

OSNOVNI GEOKEMIJSKI MEHANIZMI DJELOVANJA OCEANA



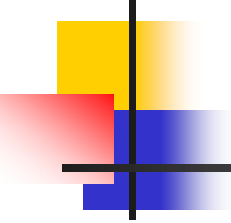
Osnovni principi

se sastoji samo od čiste vode u ravnoteži s CO_2 . To nas dovodi do četiri glavne reakcije koje povezuju vrste u sustavu jednu s drugom:

- $\text{CO}_2 (\text{g}) \longleftrightarrow \text{CO}_2 (\text{aq})$ (8-29)
- $\text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (8-30)
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ (8-31)
- $\text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ (8-32)
- ***(S indeksom g označen je kemijski sastojak u plinovitom stanju, a s aq sastojak otopljen u vodi. Kažemo još i da je taj sastojak hidratiziran).***

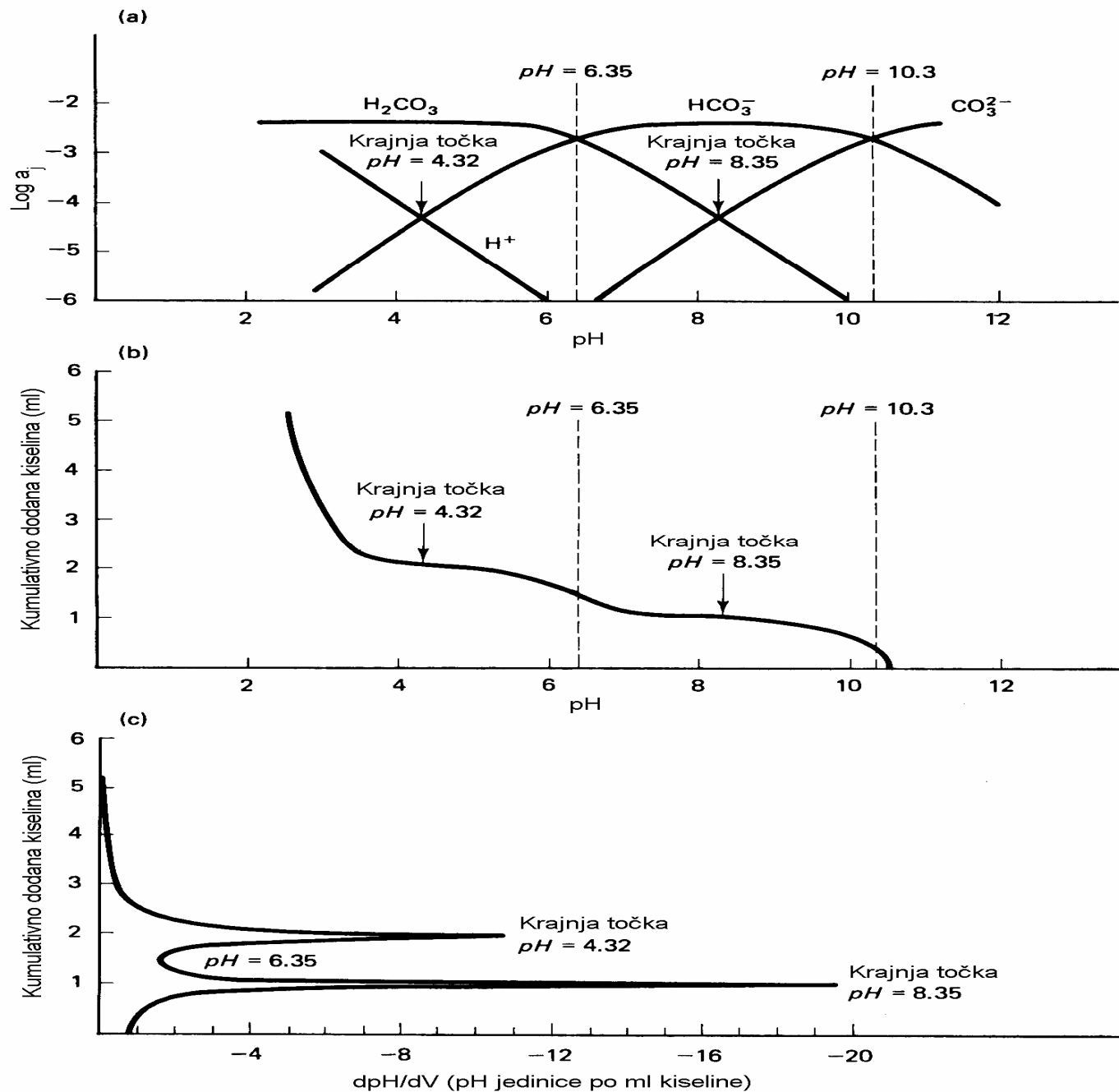
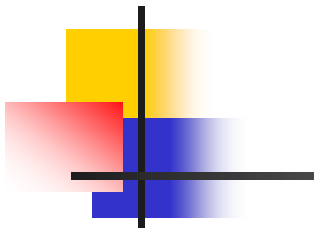
brzina reakcije 8-29 više od dva reda veličine brža od reakcije 8-30, kombinirana reakcija slijedi kinetički izraz koji je skoro prvi red veličine u . Stoga je uobičajno koristiti izraz

