζίνης, όσο και η μέθοδος της 1,10 φαινανθρολίνης έχουν μελετηθεί ως προς την ικανότητά τους στον ειδοπροσδιορισμό του σιδήρου.

Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για την παραγόμενη ένωση δισθενούς σιδήρου – φερροζίνης παρουσιάζει κορυφή με μέγιστη απορρόφηση στα 562 nm. Το ιώδες σύμπλοκο ( $\text{Fe}(\text{ligand})_8^{2+}$ ) σχηματίζεται τελείως σε υδατικό διάλυμα εύρους pH με τιμές μεταξύ 4 και 9.



Εικόνα 3.4 : Φάσμα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου δισθενούς σιδήρου – φερροζίνης (Stookey et.al., 1970)



Εικόνα 3.5 : Επιρροή του pH στον σχηματισμό συμπλόκου Fe(II) – Φερροζίνης (Stookey et.al., 1970).

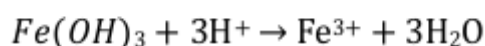
## Μορφές σιδήρου

Στο συγκεκριμένο πείραμα, οι μορφές του σιδήρου που μελετήθηκαν ήταν :

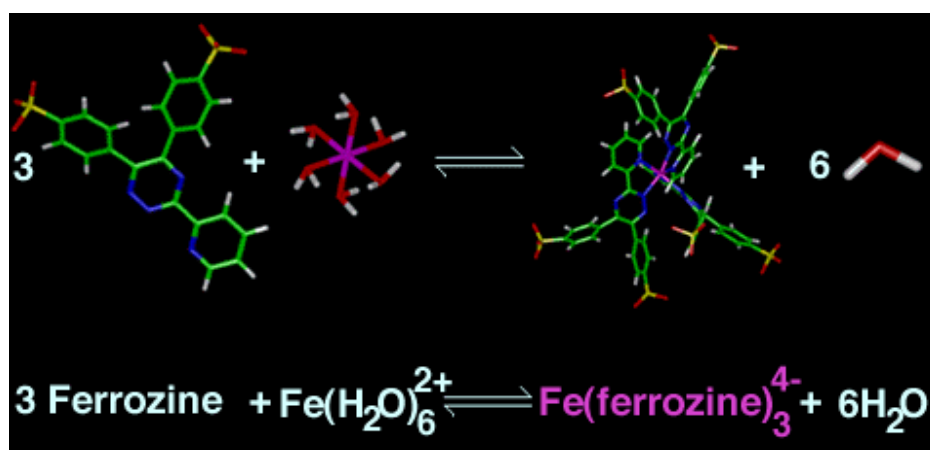
- Fe(II), δισθενής σίδηρος, ο οποίος σχηματίζει σύμπλοκο με τη φερροζίνη και προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά,
- DSRFe (dissolved reactive Fe), συνολικός διαλυτός σίδηρος, δηλαδή ο δισθενής Fe<sup>2+</sup>, αθροιστικά με τον τρισθενή Fe<sup>3+</sup>, ο οποίος ανάχθηκε σε δισθενή,
- Ο τρισθενής Fe(III), με έμμεσο προσδιορισμό, μετά από αφαίρεση του δισθενή σιδήρου από τον συνολικό, θεωρώντας ότι οι κυρίαρχες μορφές του σιδήρου είναι η δισθενής και η τρισθενής.

### 3.2 Προσδιορισμός ολικού διαλυτού σιδήρου, DSRFe

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για τη πλύση των σκευών χρησιμοποιείται υδροχλώριο HCl. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει περίπτωση ο σίδηρος να συναντηθεί σε μορφή στερεών υδροξειδίων (Fe(OH)<sub>3</sub>). Σε αυτήν την περίπτωση, ο σίδηρος διαλύεται παρουσία υδροχλωρίου, σύμφωνα με την αντίδραση :

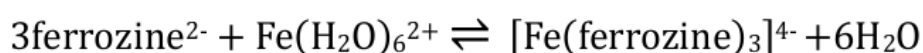


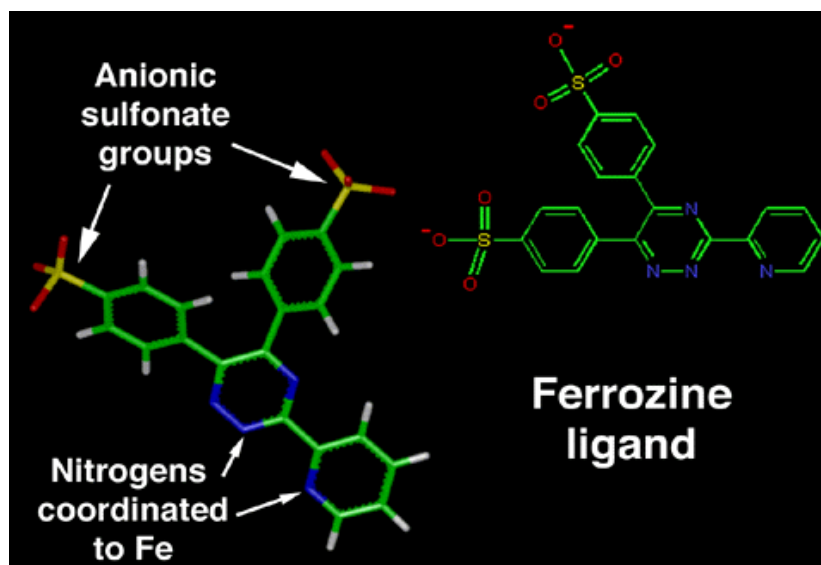
Η αρχή της μεθόδου της φερροζίνης βασίζεται στην αντίδραση του δισθενούς σιδήρου Fe(II) με την ferrozine<sup>2-</sup>, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του συμπλόκου ιόντος [Fe(ferrozine)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> (Frey et.al., 1998). Το σύμπλοκο ιόντος φερροζίνης δημιουργείται όταν ο δισθενής σίδηρος (Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) σε υδατικό διάλυμα αντιδρά με 3 διανιονικά μόρια φερροζίνης (ferrozine-2), όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 3.6: Δομή συμπλόκου φερροζίνης - δισθενούς σιδήρου (Frey et.al., 1998).

Η σιδηρική ομάδα σχηματίζεται σε θέσεις πρόσδεσης, με τις αζωτούχες ομάδες που φαίνονται στη παρακάτω εικόνα, σχηματίζοντας το σύμπλοκο, σύμφωνα με την αντίδραση:





Εικόνα 3.7 : Πρόσδεση αζωτούχων ομάδων στον σίδηρο (Frey et.al., 1998).

Λόγω της φύσης της φεροζίνης να δημιουργεί σύμπλοκο με τον δισθενή σίδηρο Fe(II), για τον προσδιορισμό του τρισθενούς σιδήρου Fe(III) απαιτείται πρώτα ο προσδιορισμός του ολικού διαλυτού σιδήρου (DSRFe) και στη συνέχεια, η αφαίρεση της δισθενής μορφής από την ολική ποσότητα. Για τον προσδιορισμό του ολικού σιδήρου, προστίθεται ποσότητα αναγωγικού αντιδραστηρίου υδροξυλαμίνης, το οποίο ανάγει τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή. Θεωρείται, λοιπόν, πως όλη η μορφή του σιδήρου στα δείγματα αποτελείται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>.

### Παρεμποδίσεις

Ορισμένα μέταλλα μπορεί να σχηματίσουν χρωματισμένα σύμπλοκα με τη φεροζίνη κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες οδηγώντας σε θετικά σφάλματα. Τέτοια μέταλλα είναι το δισθενές κοβάλτιο και ο μονοσθενής χαλκός. Επίσης, σύμφωνα με τους Stookey et.al., έως 1000 ml/l αλκαλικών μετάλλων και γαιών δεν επηρεάζουν τον προσδιορισμό. Πολλά μέταλλα μπορεί να δημιουργήσουν σύμπλοκο με τη φεροζίνη, αλλά λόγω των ισχυρά οξειδωτικών αντιδραστηρίων, τέτοιου είδους παρεμποδίσεις αντιμετωπίζονται. Άλλου είδους παρεμπόδιση μπορεί να δημιουργηθεί από παρουσία νιτρικών, αμμωνιακών ιόντων και κυανιδίων, αλλά αυτή η περίπτωση αντιμετωπίζεται με θέρμανση παρουσία οξέος.

### Όριο ανίχνευσης

Για τη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση DSRFe από τη μελέτη της Τσαγκαράκη Μ. (2014), η οποία υπολογίστηκε στα 18 nM ή περίπου 1.00 µgr Fe/lit, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 5 cm. Το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται ως τρεις φορές η τυπική απόκλιση μεγάλου αριθμού τυφλών τα οποία μετρήθηκαν κατά την διάρκεια μιας εργαστηριακής ημέρας.

### Οργανολογία

Μετά τη δημιουργία του συμπλόκου και την σταθεροποίηση του pH, για τον προσδιορισμό του σιδήρου, χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο Shimadzu 2000 Phasmatophotometer, σε μήκος κύματος 562 nm, επειδή στο εν λόγω μήκος παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση του συμπλόκου.

## **Αντιδραστήρια**

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του DSRFe παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω. Για τη παρασκευή των αντιδραστηρίων χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση υπερκάθαρο νερό ( $R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ).

Τα διαλύματα συγκέντρωσης σιδήρου 5, 10, 30, 50 και 100 ppb, παρασκευάστηκαν από πυκνό διάλυμα 50000 ppb.

### **1. Διάλυμα σιδήρου Fe(III) (50.000 ppb)**

0.015g  $\text{FeCl}_3$  (Iron(III) chloride MW : 162.20 g/mol) διαλύονται σε 100 ml υπερκάθαρο νερό.

### **2. Διάλυμα Acid Reagent Solution DSRFe**

0.257 gr φερροζίνης ( $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}_2$  MW:492.46 g/mol) ζυγίζονται και διαλύονται σε 25 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος. Στη συνέχεια, ζυγίζονται 5 gr υδροξυλαμίνης hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$  MW:69.49 g/mol) με σκοπό την αναγωγή του  $\text{Fe}^{3+}$  σε  $\text{Fe}^{2+}$ . Και τα δύο αντιδραστήρια προστίθενται σε 25 ml πυκνό υδροχλωρικό οξύ και διαλύονται σε υπερκάθαρο νερό στα 50 ml.

### **3. Buffer Solution Ammonium Acetate (pH 5.5)**

40 gr ammonium acetate ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , MW:77.08 g/mol) διαλύονται σε ελάχιστη ποσότητα νερού. Σε αυτά προστίθενται 35 ml ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) και το διάλυμα συμπληρώνεται με υπερκάθαρο νερό σε τελικό όγκο 50 ml.

Τα διαλύματα διατηρούνται σταθερά για αρκετές εβδομάδες και για αυτό δε χρειάζεται να παρασκευάζονται καθημερινά. Ωστόσο, τα πρότυπα διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης σιδήρου για την παραγωγή της πρότυπης καμπύλης προετοιμάζονται καθημερινά.

## **Επεξεργασία δειγμάτων**

Σε δοκιμαστικό σωλήνα με 10 ml του δείγματος προστίθενται 0.2 ml Acid Reagent Solution DSRFe. Οι σωλήνες σφραγίζονται με parafilm και αναδεύονται ισχυρά. Στη συνέχεια, οι σωλήνες τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιέχει υπερκάθαρο νερό τόσο ώστε να καλύπτει την ποσότητα του διαλύματος που περιέχεται στους δοκιμαστικούς σωλήνες και αφήνονται στη θερμαντική πλάκα στους  $200^\circ \text{C}$  για 30 λεπτά από τη στιγμή του βρασμού. Μετά τον βρασμό, αφήνονται ήσυχοι να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου με τη βοήθεια υδρόλουτρου.

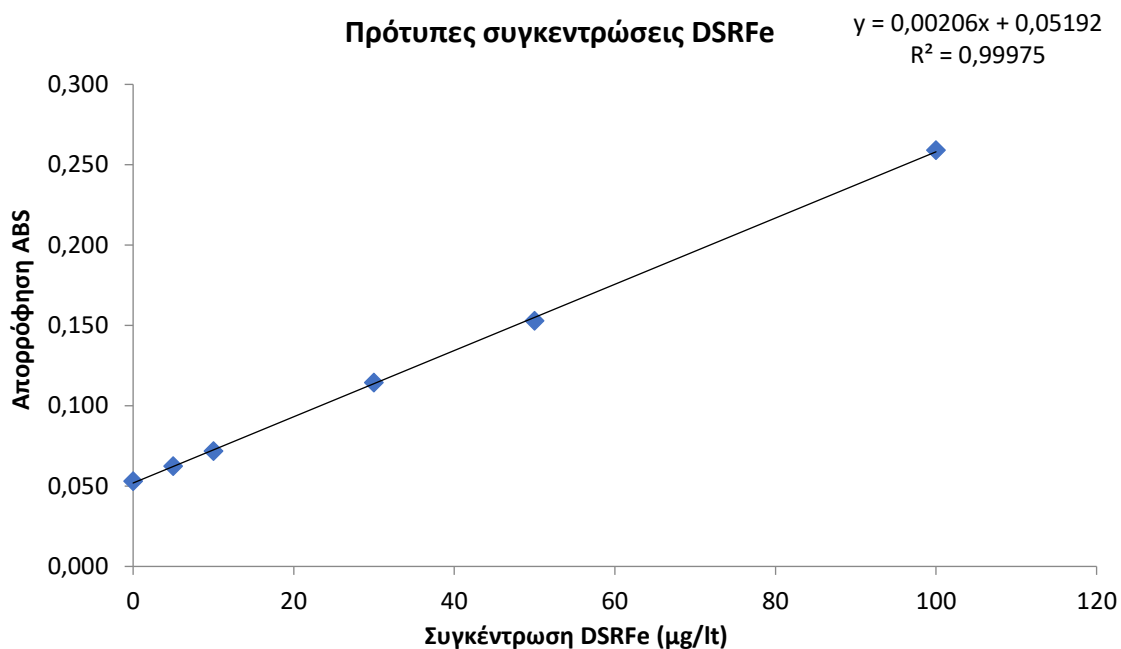
Αφού κρυώσουν, προστίθεται 0.2 ml ρυθμιστικού διαλύματος, έτσι ώστε το όξινο pH, να ανέβει στο 5.5. Ο σωλήνας σφραγίζεται με parafilm και αναδεύεται. Με το πέρας ενός λεπτού, το χρώμα του συμπλόκου αναπτύσσεται και το δείγμα μπορεί να μεταφερθεί σε κυψελίδα 5 cm για τον προσδιορισμό του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 562 nm.

## **Πρότυπη καμπύλη DSRFe**

Για τη παρασκευή πρότυπης καμπύλης που συσχετίζει την συγκέντρωση του διαλυτού σιδήρου σε σχέση με την απορρόφηση του δείγματος (δηλαδή την ανάπτυξη του χρώματος), δημιουργήθηκαν διαλύματα 5, 10,30,50, και 100  $\mu\text{g}/\text{lt}$ .

### Ολικός διαλυτός σίδηρος (DSRFe)

Για τον ολικό διαλυτό σίδηρο χρησιμοποιείται ευρέως η ορολογία DSRFe (Dissolved Reactive iron) την οποία θα συναντήσουμε συχνά στη συνέχεια. Παρακάτω διακρίνεται η σχέση των πρότυπων καμπυλών για τον ολικό διαλυτό σίδηρο (DSRFe) με την απορρόφηση στα 562 nm για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις (μgr/lit). Οι πρότυπες συγκεντρώσεις του σιδήρου κυμαίνονταν μεταξύ 0 – 100 μgr/lit.



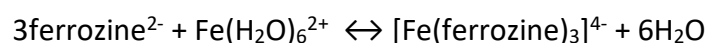
Γράφημα 3.1 : Συσχέτιση πρότυπων συγκεντρώσεων DSRFe και απορρόφησης (ABS)

Η κλίση που υπολογίστηκε ήταν συμβατή με τα προηγούμενα πειράματα του εργαστηρίου για τον σίδηρο, Θεοδόση Χ. (2010) με κλίση 0,00205 και Τσαγκαράκη Μ. (2014) με κλίση 0,00206.

### 3.3 Προσδιορισμός Fe(II)

Ο προσδιορισμός του Fe(II) βασίζεται κι αυτός στην αντίδραση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου με τη φερροζίνη προς δημιουργία συμπλόκου ιόντος, σύμφωνα με τη ferrozine method που είδαμε και παραπάνω για τον DSRFe. Η μόνη διαφορά στη διαδικασία, αφορά την έλλειψη αναγωγικού αντιδραστηρίου, καθώς σκοπός είναι η μέτρηση των δισθενών ιόντων. Άρα, απουσία της υδροξυλαμίνης από το acid reagent solution, ο διαλυμένος Fe(III) δεν θα αναχθεί σε Fe(II).

Η αντίδραση με τη φερροζίνη, παραμένει η ίδια:



### **Όριο ανίχνευσης και παρεμποδίσσεις**

Παρομοίως για τη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση DSRFe από τη μελέτη της Τσαγκαράκη Μ. (2014), η οποία υπολογίστηκε στα 18 nM ή περίπου 1.00 µgr Fe/lt, με την ίδια μέθοδο του ολικού διαλυτού DSRFe.

### **Οργανολογία**

Μετά τη δημιουργία του συμπλόκου και την σταθεροποίηση του pH, για τον προσδιορισμό του σιδήρου, χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο Shimadzu 2000 Phasmatophotometer, σε μήκος κύματος 562 nm, επειδή στο εν λόγω μήκος παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση του συμπλόκου.

### **Αντιδραστήρια**

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Fe(II) παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω. Για τη παρασκευή των αντιδραστηρίων χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση υπερκάθαρο νερό ( $R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ).

Τα διαλύματα προτύπων συγκεντρώσεων σιδήρου 5, 10, 30, 50 και 100 ppb, παρασκευάστηκαν από πυκνό διάλυμα πρότυπης συγκέντρωσης 50000 ppb.

#### **1. Διάλυμα σιδήρου Fe(II) (50.000 ppb)**

0.018 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Iron(II) chloride tetrahydrate MW : 198.83 g/mol) διαλύονται σε 100 ml υπερκάθαρο νερό.

#### **2. Διάλυμα Acid Reagent Solution Fe(II)**

0.257 gr φερροζίνης ( $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}_2$  MW:492.46 g/mol) ζυγίζονται και διαλύονται σε 25 ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος, και το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συμπληρώνεται με υπερκάθαρο νερό στα 50 ml.

#### **3. Buffer Solution Ammonium Acetate (pH 5.5)**

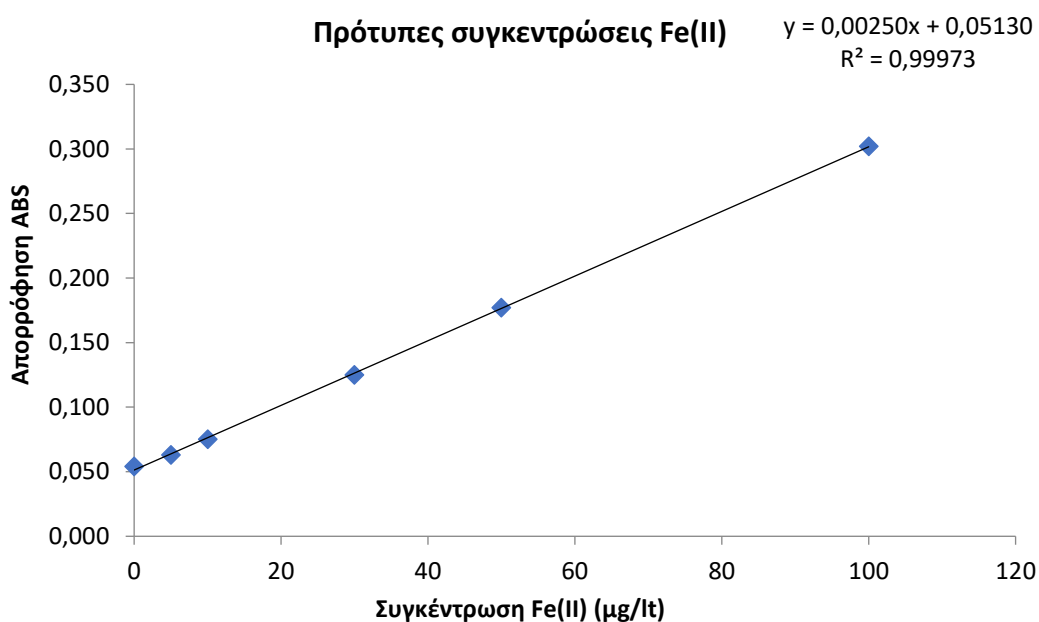
Το ίδιο διάλυμα Ammonium Acetate (pH 5.5) που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό του DSRFe, χρησιμοποιήθηκε και στον προσδιορισμό του Fe(II).

### **Επεξεργασία δειγμάτων**

Με τον ίδιο τρόπο που προετοιμάστηκε το δείγμα στη διαδικασία προσδιορισμού του DSRFe, προετοιμάζεται και ο προσδιορισμός του Fe(II), με τη διαφορά ότι στα 10ml του δείγματος προστίθεται Acid Reagent Fe(II) (Διάλυμα 2), αντί για το Acid Reagent DSRFe που χρησιμοποιήθηκε στη πρώτη περίπτωση. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες που περιέχουν το δείγμα θα βράσουν για 30 min και αφού κρυώσουν, ρυθμίζουμε το διάλυμα με το Buffer Solution και προσδιορίζουμε σε μήκος κύματος 562 nm, ακριβώς όπως έγινε ο προηγούμενος προσδιορισμός.

### Πρότυπη καμπύλη Fe(II)

Για τη παρασκευή πρότυπης καμπύλης που συσχετίζει την συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου σε σχέση με την απορρόφηση του δείγματος (δηλαδή την ανάπτυξη του χρώματος), δημιουργήθηκαν διαλύματα 5, 10,30,50, και 100  $\mu\text{g/l}$  τόσο για τον δισθενή όσο και για τον ολικό σίδηρο.



Γράφημα 3.2 : Συσχέτιση πρότυπων συγκεντρώσεων Fe(II) και απορρόφησης (ABS)

### 3.4 Προσδιορισμός Fe(III)

Για τον προσδιορισμό του τρισθενούς Fe(III), δεν απαιτείται πειραματική διαδικασία. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο ολικός διαλυτός DSRFe αντιστοιχεί στο άθροισμα του Fe(II) και του Fe(III), οπότε από τους δύο παραπάνω προσδιορισμούς, προκύπτει ότι:

$$\text{Fe(III)} = \text{DSRFe} - \text{Fe(II)}$$



## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Εισαγωγική παράγραφος

Σκοπός της μελέτης είναι να διερευνηθούν οι μορφές του σιδήρου Fe σε δείγματα υγρής εναπόθεσης σε ένα απομακρυσμένο περιβάλλον όπως ο σταθμός του Φινοκαλιά, ώστε να διαπιστωθεί η συνεισφορά τους στην ολιγοτροφική ανατολική Μεσόγειο. Γι' αυτόν τον λόγο, υπολογίστηκαν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων του σιδήρου, σε VWM για τη συγκεκριμένη περίοδο και συγκρίθηκαν με τα επίπεδα προηγούμενων μελετών. Μελετήθηκε, επίσης, η προέλευση των αερίων μαζών στην περιοχή, και η επιρροή που ασκεί στα επίπεδα του σιδήρου, καθώς και τα επίπεδα του pH της υγρής εναπόθεσης και η επίδραση που έχει στη διαλυτότητά του. Υπολογίστηκαν διαχρονικά τα ύψη της υγρής εναπόθεσης και οι ροές του σιδήρου, και τέλος συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης με προηγούμενες στην ίδια περιοχή.

### 4.2 Μορφές σιδήρου

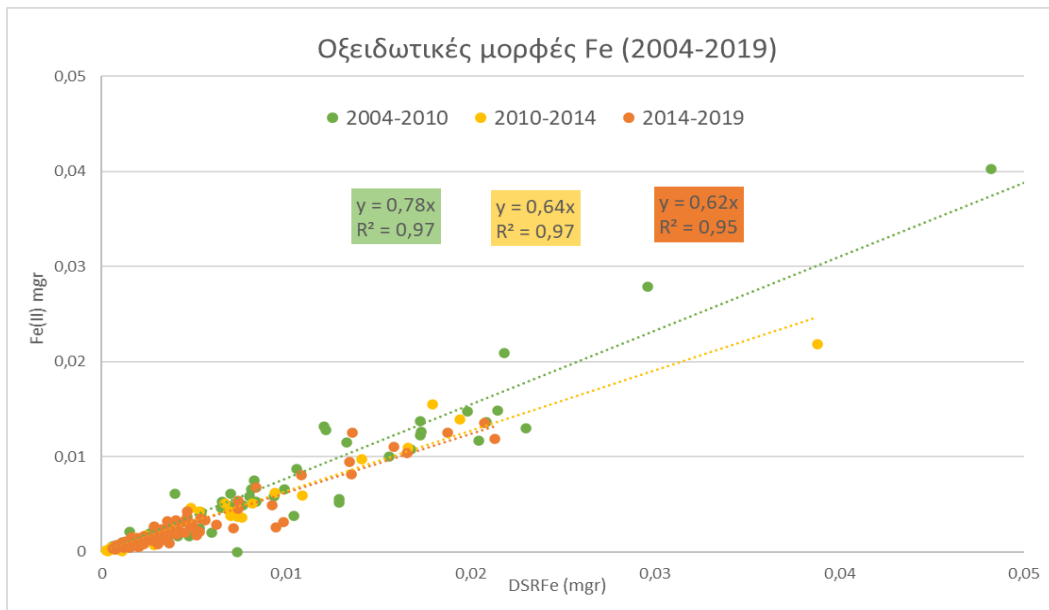
Στην εν λόγω μελέτη επικεντρωθήκαμε στη σωματιδιακή και στη διαλυτή μορφή του σιδήρου, καθώς και στη μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Όσων αφορά τον διαλυτό σίδηρο, οι κυρίαρχες οξειδωτικές μορφές που επικρατούν στην εναπόθεση είναι ο δισθενής (Fe(II), Fe<sup>2+</sup>) και ο τρισθενής (Fe(III), Fe<sup>3+</sup>). Παρακάτω, παρουσιάζονται οι μορφές σιδήρου που μελετήθηκαν και οι μεταξύ τους δυναμικές. Ο τρισθενής σίδηρος όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 3.4 μελετήθηκε έμμεσα μέσω του ολικού διαλυτού DSRFe, ο οποίος και ανιχνεύθηκε στις αναλύσεις.

