

# MERI

Report Series of  
the Finnish Institute of Marine Research

No. 53  
2006



**MERIYMPÄRISTÖN KEMIAN PERUSTEET**  
(2. uusittu painos)

Matti Perttilä



MERIYMPÄRISTÖN KEMIAN PERUSTEET

(2. uusittu painos)

Matti Perttilä

MERI – Report Series of the Finnish Institute of Marine Research No. 53, 2006

Cover photo by Henry Söderman.

Publisher:  
Finnish Institute of Marine Research  
P.O. Box 2  
FI-00561 Helsinki, Finland  
Tel: + 358 9 613 941  
Fax: + 358 9 323 2970  
e-mail: surname@fimr.fi

Julkaisija:  
Merentutkimuslaitos  
PL 2  
00561 Helsinki  
Puh: 09-613 941  
Telekopio: 09-323 2970  
e-mail: sukunimi@fimr.fi

Copies of this Report Series may be obtained from the library of the Finnish Institute of Marine Research.

Tämän raporttisarjan numeroita voi tilata Merentutkimuslaitoksen kirjastosta.

ISSN 1238-5328  
ISBN 951-53-2764-4

# SISÄLLYSLUETTELO

ALKULAUSE .....	3
ABSTRACT .....	3
1. VEDEN RAKENNE JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET .....	5
1.1 Vesimolekyyli.....	5
1.2 Nestemäisen veden rakenne ja ominaisuudet .....	7
2. MERIVEDEN KEMIALLINEN KOOSTUMUS .....	16
2.1 Pitoisuusmitat .....	16
2.2 Meriveden pääionit ja saliniteetti (suolapitoisuus).....	16
2.3 Meriveden suolaisuuden muodostuminen ja säilyminen .....	19
2.4 Aineiden liukoisuus .....	22
2.5 Liuenneet kaasut.....	24
2.6 Ravinteet merivedessä .....	25
2.7 Hivenalkuaineet (“raskasmetallit”).....	26
2.8 Klooratut hiilivedyt.....	29
2.9 PAH-yhdisteet .....	30
2.10 Humusaineet.....	30
3. HAPPO-EMÄSTASAPAINOT JA pH .....	32
3.1 Yleistä.....	32
3.2 Vahvat ja heikot hapot ja emäkset .....	32
3.3 Moniprotoniset hapot.....	34
3.4 Vetyionikonsentraatio, pH.....	35
3.5 Happo-emäspuskurointi.....	37
4. HAPETUS JA PELKISTYS.....	39
4.1 Hapetus-pelkistysreaktiot ja tasapainot .....	39
4.2 Redox-reaktioiden kirjoittaminen .....	42
4.3 Redox-potentiaali ja reaktion kemiallisen potentiaalin muutos.....	43
4.4 $E_h$ - pH - (p{e}-pH -) diagrammit.....	44
4.5 Raudan olomuodot luonnossa.....	45
4.6 Korroosio.....	49
4.7 Hapetus-pelkistystasojen muodostuminen luonnonvesissä .....	51
5. AINEIDEN KIERTOKULKU JA AINETASEET.....	63
5.1 Yleistä.....	63
5.2 Hydrologinen kiertokulku .....	65
5.3 Valtamerten globaali kierto (global conveyor belt).....	66
5.4 Ainetaseet .....	69
6. HIILIDIOKSIDIREAKTIOT VESIYMPÄRISTÖSSÄ, ALKALINITEETTI .....	76
6.1 Hiilidioksidin reaktiot vedessä .....	76
6.3 Hiilidioksidi ja meriveden pH .....	81
6.3 Alkaliniteetti.....	83
6.4 Meret hiilidioksidinieluna ja -lähteenä .....	86
6.5 Hiilidioksidin globaali kierto.....	89
7. ITÄMEREN ERITYISPIIRTEET .....	95
7.1 Itämeren vedenvaihto, kerrostuneisuus, suola- ja happivaihtelut .....	95
7.2 Ravinteet Itämeressä.....	100
7.3 Sedimentit Itämeren tilan kuvaajina .....	105
YHTEENVETO .....	112