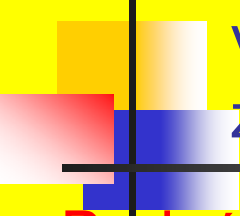
- $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
- kako bi se opisala hidratacija CO_2 i kako bi se govorilo o čitavom $\text{CO}_2 (\text{aq})$ kao H_2CO_3 . Niti jedna termodinamička valjanost nije izgubljena ovim pojednostavnjenjem, jer ravnotežna konstanta za reakciju 8-33 je jednostavno produkt konstanti reakcija 8-29 i 8-33. Stoga se niz relevantnih odnosa sastoji od izraza topljivosti za CO_2 i dvije reakcije disocijacije. Pri 25°C ravnotežne konstante za ove reakcije imaju vrijednosti
- Sada smo napisali tri jednadžbe koje se odnose na pet nepoznanica (i aktivnost



Sada smo napisali tri jednađbe koje se odnose na pet nepoznanica (i aktivnost H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} i H^+).

- Slika 8-12 prikazuje relativnu važnost H_2CO_3 , HCO_3^- i CO_3^{2-} u otopinama promjenjivog pH ali stalne totalne aktivnosti otopljenih ugljikovih vrsta. Ovu vrstu dijagrama uveo je 1914. švedski oceanski kemičar N. BJERRUM. Na slici se vidi da postoje dvije pH vrijednosti pri kojima su aktivnosti para ugljikovih vrsta jednake






Pri 25°C te pH vrijednosti su 6,35 i 10,33. Budući ove točke presjecanja na Bjerrumovom crtežu su nekoliko pH jedinica udaljene, opravdano zanemarujemo pri pH vrijednostima znatno ispod 8 ili pri pH vrijednostima znatno iznad 9.

- Budući aktivnosti dviju otopljenih ugljikovih vrsta ugrubo iste u susjedstvu točaka presijecanja, za CO_2-H_2O otopinu se kaže da ima visoki puferski kapacitet u ovim područjima. Time mislimo da je pH otopine izuzetno otporan na promjene kada dodajemo kiselinu ili bazu. Ovo svojstvo otopine možemo objasniti kvalitativno prepoznajući da će vodikovi ioni dodani oko pH 6,35 ili 10,33 prije ući u reakciju, negoli ako ih dodajemo slobodnim vodikovim ionima u otopini. Ravnoteža naboja se održava u otopini čak i kada se dodaju vodikovi (ili OH^-) ioni, i to tako da se jednostavno prilagođava odnos H_2CO_3 prema HCO_3^- . Na sličan način otopine s pH ispod 10 uključuju HCO_3^- i CO_3^{2-} u ugrubo istim koncentracijama, a otopine s pH ispod 3 imaju H_2CO_3 i H^+ isto tako gotovo u istim koncentracijama. Ipak, ovo kvalitativno objašnjenje je nepotpuno budući različite karbonatne reakcije moraju potrošiti ili osloboditi vodikove ione

proporcionalan V. Slična situacija nastaje kada je pH oko 10,3, gdje je otopina puferirana s gotovo jednakim iznosom karbonata i bikarbonata, tako da je .