#### 4.2.1 Κυρίαρχες οξειδωτικές μορφές

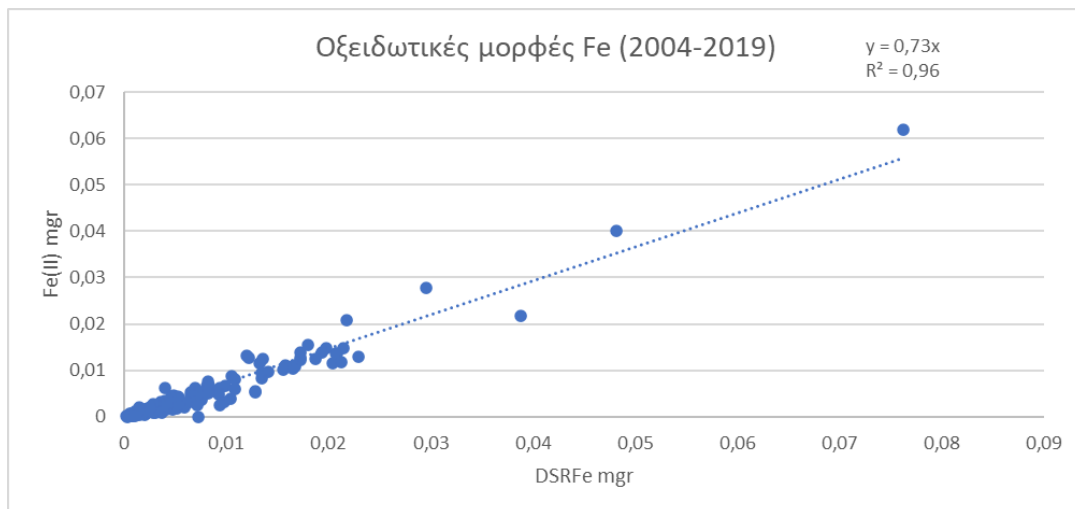
Όπως είδαμε και στην ενότητα 1.4.3, ενώ ο Fe(III) θεωρείται κυρίαρχη μορφή διαλυμένου σιδήρου σε συστήματα βροχής λόγω καλύτερης θερμοδυναμικής σταθερότητας σε σχέση με τον Fe(II), ο δισθενής Fe(II) είναι αυτός που συναντάται στην επιφάνεια των θαλάσσιων υδάτων σε σημαντική ποσότητα, κυρίως λόγω φωτοχημικής αναγωγής του διαλυτού Fe(III) και του σωματιδιακού σιδήρου (PFe) στην ατμόσφαιρα (Zhuang et.al., 1990, Zhu et.al., 1992).

Στο παρακάτω διάγραμμα, ερευνάται η συσχέτιση μεταξύ Fe(II) και DSRFe - κατ' επέκταση και με τον Fe(III), έτσι ώστε να αντιληφθούμε τα ποσοστά του Fe(II) επί του συνολικού διαλυτού σιδήρου. Στο διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται τα δείγματα που έχουν αναλυθεί από το 2004-2010 και 2010-2014, μαζί με τα δείγματα που αναλύθηκαν για τη συγκεκριμένη μελέτη μεταξύ 2014-2019.

Όπως βλέπουμε, ο Fe(II) αποτελεί σημαντικό κομμάτι του ολικού διαλυτού σιδήρου. Για τα δείγματα μεταξύ 2014 – 2019 που αναλύθηκαν για αυτή τη μελέτη, το ποσοστό του δισθενούς είναι 62% επί του συνολικά διαλυτού σιδήρου DSRFe. Ο λόγος των δύο διαλυτών μορφών σιδήρου για όλα τα δείγματα από το 2004 έως το 2019 παρουσιάζεται παρακάτω, στο διάγραμμα 4.2.



Διάγραμμα 4.1: Λόγος Fe(II)/DSRFe για τις μελέτες μεταξύ 2004 – 2014 σε σύγκριση με την εν λόγω μελέτη 2014-2019.



Διάγραμμα 4.2: Συνολικός λόγος Fe(II)/DSRFe για τα έτη 2004-2019

Fe(II)/DSRFe	Υγρή εναπόθεση
Theodosi (2010)	<b>72±23%</b> ενδιάμεση 71%, κλίση 0,78, R²=0,97)
Tsagaraki (2014)	<b>61±19%</b> ενδιάμεση 65%, κλίση 0,64, R²=0,97)
Παρούσα μελέτη (2014-2019)	<b>58±18%</b> ενδιάμεση 59%, κλίση 0,62, R²=0,95)
Συνολικά 2004 - 2019	<b>63±21%</b> ενδιάμεση 63%, κλίση 0,73, R²=0,96)

Πίνακας 4.1: Σύγκριση του λόγου Fe(II)/DSRFe μεταξύ των μελετών

Παραπάνω παρουσιάζεται το ποσοστό του διαθετού σιδήρου (Fe(II)) ως προς τον ολικό σίδηρο (DSRFe), για όλα τα έτη μελετών (2004 – 2019) όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα και των τριών μελετών. Για τα δείγματα μεταξύ 2014-2019, φαίνεται πως το

ποσοστό του Fe(II) είναι πιο μειωμένο σε σύγκριση με τον μέσο όρο της περιοχής, με πιθανή συνέπεια να καταλήγει στο θαλάσσιο οικοσύστημα όλο και μικρότερη ποσότητα βιοδιαθέσιμου σιδήρου από τις υγρές εναποθέσεις στον Φινοκαλιά σε σύγκριση με παλαιότερα έτη. Γι' αυτόν τον λόγο θα πρέπει να ερευνηθεί και πιο αναλυτικά η εναπόθεση στην Ανατολική Μεσόγειο σε σχέση με τα προηγούμενα έτη και γενικά η διαχρονική τάση της εναπόθεσης σιδήρου (ενότητα 4.5) έτσι ώστε να δημιουργηθεί καλύτερη εικόνα.

Όπως βλέπουμε, το ποσοστό του δισθενούς σιδήρου υπολογίζεται στο 73% επί του ολικού για τα τελευταία 15 έτη μελετών. Βιβλιογραφικά, ωστόσο, όπως είδαμε και στη θεωρία 1.4.3, ο τρισθενής σίδηρος Fe(III) αναφέρεται ως η κυρίαρχη μορφή σιδήρου στη βροχή. Είναι πιθανόν, λοιπόν, η φωτοχημική αναγωγή του Fe(III) να παίζει μεγάλο ρόλο στη παραγωγή Fe(II), όπως έχει προταθεί από τους Willey et al., 2000. Ωστόσο, το ποσοστό δισθενούς Fe(II) προς διαλυτό DSRFe παρουσιάζει πτώση τα τελευταία χρόνια. Μία τέτοια μείωση του λόγου αυτού μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου σε έμβιους οργανισμούς, καθώς ο σίδηρος τείνει να απορροφάται στην δισθενή του μορφή.

Γενικά, ο Fe(II), όπως είδαμε και στην υποενότητα 1.4.3., έχει την τάση να εμφανίζεται σε δύο μορφές στην ατμόσφαιρα, στον δισθενή σίδηρο υποβάθρου και στον φωτοχημικά παραγόμενο δισθενή σίδηρο. Ο Fe(II) υποβάθρου εμφανίζεται κυρίως οργανικά συμπλοκοποιημένος, μορφή η οποία τον προστατεύει από άμεση οξειδωση σε τρισθενή μορφή (Kieber, 2005). Η εμφάνιση συμπλοκοποιημένου Fe(II) προσδίδει στο σύστημα την δυνατότητα να διατηρεί επίπεδα δισθενούς σιδήρου για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ίσως αρκετό για να φτάσει αυτός ο σίδηρος στο θαλάσσιο οικοσύστημα.

Αντίθετα, όσων αφορά τον φωτοχημικά παραγόμενο Fe(II), η δυνατότητα του συστήματος για την παραγωγή του εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις Fe(II), Fe(III) και  $H^+$ , με μεγαλύτερη φωτοχημική παραγωγή όταν επικρατούν συνθήκες υψηλότερων αρχικών συγκεντρώσεων Fe(III) και  $H^+$  και χαμηλότερων συγκεντρώσεων Fe(II) (Kieber, 2005). Γενικά, τα ποσοστά της φωτοχημικής παραγωγής του Fe(II) μειώνονται έντονα με την αύξηση των τιμών του pH της βροχής (King, 1993). Σε έρευνα των Spokes and Jickells (1995), ο φωτοχημικά παραγόμενος Fe(II) σε αερολύματα Σαχάριας προέλευσης (υψηλότερες τιμές pH) αποτελούσε μόλις το 1% του ολικού σιδήρου, ενώ το ποσοστό αυτό αυξανόταν σε 8,4% για αερολύματα αστικής προέλευσης (χαμηλότερο pH). Ο τρισθενής σίδηρος, επίσης, επικρατεί σε έντονες όξινες συνθήκες (βλ. διάγραμμα Roubaix, σελ. 16), συνήθως,  $pH < 3$ . Εφόσον, για την φωτοχημική παραγωγή του Fe(II) απαιτούνται υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις Fe(III), είναι λογικό οι τιμές του pH, να επηρεάζουν την ποσότητα ορυκτού Fe(III) που μπορεί να συμμετέχει στη διαδικασία φωτοχημικής παραγωγής δισθενούς σιδήρου.

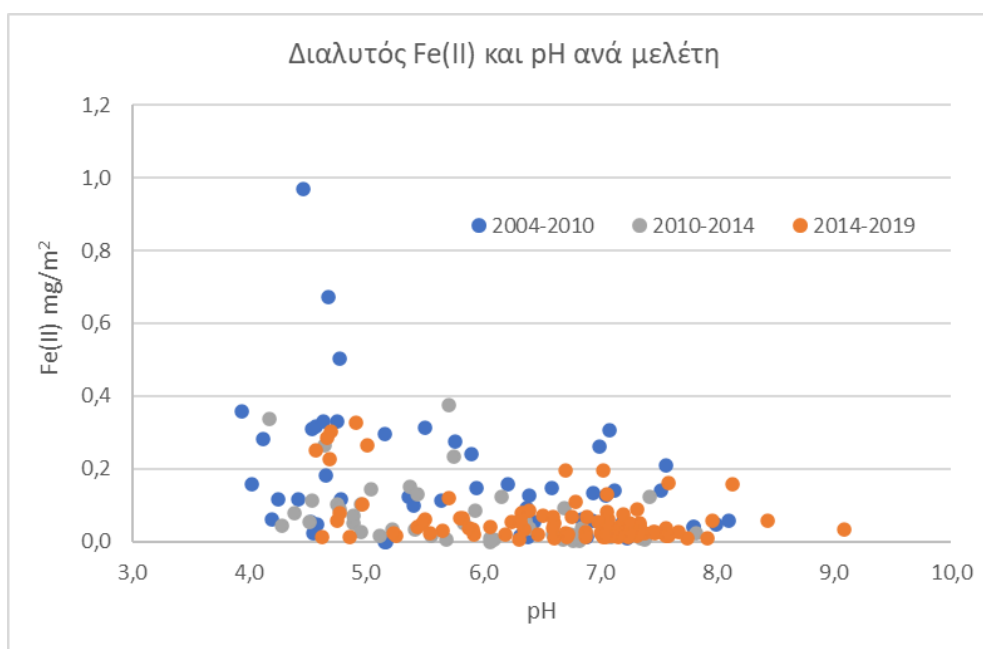
Ένας ακόμη παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη σχέση μεταξύ του Fe(II) και του Fe(III) είναι αυξημένα επίπεδα  $NO_x$ . Θεωρητικά, υψηλά επίπεδα  $NO_x$  μπορούν να αποτελέσουν ανασταλτικό παράγοντα στον σχηματισμό  $H_2O_2$ , καθώς δημιουργούν ανταγωνισμό για τις ρίζες υδροπεροξυλίου και υδροξυλίου προς τον σχηματισμό νιτρικών οξέων (Vione et al., 2003). Θεωρητικά, λοιπόν, αυξημένα ρύπανση της ατμόσφαιρας με υψηλά επίπεδα  $NO_x$  μπορεί να αναστείλει την φωτοχημική αναγωγή του τρισθενούς Fe(III) προς Fe(II).

Ένας παράγοντας, λοιπόν, που επηρεάζει σημαντικά τις διαλυτές μορφές του σιδήρου είναι οι τιμές του pH. Παρακάτω θα αναλυθούν οι τιμές του pH των εναποθέσεων διαχρονικά, έτσι ώστε να ερευνηθεί κατά πόσο οι διακυμάνσεις του μπορεί να επηρέασαν την αναλογία του δισθενούς σιδήρου προς τον τρισθενή.

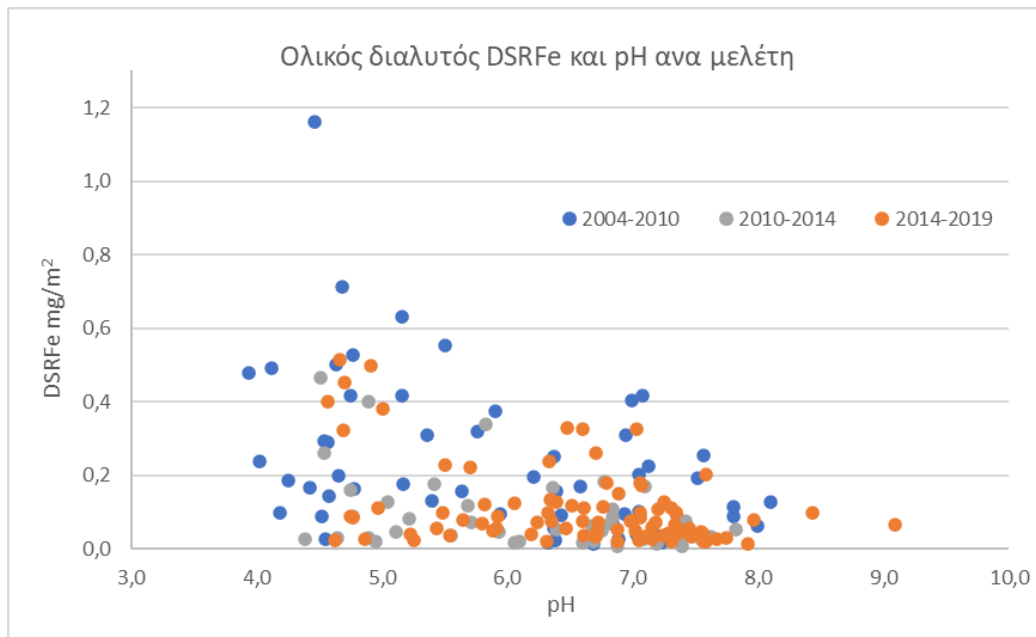
#### 4.2.2 Μορφές Fe και pH

Ένας παράγοντας που θεωρείται σημαντικός για τη διαθεσιμότητα του σιδήρου στα θαλάσσια οικοσυστήματα είναι το pH. Το pH ενός διαλύματος μπορεί να έχει επιρροή στις βιοτικές λειτουργίες των οργανισμών όταν αυτό καταλήγει σε έναν περιβάλλοντα χώρο. Ωστόσο, το pH των εναποθέσεων υπόκεινται σε πολύ γρήγορες μεταβολές μέσα σε λίγα λεπτά από τη κατάληξή τους στην επιφάνεια της θάλασσας. Ανάλογα με το pH ενός διαλύματος, ορισμένα μέταλλα προσφέρονται ή όχι σε διαλυτή μορφή, και αυτό ισχύει και για τον σίδηρο, όπως θα δούμε και παρακάτω. Σε αυτό το κεφάλαιο, μελετάται κατά βάση η σχέση του pH με τις μορφές του σιδήρου, διαλυτές και σωματιδιακή.

Στα γραφήματα που παρουσιάζονται παρακάτω, βλέπουμε τη συσχέτιση μεταξύ pH και ρών Fe(II) (διάγραμμα 4.3(α)), καθώς και με τον ολικό DSRFe (διάγραμμα 4.3(β)) για υγρές εναποθέσεις Φινοκαλιά τα τελευταία 15 έτη μελετών 2004 -2019.

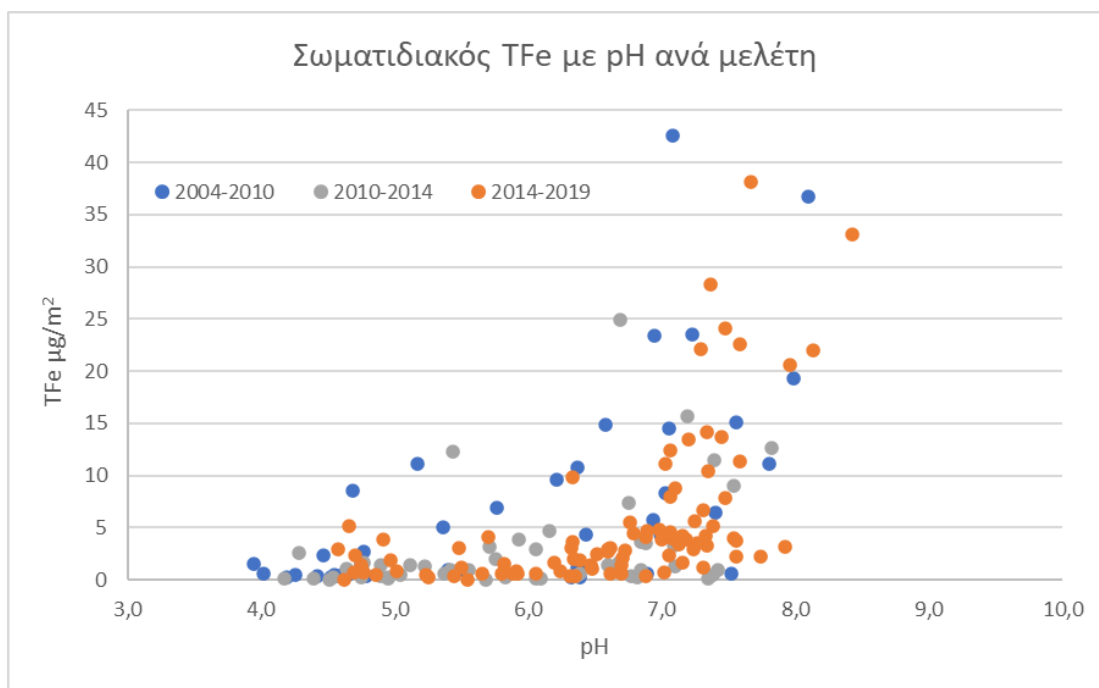


Διάγραμμα 4.3 (α): Ροή Fe(II) mg/m<sup>2</sup> σε σχέση με το pH για μελέτες 2004 – 2014 σε σύγκριση με την εν λόγω μελέτη 2014-2019.



Διάγραμμα 4.3 (β): Ροή DSRFe  $\text{mg}/\text{m}^2$  σε σχέση με το pH για τις μελέτες 2004 – 2014 σε σύγκριση με την εν λόγω μελέτη 2014-2019.

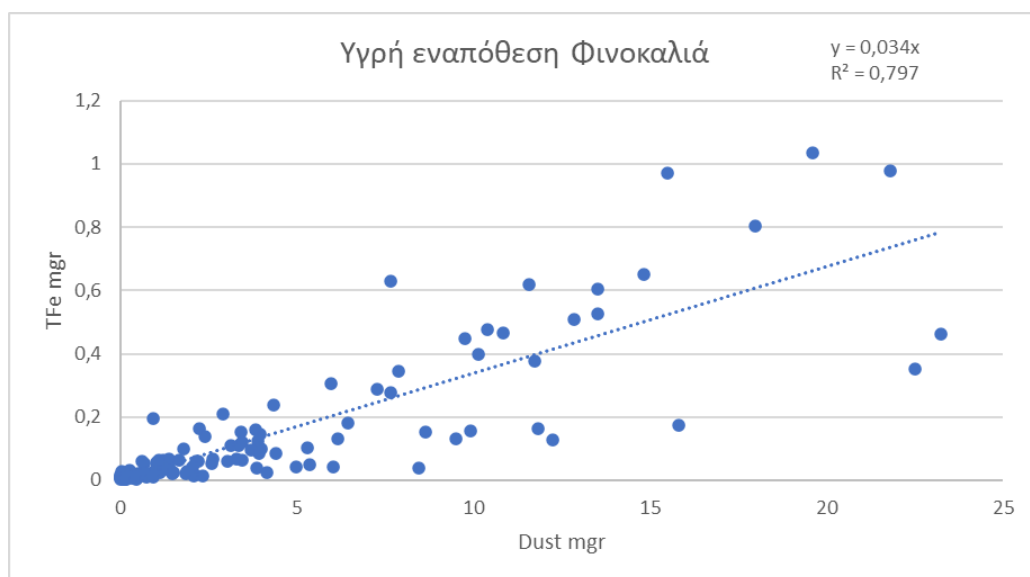
Στα διαγράμματα 4.3 παρατηρούμε, πως όλες οι τιμές των ροών του σιδήρου κυμαίνονται σε τιμές pH μεταξύ 4 - 9. Διακρίνεται, ωστόσο, πως οι ροές σιδήρου και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζουν υψηλότερες τιμές όταν πρόκειται για τιμές pH μεταξύ 4 – 6, ενώ σε πιο βασικές τιμές  $> 6$ , οι ροές του σιδήρου τείνουν να είναι πιο χαμηλές. Τα αποτελέσματα αυτά είναι λογικά, αν αναλογιστούμε πως ο σίδηρος σαν μέταλλο είναι πιο ασταθής σε ελαφρώς όξινα περιβάλλοντα σε σχέση με περισσότερο βασικά, όπου παραμένει σε σωματιδιακή μορφή. Το γεγονός αυτό, μπορούμε να το παρατηρήσουμε στο γράφημα 4.4 όπου βλέπουμε τη συσχέτιση μεταξύ pH και ολικού σωματιδιακού σιδήρου, TFe.



Διάγραμμα 4.4: Ροή TFe  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  σε σχέση με το pH για μελέτες 2004 – 2014 σε σύγκριση με την εν λόγω μελέτη 2014-2019.

Οι τιμές των ρών του ολικού TFe ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) εμφανίζονται υψηλότερες για εύρος pH μεταξύ 6,5 – 8,5, ενώ οι χαμηλότερες μεταξύ 4 – 6,5. Οι τιμές αυτές έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, σύμφωνα με την οποία πολλά μέταλλα παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτοποίηση σε ελαφρώς όξινα διαλύματα εύρους 3,5 – 6,5, και μείωση αντίστοιχα της διαλυτότητάς τους σε υψηλότερες τιμές pH. Συγκεκριμένα, σε αντίστοιχη μελέτη, η υψηλότερη διαλυτότητα εντοπίστηκε σε εύρος pH 4 – 6, το οποίο είναι χαρακτηριστικό βροχοπτώσεως με ανθρωπογενείς επιδράσεις, ενώ η χαμηλότερη σε τιμές pH κοντά στο 8, το οποίο είναι χαρακτηριστικό επίδρασης της ερημικής σκόνης από τη Σαχάρα (Theodosi et al., 2010).

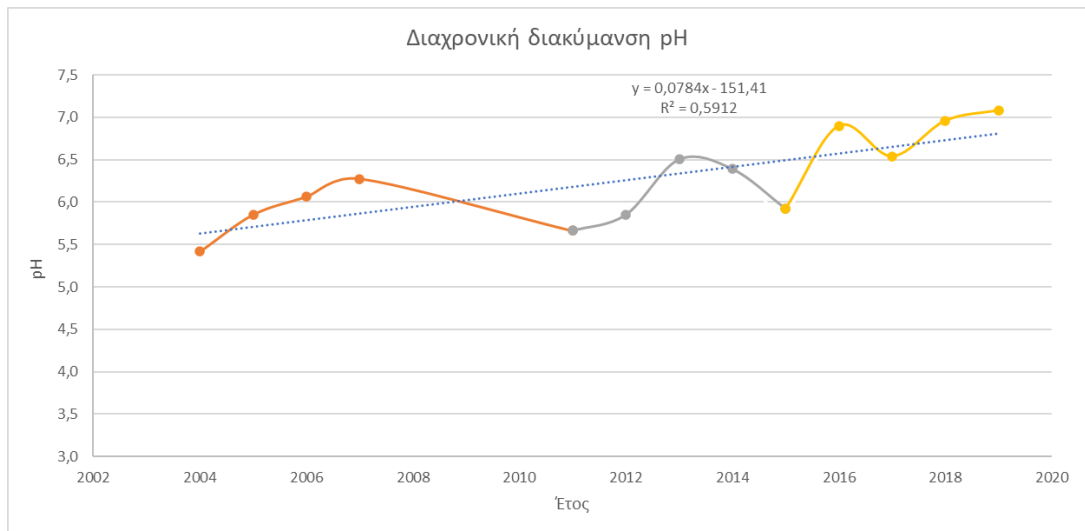
Η παραπάνω σχέση του σωματιδιακού TFe με το pH, εντοπίζεται και στη γραμμική συσχέτιση που εμφανίζει με τη μάζα σκόνης (διάγραμμα 4.5). Επειδή ο ολικός σίδηρος έχει γραμμική συσχέτιση με τη μάζα σκόνης, μπορούμε να δούμε ότι η προέλευσή του συσχετίζεται με τη Σαχάρα σκόνη, η οποία και αυτή παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε αδιάλυτη μάζα σκόνης, αφού είναι πλούσια σε ορυκτά. Η σχέση του ολικού σιδήρου τόσο στην εν λόγω μελέτη όσο και στις προηγούμενες, αλλά και στη βιβλιογραφία παρουσιάζει καλή γραμμικότητα και συσχέτιση με το σωματιδιακό φορτίο σε σίδηρο. Γι' αυτόν τον λόγο, σε ορισμένες περιπτώσεις η κλίση της παρακάτω σχέσης χρησιμοποιήθηκε για τον απ' ευθείας θεωρητικό υπολογισμό ορισμένων αποτελεσμάτων ολικού σιδήρου TFe.



Διάγραμμα 4.5: Λόγος συσχέτισης ολικού σωματιδιακού TFe(mgr) σε σχέση με τη παρουσία σκόνης dust (mgr).

Στη προηγούμενη μελέτη, (Tsagaraki, 2014), η γραμμική συσχέτιση ολικού σιδήρου και αδιάλυτης μάζας σκόνης ήταν ίση με  $4,3 \pm 0,53\%$  και  $R^2 = 0,97$ . Στην παρούσα μελέτη, η γραμμική κλίση υπολογίστηκε για  $n = 120$  δείγματα υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά, στα 3,4 και  $R^2 = 0,80$ . Αντίστοιχα, στη μελέτη των Theodosi et.al., 2010, η τιμή συσχέτισης υπολογίστηκε  $3,8 \pm 0,6\%$ , ενώ πλησιάζει και τη τιμή για δείγματα της Δυτικής Μεσογείου από τους Guieu et.al., 2002b (4,3%). Αναφορικά, η περιεκτικότητα του σιδήρου στο φλοιό της Γης έχει υπολογιστεί στο 3,5% από τους Meskhidze et.al., 2005, γεγονός που ενισχύει τα σενάρια προέλευσης του σιδήρου.