# MERIYMPÄRISTÖN KEMIAN PERUSTEET

Matti Perttilä

Finnish Institute of Marine Research, P.O. Box 2, FI-00561 Helsinki, Finland

## ALKULAUSE

Kirjan tarkoituksena on kuvata niitä kemiallisia tekijöitä ja prosesseja, joiden ymmärtäminen on tarpeen yritettäessä selvittää meriympäristössä tapahtuvia muutoksia ja niiden syitä. Tässä ei puututa varsinaiseen analyttiseen merikemiaan; siihen on olemassa runsaasti kirjallisuutta. Kirja painottuu vesi- ja sedimenttikemian osalta tärkeinä pitämiini tekijöihin, joita ovat veden rakenne, liuoskemian liittyvät tasapainot, hapetus-pelkistysprosessit vesiympäristössä, hiilidioksidiprosessit luonnossa sekä pintasedimentin prosessit. Itämereen liittyvä kemiallisten ominaisuuksien katsaus on lisätty kirjaan omana lukunaan.

Tässä uudessa versiossa on kokonaan uudistettu kirjan rakenne, korjattu useita edellisen painoksen epätäsmällisyyksiä sekä lisätty havaintoesimerkkejä.

Kirja perustuu Helsingin yliopiston Geofysiikan laitoksella pitämiini merikemian luentoihin. Olen kiitollinen työtovereilleni lukuisista keskusteluista. Erityisen tärkeitä ovat olleet Eila Lahdes ja Mirja Leivuori. Heidän neuvonsa työn parantamiseksi ovat olleet korvaamattomia.

## ABSTRACT

The book attempts to describe those processes of chemical character that are essential to understand the functioning and changes of the marine environment. These include the structure of molecular and liquid water, chemical equilibrium, salinity concept, formation of redox equilibrium, aquatic carbon dioxide chemistry and surface sediment processes. A separate chapter describes the use of chemistry in the analysis of changes in the marine environment of the Baltic Sea.

The book is based on lecture courses on marine chemistry at the Helsinki University.

Key words: Marine chemistry, chemical oceanography, sediment processes, Baltic Sea.