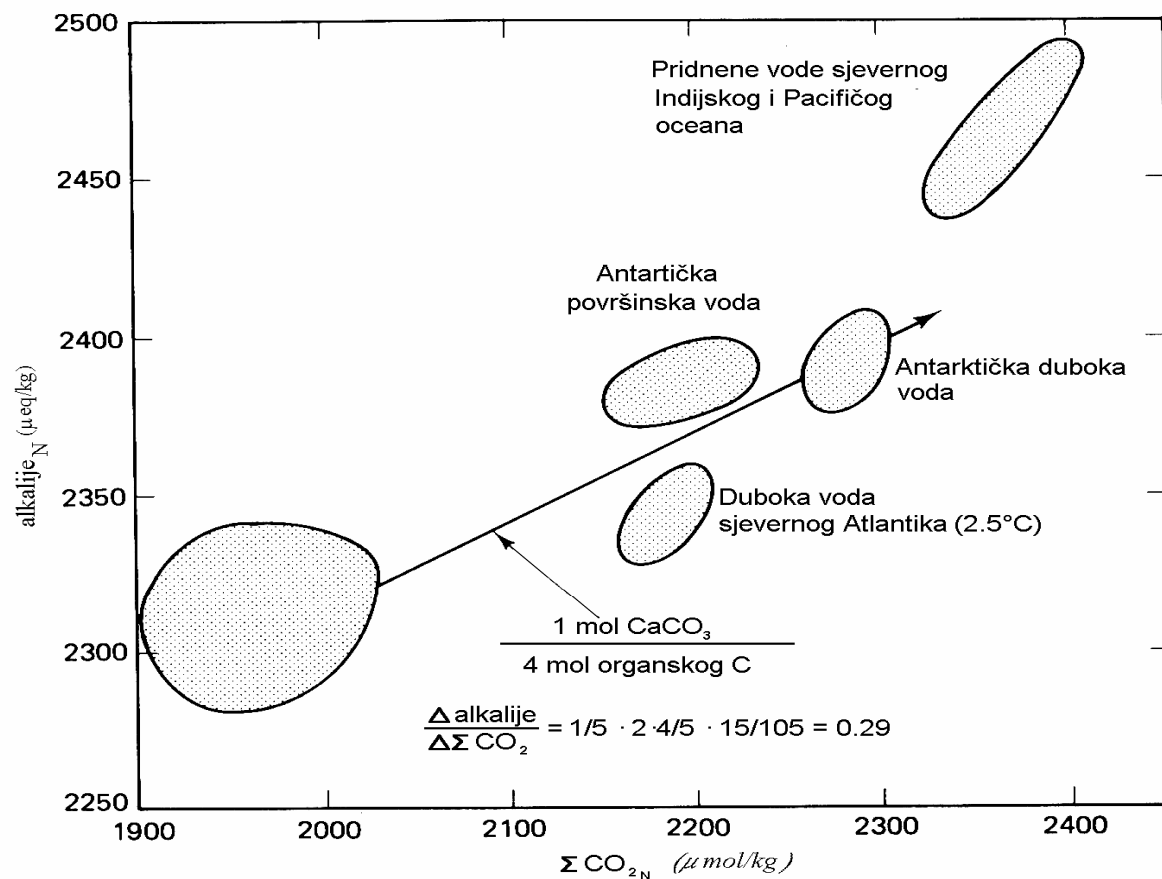


- Treba uočiti, na drugoj strani, da postoje dva područja u kojima se pH otopine mijenja vrlo brzo sa samo malo dodavanja kiseline. Ova područja su centrirana na krajnjim točkama titracije pri pH 8,35 (gdje je HCO_3^- dominantna vrsta) i 4,32 (gdje je H_2CO_3 dominantan). Često se kaže da su u ovim područjima sve otopljene ugljikove vrste bile titrirane da bi tvorile ili H_2CO_3 ili HCO_3^- . U biti, to nije točno, zato što uvijek možemo pronaći sve tri vrste pri bilo kojem pH . Ipak, točno je da je jedna otopljena karbonatna vrsta značajnije zastupljena od preostale dvije.

Već prije smo upotrijebili izraz ***konzervativni i nekonzervativni*** kako bismo klasificirali elemente u morskoj vodi na osnovi toga ostaju li njihove relativne količine stalne od mjesta do mjesta u oceanu. Sada vidimo da se isti koncept može primijeniti na ione i da ima posebno značenje kada promatramo odgovor oceana na procese koji stvaraju ili troše vodikove ione. Većina iona u morskoj vodi, poput Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} i Cl^- , nije pogodena promjenama u kiselosti, jer nisu asocirani s vrstama (poput bikarbonata) koje sadrže jedan ili više vodikovih iona. To su ***konzervativni ioni***.

- Pregršt drugih, uključujući ne samo HCO_3^- i CO_3^{2-} već i B(OH)_4^- , H_3SiO_4^- te niz organskih iona, su ***nekonzervativni ioni***. Njihova relativna količina, stoga, može varirati (ponekad značajno) od jednog do drugog dijela oceana.

Grafički prikaz odnosa alkaliniteta i ΣCO_2 za glavne površinske i pridnene vode svjetskih oceana. Nagib pune linije potvrđuje naš zaključak da je prijenos čestičnog ugljika iz površinskih u pridnene vode uglavnom u formi organskih ostataka ljuštura