Οι διαλυτές μορφές του σιδήρου αυξάνονται με την πτώση του pH κάτω του 4, ενώ οι σωματιδιακές του με την αύξηση του pH στο 7.



**Διάγραμμα 4.6:** Μέσες τιμές pH ανά έτος μελέτης, συγκριτικά μεταξύ των τριών μελετών, (Theodosi, 2010, Tsagaraki, 2014 και Taka, 2019).

Στο διάγραμμα 4.6 παραπάνω, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του pH ανά έτος μελέτης συγκριτικά και για τις τρεις μελέτες. Διακρίνουμε πως παρουσιάζεται αύξηση στις μέσες τιμές του pH κατά τη διάρκεια της 15ετίας.

Οι τιμές του pH παίζουν σημαντικό ρόλο στην μορφή με την οποία ο σίδηρος θα καταλήξει στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Συνεπώς η αύξηση των τιμών του pH σε βασικότερες τιμές έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει τα επίπεδα του σιδήρου τα οποία μπορούν να είναι βιοδιαθέσιμα σε μικροοργανισμούς τα τελευταία χρόνια.

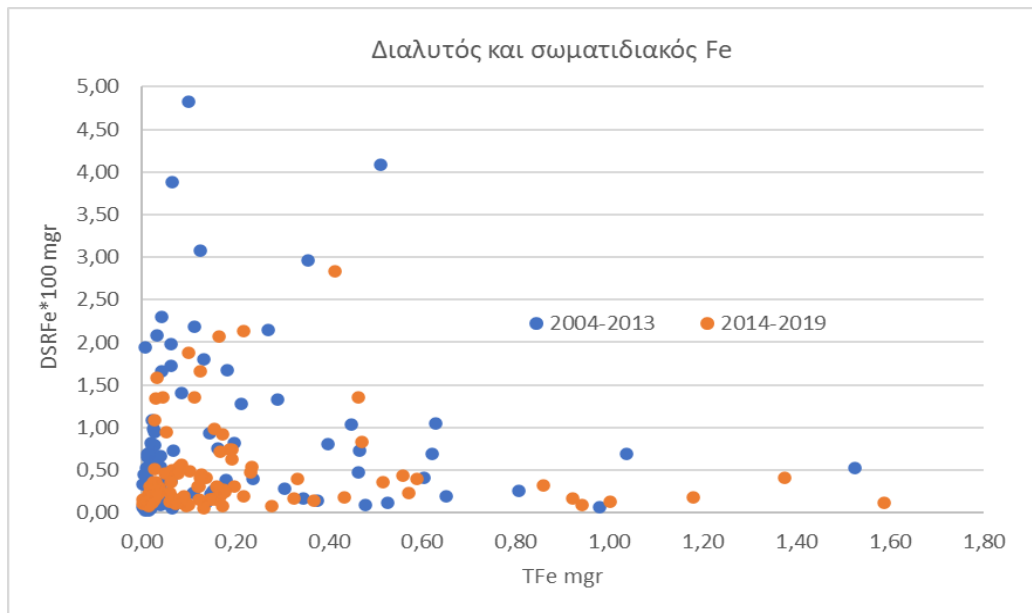
#### 4.2.3 Διαλυτότητα σιδήρου

Όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 1.5, μία σημαντική ποσότητα σιδήρου καταλήγει από την ατμόσφαιρα στο θαλάσσιο οικοσύστημα της ανατολικής Μεσογείου. Ωστόσο, για να κατανοήσουμε και τη βιοχημική επίδραση του ιχνοστοιχείου στο οικοσύστημα, θα πρέπει να ερευνηθεί και η δυνατότητα διάλυσής του σε αυτό. Η διαλυτότητα του μελετώμενου σιδήρου είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος, καθώς μας βοηθάει να κατανοήσουμε τη ποσότητα του σιδήρου που εν τέλει θα γίνει βιοδιαθέσιμος στους μικροοργανισμούς ενός οικοσυστήματος, δηλαδή θα μπορεί να συμβάλει στις βιοχημικές τους διεργασίες. Ο υπολογισμός της διαλυτότητας προκύπτει από τον λόγο του συνολικού διαλυτού σιδήρου προς τον συνολικό σίδηρο (Baker et.al., 2006).

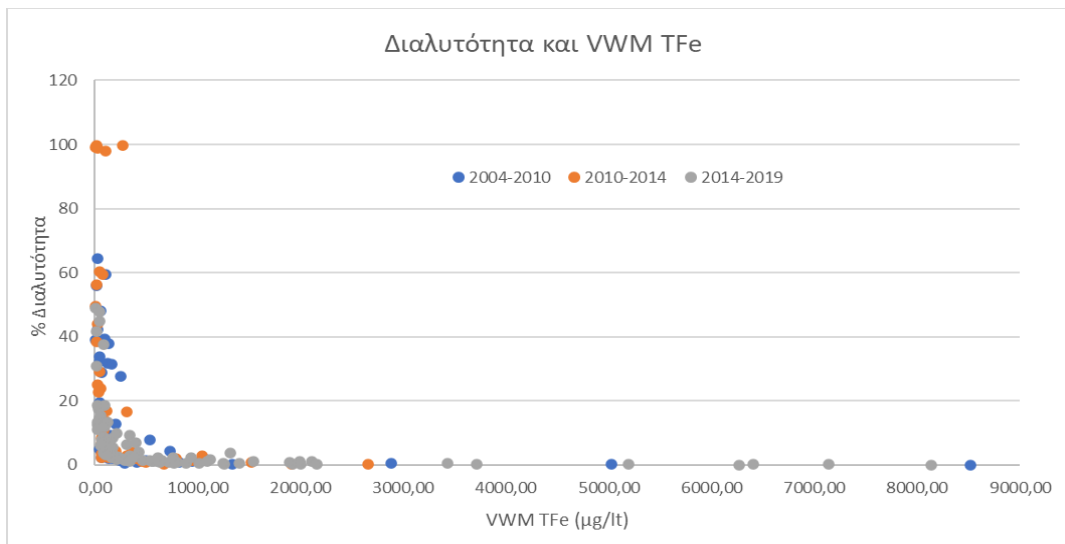
$$\% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * \frac{Fe_{\text{διαλυτό}}}{Fe_{\text{συνολικό}}} \Rightarrow \% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * DSRFe / TFe$$

Η διαλυτότητα του σιδήρου όπως βλέπουμε, επηρεάζεται από τη ποσότητα του ολικού σιδήρου (TFe) και τον ολικό διαλυτό σίδηρο (DSRFe). Για να αντιληφθούμε καλύτερα τους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα, λοιπόν, μπορούμε να μελετήσουμε σε αρχικό στάδιο τον λόγο TFe/ DSRFe στα δείγματα της βροχής, ο οποίος διακρίνεται παρακάτω.





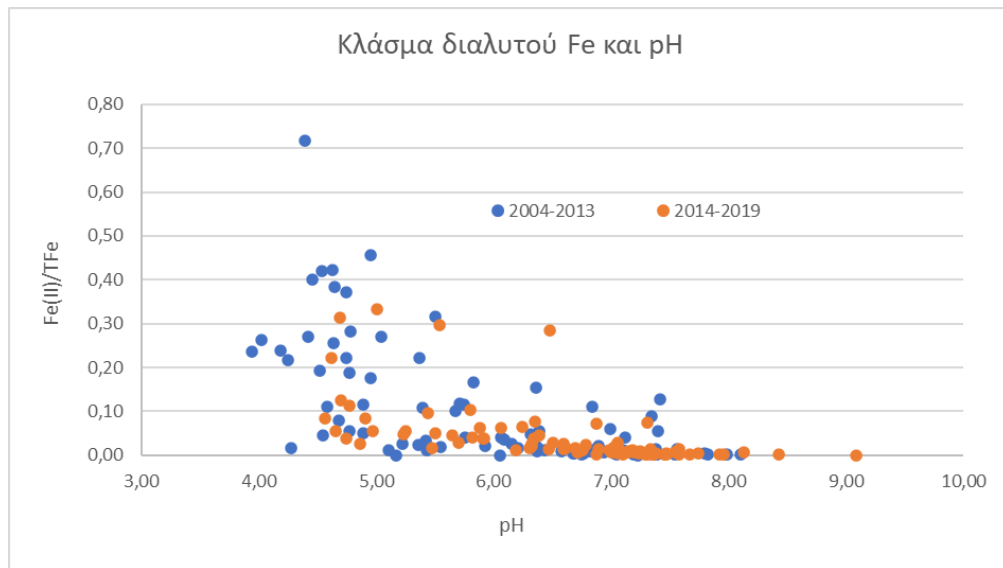
Διάγραμμα 4.6: Συσχέτιση ολικού διαλυτού (DSRFe\*100, mgr) με τον ολικό σωματιδιακό (TFe, mgr).



Διάγραμμα 4.7: Συσχέτιση ποσοστών διαλυτότητας σιδήρου (%) με τον ολικό σωματιδιακό (VWM TFe μg/l).

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι όταν έχουμε υψηλές ποσότητες ολικού TFe, η ποσότητα του διαλυτού σιδήρου DSRFe βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, ενώ με χαμηλότερα επίπεδα TFe, το ποσοστό του διαλυτού σιδήρου είναι πιο ικανοποιητικό. Μεγάλες ποσότητες ολικού σιδήρου προϋποθέτουν και αυξημένο σωματιδιακό φορτίο.

Η σχέση του ολικού σιδήρου (TFe) και των διαλυτών μορφών του σιδήρου μπορεί να μελετηθεί και σαν συνάρτηση του pH των δειγμάτων, και παρουσιάζεται παρακάτω στο διάγραμμα 4.8. Βλέπουμε, λοιπόν, τη σημασία του παράγοντα του pH της βροχής. Συγκεκριμένα, για τιμές  $5,5 < \text{pH} < 8,5$ , ο λόγος  $\text{Fe(II)}/\text{TFe}$ , πλησιάζει σχεδόν μηδενικές τιμές, που σημαίνει ότι σχεδόν μηδενικό ποσοστό του σιδήρου που εναποτίθεται είναι διαλυτό και βιοδιαθέσιμο. Διακρίνουμε, επίσης, ότι το ποσοστό αυτό βελτιώνεται σημαντικά για τιμές  $4 < \text{pH} < 5$ . Το βέβαιο είναι ότι το pH είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει έντονα τον διαθέσιμο σίδηρο και γι' αυτό και μελετάται εκτενώς παρακάτω.

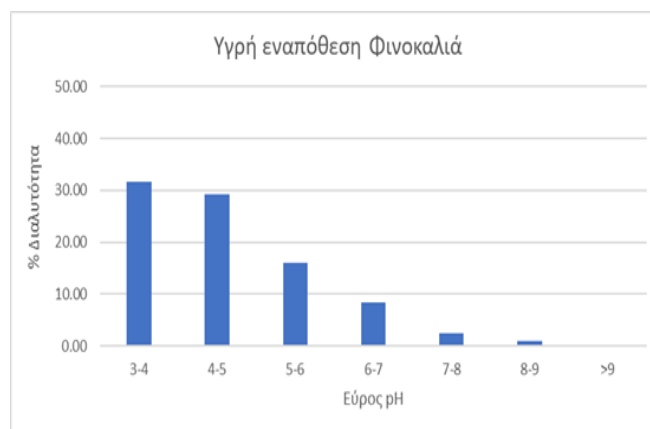


**Διάγραμμα 4.8: Λόγος διαλυτού Fe(II)/TFe σε σχέση με το pH**

Στο παραπάνω γράφημα 4.8 μελετάται η σχέση μεταξύ του διαθέσιμου διαλυτού Fe και του pH της υγρής εναπόθεσης. Όπως φαίνεται, η διαλυτότητα του σιδήρου τείνει να πλησιάζει μηδενικές τιμές όταν το pH της εναπόθεσης είναι μεγαλύτερο του 6,5. Σε αυτές τις τιμές pH μπορεί να κυμαίνεται μία εναπόθεση με προέλευση από τη Σαχάρα, πλούσια σε σωματιδιακό σίδηρο. Η αύξηση αυτή οφείλεται σε περιεκτικότητα σε  $\text{CaCO}_3$ , και θεωρείται ότι αντισταθμίζει την επίδραση της όξινης βροχής (Loye-Pilot et al., 1986).

Γενικά, το pH της βροχής κινείται σε εύρος τιμών μεταξύ 4.1 και 5.6, είναι δηλαδή ελάχιστα όξινο. Ωστόσο, το περιεχόμενο της σκόνης σε  $\text{CaCO}_3$ , και η διάλυση του σε παρακείμενα συστατικά (ιόντα ασβεστίου), οδηγεί πολλές φορές, σύμφωνα με πειράματα, σε σημαντική αύξηση του pH σε τάξεις τιμών 6-7. Η συμβολή σε ιόντα ασβεστίου θεωρείται ότι έχει γήινη προέλευση, υπάρχει όμως και μία περίπτωση να συμβάλουν σε αυτήν και ορισμένες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η επεξεργασία του τσιμέντου, αν και σε μικρό βαθμό (Loye-Pilot et al., 1986).

Σε περιπτώσεις, όπου συναντώνται αυξημένα επίπεδα θειικών και νιτρικών ιόντων ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) κυρίως ανθρωπογενής προέλευσης, η ατμοσφαιρική οξύτητα θα είναι αυξημένη (Liljestrand, H., 1983). Όταν η ατμοσφαιρική οξύτητα είναι αυξημένη και οι τιμές του pH διατηρούνται στο εύρος τιμών μεταξύ 4 – 6, παρατηρούμε, μια βελτίωση στα ποσοστά του διαλυτού σιδήρου κοντά στο 40 – 60%.

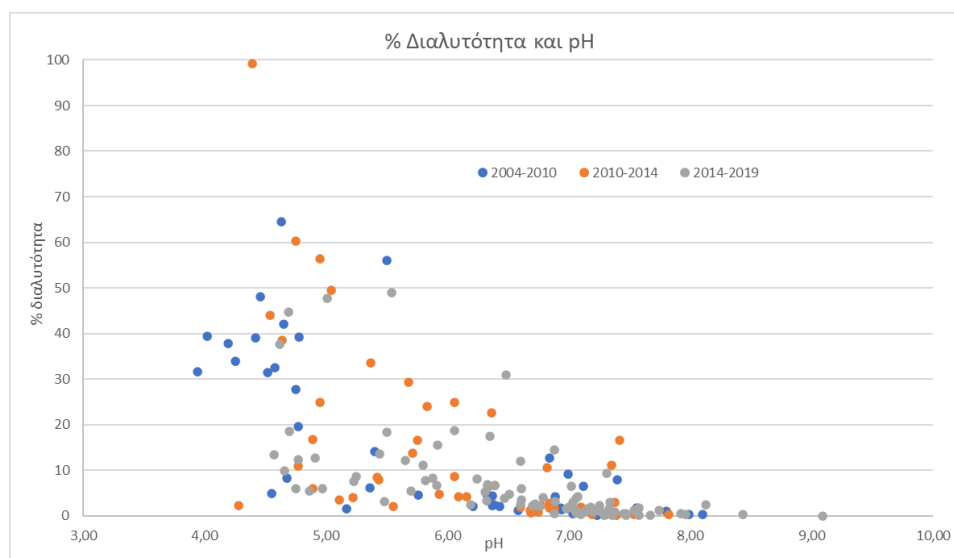


**Διάγραμμα 4.9: Ποσοστά τοις % διαλυτότητας του σιδήρου σε σχέση με το εύρος του pH**

Εύρος pH	% Διαλυτότητα Επεισόδια		% Διαλυτότητα Επεισόδια		% Διαλυτότητα Επεισόδια	
	2004-2010		2010-2014		2014-2019	
3-4	31,7 ± 0	1	-	0	-	0
4-5	33,5 ± 14,8	14	65,9 ± 79,1	12	16,7 ± 13,0	10
5-6	16,5 ± 20,2	5	29,56 ± 33,9	12	15,3 ± 14,0	14
6-7	7,8 ± 14,7	14	20,2 ± 32,8	16	8,1 ± 9,3	27
7-8	4,8 ± 8,4	10	3,8 ± 5,6	9	1,5 ± 1,8	38
> 8	0,3 ± 0	1	-	0	0,9 ± 1,1	3
<b>TOTAL</b>		<b>45</b>		<b>49</b>		<b>92</b>

Πίνακας 4.2: Εύρος pH και διαλυτότητα σιδήρου

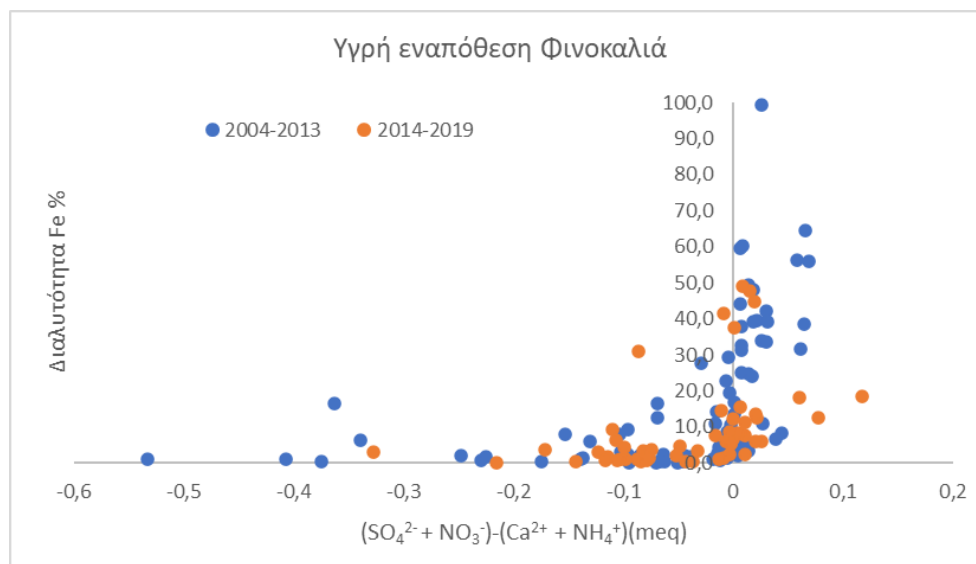
Στο εύρος 3 – 5 οι διαλυτότητες του σιδήρου είναι σημαντικές για τη συνεισφορά τους στη θάλασσα, ωστόσο με η αύξηση της ποσότητας ιόντων ασβεστίου  $Ca^{2+}$  στην αέρια μάζα, λόγω προσθήκης σωματιδιακής Σαχάριας σκόνης, αυξάνει τις τιμές του pH, με αποτέλεσμα η διαλυτότητα των μετάλλων να μειώνεται. Σε τιμές pH άνω του 7, τα ποσοστά της διαλυτότητας είναι τόσο χαμηλά που μπορούν να θεωρηθούν σχεδόν αμελητέα. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην ίδια περιοχή μελέτης από τους Ingall, E.D., et al., 2018, σε τιμές βασικού pH, η διαλυτότητα του σιδήρου κυμαινόταν στο 3,4%, ενώ όταν η τιμή του pH έπεφτε κάτω του 4, η διαλυτότητα αυξανόταν στο 35%.



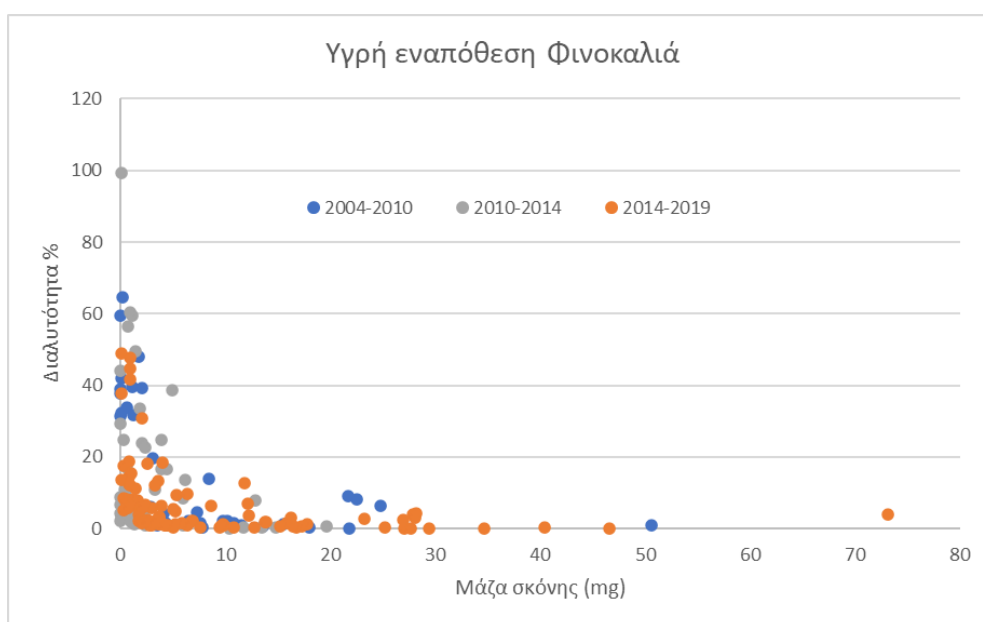
Διάγραμμα 4.10: Ποσοστά τοις % διαλυτότητας του σιδήρου σε σχέση με το pH

Άρα, ακόμη ένας παράγοντας που επηρεάζει τις τιμές της διαλυτότητας είναι και η παρουσία θεικών ιόντων και ιόντων ασβεστίου, καθώς αυτές επηρεάζουν τη τιμή του pH. Παρουσία θεικών ιόντων, οι τιμές του pH, είναι όξινες, ενώ όταν υπερिσχύουν τα ιόντα ασβεστίου συμβαίνει το αντίθετο. Αυτό συμβαίνει, καθώς τα θειικά ιόντα (όπως και τα νιτρικά ιόντα) αποτελούν χαρακτηριστικά ιόντα βιομηχανικής και αστικής ρύπανσης, κατά βάση βόρειας και δυτικής προέλευσης. Αντίθετα, τα ιόντα ασβεστίου (και τα αμμωνιακά ιόντα) είναι χαρακτηριστικά γήινης προέλευσης, που υποδηλώνει πιο βασικό pH και κατ' επέκταση μείωση της διαλυτότητας του σιδήρου.

Συνεπώς, εάν μελετήσουμε τη σχέση υπερίσχυσης μεταξύ των ιόντων σε ισοδύναμα (αφαίρεση  $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) - (\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)$  (meq)) και της διαλυτότητας, παρατηρούμε πως σε δείγματα όπου επικρατούν οι αρνητικές τιμές, δηλαδή τα ιόντα ασβεστίου, οι τιμές της διαλυτότητας είναι πολύ χαμηλές, αλλά αυξάνονται όσο υπερισχύει η παρουσία των θειικών ιόντων.

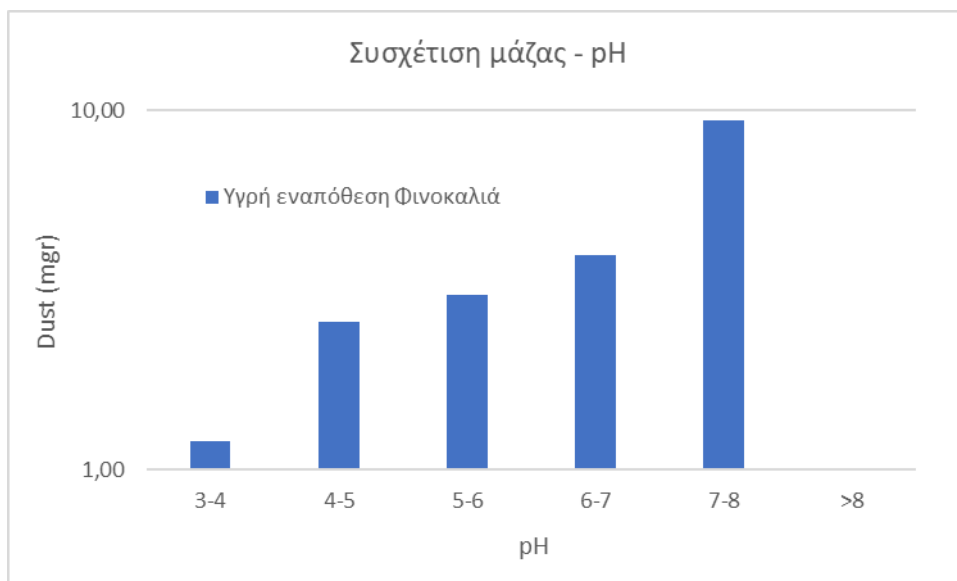


**Διάγραμμα 4.11: Διαλυτότητα σιδήρου (%) σε σχέση με τη παρουσία θειικών και νιτρικών ιόντων και ιόντων ασβεστίου και αμμωνιακών.**



**Διάγραμμα 4.12: Διαλυτότητα (%) σε σύγκριση με τη παρουσία σκόνης στο δείγμα.**

Τα υψηλά επίπεδα ιόντων ασβεστίου υποδηλώνουν μεγάλη παρουσία μάζας σκόνης, λόγω της γήινης προέλευσής τους. Η μάζα σκόνης είναι πλούσια σε σωματιδιακό υλικό σε μορφή ορυκτής μάζας και στη συγκεκριμένη περίπτωση ορυκτού σιδήρου με υψηλή ανθεκτικότητα στη διαλυτοποίηση. Η σχέση αυτή μεταξύ διαλυτότητας του σιδήρου και μάζας σκόνης παρουσιάζεται και παραπάνω στο διάγραμμα 4.12, όπου το ποσοστό σιδήρου που είναι διαλυτός μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας σωματιδιακής μάζας στο δείγμα, σε πολλές περιπτώσεις έχει προσεγγίσει το μηδέν σε ποσοστά.



Διάγραμμα 4.13: Παρουσία σκόνης μάζας dust (mgr) προς τα αντίστοιχα ποσοστά pH στο δείγμα

Εύρος pH	Υγρή εναπόθεση		
	Μέση τιμή σκόνης (mg)	Απόκλιση	Αριθμός events
3-4	1,2	0,0	1
4-5	2,6	4,5	28
5-6	3,1	3,4	26
6-7	4,0	4,5	41
7-8	9,4	6,4	23
> 8	0,0	0,0	0

Πίνακας 4.3 : Μέσες τιμές σκόνης dust (mgr)

Συγκρίνοντας τα δύο μεγέθη, γίνεται φανερό πως η αύξηση της ποσότητας της μάζας σκόνης, συνοδεύεται από αύξηση του pH. Άρα, σε επεισόδια με έντονη παρουσία σκόνης, οι τιμές του pH θα αυξάνονται, με αποτέλεσμα οι διαλυτότητα του σιδήρου και κατ' επέκταση και η βιοδιαθεσιμότητά του να μειώνονται.