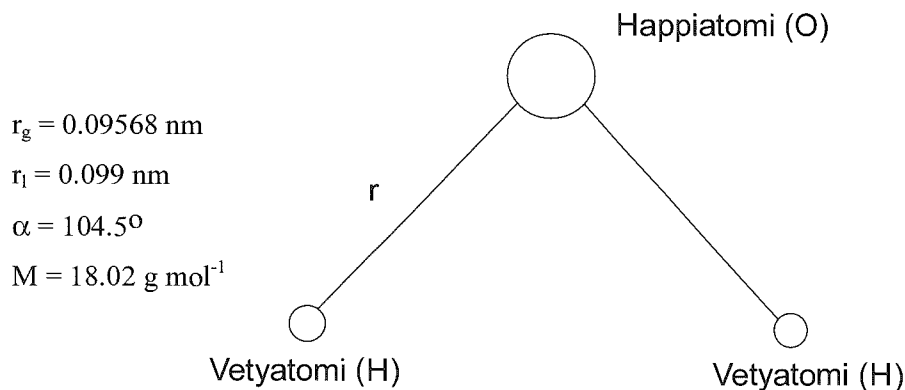




# 1. VEDEN RAKENNE JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET

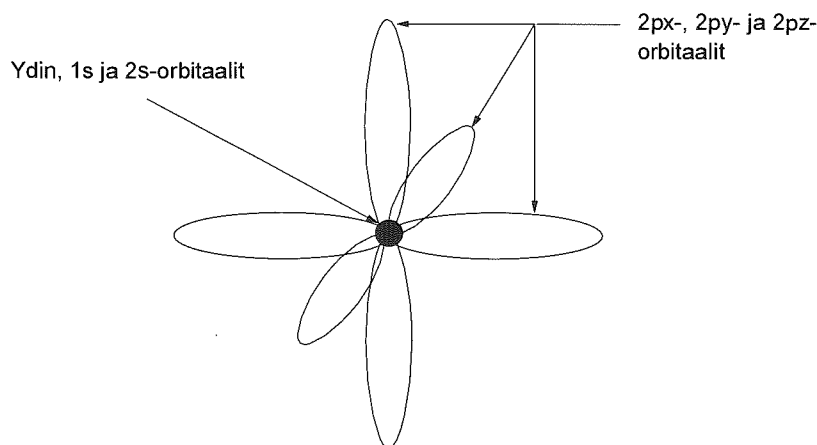
## 1.1 Vesimolekyyli

Veden muista nesteistä poikkeavat ominaisuudet, kuten korkeat sulamis- ja höyrystymislämpö, nestemäisen veden laaja lämpötila-alue, tiheysanomalialla, korkea pintajännitys ja hyvä liotuskyky, ovat seurausta vesimolekyylin rakenteesta. Vesimolekyylin ja nestemäisen veden rakenteen ymmärtämiseksi tarkastellaan vesimolekyylin muodostumista yhdestä happi- ja kahdesta vetyatomista:



Kuva 1.1. Vesimolekyyli.

Happiatomin ytimen muodostaa 8 protonia ja 8 neutronia. Näin ollen sillä on 8 elektronia. Happiatomin elektronirakenne  $1S^22S^22P_x^22P_y^12P_z^1$ ; ydintä ympäröivällä sisimmällä pallosymmetrisellä orbitaalilla (1S-orbitaali) on kaksi elektronia, energialtaan seuraavaksi korkeammalla 2S-orbitaalilla samoin kaksi elektronia, ja loput neljä elektronia ovat avaruudellisesti suuntautuneilla P-orbitaaleilla, niille mahdollisimman tasan jakautuneina.



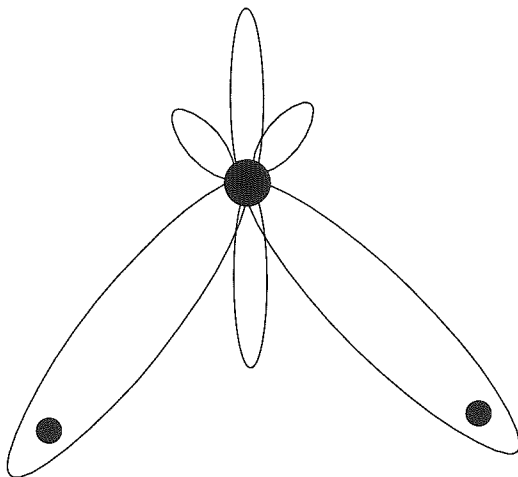
Kuva 1.2. Happiatomin elektronirakenne.

S-orbitaalit (s-elektronit) ovat lokalisoituneet, eivätkä tavallisesti ota osaa kemiallisiin sidoksiin. Uloimmat, energialtaan korkeimmat elektroniorbitaalit siis määräävät aineen kemialliset ominaisuudet. Elektronirakenteen kuvauksesta huolimatta on muistettava, että orbitaali ei kuitenkaan ole elektronirata, vaan se on alue avaruudessa, jossa elektronin esiintymistodennäköisyys on suurin.

Vetyatomin elektronirakenne on  $1S^1$  (ydin (protoni) ja yksi elektroni).