Oceanska vremena zadržavanja tvari

Vrijeme zadržavanja nekog elementa u oceanima je prosječno vrijeme koje taj element provede u moru prije negoli što bude uklonjen (ugrađen, inkorporiran) u sediment. U stabilnom sustavu pretpostavlja se da je unos tog elementa (rijekama, taloženjem iz atmosfere i hidrotermalnim tekshalacijama) u jedinici vremena izbalansiran njegovim izlazom iz sustava i to uglavnom sedimentacijom. Postoje brojni načini pisanja jednadžbi kojima se taj odnos može opisati. **Vrijeme zadržavanja** (τ) nekog elementa često se računa po jednadžbi

$$\tau = A / (dA / dt) \quad (8-40)$$

gdje je A ukupna količina elementa u suspenziji ili otopini morske vode, a dA / dt je količina tog elementa unešenog ili uklonjenog u jedinici vremena.



Takvim računanjem se pretpostavlja da je element u cijelosti izmiješan u sistemu kroz vrijeme kraće od vremena zadržavanja i da se ni A ni dA/dt bitnije ne mijenjaju kroz 3-4 puta veće razdoblje od tog vremena. Učinjeni su pokušaji procjene vremena zadržavanja elemenata u oceanima korištenjem ovog pristupa na temelju podataka unosa i iznosa. GOLDBERG (1965) je zaključio da, i unatoč prevelikom pojednostavnjenju postoji veliki stupanj suglasnosti procjena vremena zadržavanja dobivenih dvjema tehnikama, i izvukao je brojne opće zaključke glede vremena zadržavanja elemenata u oceanima, koji se mogu sumirati kao:

a) vrijednosti su širokog raspona, primjerice, od Na ($2,6 \times 10^8$ g) do Al (100 g), što odražava varijacije reaktivnosti elemenata u morskoj vodi.

b) najduža vremena zadržavanja su karakteristična za alkalne metale i alkalne zemlje (bez Be), budući njihovi vodonici ne posjeduju reaktivnost u morskoj vodi.