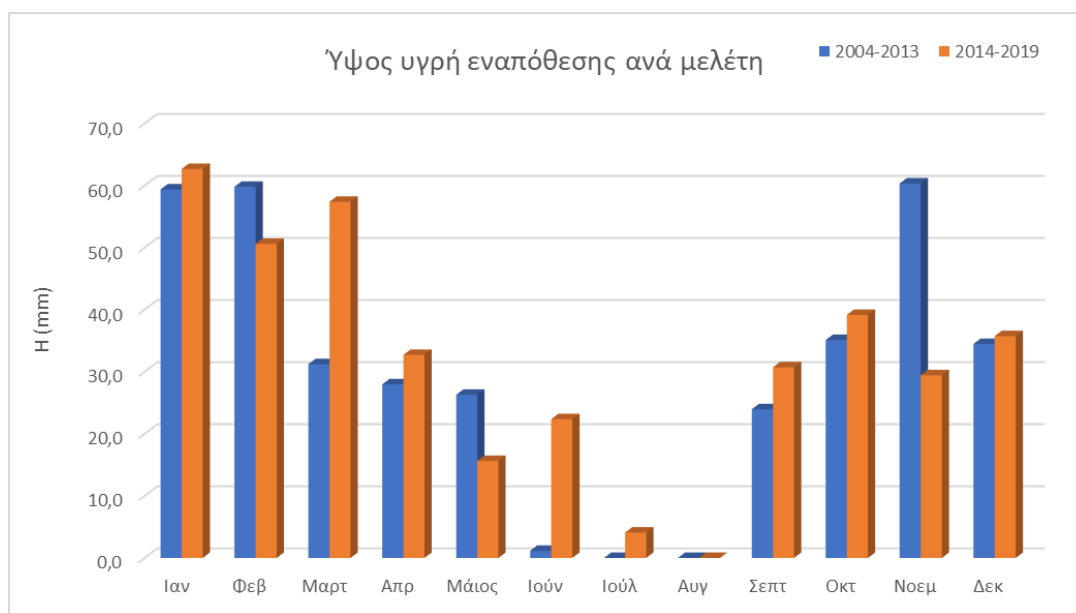
Συνεπώς, η μάζα σκόνης παίζει μεγάλο ρόλο στη διαλυτότητα, λόγω της επίδρασης που έχει στις τιμές του pH. Βλέπουμε, ότι, σε περίπτωση αερίων μαζών με Σαχάρια προέλευση, ακόμα και αν έχουμε υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο, ένα ασήμαντο ποσοστό αυτού θα είναι διαλυτός και βιοδιαθέσιμος σε οργανισμούς.

Η επίδραση του pH στη διαλυτότητα του σιδήρου, είναι πολύ σημαντική. Ακόμα και μία μονάδα αύξησης του pH σε πιο αναγωγικές τιμές μπορεί να επηρεάσει τα επίπεδα του διαθέσιμου σιδήρου στο φυτοπλαγκτόν.

## 4.3 Εποχική διακύμανση σιδήρου

### 4.3.1 Εποχικότητα υγρής εναπόθεσης

Οι υγρές εναποθέσεις στη περιοχή του Φινοκαλιά παρουσιάζουν έντονη εποχικότητα. Τα μεγαλύτερα ύψη βροχής εντοπίζονται κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, δηλαδή μεταξύ Σεπτεμβρίου και Μαρτίου, ενώ μειώνεται έντονα στους θερινούς μήνες μεταξύ Απριλίου και Αυγούστου.

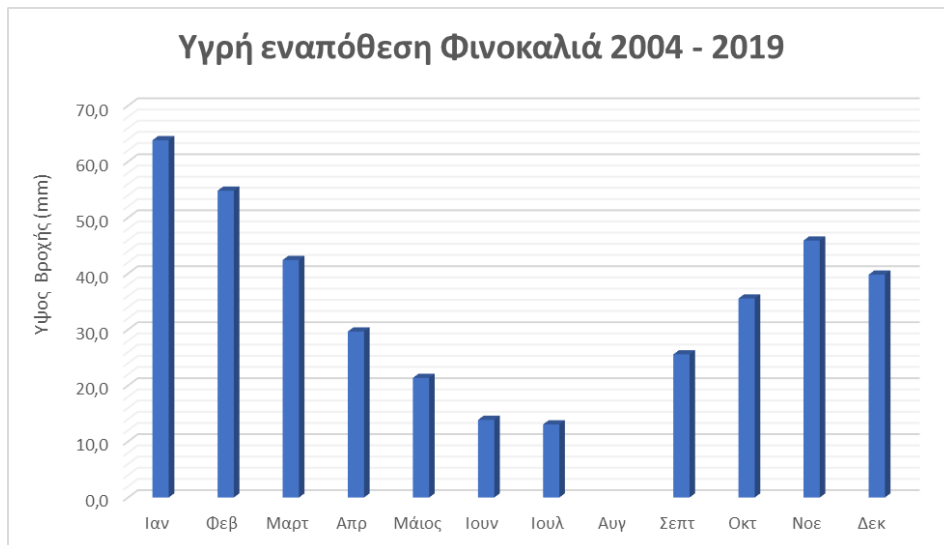


Διάγραμμα 4.14: Ύψος υγρής εναπόθεσης για μελέτες 2004 – 2014 σε σύγκριση με την εν λόγω μελέτη 2014-2019.

Στο παραπάνω γράφημα παρουσιάζεται το ύψος των υγρών εναποθέσεων για τον δειγματολήπτη υγρής εναπόθεσης του σταθμού στον Φινοκαλιά για τα δείγματα που λήφθηκαν τη περίοδο 2014 - 2019, όπως προέκυψαν από τον όγκο της εναπόθεσης και τη διάμετρο του χωνιού του συλλέκτη, σε σύγκριση με τις προηγούμενες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ 2004-2014. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το ύψος που υπολογίστηκε από τον συλλέκτη έχει συγκριθεί με απευθείας δεδομένα από μετεωρολογικό σταθμό, έτσι ώστε να σχηματίσουμε καλύτερη εικόνα των βροχοπτώσεων στη περιοχή.

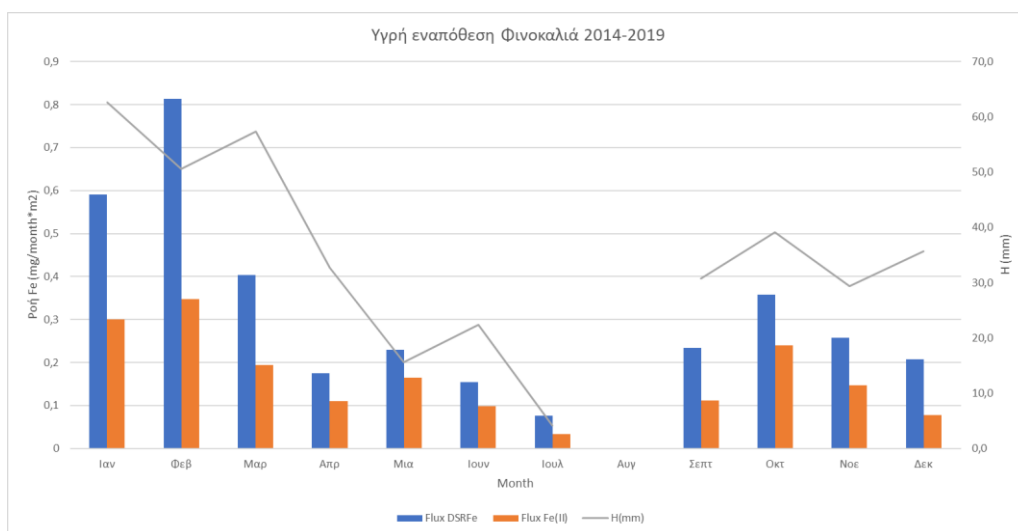
Με τη βοήθεια των δεδομένων από τον μετεωρολογικό σταθμό, αλλά και των προηγούμενων μελετών που πραγματοποιήθηκαν για δείγματα μεταξύ 2004 – 2010 (Θεοδόση Χ.) και 2010 – 2014 (Τσαγκαράκη Μ.), μπορούμε να συγκεντρώσουμε στοιχεία για τουλάχιστον 15 έτη βροχοπτώσεων στην ίδια περιοχή.

Συγκρίνοντας τα γραφήματα 4.14 και 4.15, βλέπουμε πως η εποχικότητα των βροχοπτώσεων διατηρείται σε σταθερό επίπεδο με χαμηλές βροχοπτώσεις το καλοκαίρι και υψηλές τον χειμώνα. Μπορούμε, ωστόσο, να εντοπίσουμε ορισμένες διαφορές κυρίως στους χειμερινούς μήνες του Φεβρουαρίου και του Νοεμβρίου όπου οι υγρές εναποθέσεις μειώθηκαν τα τελευταία έτη, αλλά και για τους θερινούς μήνες Μάρτιο και Ιούνιο, όπου το ύψος των υγρών εναποθέσεων αυξήθηκε αρκετά. Γενικά, παρατηρείται αύξηση του ύψους των βροχοπτώσεων τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες και μείωση για τους φθινοπωρινούς και χειμερινούς μήνες.



Διάγραμμα 4.15: Υψος υγρής εναπόθεσης για όλα τα δείγματα μεταξύ 2004-2019.

Χαρακτηριστικό και στις δύο περιπτώσεις είναι το ύψος της βροχής για τον μήνα Σεπτέμβριο, το οποίο προσεγγίζει υψηλές τιμές περίπου 30 mm. Το αντίστοιχο ύψος σε υγρές εναποθέσεις που μελετήθηκαν στη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου για τη δεκαετία του 1990 (Kubilay, N., 2001; Tuncel, G., 2001), υπολογιζόταν κάτω από τα 10 mm, έως και μηδενικό. Αντίστοιχα, το ύψος εναπόθεσης του Δεκεμβρίου στη δική μας περίπτωση είναι πολύ χαμηλότερο ( $\approx 35$  mm) σε σχέση με τη μελέτη των Tuncel, G., 2001, όπου το ύψος της βροχής ήταν σχεδόν διπλάσιο ( $\approx 80$  mm). Σε σχέση με μελέτες των προηγούμενων δεκαετιών, λοιπόν, όπου ο μήνας Σεπτέμβριος θεωρούταν κομμάτι της θερινής περιόδου, τα τελευταία 15 έτη χαρακτηρίζεται ως χειμερινός.



Διάγραμμα 4.16: Μέση μηνιαία ροή εναπόθεσης δύο μορφών σιδήρου (Fe(II) και DSRFe), σε σχέση με το ύψος της υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά.

Η σχέση του σιδήρου και του ύψους των υγρών εναποθέσεων παρουσιάζεται στο γράφημα 4.16 παρακάτω, μελετώντας τη συσχέτιση μεταξύ ροής σιδήρου και ύψους βροχόπτωσης. Διακρίνουμε πως η μέση μηνιαία εναπόθεση ροής σιδήρου μειώνεται για τους μήνες Απρίλιο – Σεπτέμβριο, ενώ βρίσκεται σε αύξηση για τους μήνες Οκτώβριο –



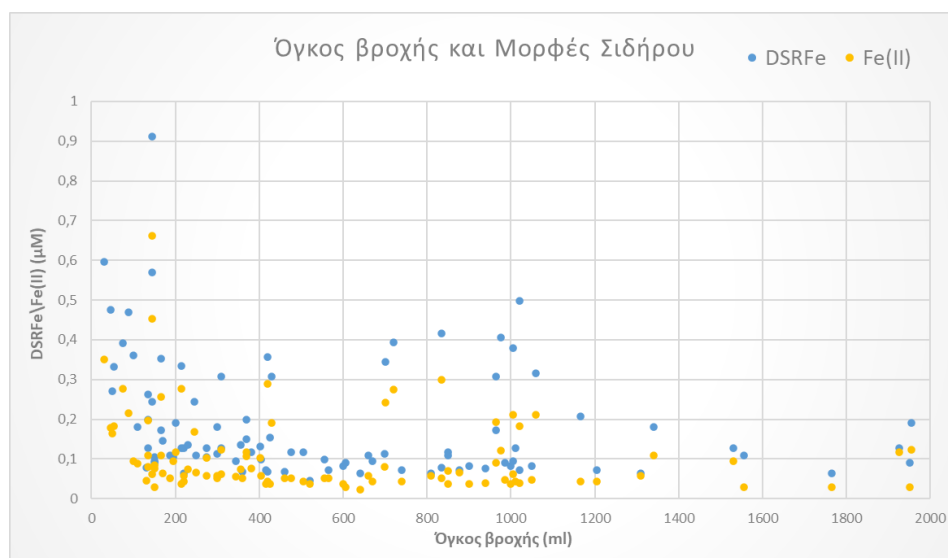
Μάρτιο. Συνεπώς, σε περιόδους μικρών βροχοπτώσεων, αντίστοιχα και η εναπόθεση στοιχείων περιορίζεται.

Γενικά, οι υγρές εναποθέσεις που μετρούνται στη περιοχή του Φινοκαλιά, είναι χαμηλότερες σε σχέση με άλλες περιοχές της Κρήτης, όπου έχουν γίνει αντίστοιχες μελέτες, όπως αυτή του αστικού Ηρακλείου. Το φαινόμενο αυτό είναι αναμενόμενο, αφού οι αέριες μάζες προσεγγίζουν το νησί της Κρήτης από τη περιοχή των Χανίων (βορειοδυτική προέλευση) και εξασθενούν όσο πλησιάζουν ανατολικά τη περιοχή του Λασιθίου (Mihalopoulos et.al., 1997).

Ωστόσο, εκτός από τον αριθμό των βροχών, η ροή της συγκέντρωσης στοιχείων επηρεάζεται και από άλλον έναν παράγοντα, αυτόν του όγκου της βροχής. Παρατηρείται σχέση αραιώσης μεταξύ της ποσότητας της εναπόθεσης και της συγκέντρωσης του σιδήρου. Οι Baeyens et.al., 1990, παρουσιάζουν μία συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων διαλυτών μετάλλων και του όγκου της βροχής, η οποία παρουσιάζεται με την παρακάτω εξίσωση:

- $C = A + B/P$ ,  
όπου : C, η συγκέντρωση του μετάλλου στην εναπόθεση, P, ο όγκος της βροχής, και A, B, συντελεστές της καμπύλης.

Σύμφωνα με την εξίσωση, όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος της βροχής, τόσο πιο αραιωμένη θα είναι η συγκέντρωση του στοιχείου. Η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης με την αύξηση του όγκου της βροχής διακρίνεται παρακάτω στο γράφημα μορφών σιδήρου (DSRFe, Fe(II)  $\mu\text{M}$ ) και όγκου βροχής (ml), όπου σε χαμηλότερους όγκους βροχής παρατηρούνται πιο αυξημένα επίπεδα συγκεντρώσεων διαλυτού σιδήρου σε σύγκριση με τους αυξημένους όγκους βροχής όπου ο σίδηρος διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα.



Διάγραμμα 4.17 Μέση μηνιαία ροή εναπόθεσης δύο μορφών σιδήρου (Fe(II) και DSRFe), σε σχέση με το ύψος της υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά.

Άρα, σε επεισόδια χαμηλής εναπόθεσης θα πρέπει να παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις Fe, ενώ όσο αυξάνεται ο όγκος της βροχής η συγκέντρωση του σιδήρου θα εμφανίζει μείωση λόγω αραιώσης. Συνεπώς, παρ' ότι είναι δείγματα με χαμηλό όγκο, θα συνεισφέρουν περισσότερο στο μέσο όρο συγκεντρώσεων για τον σίδηρο.

Για να μπορέσει να γίνει, λοιπόν, σύγκριση των συγκεντρώσεων ανεξάρτητα του όγκου βροχής στην παρακάτω έρευνα, χρησιμοποιείται το μέγεθος της Μέσης Τιμής Σταθμισμένου Όγκου (Volume Weighted Mean, VWM) :

$$VWM(X) = \frac{\sum h_i [x] i}{\sum h_i}$$

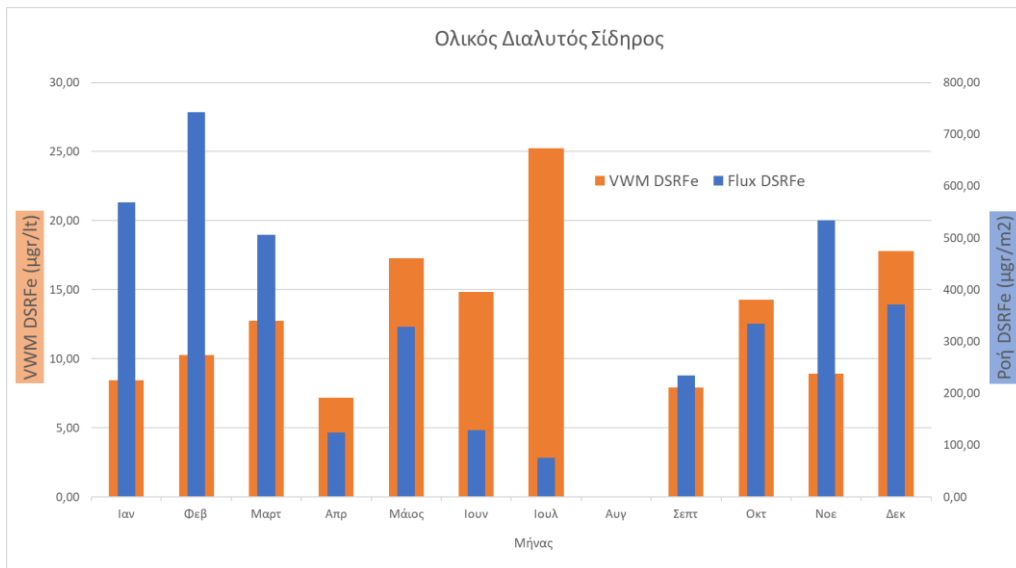
Όπου :  $h_i$ , το ύψος της βροχής ανά δείγμα  $i$  και  $[x]$ , η συγκέντρωση της ένωσης  $X$  του δείγματος  $i$ .

Οι τιμές VWM(μmol/L)για διαφορετικές τιμές σιδήρου όσων αφορά την εν λόγω μελέτη, παρουσιάζονται παρακάτω σε πίνακα.

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ VWM 2014- 2019						
ΜΗΝΕΣ	DSRFe (μmol/L)		Fe(II) (μmol/L)		TFe(μmol/L)	
	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση
Ιανουάριος	0,14	0,07	0,08	0,03	12,44	23,20
Φεβρουάριος	0,21	0,17	0,10	0,06	4,58	4,73
Μάρτιος	0,14	0,05	0,06	0,03	3,50	3,18
Απρίλιος	<b>0,11</b>	0,07	0,07	0,05	11,17	13,20
Μάιος	0,36	0,28	<b>0,26</b>	0,21	<b>42,45</b>	44,89
Ιούνιος	0,16	0,13	0,10	0,08	11,24	9,92
Ιούλιος	<b>0,45</b>	0,20	0,24	0,16	7,59	8,49
Αύγουστος	0,00		0,00		0,00	
Σεπτέμβριος	0,14	0,05	0,07	0,04	37,58	65,67
Οκτώβριος	0,17	0,08	0,11	0,05	12,81	11,70
Νοέμβριος	0,13	0,08	0,08	0,04	7,07	5,57
Δεκέμβριος	0,13	0,06	<b>0,06</b>	0,04	<b>3,36</b>	2,54

Πίνακας 4.4: Τιμές μέσου σταθμισμένου όγκου VWM (μmol/l) και οι τυπικές αποκλίσεις τους ανά μήνα.

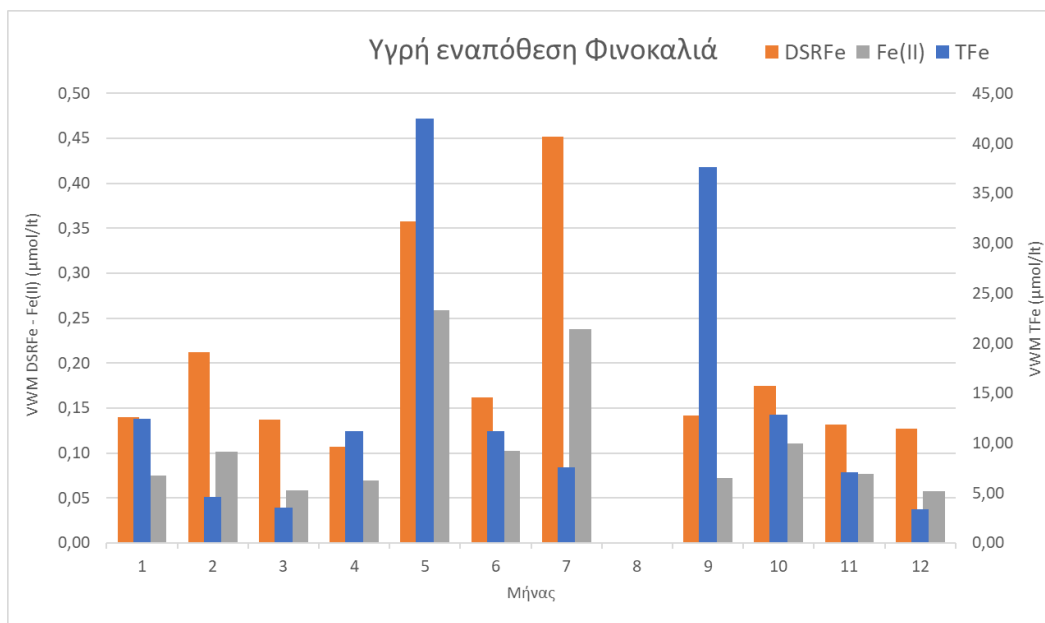
Οι τιμές του VWM για τον συνολικό διαλυτό σίδηρο DSRFe κυμαίνονται στο 0,11 – 0,45 μmol/l για υγρές εναποθέσεις Φινοκαλιά, με την χαμηλότερη τιμή να εμφανίζεται τον Απρίλιο και την υψηλότερη τον Ιούλιο. Για τον δισθενή σίδηρο Fe(II) κυμαίνονται μεταξύ 0,06 – 0,26 μmol/l, όπου η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται τον Δεκέμβριο, ενώ η υψηλότερη τον Μάιο, ενώ για τον συνολικό σίδηρο οι τιμές είναι 3,36 – 42,45 μmol/l, με τον Δεκέμβριο να έχει χαμηλές τιμές και τον Μάιο πολύ υψηλές. Γενικά, τόσο στον ολικό διαλυτό DSRFe, όσο και στον δισθενή Fe(II), παρατηρούμε πως υψηλότερες τιμές σχετικά με τον υπόλοιπο χρόνο εμφανίζονται τους μήνες Μάιο και Ιούλιο, παρ' όλο που όπως είδαμε το ύψος των βροχοπτώσεων γι' αυτούς τους μήνες είναι από τα χαμηλότερα μέσα στο έτος. Αντίστοιχα, και για τον ολικό TFe οι υψηλότερες τιμές VWM παρουσιάζονται τους μήνες Μάιο και Σεπτέμβριο. Συνεπώς, παρ' όλο που οι έντονες βροχοπτώσεις θα φέρνουν θεωρητικά και μεγαλύτερες ποσότητες σιδήρου, βλέπουμε πως πρακτικά και λόγω αραίωσης, εντοπίζεται αυξημένος σίδηρος στις χαμηλές εναποθέσεις.



Διάγραμμα 4.18: Ροή διαλυτού DSRFe (μgr/m²) και VWM DSRFe (μgr/lt) ανά μήνα

Η αντιδιαστολή μεταξύ ροών των εναποθέσεων και της διόρθωσης με τον όγκο παρατηρείται και στο διάγραμμα 4.18. Μελετώντας αποκλειστικά τις ροές του σιδήρου, βλέπουμε πώς αυτές είναι αυξημένες κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών όπου και η βροχόπτωση είναι υψηλότερη. Αντίθετα τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω χαμηλών εναποθέσεων η ροή του σιδήρου μειώνεται.

Ωστόσο, με μία διόρθωση όσων αφορά την ποσότητα της εναπόθεσης δείχνει πως εμπεριέχεται περισσότερος σίδηρος ανά λίτρο εναπόθεσης (VWM μgr/lt) στους καλοκαιρινούς μήνες σε σχέση με όλο το υπόλοιπο έτος.



Διάγραμμα 4.19 Μέση μηνιαία τιμή σταθμισμένου όγκου VWM των μορφών σιδήρου (Fe(II), DSRFe, TFe).

Οι εκροές από ποταμούς στη περιοχή της Μεσογείου είναι τόσο μικρής έντασης, όσο και περιορισμένες τοπικά, με αποτέλεσμα να μη μπορούν να επηρεάσουν πιο απόμακρες περιοχές όπως αυτή της Κρητικής θάλασσας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ατμοσφαιρικές

μεταφορές και εναποθέσεις να είναι μεγάλης σημασίας για τη παρουσία ιχνοστοιχείων στο θαλάσσιο οικοσύστημα, γι' αυτό παράγοντες όπως η εποχικότητα των βροχών, αλλά και το ύψος τους να επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του διαθέσιμου σιδήρου. Όπως είδαμε, οι βροχοπτώσεις κυρίως επικρατούν στη περίοδο Οκτωβρίου – Απριλίου, με αποτέλεσμα να έχουν τη δυνατότητα να συμβάλουν περισσότερο στη μεταφορά σιδήρου.

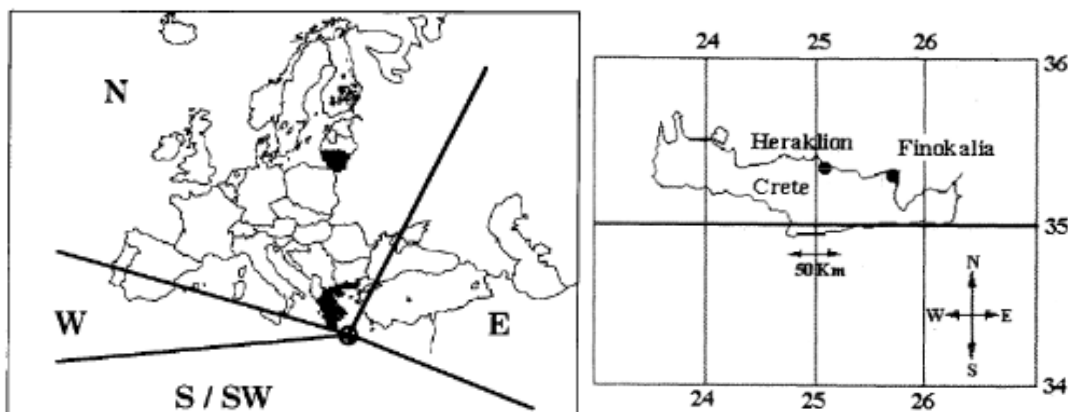
Το ύψος της υγρής εναπόθεσης μπορεί να επηρεάσει τα επίπεδα του σιδήρου που μελετάμε αφού παρατηρείται σχέση αραιώσης μεταξύ της ποσότητας της εναπόθεσης και της συγκέντρωσης του σιδήρου. Γι' αυτόν τον λόγο τα επίπεδα του σιδήρου μελετώνται σε τιμές VWM από εδώ και στο εξής.