Happiatomia ympäröi neljä sidoselektronia. Yksi elektronipari on samalla orbitaalilla (joka on siis täysi), kaksi muuta elektronia ovat yhteisiä kahden vetyatomin kanssa niin, että happi- ja vetyatomien

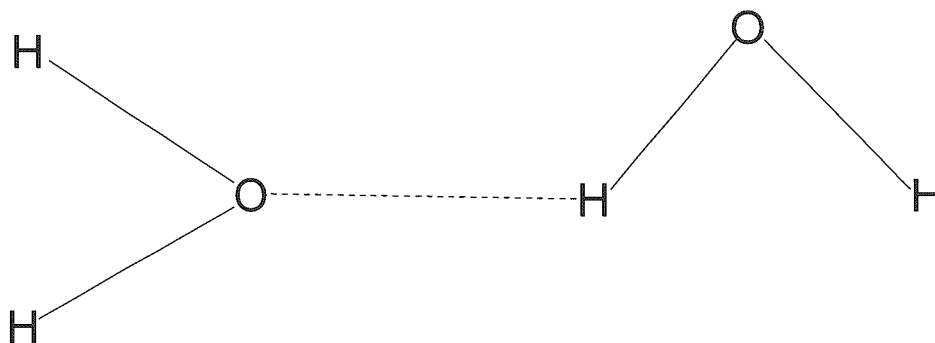
väliin muodostuu kovalenttinen sidos. Vetyatomien ydinten (protonien) samanmerkkiset varaukset pyrkivät karkottamaan toisiaan, mistä syystä vesimolekyylille muodostuu tetraedrimäinen rakenne, jossa OH-sidosten välinen kulma on hieman suurempi kuin  $90^\circ$ .



Kuva 1.3. Vesimolekyylin sidosorbitaalit.

Suurin etäisyys niiden välille saavutettaisiin, jos ne muodostaisivat symmetrisen tetraedrimäisen rakenteen. Orbitaalien välinen kulma olisi tällöin  $109.5^\circ$ . Sitoutumattoman elektroniparin orbitaalien vaatima tilavuus on kuitenkin pienempi ja niiden välinen poistovoima on suurempi kuin kovalenttiseen sidokseen osallistuvien elektronien vastaavat ominaisuudet. Tästä syystä kovalenttisten OH-sidosten välinen kulma on hieman pienempi,  $104.5^\circ$ .

Happiatomin uloimmat elektronit osallistuvat kemialliseen sidokseen. Tällaisen hiukkasen varaustiheys on suuri, ja se on hieman elektronegatiivisempi kuin vetyatomi (protoni). Tästä syystä vesimolekyylin varausjakauma on epäsymmetrinen; sidoselektronien esiintymistodennäköisyys on hieman suurempi happiatomin ympäristössä. Vesimolekyyli on siis poolinen. Tämä aiheuttaa ns. van der Waals-vuorovaikutuksen kahden vesimolekyylin välille, ja myös elektrostaattisen vetovoiman veden happiatomin ja kahden sen lähistöllä olevan vesimolekyylin vetyatomien välillä. Vesimolekyylit voivat siis liittyä tällaisten vetysidosten (vetysiltojen) kautta toisiinsa suureksi löyhäksi molekyyliparveksi. Vetysidoksen vahvuus on noin kymmenesosa tavallisen kovalenttisen happi-vetysidoksen vahvuudesta.



Kuva 1.4. Vetysidos.

Vesimolekyylin varausjakauman, siis poolisuuden, ansiosta vesimolekyylit ovat löyhästi toisiinsa kiinnittyneitä. Koska negatiivisia varauskeskuksia on kaksi (happiatomin sitoutumattomat orbitaalit), voi happiatomi sitoutua tällaisen löyhän sidoksen avulla kahteen ylimääräiseen vesimolekyyliin niiden vetyatomien kautta. Nämä vetysidokset ovat osittain sähköstaattisia (coulombisia), osittain dipoolidipooli (van der Waals) vuorovaikutuksia, ja ne paljolti määräävät nestemäisen ja kiinteän veden