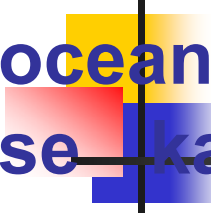
c) međuvrijednosti (10^3 - 10^4 g) nađene su za prijelazne metale kao što su Zn, Mn, Co i Cu.

d) najkraće vrijednosti (10 - 10^3 g) su nađene za elemente kao što su Al, Ti, Cr i Fe.

Ta vremena su kraća od vremena miješanja oceanskih vodenih masa, i GOLDBERG je predložio da je ovo vjerojatno rezultat kombinacije dva faktora:

(i) Ovi su elementi transportirani u oceane uglavnom u čestičnom materijalu;

(ii) Oni su generalno podvrgnuti brzom hidrolizi koja dovodi do njihovog uklanjanja vezivanjem na čestice.



WHITFIELD (1979) je uveo koncept prosječnog oceanskog vremena zadržavanja (MORT), a definira se kao ukupna količina elementa prisutnog u oceanima podijeljena s omjerom njegovog unosa (iz rijeka) ili iznosa (u sediment). MORT vrijednosti, uzimajući ocean za dobro raspršeni sistem, samo su približne budući ignoriraju brojne važne unose (atmosferske, hidrotermalne) i iznose (razmjenjivanje s atmosferom, pohranjivanje u stijenama). One međutim pružaju pregled reaktivnosti, primjerice, intenzitet interakcija između čestica i vode, značajni parametar u geokemijskom sustavu oceana.

Relativna reaktivnost elementa može se prosuditi iz njegovog ionskog potencijala. **Elementi niskog ionskog potencijala** relativno su nereaktivni. Budući nagnju ostanku u otopini njihova vremena zadržavanja su relativno dugačka. Glavni ioni spadaju u tu kategoriju. **Elementi visokog ionskog potencijala** su reaktivni ali nagnju formiranju topljivih kompleksa. Stoga također nagnju ostanku u otopini ali su heterogeno raspodijeljeni u oceanu, zahvaljujući kemijskim reakcijama kroz koje prolaze u morskoj vodi. Biolimitirajući elementi spadaju u ovu kategoriju. **Elementi sa međuvrijednostima ionskog potencijala** reaktivni su ali stvaraju netopljive taloge, uglavnom hidrokside i okside. Zbog toga bivaju relativno brzo uklonjeni iz oceana i



Utjecaj ionskog potencijala na kemijsko ponašanje i vrijeme zadržavanja nekih elemenata u oceanu

Z/r	Element i	Kemijsko ponašanje	Vrijeme zadržavanja
<i>nizak</i>	Na,K,Mg, Ca	ostaju u otopini kao	dugo
<i>srednji</i>	Fe,Al,Ti	precipitiraju kao $M(OH)_x$	kratko
<i>visok</i>	B,C,N,P,S	ostaju u otopini kao kompleksni ioni, primjerice,, SO_4^{2-} , CO_3^{2-}	srednje

Uz sadašnji omjer riječnog unosa, donos sedimentnog terigenog materijala je dovoljan da se oceanski bazeni ispune svakih 120 do 270 milijuna godina. Ukoliko veličina sedimentnog pokrivača ostaje konstantna tijekom vremena, tada je vrijeme zadržavanja prosječne čestice između 120 i 270 milijuna godina. Ovaj je omjer recikliranja ograničen kretanjem ploča. Drugim riječima, ni jedna detritična sedimentna čestica ne može biti starija od najstarijeg komadića oceanske kore koja je otprilike 220 milijuna godina stara. Za usporedbu, vrijeme zadržavanja morske vode u izmiješanom sloju je 100 g, a u dubokoj je zoni 900 godina. **Elementi s vremenom zadržavanja manjim od 1.000 god. heterogeno su raspodijeljeni u oceanu (prijelazni elementi). Elementi s vremenom zadržavanja većim od 1.000 god. homogeno su raspodijeljeni.** Izuzetci su elementi rapidno reciklirani unutar oceana.