#### 4.3.2 Επεισόδια σκόνης

Ένας παράγοντας που επηρεάζει έντονα τον εμπλουτισμό της Μεσογείου θάλασσας είναι η μετεωρολογία της ατμόσφαιρας. Πέρα από τον τόπο δημιουργίας της αέριας μάζας (πηγή), ιδιαίτερη σημασία εμφανίζει και η διέλευσή της προς τα εμάς, καθώς μπορεί να εμπλουτιστεί από την πορεία της.

Προτού οι υγρές εναποθέσεις καταλήξουν στο σταθμό του Φινοκαλιά, οι αέριας μάζες που τις δημιουργούν έχουν μεταφερθεί από μακρινές αποστάσεις, με αποτέλεσμα να έχουν εμπλουτιστεί με χημικές ενώσεις ανάλογες με τη περιοχή της προέλευσής τους. Γι' αυτό και όπως θα δούμε, εντοπίζουμε ειδοποιούς διαφορές μεταξύ μαζών με προέλευση από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα σε σύγκριση με αέριας μάζες με πιο γήινη προέλευση, όπως π.χ. ερήμους της Αφρικής και της Ασίας.

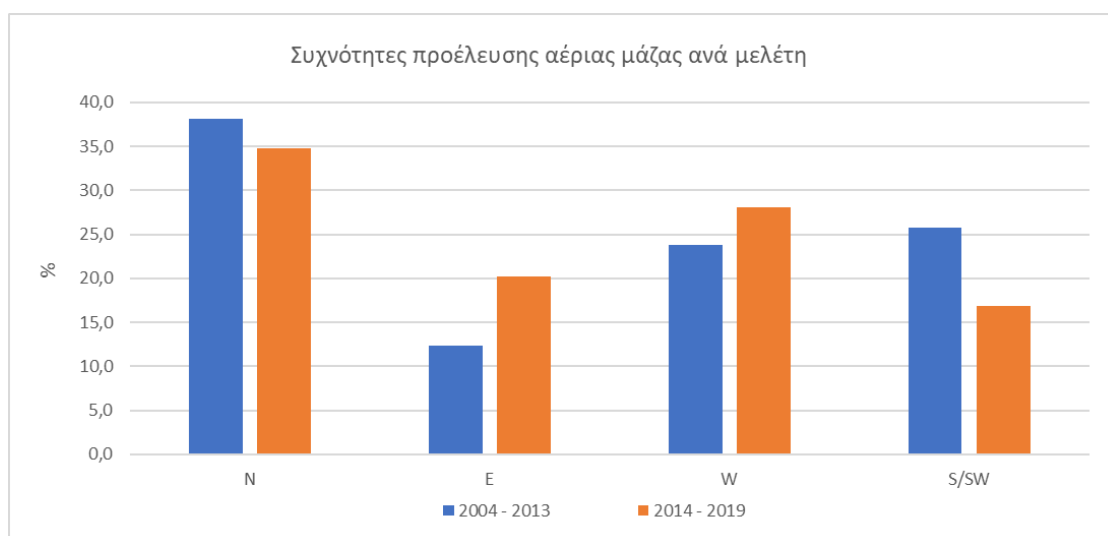
Στη συγκεκριμένη μελέτη για τη διευκόλυνση της διατριβής, χωρίσαμε τις προελεύσεις των αερίων μαζών σε τέσσερις κατηγορίες : ανατολική (E), δυτική (W), βόρεια (N) και νότια/νοτιοδυτική (S/SW). Οι ανατολικές και νότιες/νοτιοδυτικές αέριας μάζες αναμένεται να επηρεάζονται από ερημικές εκτάσεις της βόρειας Αφρικής και των αραβικών χωρών, και να χαρακτηρίζονται από ιόντα και ιχνοστοιχεία γήινης προελεύσεως (ορυκτά) – ειδικά οι νότιες, αφού η έρημος Σαχάρα βρίσκεται λίγα χλμ από το νησί της Κρήτης. Αντίθετα, αέριας μάζες με προέλευση από βόρειες και δυτικές χώρες, αναμένεται να έχουν κατακλιστεί από το ανθρωπογενές στοιχείο, λόγω των έντονων βιομηχανικών και αστικών δραστηριοτήτων που πραγματοποιούνται εκεί. Η προσέγγιση των αερίων μαζών προς τον σταθμό του Φινοκαλιά παρουσιάστηκε και στην εικόνα 2.3 στην ενότητα 2.1.



Εικόνα 4.1: Προέλευση αερίων μαζών που προσεγγίζουν τον σταθμό του Φινοκαλιά (Mihalopoulos et.al., 1997; Kouvarakis et.al., 2000).

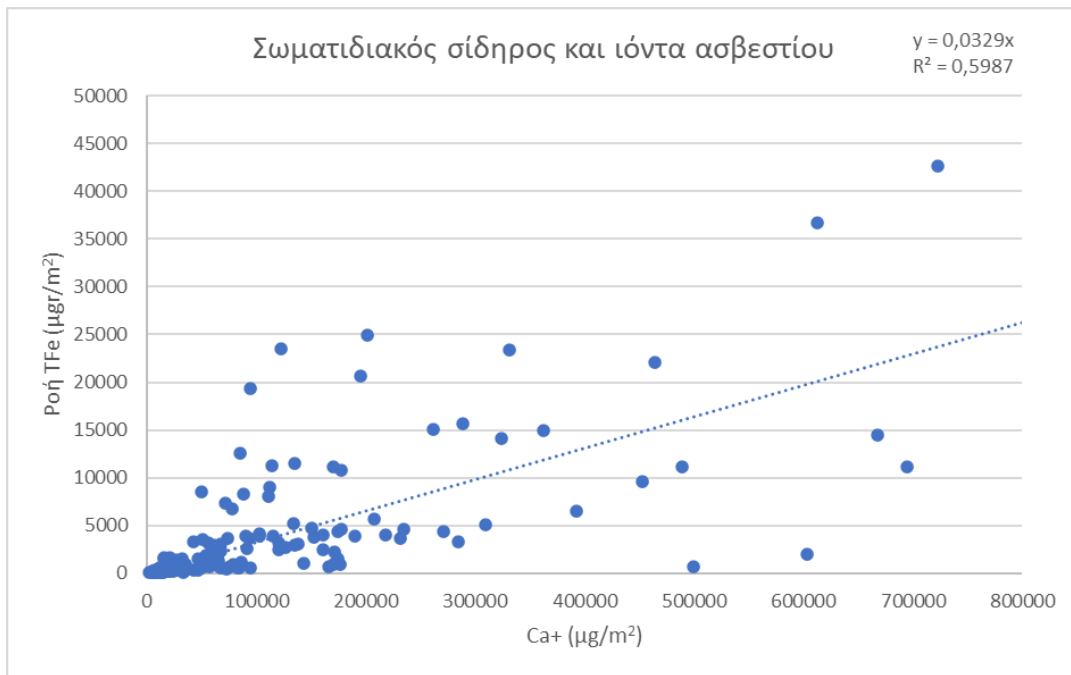
Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται με τη μελέτη της ρетроπορείας μίας αέριου μάζας μέχρις ότου να φτάσει στον ατμοσφαιρικό σταθμό. Οι ρетроπορείες (trajectories) εντοπίζονται στα 1000m και στα 3000 m σε 24ωρη βάση κάθε μεσημέρι 12:00 UTC. Αυτό πραγματοποιείται με το πρόγραμμα HYSPLIT – 4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, Draxler and Hess, 1998).

Λόγω του στρώματος ανάμιξης (περίπου 1200 m) στη στήλη του αέρα, οι ρетроπορείες αναγνωρίζονται και στα 3km, έτσι ώστε να γνωρίζουμε αν κάποια αέρια μάζα/επεισόδιο επηρεάζει τα δείγματά μας στο κάτω στρώμα όπου έχουμε μεγαλύτερη ομοιογένεια. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, μελετάμε τις πορείες του κάτω στρώματος, καθώς επηρεάζουν τα δείγματά μας άμεσα. Αέριες μάζες που προέρχονται από μίξη πολλών ρетроπορειών, ή χαρακτηρίζονται από τοπικούς ανέμους δεν λήφθηκαν υπόψη.

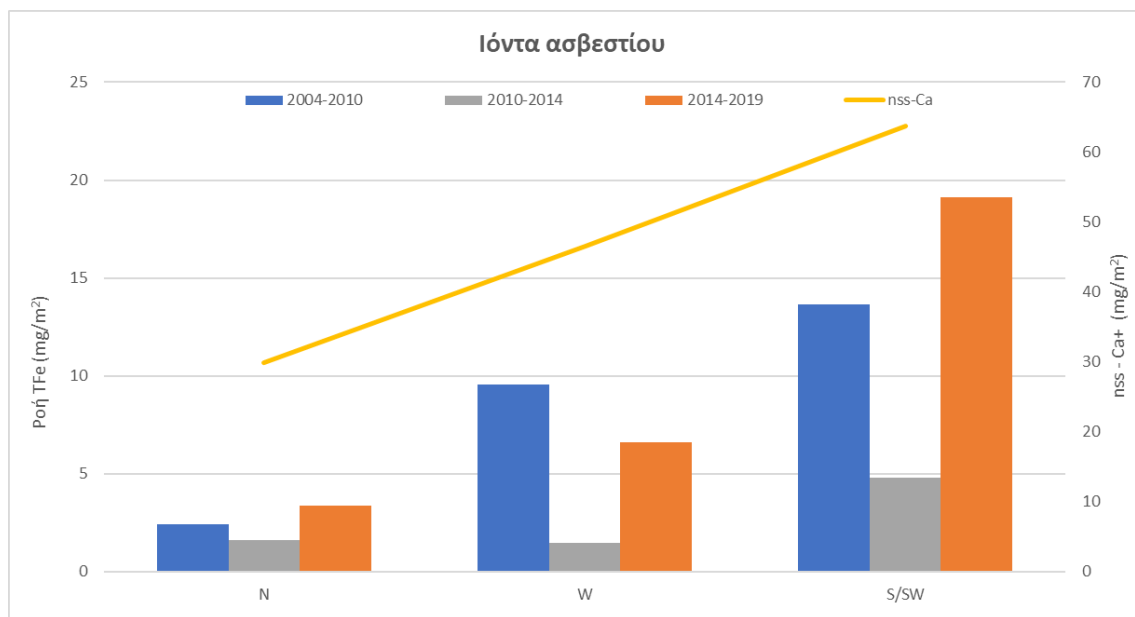


Διάγραμμα 4.20: Σύγκριση μεταξύ συχνοτήτων εμφάνισης προέλευσης μάζας μεταξύ των μελετών Theodosi, 2010 – Tsagkaraki, 2014 και της παρούσας μελέτης.

Συγκρίνοντας τη συχνότητα εμφάνισης κάθε προέλευσης μεταξύ αυτής και των προηγούμενων μελετών (γράφημα 4.20), φαίνεται πως οι βόρειοι άνεμοι (N) είναι οι πιο συχνοί στη περιοχή. Αμέσως μετά, ακολουθούν οι δυτικοί (W), οι νότιο – νοτιοδυτικοί (S/SW) και τελευταίοι σε συχνότητα οι ανατολικοί (E). Ωστόσο, σε σύγκριση με τη προηγούμενη δεκαετία, βλέπουμε πως η συχνότητα εμφάνισης βόρειων και νότιων αερίων μαζών έχει μειωθεί, ενώ αντίθετα ο ανατολικές και οι δυτικές αέριες μάζες αυξήθηκαν σε ποσότητα εμφάνισης. Ειδικά, όσον αφορά τις αέριες μάζες με προέλευση νότια – νοτιοδυτική, η μείωση αυτή μπορεί να παρουσιάσει αρνητικές επιπτώσεις στη τροφοδότηση της ανατολικής Μεσογείου με ιχνοστοιχεία και θρεπτικά, λόγω της περιεκτικότητάς τους σε ορυκτά μέταλλα. Το χαρακτηριστικό αυτό της προέλευσης μίας αέριας μάζας διακρίνεται και παρακάτω στα γραφήματα 4.22 και 4.24.

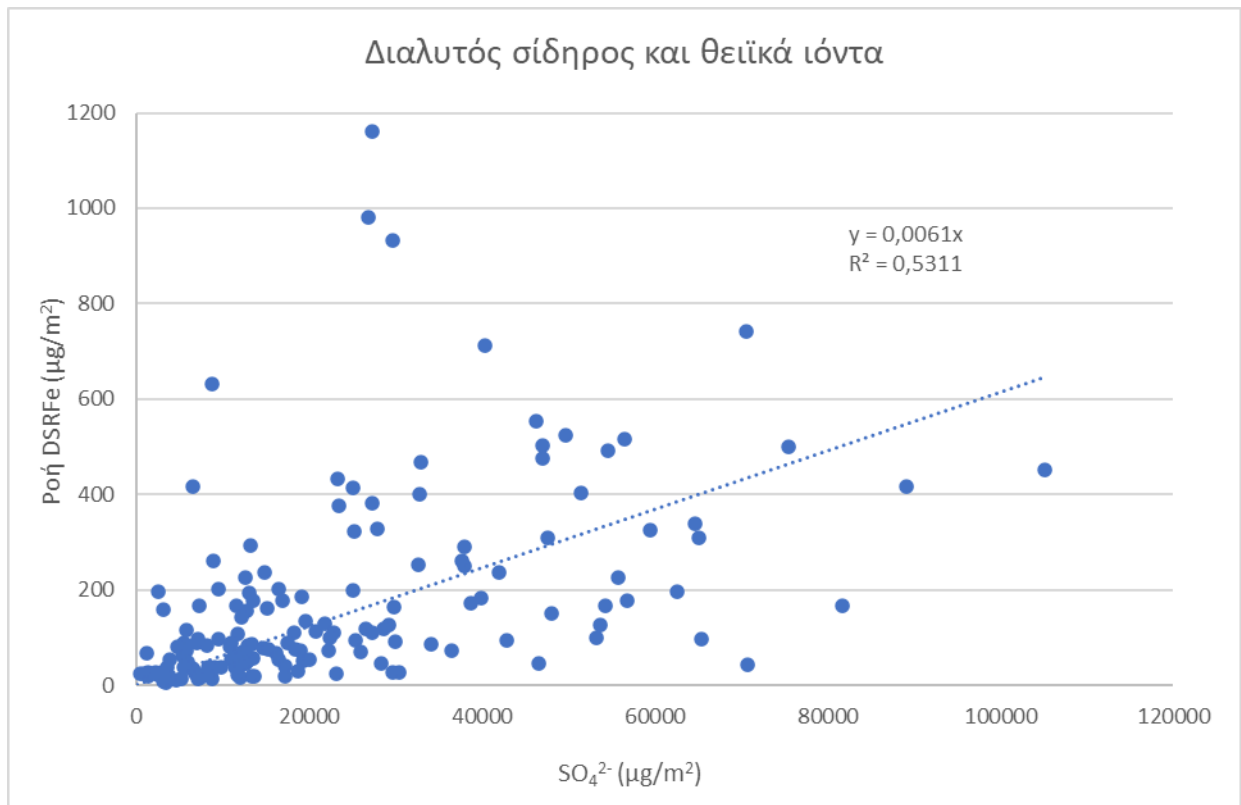


Διάγραμμα 4.21: Συσχέτιση ολικού σωματιδιακού Fe (TFe, μg/m<sup>2</sup>) και ιόντων ασβεστίου (Ca+, μg/m<sup>2</sup>)

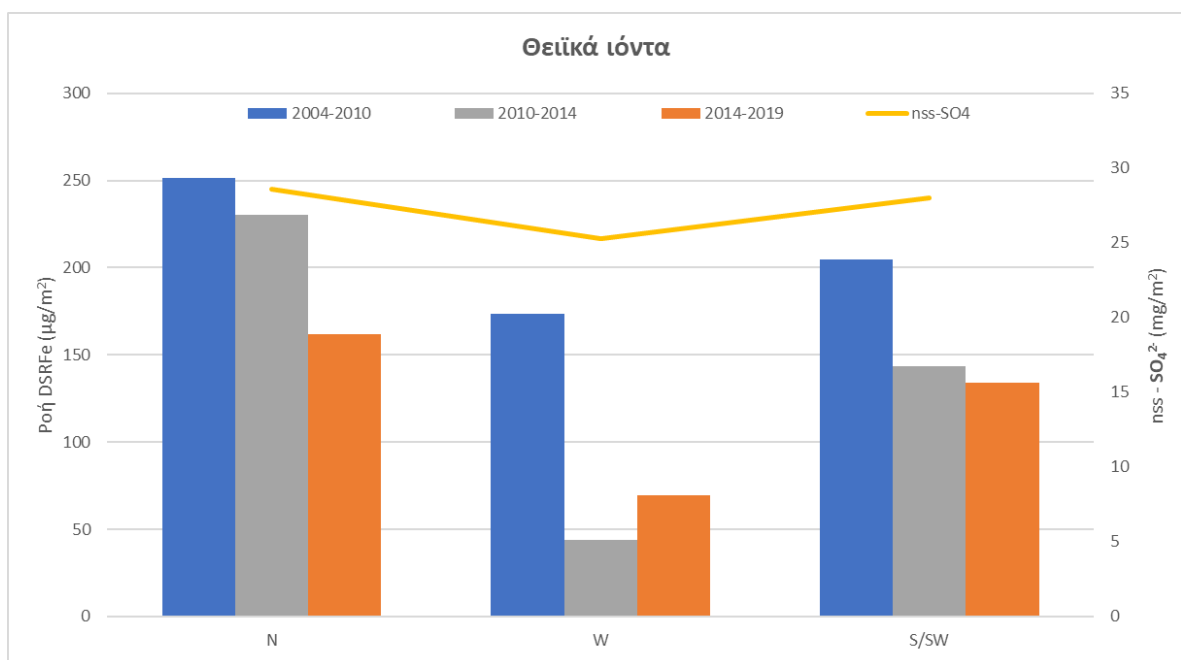


Διάγραμμα 4.22: Προέλευση αέριας μάζας σε σύγκριση με τη ροή του ολικού σιδήρου και τη περιεκτικότητα του δείγματος σε ιόντα ασβεστίου (εκτός αλάτων της θάλασσας, nss).

Όπως διακρίνουμε στο γράφημα 4.22, οι νότιο – νοτιοδυτικές αέριες μάζες εμφανίζουν τόσο την υψηλότερη ροή ολικού σιδήρου (TFe, mg/m<sup>2</sup>), όσο και τις υψηλότερες ποσότητες ιόντων ασβεστίου (non sea salt Ca<sup>2+</sup>), mg/m<sup>2</sup>, και ακολουθούνται από τις δυτικές και τέλος τις βόρειες αέριες μάζες.



Διάγραμμα 4.23: Συσχέτιση ολικού διαλυτού DSRFe (DSRFe, μg/m<sup>2</sup>) και θειικών ιόντων (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, μg/m<sup>2</sup>)

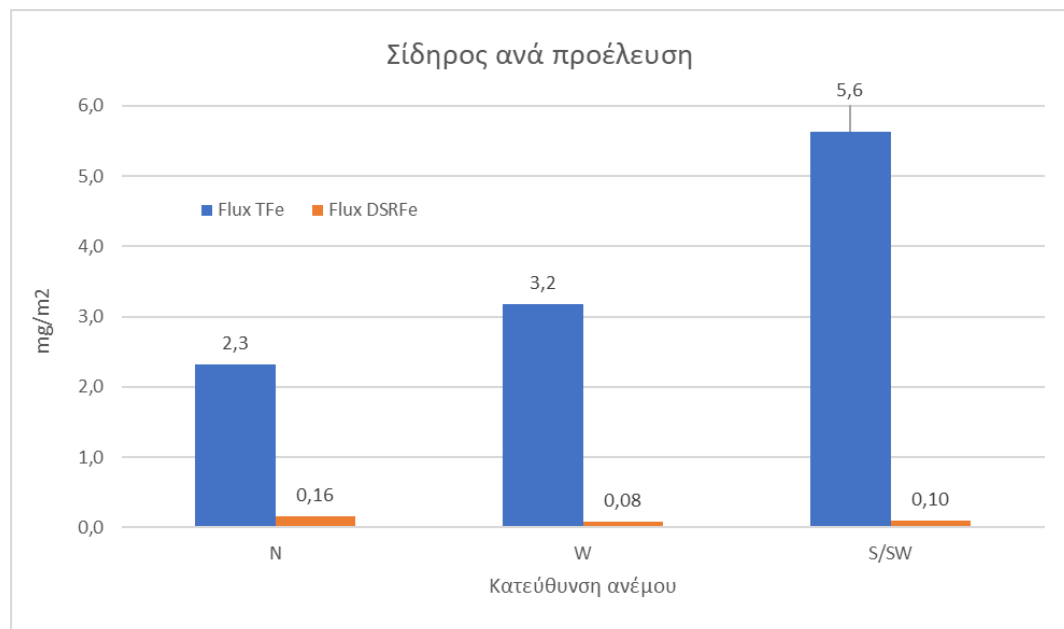


Διάγραμμα 4.24: Προέλευση αέριας μάζας σε σύγκριση με τη ροή του ολικού διαλυτού σιδήρου και τη περιεκτικότητα του δείγματος σε θειικά ιόντα (εκτός αλάτων της θάλασσας, nss).

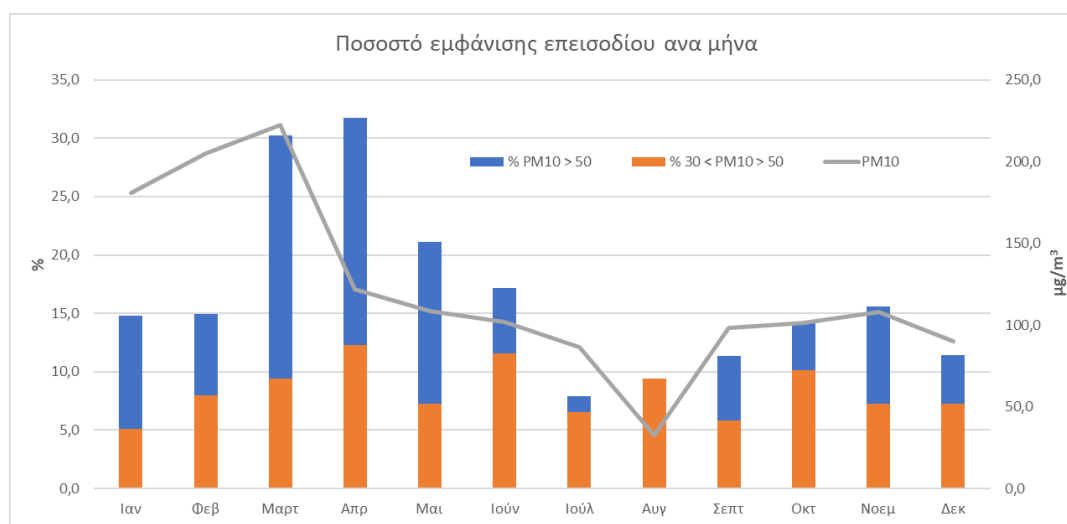
Αντίθετα, βλέπουμε πως τα θειικά ιόντα κυριαρχούν σε αέριες μάζες βόρειας προέλευσης, θεωρητικά λόγω ανθρωπογενούς επιρροής. Παράλληλα, παρατηρούμε πως οι βόρειες αέριες μάζες εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά διαλυτού ολικού σιδήρου, σε σύγκριση με αυτές νότιας προέλευσης, οι οποίες ενώ εμπεριέχουν σημαντικές ποσότητες ολικού σωματιδιακού σιδήρου, δεν συμβάλλουν το ίδιο όσον αφορά τον διαλυτό σίδηρο



(διάγραμμα 4.24). Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται εν μέρει λόγω του pH των εναποθέσεων, το οποίο όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, εμφανίζεται ουδέτερο σε εναποθέσεις πλούσιες σε ιόντα ασβεστίου και ελάχιστα πιο όξινο σε εναποθέσεις με ποσότητες θειικών ιόντων. Όπως θα δούμε και παρακάτω το pH έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει σημαντικά τη διαλυτοποίηση του σιδήρου και τη μετέπειτα βιοδιαθεσιμότητά του.



Γράφημα 4.25: Σύγκριση μέσων όρων ολικού σωματιδιακού (TFe) και ολικού διαλυτού (DSRFe) σιδήρου σε σχέση με τη προέλευση της αέριας μάζας του δείγματος.



Διάγραμμα 4.26: Ποσοστό εμφάνισης επεισοδίων σκόνης για  $PM_{10} > 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $PM_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ανά μήνα για όλα τα έτη μελέτης μαζί με τις αντίστοιχες μέσες τιμές  $PM_{10} \mu\text{g}/\text{m}^3$  για τα έτη 2014-2019.

Το περισσότερα επεισόδια σκόνης εμφανίζονται τους ανοιξιάτικους μήνες μεταξύ Μαρτίου – Ιουνίου, ενώ για τους υπόλοιπους μήνες συναντώνται σε χαμηλότερα επίπεδα. Αντίστοιχα τα επίπεδα των σωματιδίων  $PM_{10}$  εμφανίζουν τη μέγιστη τιμή τους τον μήνα Μάρτιο, και πέφτουν σε χαμηλότερα επίπεδα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα. Η διάμεσος των τιμών των σωματιδίων  $PM_{10}$  για τις ημέρες με επεισόδια σκόνης

κυμαίνεται μεταξύ 37.1 – 42.3  $\mu\text{m}/\text{m}^3$ , ενώ σε αντίστοιχη μελέτη των Achilleos et al., 2020 για το σταθμό του Φινοκαλιά η διακύμανση των διαμέσων ήταν μεταξύ 40.7 (2014) – 55.8 (2012)  $\mu\text{m}/\text{m}^3$ .

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	median	average	max	min
<b>2014</b>	<b>42,3</b>	47,7	<b>86,2</b>	30,6
<b>2015</b>	39,9	66,0	423,8	<b>30,8</b>
<b>2016</b>	<b>37,1</b>	51,4	183,7	30,5
<b>2017</b>	42,0	<b>47,2</b>	105,8	30,3
<b>2018</b>	41,9	<b>77,2</b>	<b>820,7</b>	<b>30,1</b>
<b>2019</b>	37,6	59,4	462,4	30,1

Πίνακας 4.5: Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές  $\text{PM}_{10}$  ανά έτος μελετών για επεισόδια σκόνης ( $\text{PM}_{10}>30 \mu\text{m}/\text{m}^3$ ).