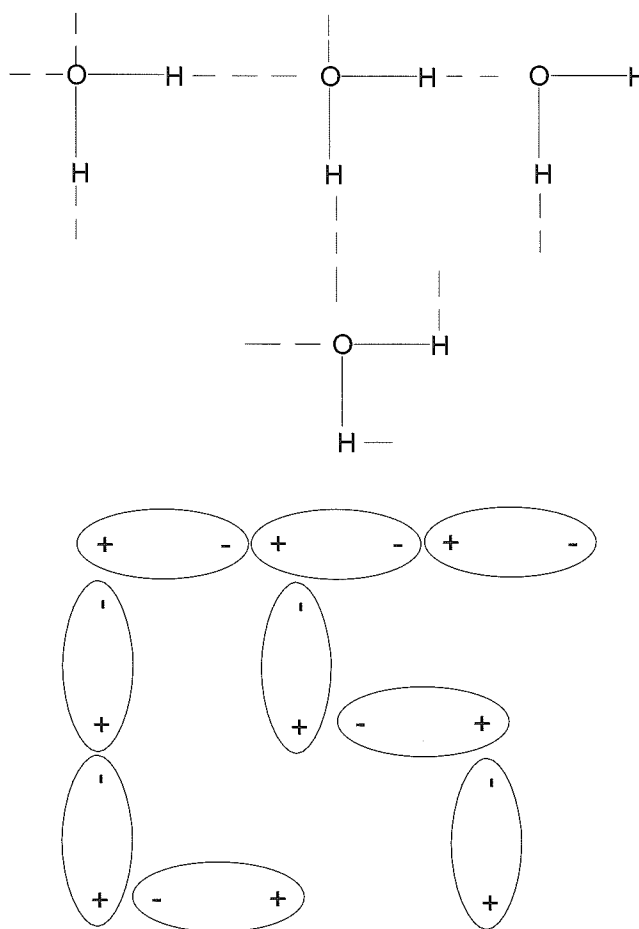
rakenteen. Niiden ansiosta veden nestemäisen olomuodon lämpötila-alue on poikkeuksellisen laaja, sulamislämpö, höyrystyslämpö ja lämpökapasiteetti suurimpia mitä tunnetaan.

Tässä löyhässä polymeerirakenteessa kahden happiatomin välinen etäisyys on  $2.76 \text{ \AA}$  ( $= 0.276 \text{ nm}$ ).

Vetysidoksen purkamiseen tarvittava energia on n.  $10 \text{ kJ/mooli}$ , kun varsinaisen kemiallisen sidoksen purkamiseen tarvitaan n.  $100 \text{ kJ/mooli}$ .

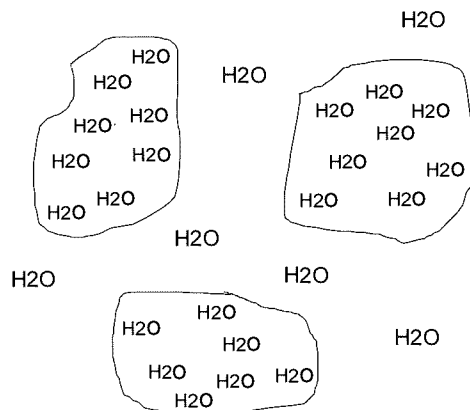
## 1.2 Nestemäisen veden rakenne ja ominaisuudet

**Nestemäinen vesi muodostuu parvirakenteista.** Vesimolekyylien poolisuuden ja vetysidosten muodostumisen vaikutuksesta nestemäinen vesi muodostuu joukosta eräänlaisia löyhiä polymeerimolekyylejä (kuva 1.5).



Kuva 1.5. Vesimolekyylien heikko polymeerirakenne.

Näiden löyhästi polymeeristen “molekyyliparvien” lisäksi nestemäisessä vedessä on myös monomeerisiä vesimolekyylejä. Molekyyliparvien ja yksittäisten vesimolekyylien tasapaino riippuu lämpötilasta, paineesta ja veteen liuenneista aineista (kuva 1.6). Veden ominaisuudet voidaan selittää vesimolekyylin ja nestemäisen veden rakenteen avulla.

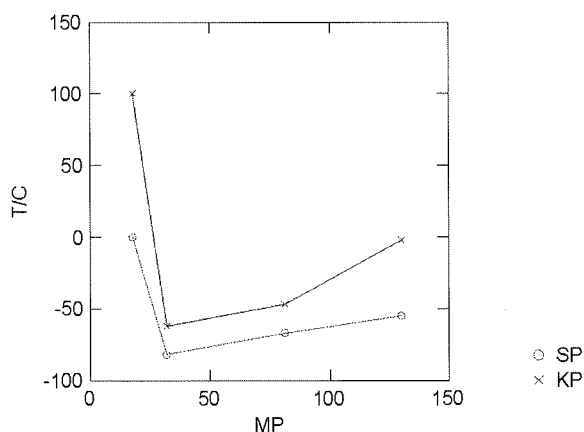


Kuva 1.6. Nestemäisen veden rakenne.

**Nestemäisen veden lämpötila-alue** on poikkeuksellisen laaja. Kaikilla alkuaineiden jaksollisen järjestelmän VIA-ryhmän alkuaineilla happi (O), rikki (S), seleeni (Se) ja telluuri (Te) on uloimmalla elektroniorbitaalillaan 6 elektronia, joista siis kaksi on pallosymmetrisellä S-orbitaalilla, ja loput neljä avaruudellisesti suuntautuneilla P-orbitaaleilla. Ne voivat siis kaikki muodostaa vettä vastaavan vety-yhdisteen. Koska sekä sulamis- että kiehumisprosessi edellyttävät molekyylien liikettä, voisi olettaa, että näiden vety-yhdisteiden sulamis- ja kiehumispisteet olisivat sitä korkeammat mitä suurempi on yhdisteen molekyylipaino. Rikki-, seleeni- ja telluurivedyn sulamis- ja kiehumislämpötilat ovat kuitenkin, suuremmasta molekyylipainosta huolimatta, huomattavasti alemmat kuin vedellä (taulukko 1.1, kuva 1.7). Syynä on nestemäisen veden löyhä polymeerirakenne, jonka vuoksi siis vesi käyttäytyy kuin suurimolekyylinen yhdiste. Lisäksi nestemäisten yhdisteiden lämpötila-alue (elämän kehittymisen kannalta oleellinen) on tavallisesti hyvin kapea.

Taulukko 1.1. Vedenkaltaisten hydridien sp-, kp-riippuvuus molekyylipainosta.

Yhdiste	Molekyylipaino	Sulamispiste	Kiehumispiste
H <sub>2</sub> O	18	0	100
H <sub>2</sub> S	34	-82	-62
H <sub>2</sub> Se	81	-67	-47
H <sub>2</sub> Te	130	-55	-2



Kuva 1.7. Veden ja vedenkaltaisten hydridien sulamis- ja kiehumislämpötilojen riippuvuus molekyylipainosta.