Όπως βλέπουμε και στον πίνακα 4.5 παραπάνω η μέγιστη ημερήσια τιμή  $\text{PM}_{10}$  σημειώθηκε το 2018 σε έντονο επεισόδιο σκόνης τον Μάρτιο, όπου οι τιμές που σημειώθηκαν ξεπέρασαν το ευρωπαϊκό όριο υγείας κατά 20 φορές. Τα επεισόδια σκόνης, λοιπόν, συνδυάζονται έντονα με νότιες- νοτιοδυτικές αέριες μάζες και πιο αναγωγικές τιμές του pH.

#### 4.3.3 Εποχικές ροές σιδήρου

Η ποσότητα των εναποθέσεων, οι τιμές του pH, η προέλευσή τους αποτελούν όπως είδαμε παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του σιδήρου σε ένα σύστημα. Για τη περιοχή της ολιγοτροφικής ανατολικής Μεσογείου, ωστόσο, ο κυριότερος παράγοντας που μπορεί να μεταφέρει μεγάλες ποσότητες μετάλλων σε απομακρυσμένες περιοχές είναι τα επεισόδια σκόνης, κυρίως νότιας – νοτιοδυτικής προέλευσης. Τα επεισόδια αυτά, ωστόσο, παρουσιάζουν έντονες εποχιακές διακυμάνσεις για τις μετρήσεις σιδήρου στη περιοχή του Φινοκαλιά.

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ			
ΜΗΝΕΣ	Ροή DSRFe ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	Ροή Fe(II) ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	Ροή TFe ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
Ιανουάριος	0,59	0,30	<b>51,39</b>
Φεβρουάριος	<b>0,81</b>	<b>0,35</b>	4,44
Μάρτιος	0,40	0,19	7,85
Απρίλιος	0,17	0,11	14,16
Μάιος	0,23	0,17	22,45
Ιούνιος	0,15	0,10	6,71
Ιούλιος	<b>0,08</b>	<b>0,03</b>	<b>2,86</b>
Αύγουστος	-	-	-
Σεπτέμβριος	0,23	0,11	15,74
Οκτώβριος	0,36	0,24	9,40
Νοέμβριος	0,26	0,15	8,16
Δεκέμβριος	0,21	0,08	4,86

Πίνακας 4.6: Μέσες μηνιαίες τιμές ροών σιδήρου σε  $\text{mg}/\text{m}^2$  στον Φινοκαλιά.

Στον πίνακα 4.6 παραπάνω διακρίνουμε τις μέσες μηνιαίες τιμές των ροών του σιδήρου για την εν λόγω μελέτη. Μία τιμή που ξεχωρίζει είναι ο μέσος όρος του Ιανουαρίου για τον ολικό διαλυτό TFe, που στην προκειμένη περίπτωση κυμαίνεται στα 51,39 mg/m<sup>2</sup>.

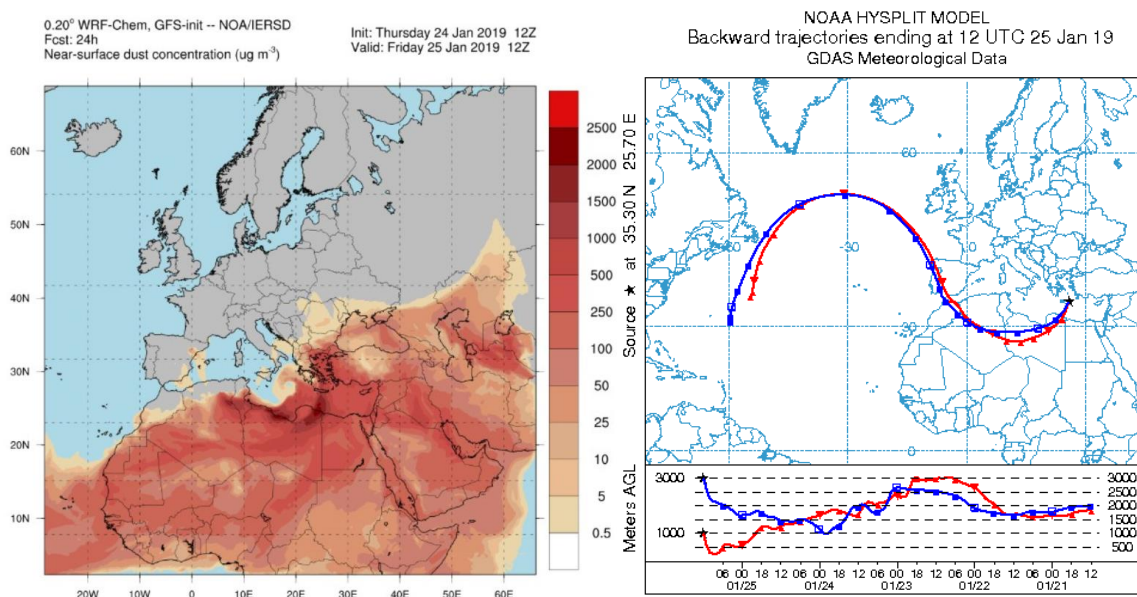
Σε αντίστοιχη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τη Τσαγκαράκη Μαρία (2014), οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές του σιδήρου σημειώνονται πάλι για τους χειμερινούς μήνες, με επίκεντρο τον Φεβρουάριο, ενώ οι χαμηλότερες ροές σημειώνονται τον Απρίλιο. Ωστόσο, σε καμία από τις δύο μελέτες, δεν παρατηρήθηκε τόσο υψηλή τιμή για τον μήνα του Ιανουαρίου. Συγκεκριμένα, για τον αντίστοιχο μήνα οι μέσες τιμές της ροής ολικού σιδήρου που υπολογίστηκαν ήταν 2,27 mg/m<sup>2</sup> (Τσαγκαράκη Μ., 2014) και 19,6 mg/m<sup>2</sup> (Theodosi et.al., 2010).

Παρατηρώντας, τις βροχοπτώσεις εκείνου του μήνα για τα έτη μελέτης 2014 – 2019 και συγκεκριμένα τη ποσότητα του TFe (mg/m<sup>2</sup>), εντοπίστηκε μία μέση τιμή με μεγάλη απόκλιση από τους υπόλοιπους μέσους όρους (πίνακας 4.7).

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	2014	2015	2016	2017	2018	2019
TFe mg/m <sup>2</sup>	0,62	3,94	3,87		5,57	2,99
	0,43	1,24	0,41		3,48	3,05
		0,62			1,43	22,05
		0,35			0,75	<b>206,13</b>
<b>Μέσες τιμές</b>	0,53	1,54	2,14	0,00	2,81	58,55

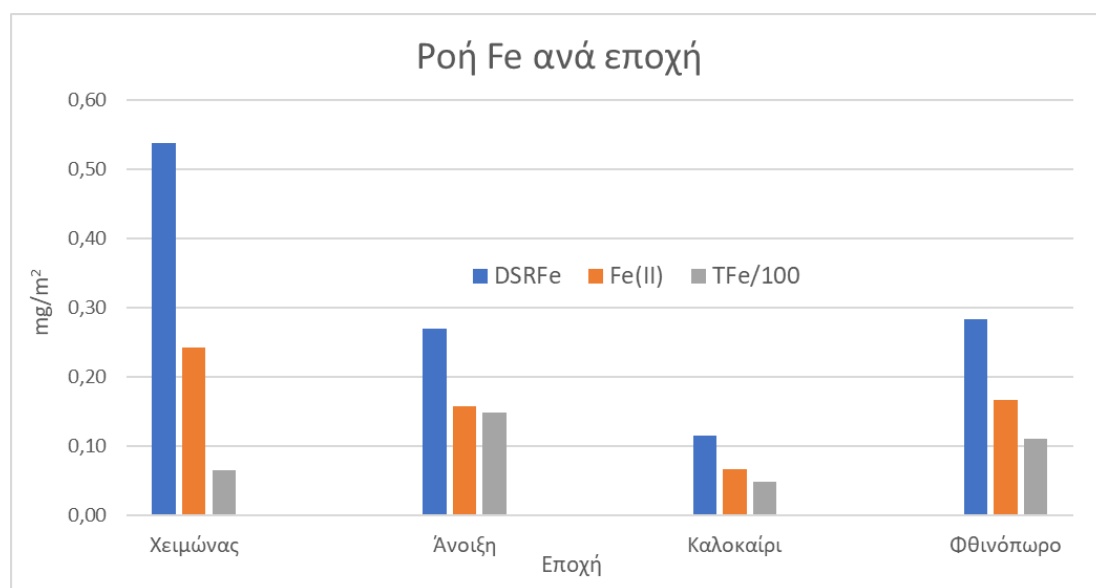
Πίνακας 4.7: Μέσες τιμές ροής σιδήρου TFe mg/m<sup>2</sup> για τους μήνες του Ιανουαρίου για όλα τα έτη μελέτης.

Στις 29/01/2019, σημειώθηκε μία βροχοπτώση με μεταφορά ολικού σιδήρου TFe 206,13 mg/m<sup>2</sup>, η οποία αποκλίνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους από αντίστοιχες βροχοπτώσεις. Η μεταφορά σκόνης από την Αφρική για εκείνες τις ημέρες ήταν πολύ έντονη, συγκεκριμένα ξεπέρασε κατά 4 φορές το ευρωπαϊκό όριο υγείας. Αν παρατηρήσουμε τις υπόλοιπες μέσες τιμές του Ιανουαρίου για όλα τα έτη μελέτης θα δούμε ότι ένα τέτοιο επεισόδιο δεν είναι συνηθισμένο. Παρακάτω διακρίνεται η μεταφορά σκόνης μία ημέρα πριν την βροχοπτώση (4.2.α) με έντονη αφρικανική προέλευση (4.2.β).



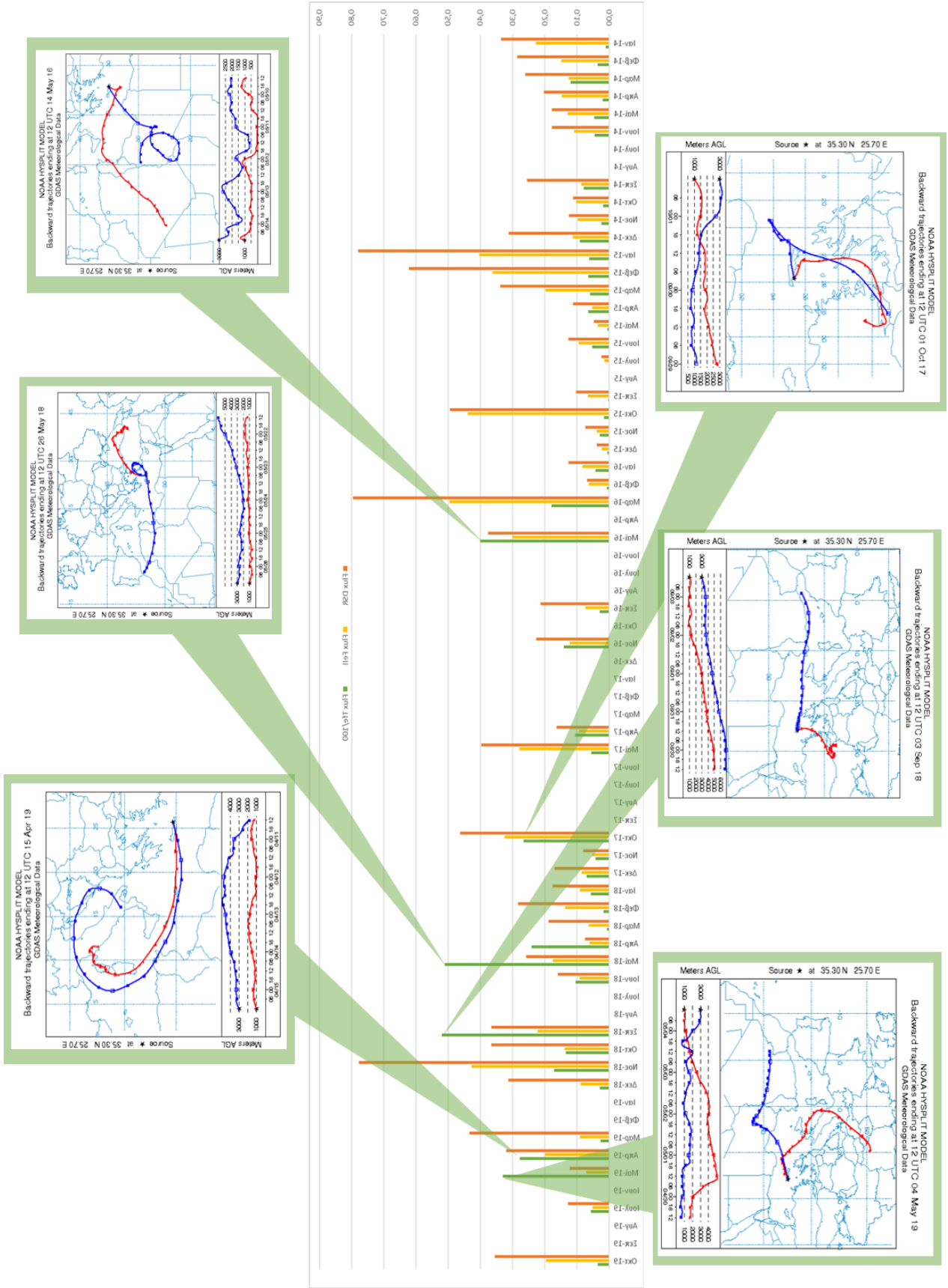
Εικόνα 4.2 : (α) Χάρτης σκόνης 25/01/2019 (Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, 2019), (β) προέλευση σκόνης (NOAA HYSPLIT, 2019).

Εάν δεν λάβουμε υπόψη το συγκεκριμένο επεισόδιο, και το εκλάβουμε ως αποκλίνων, τότε ο μέσος όρος του Ιανουαρίου υπολογίζεται  $10,16 \text{ mg/m}^2$ , τιμή που προσεγγίζει περισσότερο τη τάξη μεγέθους που υπολογίστηκε τα προηγούμενα έτη  $2,27 \text{ mg/m}^2$  (Τσαγκαράκη, Μ., 2014) και  $19,6 \text{ mg/m}^2$  (Θεοδόση, Χ., 2010). Η εποχικότητα των ροών σιδήρου παρουσιάζεται στο γράφημα 4.27 παρακάτω.



Διάγραμμα 4.27: Εποχική διακύμανση των μορφών σιδήρου για τη βροχή του Φινοκαλιά.

Εικόνα 4.3: Εποχική διακύμανση μινιασίας ροής Fe στην γρήγη αναπόθεση του Φιννοκαλιά

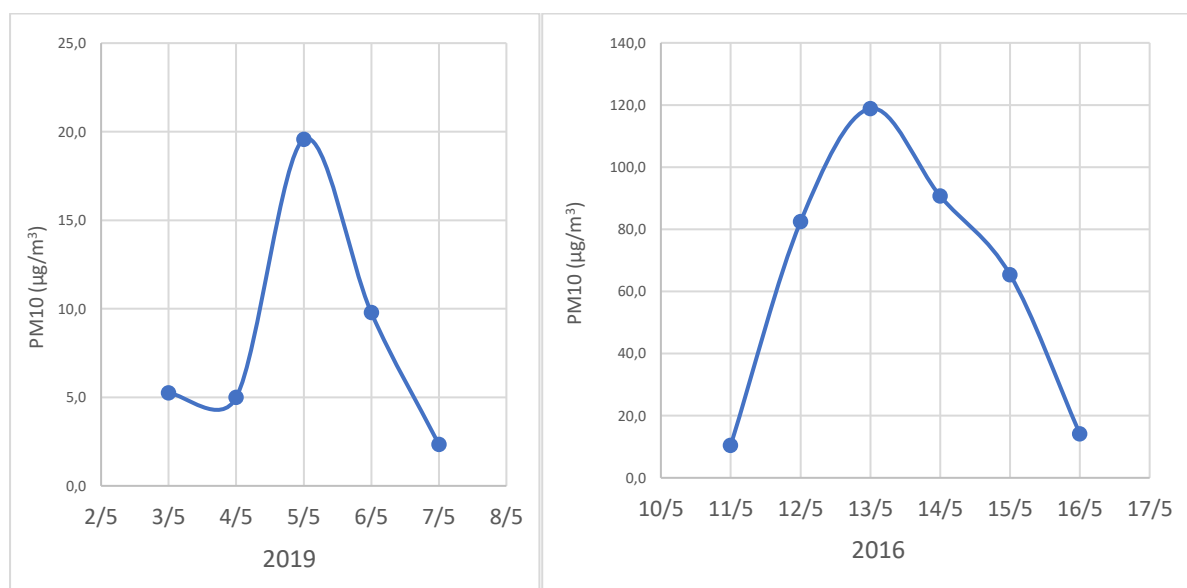


Στην εικόνα 4.3 παραπάνω, διακρίνεται η εποχική διακύμανση των ροών σιδήρου ανά μήνα σε συνδυασμό με τα υψηλότερα επεισόδια σκόνης. Αυτά παρουσιάζονται με εικόνα της ρετροπορείας της αέριας μάζας, έτσι ώστε να μπορούμε να παρακολουθήσουμε τη προέλευσή της. Επιλέχθηκαν οι ρετροπορείες των αερίων μαζών, οι οποίες παρουσίαζαν τα μεγαλύτερα επεισόδια μεταφοράς ολικού TFe για κάθε μήνα. Ενδεικτικά, οι μήνες με τις υψηλότερες μεταφορές σιδήρου ήταν: Μάιος – 16, Οκτώβριος – 17, Μάιος – 18, Σεπτέμβριος – 18, Απρίλιος - 19 και Μάιος -19, και οι τιμές του ολικού σιδήρου TFe, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.8.

ΜΗΝΑΣ	TFe (mg/m <sup>2</sup> )
Μάιος – 16	39,96
Οκτώβριος – 17	26,62
Μάιος – 18	50,99
Σεπτέμβριος – 18	51,89
Απρίλιος – 19	27,76
Μάιος – 19	33,05

Πίνακας 4.8: Ροές TFe (mg/m<sup>2</sup>) για τους μήνες με την υψηλότερη ροή

Παρακολουθώντας τις ρετροπορείες αυτών των επεισοδίων, μπορούμε να διακρίνουμε μία συσχέτιση μεταξύ των υψηλών ροών TFe και της νότιο – νοτιοδυτικής προέλευσης της αέριας μάζας, οι οποίες έχουν τη τάση να μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες σκόνης από τη Σαχάρα.



Διάγραμμα 4.28: Συγκέντρωση των σωματιδίων PM10 (µg/m<sup>3</sup>) για τις ημερομηνίες 05/05/2019 και 16/05/2016.

Η μεταφορά σκόνης από τις συγκεκριμένες αέριες μάζες, επιβεβαιώνεται όταν μελετήσουμε και τη μεταφορά των σωματιδίων PM10 για τα εν λόγω επεισόδια (διάγραμμα 4.28). Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω διαγράμματα όπου το επεισόδιο σκόνης του Ιανουαρίου 2019 θεωρήθηκε αποκλίνουσα τιμή, βλέπουμε πως υπό φυσιολογικές συνθήκες, ο σωματιδιακός σίδηρος παρουσιάζει μέγιστες τιμές την άνοιξη και το φθινόπωρο και ελάχιστες ροές τον χειμώνα και το καλοκαίρι. Αντίθετα, ωστόσο, όσον αφορά τον διαλυτό



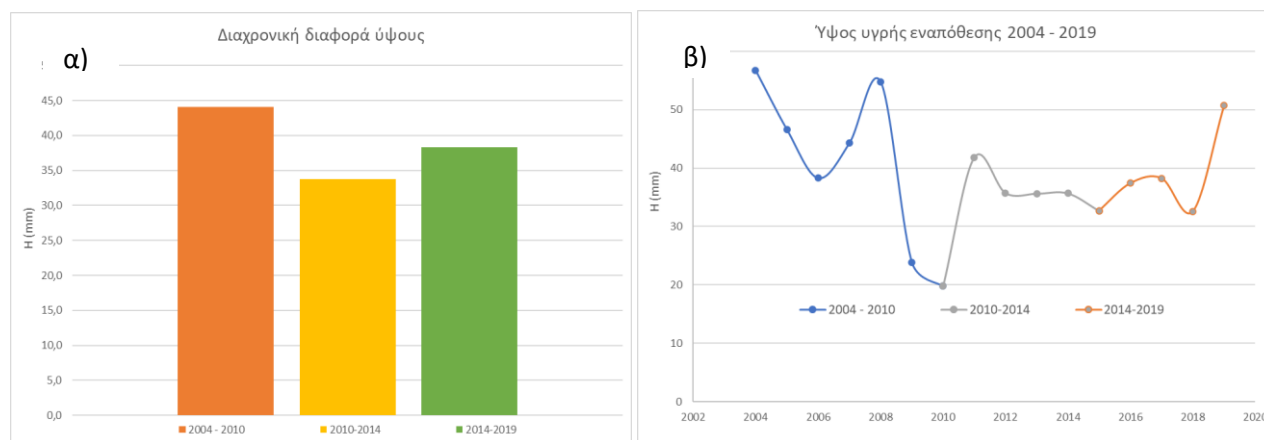
σίδηρο, οι μέγιστες ροές του παρατηρούνται τον χειμώνα και το φθινόπωρο, ενώ οι ελάχιστες το καλοκαίρι. Η αντίθεση αυτή είναι λογική εάν λάβουμε υπόψη το μεγαλύτερο ύψος βροχών τους χειμερινούς μήνες, καθώς και την αύξηση της μεταφοράς σκόνης τους καλοκαιρινούς. Όπως είδαμε στην υποενότητα 4.2.3, η παρουσία σκόνης στην ατμόσφαιρα έχει τη δυνατότητα να ανεβάσει τις τιμές του pH και να μειώσει τη διαλυτότητα του σιδήρου.

#### 4.4 Διαχρονική διακύμανση σιδήρου

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα μοτίβα που εμφανίστηκαν όταν οι αναλύσεις των δειγμάτων για το 2014 – 2019 συγκρίθηκαν με τις δύο μελέτες που προηγήθηκαν μεταξύ 2004-2014 (Tsagkaraki, A., 2014; Theodosi, C., 2010).

##### 4.4.1 Διαχρονική διακύμανση ύψους εναπόθεσης

Μελετώντας τις τρεις έρευνες που πραγματοποιήθηκαν για τα τελευταία 15 έτη (2004 – 2009, 2010 – 2014, 2014 – 2019) παρατηρούμε πως στη δεύτερη μελέτη παρατηρήθηκε μείωση στο ύψος των βροχοπτώσεων, ωστόσο η εν λόγω μείωση δεν συνεχίστηκε και τα επόμενα έτη, καθώς το μέσο ύψος των εναποθέσεων παρουσιάζει σημαντική αύξηση τα τελευταία χρόνια.



**Διάγραμμα 4.29α** :Διαχρονική διαφορά ύψους εναπόθεσης μεταξύ των τριών μελετών (Θεοδόση, 2010, Τσαγκαράκη, 2014 και Τάκα, 2019) για το διάστημα μεταξύ 2004 – 2019 και β) η ίδια διαχρονική μελέτη ετησίως.

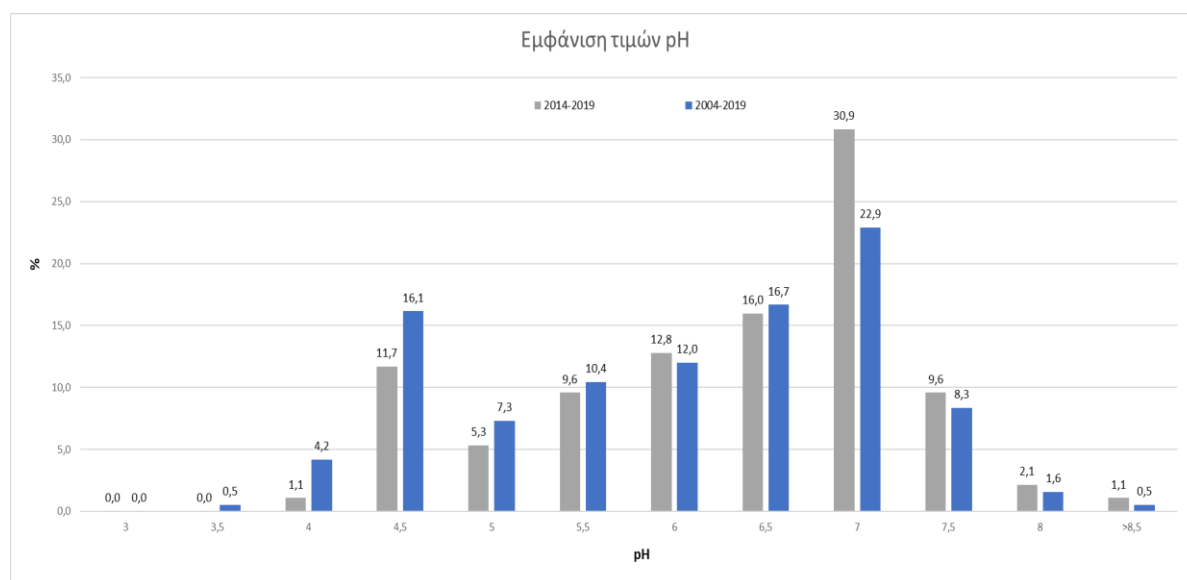
Παρατηρείται έντονη μειωτική τάση για τα έτη 2009 – 2010, ενώ στη συνέχεια, το ύψος των βροχοπτώσεων αυξάνεται και χαρακτηρίζεται από χαμηλής έντασης αυξομειώσεις χωρίς έντονες διαφορές. Η μείωση αυτή του ύψους της υγρής εναπόθεσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα επίπεδα διαλυτού και βιοδιαθέσιμου σιδήρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα.

#### 4.4.2 Διαχρονική διακύμανση pH εναπόθεσης

Όπως προαναφέρθηκε ο τρισθενής σίδηρος Fe(III) αναμένεται να αποτελεί τη κυρίαρχη μορφή σιδήρου στην ατμόσφαιρα, πρώτον επειδή κυριαρχεί σε μορφές πετρωμάτων και δεύτερον καθώς είναι θερμοδυναμικά σταθερός όσον αφορά την οξειδωτική του κατάσταση (Willey et.al., 2000). Για τα 15 έτη μελετών, ο λόγος του Fe(II)/DSRFe υπολογίστηκε στο 73%, στο διάγραμμα 4.2 στην ενότητα 4.2.1.