**Veden olomuodonmuutoksiin liittyvät energiamäärät ovat suuret.** Tähänkin on syynä vetysidoksen aiheuttama löyhä polymeerirakenne. Kun termistä energiaa siirretään aineeseen, sen molekyylien kiinteinen energia (etenemis-, värähdys- ja pyörimisenergia) kasvaa, ja kun energiaa on tuotu riittävästi, kiinteä aine sulaa, ja lopuksi höyrystyy. Veden sulamislämpö (eli siis energiamäärä, joka tarvitaan rikkomaan riittävästi vetysidoksia kiteisen rakenteen muuttamiseksi nestemäiseksi) on  $334.6 \text{ Jg}^{-1}$  ( $6030 \text{ J/mol}$ ), energia lämpötilan kohottamiseksi sulamispisteestä kiehumispisteeseen on  $420 \text{ Jg}^{-1}$  ( $7568.4 \text{ J/mol}$ ), ja höyrystyslämpö on  $2260 \text{ Jg}^{-1}$  ( $40752.2 \text{ J/mol}$ ). Kaikkiin vaiheisiin liittyvät energiamäärät ovat huomattavasti suuremmat kuin useimmilla muilla yhdisteillä. Vetysidosten purkautuminen nestemäistä vettä lämmitettäessä sitoo paljon energiaa, ja tästä syystä on vedellä suhteellisen korkea lämpökapasiteetti. Vesi on siis erinomainen väliaine hidastamaan lämpötilamuutoksia luonnossa. Elävissä organismeissa vesi toimii lämmönsäätelyjärjestelmän osana. Solujen aineenvaihtoprosesseissa muodostuva lämpö absorboituu soluissa olevaan veteen kohottamatta solujen lämpötilaa liiaksi, ja pienenkin vesimäärän haihduttaminen organismin pinnalta viilentää tehokkaasti. Tietyn vesimäärän haihduttaminen sitoo lämpöä noin 500 kertaa enemmän kuin saman vesimäärän lämmittäminen yhden asteen verran. Koska höyrystyslämpö on korkea, vesi myös haihtuu hitaasti.

### Paineen vaikutus sulamis-jäätymistasapainoon:

Paineen vaikutusta olomuodon muutoksiin, esim. sulamiseen, kuvaa ns. Clapeyronin yhtälö (ks. Liite B):

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H_f/(T\Delta V), \text{ eli integroituna tilasta 1 tilaan 2:}$$

$$P_2 - P_1 = \Delta P = (\Delta H_f/\Delta V) \times \ln(T_2/T_1)$$

$\Delta H_f$  on olomuodonmuutokseen (sulaminen) liittyvä energiamuutos. Koska vesi sulaessaan supistuu, on selvää, että paineen lisäys laskee veden jäätymispistettä. Muutoksen suunnan voi päätellä myös Clapeyronin kaavan perusteella: veden sulamisprosessin  $\Delta H_f > 0$  ja  $\Delta V < 0$ , joten  $dP/dT < 0$ , eli paineen kasvaessa lämpötila, jossa muutos tapahtuu, laskee.

**Esimerkki.** Luistelijan paino on 80 kg. Luistimen terän pinta-ala on  $5 \text{ cm}^2$ . Veden sulamislämpö  $\Delta H_f = 6030 \text{ J/mol}$ , sulamiseen liittyvä tilavuuden muutos on  $-1.63 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Minkä verran sulamispiste muuttuu luistimen terän alla?

$$P_2 - P_1 = 80 \text{ Kg}/5 \text{ cm}^2 = 16 \text{ kg/cm}^2 = 156.96 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$

$$(\Delta H/\Delta V) = (6030 \text{ J/mol})/(-1.63 \text{ cm}^3/\text{mol}) = -3699.4 \text{ J/cm}^3 = -3699.4 \text{ Nm/cm}^3 = -3699.4 \times 10^4 \text{ Nm/m}^3 = -36.994 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

$$\ln(T_2/T_1) = -4.24 \times 10^{-2}, \text{ ja}$$

$$T_1/T_2 = 1.0434, \text{ eli } T_2 = 261.8 \text{ °K} = -11.4 \text{ °C}$$

Terän jäähän kohdistama paine siis pudottaa jäätymispistettä niin että terä liukuu vesipatjan päällä. Todellisuudessa asiaan vaikuttaa myös se että jään pinnalla on aina ohut, lähes molekulaarinen vesikerros.

**Vedellä on suuri pintajännitys.** Vesimolekyylien välinen vetovoima (elektrostaattiset voimat ja dipooli-dipoolivuorovaikutus) ovat hyvin suuret. Nestemäisen veden pinnalla olevaan molekyyliin kohdistuu nettovetovoima nesteen sisään, mikä pyrkii pitämään vesipinnan mahdollisimman pienenä. Veden pintajännitys on siis suuri. Tästä on seurauksena voimakas kapillaari-ilmiö, mikä on edellytyksenä kasvien kyvyllä pumpata hivenaineita ja ravinteita sisältävää vettä juurista lehtiin, sekä aiheuttaa mm. puhtaan veden vaahoutumattomuuden.