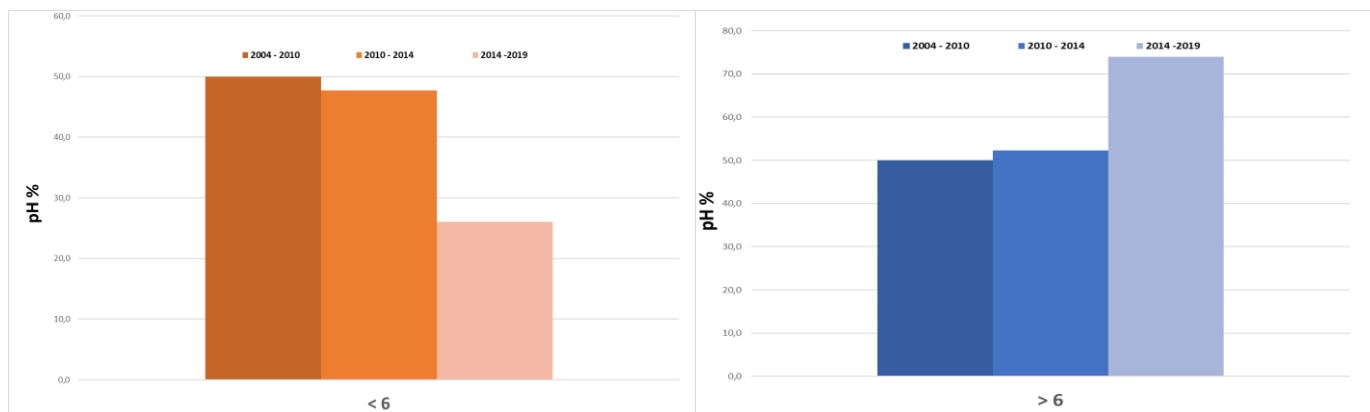
Από τον πίνακα 4.1 (υποενότητα 4.2.1) βλέπουμε πως και στις τρεις μελέτες ο δισθενής σίδηρος επικρατεί επί του συνολικού ποσοστού του διαλυτού σιδήρου διαχρονικά. Παρ' όλα αυτά διακρίνεται διαχρονικά μία μείωση του ποσοστού αυτού, από τα δείγματα του 2004 έως και τα δείγματα του 2019.

Η έντονη μείωση στον διαλυτό Fe(II) μπορεί να οφείλεται και στη έντονη διαφορά που βλέπουμε μεταξύ των τιμών του pH για την ίδια χρονική περίοδο, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.10 (Ποσοστά εμφάνισης pH < 6 και pH > 6 ανά μελέτη). Συγκρίνοντας τις τρεις μελέτες βλέπουμε πως ενώ τα ποσοστά των όξινων και ουδέτερων/βασικών τιμών του pH συνήθιζαν να είναι εξισορροπημένα, τα τελευταία χρόνια τα ποσοστά των ουδέτερων τιμών pH τείνουν να επικρατούν. Παρακάτω, μελετάται η εμφάνιση των τιμών του pH τόσο για τη συγκεκριμένη μελέτη 2014-2019, όσο και συγκριτικά με το σύνολο των δειγμάτων υγρής εναπόθεσης που μελετήθηκαν για τον Φινοκαλιά (2004 - 2019).



Διάγραμμα 4.30: Κατανομή του pH για τα δείγματα της υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά.

Βλέπουμε ότι η τιμή pH που υπερिशύει είναι κοντά στο 7 και στις δύο περιπτώσεις, ωστόσο στο παρελθόν είχαμε και αρκετά καλή εμφάνιση πιο όξινων τιμών κοντά στο 4,5, ενώ τα τελευταία 5 χρόνια, η εμφάνιση όξινων υγρών εναποθέσεων έχει μειωθεί και οι πιο ουδέτερες εναποθέσεις έχουν αυξηθεί. Το φαινόμενο αυτό διακρίνεται και παρακάτω όπου συγκρίνονται τα ποσοστά εμφάνισης τιμών pH < 6 και pH > 6 για τη συγκεκριμένη μελέτη σε σχέση με τα τελευταία 15 έτη μελετών στον σταθμό. Ενώ, λοιπόν, πριν από 10 έτη οι τιμές των pH μεταξύ ουδέτερων και όξινων παρουσίαζε ισορροπία, τα τελευταία χρόνια, βλέπουμε συνεχή αύξηση του ποσοστού των ουδέτερων pH, τα οποία τώρα πια κυριαρχούν επί πιο όξινων τιμών.



Διάγραμμα 4.31: Σύγκριση ποσοστών εμφάνισης τιμών pH<6 και pH>6, ανά μελέτη των υγρών εναποθέσεων τα τελευταία χρόνια.

Μελέτη	< 6	> 6
<i>Theodosi (2010)</i>	50,0 %	50,0 %
<i>Tsagkaraki (2014)</i>	47,7 %	52,3 %
<i>Taka (2019)</i>	26,1 %	73,9 %

Πίνακας 4.10: Ποσοστά εμφάνισης pH<6 και pH>6 ανά μελέτη.

Συγκεκριμένα, βλέπουμε πως η διαφοροποίηση μεταξύ των όξινων τιμών κάτω του 6 και των πιο ουδέτερων τιμών έχει επηρεαστεί σημαντικά, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται και η ίδια η διαλυτότητα του σιδήρου. Η σημαντική μετατόπιση του ισοζυγίου στις τιμές του pH προς περισσότερο βασικές τιμές, αναμένεται να έχει επίδραση στα επίπεδα διαλυτότητας του σιδήρου διαχρονικά.

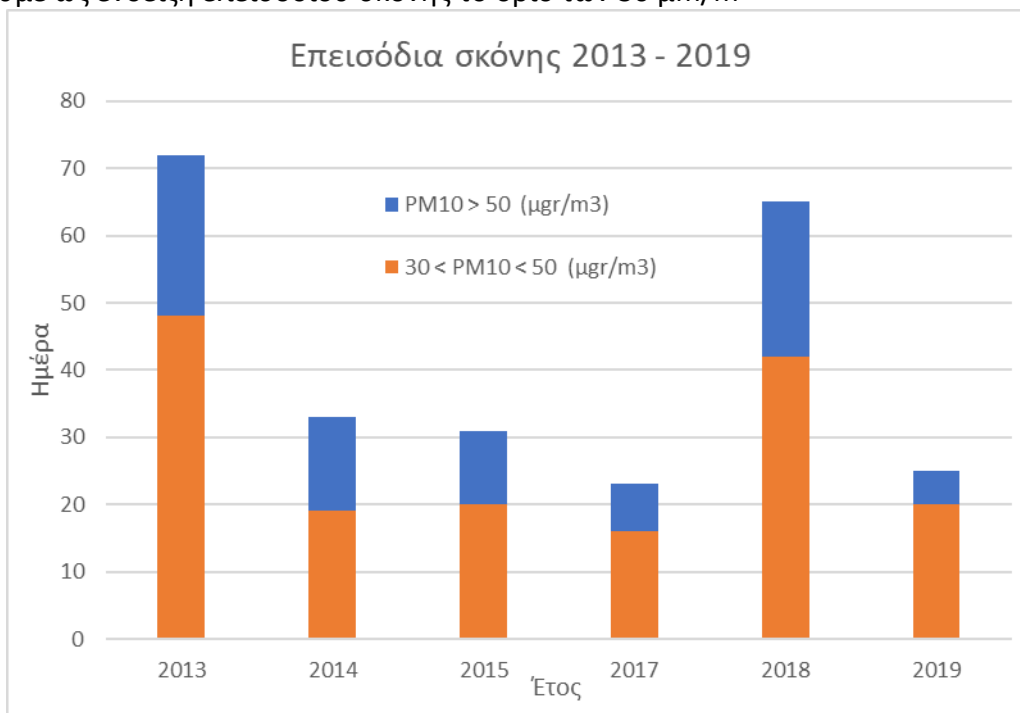
#### 4.4.3 Διαχρονική διακύμανση επεισοδίων σκόνης και σωματιδίων

Τα επεισόδια καταιγίδας σκόνης (desert dust storms, DDS) αποτελούν φυσικά φαινόμενα μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων σωματιδιακής μάζας για σημαντική γεωγραφική απόσταση. Τέτοιες καταιγίδες σκόνης μπορεί να εμπεριέχουν σημαντικές ποσότητες SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Εκτός από ιχνοστοιχεία μπορούν να μεταφέρουν βιολογικό υλικό (π.χ. ιοί, βακτήρια, γύρη, μύκητες) και ρυπαντές ανθρωπογενούς προέλευσης (π.χ. φυτοφάρμακα, βαρέα μέταλλα). Η μελέτη των επεισοδίων αυτών έχει καταστεί σημαντική τα τελευταία χρόνια λόγω της επιρροής που φαίνεται να έχει στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά όσων αφορά το αναπνευστικό σύστημα (Goudie, A.S., 2014).

Έρευνες για τη πηγή των επεισοδίων αυτών χαρακτηρίζουν τη Β. Αφρική και συγκεκριμένα την έρημο Σαχάρα ως τη περιοχή με τη ισχυρότερη συνεισφορά σκόνης σε σύγκριση με τον υπόλοιπο κόσμο με την Αραβική Χερσόνησο να έρχεται δεύτερη (Miller, R.L., (2004), Tanaka and Chiba (2006)). Ως εκ τούτου, η ανατολική Μεσόγειος μπορεί να παρουσιάσει ιδιαίτερη ευαισθησία όσων αφορά την υγεία των κατοίκων της, λόγω της γεωγραφικής της θέσης. Γι' αυτόν τον λόγο η συχνότητα, η εποχικότητα αλλά και το

περιεχόμενο των επεισοδίων αυτών θα ερευνηθούν στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, ενώ παρακάτω θα μελετηθεί και το περιεχόμενό τους σε διάφορες μορφές σιδήρου.

Η πιο σημαντική παράμετρος στη μελέτη των επεισοδίων σκόνης είναι τα σωματίδια PM10 (αεροδυναμική διάμετρο  $\leq 10 \mu\text{m}$ ). Γι' αυτό και η Ε.Ε. όρισε το 2005 ως τιμή ημερήσιας έκθεσης το όριο των  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , για τη προστασία της πληθυσμιακής υγείας. Ωστόσο, θεωρούμε ως ένδειξη επεισοδίου σκόνης το όριο των  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

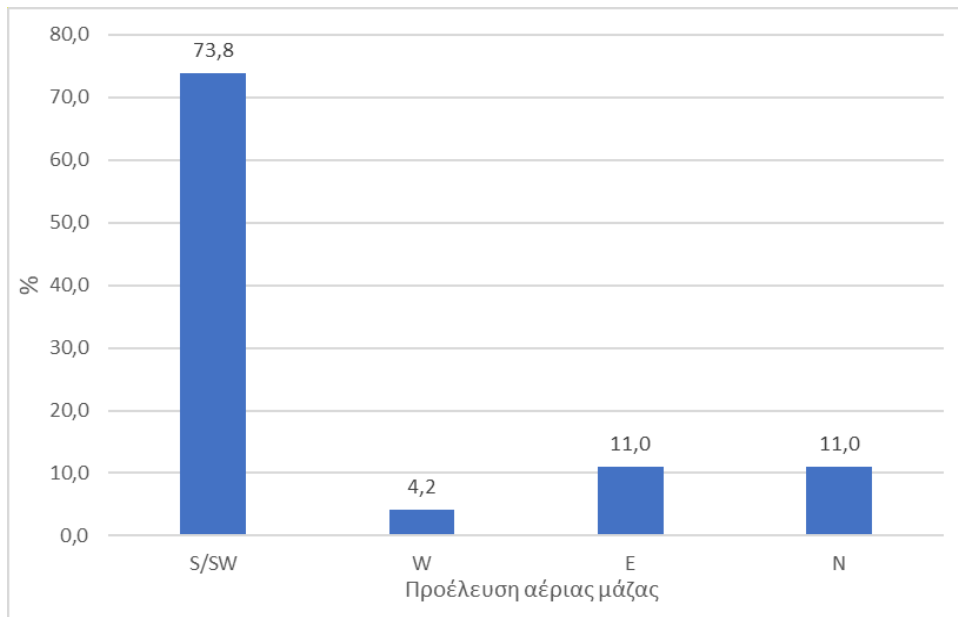


Διάγραμμα 4.32: Ποσότητα ημερών επεισοδίων σκόνης για  $\text{PM}_{10} > 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και  $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

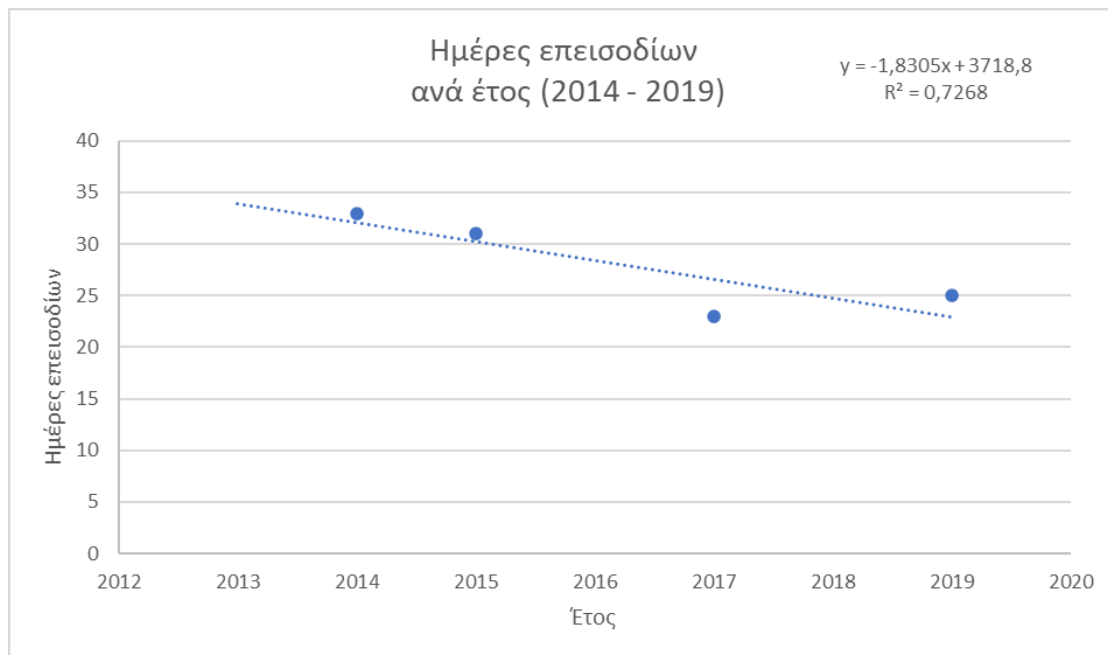
Βλέπουμε πως μία σημαντική ποσότητα των επεισοδίων σκόνης τα τελευταία χρόνια για τη περιοχή του Λασιθίου ξεπέρασε το ευρωπαϊκό όριο των  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Για αρκετές χρονιές το ποσοστό των επεισοδίων που ξεπέρασαν αυτό το όριο, προσέγγισε το 40%. Η εγγύτητα της περιοχής μελέτης στην έρημο Σαχάρα είναι πιθανότερα ο λόγος για τα αυξημένα ποσοστά, όπως βλέπουμε και στο διάγραμμα 4.31, όπου διακρίνουμε πως το μεγαλύτερο ποσοστό των επεισοδίων σκόνης συσχετίζεται με νότιο-νοτιοδυτικούς ανέμους (73,8%).

Year	2013	2014	2015	2017	2018	2019
$30 < \text{PM}_{10} < 50 (\mu\text{gr}/\text{m}^3)$	48	19	20	16	42	20
$\text{PM}_{10} > 50 (\mu\text{gr}/\text{m}^3)$	24	14	11	7	23	5
Σύνολο	72	33	31	23	65	25
% επεισοδίων > $50 \mu\text{gr}/\text{m}^3$	33,3	42,4	35,5	30,4	35,4	20,0

Πίνακας 4.11: Τιμές  $\text{PM}_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ανά έτος μελέτης

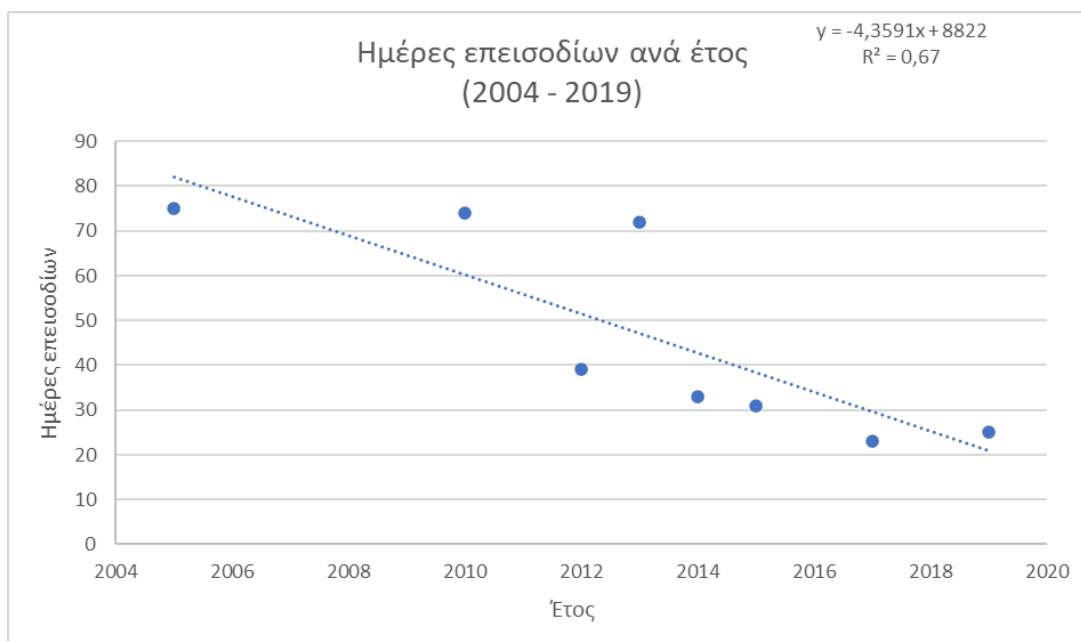


Διάγραμμα 4.33: Συσχέτιση προέλευσης αέριας μάζας με επεισόδιο σκόνης PM10 > 30 µg/m<sup>3</sup>.



Διάγραμμα 4.34: Ημέρες εμφάνισης επεισοδίων σκόνης για PM10 > 30 µg/m<sup>3</sup> ανά έτος (2014 – 2019).

Μελετώντας τις ημέρες που εμφανίστηκαν επεισόδια σκόνης PM > 30 µg/m<sup>3</sup> για κάθε έτος, βλέπουμε πως τα τελευταία 5 χρόνια εμφανίζεται μείωση των ημερών επεισοδίων κατά περίπου 3 ημέρες τον χρόνο, με μέγιστο το 2014 με 33 ημέρες τον χρόνο και ελάχιστο το 2019 με 25 ημέρες. Αντίστοιχη μελέτη στη περιοχή της Κύπρου για τη δεκαετία 1998 – 2008 ανέδειξε αύξηση των ημερών των επεισοδίων κατά 1,7 ημέρες το έτος (Achilleos et al., 2014). Έχει αναφερθεί ότι η μείωση των επεισοδίων μπορεί να οφείλεται στη θέρμανση του κλίματος. Καθώς το παγκόσμιο κλίμα θερμαίνεται η κυκλοφορία των ανέμων μειώνεται με αποτέλεσμα τα επεισόδια σκόνης να μην μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις (Goudie, A.S., 2014; Zhu et al., 2008).

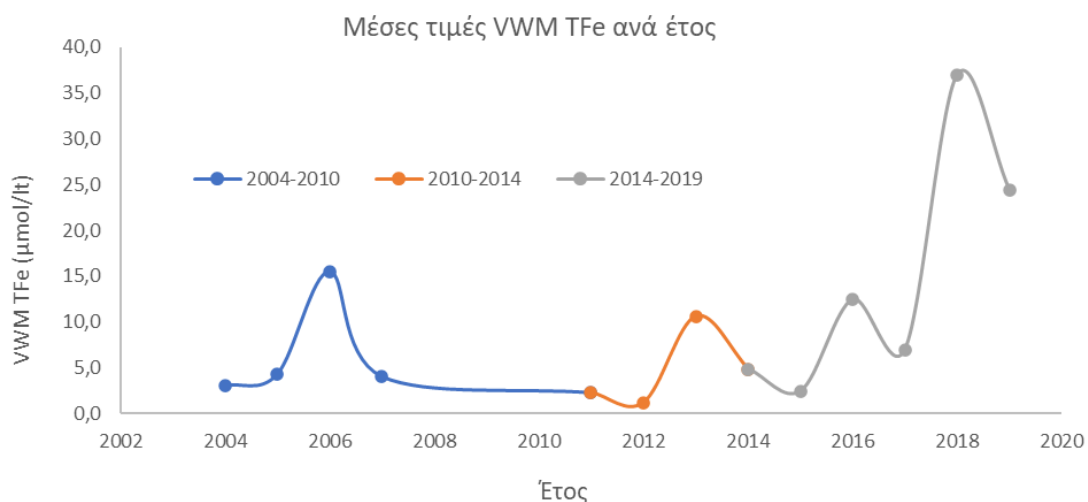


**Διάγραμμα 4.35: Ημέρες εμφάνισης επεισοδίων σκόνης για  $PM_{10} > 30 \mu m/m^3$  ανά έτος (2004 – 2019).**

Αντίστοιχα, για τα τελευταία 15 έτη μελετών παρατηρείται μείωση επεισοδίων σκόνης  $PM_{10} > 30 \mu m/m^3$ , κατά 4,4 ημέρες ανά έτος. Αυτή η μείωση στα επεισόδια σκόνης αναμένεται να επηρεάσει τα επίπεδα του σιδήρου, καθώς όπως είδαμε και στην υποενότητα 4.3.2, οι εναποθέσεις του σιδήρου αυξάνονται σημαντικά κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού όταν τα επεισόδια σκόνης είναι έντονα.

#### 4.4.4 Διαχρονική διακύμανση επιπέδων σιδήρου

Οι τιμές του μέσου σταθμισμένου όγκου για τον σωματιδιακό σίδηρο έχουν αυξηθεί σημαντικά την τελευταία πενταετία, παρ' όλο που όπως είδαμε στο διάγραμμα 4.35 τα επεισόδια σκόνης έχουν μειωθεί ανά έτος. Μία εξήγηση για αυτήν την μεταβολή είναι η μεγάλη αύξηση στις βασικές τιμές του pH (πίνακας 4.10). Όπως βλέπουμε και στο διάγραμμα 4.37 παρακάτω, η μεταβολή αυτή του pH έχει σημαντική επίδραση στην διαλυτότητα του σιδήρου. Εάν μελετήσουμε τις τιμές VWM ( $\mu mol/lit$ ) και για τα 15 έτη μελετών, συνολικά κινούνται μεταξύ 0,13 – 0,45 ( $\mu mol/L$ ), 0,07 – 0,24 ( $\mu mol/L$ ), και 2,36 – 37,58 ( $\mu mol/L$ ) για τον DSRFe, Fe(II) και TFe, αντίστοιχα.

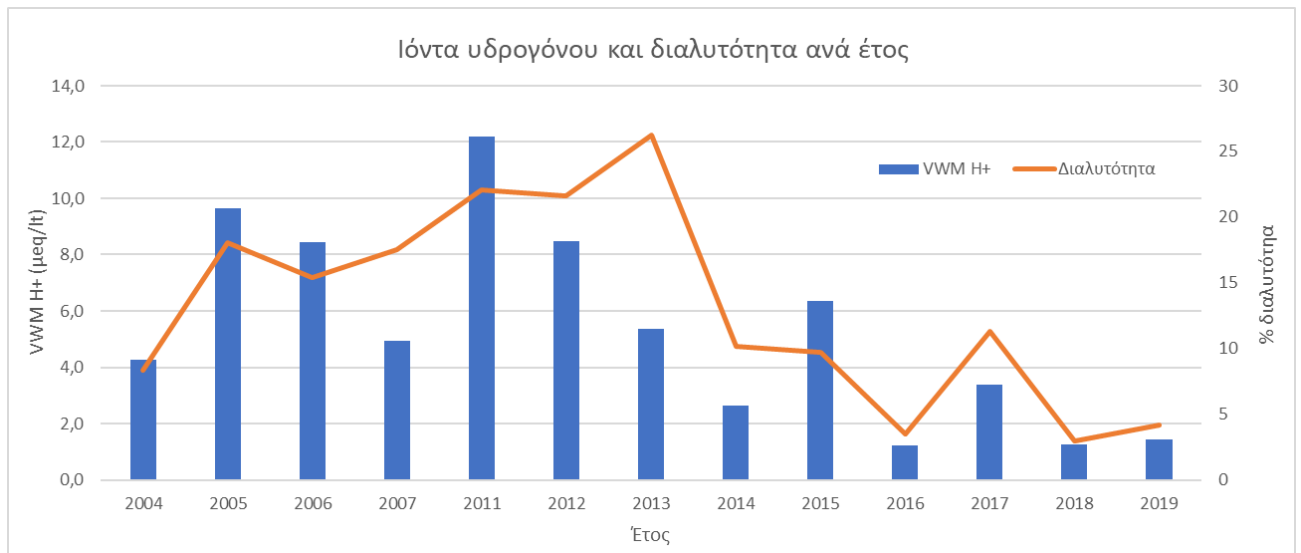


Γράφημα 4.36 Μέσες τιμές μέσου σταθμισμένου όγκου για τον σωματιδιακό σίδηρο ανά τα έτη μελέτης.

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ 2004 - 2019						
ΜΗΝΕΣ	DSRFe (μmol/L)		Fe(II) (μmol/L)		TFe (μmol/L)	
	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση
Ιανουάριος	0,15	0,09	0,10	0,07	7,86	16,39
Φεβρουάριος	0,18	0,12	0,11	0,06	3,83	3,24
Μάρτιος	0,23	0,34	0,14	0,27	7,28	10,35
Απρίλιος	<b>0,13</b>	0,08	0,08	0,06	14,59	21,66
Μάιος	0,31	0,23	0,20	0,18	23,45	36,37
Ιούνιος	0,27	0,23	0,14	0,09	11,69	8,15
Ιούλιος	<b>0,45</b>	0,20	<b>0,24</b>	0,16	7,59	8,49
Αύγουστος						
Σεπτέμβριος	0,14	0,05	<b>0,07</b>	0,04	<b>37,58</b>	65,67
Οκτώβριος	0,26	0,35	0,18	0,28	10,11	11,21
Νοέμβριος	0,16	0,08	0,10	0,06	5,41	5,32
Δεκέμβριος	0,31	0,30	0,19	0,18	<b>2,36</b>	1,95

Πίνακας 4.9: Μέσες μηνιαίες τιμές VWM (μmol/lt) για όλες τις μορφές σιδήρου που αναλύθηκαν για 15 έτη.





Διάγραμμα 4.37 VWM H+ (μeq/lt) ανά έτος μελέτης σε σύγκριση με την % διαλυτότητα του σιδήρου ανά έτος.

Η διαλυτότητα του σιδήρου έχει παρουσιάσει σημαντική μείωση από το 2004 έως το 2019. Η μείωση αυτή, παρουσιάζεται ανάλογη της αύξηση των ιόντων υδρογόνου, δηλαδή κατ' επέκταση της αύξησης των τιμών του pH σε πιο αλκαλικές. Παρ' όλο λοιπόν που λαμβάνουμε μεγάλες ποσότητες σωματιδιακού TFe, το ποσοστό αυτού του σιδήρου που θα είναι διαλυτός και βιοδιαθέσιμος στο θαλάσσιο οικοσύστημα έχει περιοριστεί σημαντικά. Συνεπώς, οι μεγάλες διαφορές που είδαμε στο ισοζύγιο τιμών του pH στην υποενότητα 4.4.2 επηρέασε σημαντικά τη δυνατότητα της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης να προσφέρει διαλυτό σίδηρο στην ολιγοτροφική Ανατολική Μεσόγειο.

#### 4.4.5 Συγκεντρώσεις σιδήρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου

Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες υποενότητες, η παρουσία διαλυτού σιδήρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα είναι πολύ σημαντική, δεδομένου του ρόλου που λαμβάνει στην ανάπτυξη του πληθυσμού του φυτοπλαγκτόν. Λαμβάνοντας υπόψη τις ροές του σιδήρου μέσω των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων, μπορεί να γίνει υπολογισμός της συμβολής του Fe στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου. Για να γίνει αυτός ο υπολογισμός, χρησιμοποιούμε την παρακάτω εξίσωση:

$$F_x = C_x * V_d = C_x * \frac{H}{t_x}$$

Στην παραπάνω εξίσωση, οι ροές του σιδήρου ( $F_x$ ), παρουσιάζονται ως γινόμενο των συγκεντρώσεων του σιδήρου ( $C_x$ ) επί της ταχύτητας της εναπόθεσης ( $V_d$ ), ή του ύψους του στρώματος του νερού ( $H$ ) προς τον χρόνο ζωής του Fe ( $t_x$ ).

Στην συγκεκριμένη περίπτωση ως ύψος ( $H$ ) ορίζεται ο μέσος όρος ενός στρώματος βάθους 80 m και ο χρόνος ζωής του σιδήρου ορίζεται ως ένας χρόνος ( $t_x = 1$  year), (Statham and Hart, 2005). Χρησιμοποιώντας τα συγκεκριμένα δεδομένα μπορεί να γίνει υπολογισμός των αναμενόμενων συγκεντρώσεων σιδήρου ( $C_x$ ) στο θαλάσσιο οικοσύστημα ανά έτος, ως:

$$C_x = \frac{F_x}{H}$$

Οι συνολικές ροές διαλυτού σιδήρου DSRFe, ανά έτος παρουσιάζονται στον πίνακα παρακάτω.

ΟΛΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ ΑΝΑ ΕΤΟΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ						
	Έτος	2015	2016	2017	2018	2019
<b>Ροή σιδήρου (F<sub>x</sub>)</b>	DSRFe (mg/m <sup>2</sup> )	2,76	1,81	1,27	2,96	5,70
<b>Συγκέντρωση (C<sub>x</sub>)</b>	DSRFe (nmol/lit)	0,62	0,40	<b>0,29</b>	0,66	<b>1,28</b>

Πίνακας 4.10: Ροές ολικού διαλυτού σιδήρου και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις βάθους 80m ανά έτος αναλύσεων.

Όπως βλέπουμε το εύρος των συγκεντρώσεων του διαλυτού σιδήρου που μπορεί να προσφερθεί στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου τα 5 τελευταία έτη ήταν από 0,29 – 1,28 nmol/lit. Θα πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι για το έτος 2019, οι υγρές εναποθέσεις ήταν ιδιαίτερα αυξημένες, συγκριτικά με τα προηγούμενα έτη μελετών. Συγκεκριμένα το μέσο ύψος των βροχοπτώσεων για το έτος 2019 ήταν 50,8 mm, ενώ το μέσο ύψος βροχοπτώσεων για τα έτη 2015-2018 ήταν 35,2 mm. Εκτός, λοιπόν, από το τελευταίο έτος μελέτης, στο οποίο σημειώθηκαν αρκετά καλά επίπεδα υγρών εναποθέσεων, για τα υπόλοιπα έτη έχει σημειωθεί μεγάλη πτώση στο ύψος των βροχοπτώσεων συγκριτικά με προηγούμενες μελέτης. Αυτό αποτυπώνεται και στις συγκεντρώσεις του ολικού διαλυτού σιδήρου, αφού η αμέσως μεγαλύτερη τιμή για τη συγκεκριμένη μελέτη είναι 0,66 nmol/lit (2017).

Οι αντίστοιχες τιμές για την προηγούμενη μελέτη για τα έτη 2010-2014 της Τσαγκαράκης Μαρίας (2014) ήταν 0,92 – 1,30 nmol/lit. Παρατηρείται πολύ μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις του σιδήρου που διατέθηκαν στο θαλάσσιο οικοσύστημα σε σχέση με την προηγούμενη μελέτη.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως είδαμε η ατμοσφαιρική οδός έχει τη δυνατότητα να εμπλουτίσει την ολιγοτροφική Μεσόγειο με ποσότητες βιοδιαθέσιμου σιδήρου, εξυπηρετώντας περιοχές οικοσυστημάτων που είτε είναι απομακρυσμένες από ποταμίσιες εκροές είτε σημειώνουν ελλιπή ανάμιξη υδάτων. Παρατηρήθηκαν, επίσης, κάποιες διαχρονικές μεταβολές στην περιοχή, κυρίως όσων αφορά την σχέση της με την μεταφορά σκόνης από την Σαχάρα. Συγκεκριμένα:

Ο λόγος Fe(II)/DSRFe μειώνεται ανά μελέτη διαχρονικά. Ο συνολικός λόγος υπολογίζεται  $63 \pm 21\%$  και η κλίση στα 0,73. Ο λόγος των μορφών την τελευταία 5ετία διαμορφώνεται στα 0,62 σε αντίθεση με πριν από 15 έτη που διαμορφωνόταν σε 0,78.

Οι τιμές του VWM για τον συνολικό διαλυτό σίδηρο DSRFe κυμαίνονται στο 0,11 – 0,45 μmol/lit για υγρές εναποθέσεις Φινοκαλιά, με την χαμηλότερη τιμή να εμφανίζεται τον Απρίλιο και την υψηλότερη τον Ιούλιο. Για τον δισθενή σίδηρο Fe(II) κυμαίνονται μεταξύ 0,06 – 0,26 μmol/lit, όπου η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται τον Δεκέμβριο, ενώ η υψηλότερη τον Μάιο, ενώ για τον συνολικό σίδηρο TFe οι τιμές είναι 3,36 – 42,45 μmol/lit.

Η εποχικότητα των βροχοπτώσεων διατηρείται σε σταθερό επίπεδο με χαμηλές βροχοπτώσεις το καλοκαίρι και υψηλές τον χειμώνα. Μειώθηκε διαχρονικά, ωστόσο, η ποσότητα των υγρών εναποθέσεων όσων αφορά το ύψος της βροχής, mm. Τα επεισόδια

σκόνης, επίσης, παρουσιάζουν μία σταθερή μείωση - 4,36 ημερών επεισοδίων ανά έτος για τα τελευταία 15 έτη.

Το pH των εναποθέσεων παρουσιάζει μεγάλη διαφορά στην ισορροπία μεταξύ όξινων και βασικών τιμών. Συγκεκριμένα, το ισοζύγιο κυμαίνεται  $\text{pH} < 6 = 26,1\%$  και  $\text{pH} > 6 = 73.9\%$ .

Η αύξηση των τιμών του pH συνδέεται με σημαντική μείωση των τιμών της διαλυτότητας του σιδήρου από 26,2% το 2013 σε 4,1% το 2019, καθώς και με την μείωση του λόγου δισθενών μορφών σιδήρου προς τον ολικό σίδηρο.

## BIBΛIOΓPAΦIA

- Achilleos, S., Evans, J.S., Yiallouros, P.K., Kleanthous, S., Schwartz, J., Koutrakis, P. 2014. “PM10 Concentration Levels at an Urban and Background Site in Cyprus: The Impact of Urban Sources and Dust Storms.” *Journal of the Air and Waste Management Association* 64 (12): 1352–60. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.923061>.
- Achilleos, S., Mouzourides, P., Kalivitis, N., Katra, I., Kloog, I., Kouis, P., Middleton, N. 2020. “Spatio-Temporal Variability of Desert Dust Storms in Eastern Mediterranean (Crete, Cyprus, Israel) between 2006 and 2017 Using a Uniform Methodology.” *Science of the Total Environment* 714: 136693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136693>.
- Achterberg, E. P., Holland, T.W., Bowie, A.R., Fauzi C. M., Worsfold, P.J. 2001. “Determination of Iron in Seawater.” *Analytica Chimica Acta* 442 (1): 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01091-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01091-1).
- Achterberg, E. P., Moore, C.M., Henson, S.A., Steigenberger, S., Stohl, A., Eckhardt, S., Avendano, L.C. 2013. “Natural Iron Fertilization by the Eyjafjallajökull Volcanic Eruption.” *Geophysical Research Letters* 40 (5): 921–26. <https://doi.org/10.1002/grl.50221>.
- Baeyens, W., Dehairs, F., and Dedeurwaerder, H. 1990. “Wet and dry deposition fluxes above the North Sea”. *Atmospheric Environment*, 24 (7): 1693–1703. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90503-F](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90503-F).
- Baker, A.R., Jickells, T.D., Witt, Melanie & Linge, K. 2006. “Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean.” *Marine Chemistry* 98: 43-58. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.06.004>.
- Baker, A. R., and Jickells, T. D. 2006. “Mineral Particle Size as a Control on Aerosol Iron Solubility.” *Geophysical Research Letters* 33 (17): 1–4. <https://doi.org/10.1029/2006GL026557>.
- Bethoux, J. P. 1989. “Oxygen Consumption, New Production, Vertical Advection and Environmental Evolution in the Mediterranean Sea.” *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers* 36 (5): 769–81. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(89\)90150-7](https://doi.org/10.1016/0198-0149(89)90150-7).
- Blau F., Monatsh., 19, 666 (1898).
- Bonnet, S., and Guieu, C. 2006. “Atmospheric Forcing on the Annual Iron Cycle in the Western Mediterranean Sea: A 1-Year Survey.” *Journal of Geophysical Research: Oceans* 111 (9): 1–13. <https://doi.org/10.1029/2005JC003213>.
- Colella, S., Falcini, F., Rinaldi, E., Sammartino, M., Santoleri, R. 2016. “Mediterranean Ocean Colour Chlorophyll Trends.” *PLoS ONE* 11 (6): 1–16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0155756>.
- Frey, R. F., Donlin, M. J., Putnam, C., Proctor, J.K., Bashkin, J.K. 1998. “Analysis of Iron in Ferritin, the Iron-Storage Protein: A General Chemistry Experiment.” *Journal of Chemical Education* 75 (4): 437–41. <https://doi.org/10.1021/ed075p437>.
- Duce, R. A., and Tindale, N.D. 1991. “Chemistry and Biology of Iron and Other Trace Metals Section 4.” *Limnology and Oceanography* 36 (8): 1715–26.
- Duce, R. A., and Tindale, N.W. 1991. “Atmospheric Transport of Iron and Its Deposition in the Ocean.” *Limnology and Oceanography* 36 (8): 1715–26. <https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.8.1715>.
- Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, B., Hicks, B., Miller, J. M. 1991. “The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean.” *Global Biogeochemical Cycles* 5 (3): 193–259. <https://doi.org/10.1029/91GB01778>.
- Goudie, A. S. 2014. “Desert Dust and Human Health Disorders.” *Environment International* 63: 101–13. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.10.011>.

- Guerzoni, S., Chester R., Dulac F., Herut B., Lojze-Pilot M.D., Measures C., Migon C. 1999. "The Role of Atmospheric Deposition in the Biogeochemistry of the Mediterranean Sea." *Progress in Oceanography* 44 (1–3): 147–90. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(99\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(99)00024-5).
- Guieu, C. & Loe-Pilot, M.D, Ridame, C., Thomas, C. 2002. "Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea." *Journal of Geophysical Research*, 107. <https://doi.org/10.1029/2001JD000582>.
- Guieu, C., D'Ortenzio, F., Dulac, F., Taillandier, V., Doglioli, A., Petrenko, A., Barrillon, S., Mallet, M., Nabat, P., Desboeufs, K. 2020. "Introduction: Process Studies at the Air-Sea Interface after Atmospheric Deposition in the Mediterranean Sea - Objectives and Strategy of the PEACETIME Oceanographic Campaign (May-June 2017)." *Biogeosciences* 17 (22): 5563–85. <https://doi.org/10.5194/bg-17-5563-2020>.
- Ingall, E. D., Feng, Y., Longo, A.F., Lai, B., Shelley, R.U., Landing, W.M., Morton, P.L. 2018. "Enhanced Iron Solubility at Low PH in Global Aerosols." *Atmosphere* 9 (5): 1–17. <https://doi.org/10.3390/ATMOS9050201>.
- Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, C., Brooks, N., Cao, J. J. 2005. "Global Iron Connections between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate." *Science* 308 (5718): 67–71. <https://doi.org/10.1126/science.1105959>.
- Jickells, T., and Moore, C.M. 2015. "The Importance of Atmospheric Deposition for Ocean Productivity." *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* 46 (1): 481–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-ecolsys-112414-054118>.
- Kadar, E., Cunliffe, M., Fisher, A., Stolpe, B., Lead, J., Shi, Z. 2014. "Chemical Interaction of Atmospheric Mineral Dust-Derived Nanoparticles with Natural Seawater - EPS and Sunlight-Mediated Changes." *Science of the Total Environment* 468–469: 265–71. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.059>.
- Kieber, R. J., Williams, K., Willey, J.D., Skrabal, S., Avery, G.B. 2001. "Iron Speciation in Coastal Rainwater: Concentration and Deposition to Seawater." *Marine Chemistry* 73 (2): 83–95. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00097-9).
- King, D.W., Aldrich, R.A., Charnecki, S.E. 1992. "Photochemical redox cycling of iron in NaCl solutions." *Marine Chemistry* 44 (2-4): 105-120. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90196-U](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90196-U)
- Kotta, D., and Kitsiou, D. 2019a. "Exploring Possible Influence of Dust Episodes on Surface Marine Chlorophyll Concentrations." *Journal of Marine Science and Engineering* 7 (2). <https://doi.org/10.3390/jmse7020050>.
- Kotta, D., and Kitsiou, D. 2019b. "Chlorophyll in the Eastern Mediterranean Sea: Correlations with Environmental Factors and Trends." *Environments - MDPI* 6 (8). <https://doi.org/10.3390/environments6080098>.
- Krom, M. D., Kress, N., Brenner, S., Gordon, L.I. 1991. "Phosphorus Limitation of Primary Productivity in the Eastern Mediterranean Sea." *Limnology and Oceanography* 36 (3): 424–32. <https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.3.0424>.
- Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N. 2000. "Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean." *Journal of Geophysical Research* 105 (D4): 4399-4407. <https://doi.org/10.1029/1999JD900984>.
- Kubilay, N., Kocak, M., Ozsoy, E., Nimmo, M. 2001. "Factors Controlling the Variability of Aerosol Trace Metal Concentrations in the Eastern Mediterranean Troposphere: with special emphasis on Saharan dust transport", UNEP/MAP/MEDPOL: *Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants into the Mediterranean Sea*. In: MAP Technical Reports Series, vol. 133. UNEP/MAP, Athens.

- Liljestrand, H.M. 1985. "Average Rainwater PH, Concepts of Atmospheric Acidity, and Buffering in Open Systems." *Atmospheric Environment (1967)* 19 (3): 487–99. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90169-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90169-6).
- Longo, A. F., Feng, Y., Lai, B., Landing, W.M., Shelley, R.U., Nenes, A., Mihalopoulos, N., Violaki, K., Ingall, E.D.. 2016. "Influence of Atmospheric Processes on the Solubility and Composition of Iron in Saharan Dust." *Environmental Science and Technology* 50 (13): 6912–20. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02605>.
- Lovecchio, F. V., and Macero, D. J. 1969. "Formation of a Cobalt (II) Complex with the Ligand 2,4,6, - Tripyridyl-s-Triazine. Reduction in Solution to the Univalent State." *Inorganica Chimica Acta* 3 (C): 628–30. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)92564-7](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)92564-7).
- Maciszewska, A.E., Markowicz, K.M. Witek, M.L. 2010. "A Multiyear Analysis of Aerosol Optical Thickness over Europe and Central Poland Using NAAPS Model Simulation." *Acta Geophysica* 58 (6): 1147–63. <https://doi.org/10.2478/s11600-010-0034-5>.
- Marcotte, A.R., Anbar, A.D., Majestic, B.J., Herckles, P. 2020. "Mineral Dust and Iron Solubility: Effects of composition, Particle Size, and Surface Area." *Atmosphere* 11 (5): 533. <https://doi.org/10.3390/atmos11050533>.
- Martin, J.H., Gordon, R.M., Fitzwater, S.E. 1991. "Iron Limitation?" *Limnology and Oceanography* 36 (8): 1793–1802.
- Martin, J.H., & Fitzwater, S.E. 1988. "Iron deficiency limits phytoplankton growth in the North - East Pacific subarctic" *Nature* 331: 341 – 343.
- Martin, J. M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loje-Pilot, M.D., Han, G. 1989. "River versus Atmospheric Input of Material to the Mediterranean Sea: An Overview." *Marine Chemistry* 28 (1–3): 159 – 182. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90193-X).
- McMurry, J., & Fay, R.C. "Chemistry, 4th Edition". Pearson Prentice Hall, 2003.
- Meskhidze, N., Chameides, W.L., Nenes, A. 2005. "Dust and Pollution: A Recipe for Enhanced Ocean Fertilization?" *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 110 (3): 1–23. <https://doi.org/10.1029/2004JD005082>.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P.1997. "Tropospheric Aerosol Ionic Composition in the Eastern Mediterranean Region." *Tellus B* 49B (3): 314 - 326 . <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.49.issue3.7.x>.
- Miller, R. L., Tegen, I., Perlwitz, J. 2004. "Surface Radiative Forcing by Soil Dust Aerosols and the Hydrologic Cycle." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109 (4): 1–24. <https://doi.org/10.1029/2003jd004085>.
- Moore, C. M., Mills, M.M., Arrigo, K.R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P.W., Galbraith, E.D. 2013. "Processes and Patterns of Oceanic Nutrient Limitation." *Nature Geoscience* 6 (9): 701–10. <https://doi.org/10.1038/ngeo1765>.
- Muhs, D.R., Prospero, J.M., Baddock, M.C., Gill, T.E. 2014. "Identifying sources of aeolian mineral dust: Present and past." *Mineral Dust: A Key Player in the Earth System*, Chapter 3. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-8978-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-017-8978-3_3).
- Paris, R., & Desboeufs, K.V. 2013. "Effect of Atmospheric Organic Complexation on Iron-Bearing Dust Solubility." *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (9): 4895–4905. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4895-2013>.
- Paz, D., Vedrenne, M., Borge, R., Lumberras, J., Andrés, J.M., Pérez, J., Rodríguez, E. 2013. "Modelling Saharan Dust Transport into the Mediterranean Basin with CMAQ." *Atmospheric Environment* 70: 337–50. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.013>.
- Pehkonen, S. 1995. "Determination of the Oxidation States of Iron in Natural Waters A Review." *The Analyst* 120 (11): 2655–63. <https://doi.org/10.1039/AN9952002655>.
- Pérez-Guzmán, L., Bogner, K. R., Lower, B. H. 2010. "Earth's Ferrous Wheel". *Nature Education Knowledge* 3(10):32



- Rich, H. W., & Morel, F.M.M. 1990. "Availability of Well-defined Iron Colloids to the Marine Diatom *Thalassiosira weissflogii*." *Limnology and Oceanography* 35 (3): 652–62. <https://doi.org/10.4319/lo.1990.35.3.0652>.
- Shi, Z., Krom, M.D., Bonneville, S., Baker, A.R., Jickells, T.D., Benning, L.G. 2009. "Formation of Iron Nanoparticles and Increase in Iron Reactivity in Mineral Dust during Simulated Cloud Processing." *Environmental Science and Technology* 43 (17): 6592–96. <https://doi.org/10.1021/es901294g>.
- Shi, Z., Krom, M.D., Bonneville, S., Baker, A.R., Bristow, C., Drake, N., Mann, G. 2011. "Influence of Chemical Weathering and Aging of Iron Oxides on the Potential Iron Solubility of Saharan Dust during Simulated Atmospheric Processing." *Global Biogeochemical Cycles* 25 (2). <https://doi.org/10.1029/2010GB003837>.
- Shi, Z., Krom, M.D., Jickells, T.D., Bonneville, S., Carslaw, K.S., Mihalopoulos, N., Baker, A.R., Benning, L.G. 2012. "Impacts on Iron Solubility in the Mineral Dust by Processes in the Source Region and the Atmosphere: A Review." *Aeolian Research* 5: 21–42. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2012.03.001>.
- Spokes, L. J., Jickells, T.D., Lim, B. 1994. "Solubilisation of Aerosol Trace Metals by Cloud Processing: A Laboratory Study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (15): 3281–87. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90056-6).
- Spokes, L. J., Jickells, T.D., Lim, B. 1995. "Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater." *Aquatic Geochemistry* 1: 355–374. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90056-6).
- Statham, P.J. and Hart, V. 2005. "Dissolved Iron in the Cretan Sea." *Limnology and Oceanography* 50 (4): 1142–1148. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.4.1142>
- Stookey, L. L. 1970. "Ferrozine-A New Spectrophotometric Reagent for Iron." *Analytical Chemistry* 42 (7): 779–81. <https://doi.org/10.1021/ac60289a016>.
- Tagliabue, A., Bowie, A. R., Boyd, P. W., Buck, K. N., Johnson, K. S., Saito, M. A. 2017. "The integral role of iron in ocean biogeochemistry." *Nature*, 543(7643), 51–59. <http://doi.org/10.1038/nature21058>
- Tanaka, T. Y., & Chiba, M. 2006. "A Numerical Study of the Contributions of Dust Source Regions to the Global Dust Budget." *Global and Planetary Change* 52 (1–4): 88–104. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2006.02.002>.
- Theodosi, C., 2010. Iron speciation, in samples of atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean. Master thesis, University of Crete.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Mihalopoulos, N. 2010. "Iron Speciation, Solubility and Temporal Variability in Wet and Dry Deposition in the Eastern Mediterranean." *Marine Chemistry* 120 (1–4): 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.05.004>.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepidis, A., Mihalopoulos, N. 2010. "The Significance of Atmospheric Inputs of Soluble and Particulate Major and Trace Metals to the Eastern Mediterranean Seawater." *Marine Chemistry* 120 (1–4): 154–63. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.02.003>.
- Tsagkaraki, M., 2014. Ειδοχαρακτηρισμός σιδήρου και αζώτου στην υγρή και ξηρή εναπόθεση στην Ανατολική Μεσόγειο. Master thesis, University of Crete.
- Tuncel, G. 2001. "Wet and dry deposition fluxes of major ions in the Eastern Mediterranean, Black Sea and Central Anatolia." UNEP/MAP/MEDPOL: *Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants into the Mediterranean Sea*. In: MAP Technical Reports Series, vol. 133. UNEP/MAP, Athens.
- Violaki, K., Zarbas, P., Mihalopoulos, N. 2010. "Long-Term Measurements of Dissolved Organic Nitrogen (DON) in Atmospheric Deposition in the Eastern Mediterranean:



- Fluxes, Origin and Biogeochemical Implications.” *Marine Chemistry* 120 (1–4): 179–86. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.08.004>.
- Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Bopp, L., Chappell, A., Ciais, P., Hauglustaine, D., Peñuelas, J., Tao, S. 2015. “Sources, Transport and Deposition of Iron in the Global Atmosphere.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (11): 6247–70. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6247-2015>.
- Willey, J. D., Kieber, R.J., Williams, 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 (2): 185–205. <https://doi.org/10.1023/A:1006421624865>.
- Willey, J. D., Whitehead, R. F., Kieber, R. J., Hardison, D. R. 2005. “Oxidation of Fe (II) in Rainwater.” *Environmental Science and Technology* 39 (8): 2579–85. <https://doi.org/10.1021/es0404522>.
- Willey, J.D., Kieber, R.J., Seaton, P.J., Miller, C. 2008. “Rainwater as a source of Fe(II)-stabilizing ligands to seawater.” *Limnology and Oceanography* 53 (4): 1678-1684. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.4.1678>
- Yoon, J.E., Yoo, K.C., Macdonald, A.M., Yoon, H.L., Park, K.T., Yang, E.J., Kim, H.C., Lee, J.I., Lee, M.K., Jung, J.Y., Park, J.S., Lee, J.Y., Ki, S.Y., Ki, S.S., Kim, K.T., Kim, I.N. 2018. “Reviews and syntheses: Ocean iron fertilization experiments – past, present, and future looking to a future Korean Iron Fertilization Experiment in the Southern Ocean (KIFES) project.” *Biogeosciences* 15 (19): 5847–5889. <https://doi.org/10.5194/bg-15-5847-2018>
- Zhuang G., Duce, R.A., Kester, D.R. 1990. “The Dissolution of Atmospheric Iron in Surface Seawater of the Open Ocean.” *Journal of Geophysical Research* 95 (C9): 16.207 – 16.216. <https://doi.org/10.1029/jc095ic09p16207>
- Zhuang, G., Yi, Z., Wallace, G.T. 1995. “Iron (II) in Rainwater, Snow, and Surface Seawater from a Coastal Environment.” *Marine Chemistry* 50 (1–4): 41–50. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00025-M](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00025-M).
- Zhu, X., Prospero, J.M., Millero, F.J., Savoie, D.L., Brass, G.W. 1992. “The Solubility of Ferric Ion in Marine Mineral Aerosol Solutions at Ambient Relative Humidities.” *Marine Chemistry* 38 (1–2): 91–107. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(92\)90069-M](https://doi.org/10.1016/0304-4203(92)90069-M).
- Zhu, C., Wang, B., Qian, W. 2008. “Why Do Dust Storms Decrease in Northern China Concurrently with the Recent Global Warming?” *Geophysical Research Letters* 35 (18): 1–5. <https://doi.org/10.1029/2008GL034886>.