**Epäorgaaniset suolat liukenevat hyvin veteen.** Sekä vesimolekyylien poolisuus että vesimolekyylien välinen vetysidos ovat syynä veden suureen liuotuskykyyn, niin kuin muihinkin nestemäisen veden poikkeuksellisiin ominaisuuksiin. Epäorgaaniset suolat, kuten natriumkloridi NaCl, esiintyvät vesiliuoksissa ioneina. Kiinteässä olomuodossa ionien välinen vetovoima (ionisidos) pitää molekyylin

koossa, mutta vesiliuoksessa dissosioituneita varauksellisia ioneja ympäröi vesimolekyyli-verho, joka eristää vastakkaismerkkiset ionit toisistaan; ionit ovat hydratoituneet. Kationit vetävät puoleensa vesimolekyylin negatiivista päätä ja anionit positiivista päätä. Kiinteän aineen rajapinnalla ionit ovat höllemmässä kuin aineen sisällä, sillä ne eivät ole täydellisesti muiden ionien ympäröimiä, ja sähköisen vetovoiman kautta vesimolekyylit voivat irrottaa ioneja liuokseen. Koska liuoksessa olevat kationit ja anionit ovat poolisten vesimolekyylien ympäröimiä, ne eivät pääse riittävän lähelle muodostaakseen uudelleen sähköisesti neutraalia, saostuvaa molekyyliä, ja siis pysyvät liuenneina (coulombinen vetovoimahan ionien välillä heikkenee nopeasti etäisyyden kasvaessa;  $F_{\text{coul}} \sim 1/r^2$ ). Ravinteiden kulku eliöstön soluissa perustuu veden kykyyn liuottaa ioneja.

Myös dissosioitumattomat, mutta riittävän pooliset aineet (esim. etyylialkoholi) liukenevat helposti veteen samasta syystä. Poolittomien aineiden sähköinen vuorovaikutus vesimolekyylin kanssa on heikko, eivätkä nämä aineet juuri liukene veteen. Tällaisia ovat useimmat hiilivedyt. Merellä tapahtuvissa öljyonnettomuuksissa veteen päässyt öljy muodostaa lautan, josta vain poolisimmat komponentit liukenevat, ja keveimmät haihtuvat. Jäljelle jäävä pitkäketjuisia ja monirenkaisia aromaattisia hiilivetyjä sisältävä öljylautta saattaa ajelehtia useita viikkoja ennen hajoamistaan. Koska useimmat öljykuljetukset tapahtuvat rannikoiden läheisyydessä, lautta ehtii tavallisesti rantaan ennen hajoamistaan, ja aiheuttaa suuria tuhoja eläimistöille.

### **Liuenneiden aineiden vaikutus veden kiehumis- ja jäätymislämpötiloihin.**

Liuosten useimmat kemialliset ominaisuudet riippuvat sekä liuenneiden aineiden määrästä että niiden laadusta. Kuitenkin eräät ominaisuudet riippuvat vain liuenneiden molekyylien luvusta tilavuusyksikköä kohti, eivätkä lainkaan niiden laadusta. Tällaisia ominaisuuksia kutsutaan kolligatiivisiksi. Niitä ovat erityisesti faasimuutosten tasapainot (höyrynpaineen aleneminen, jäätymispisteen aleneminen, kiehumispisteen kohoaminen), sekä osmoottinen paine, sähköjohtokyky (osittain).

Seuraavassa oletetaan, että liennut aine on haihtumatonta, ts. lähinnä kyse on epäorgaanisista elektrolyteistä.

*Kiehumispisteen kohoama (ks. Liite B):*

Jos puhtaaseen veteen liuotetaan esim. suoloja, on selvää, että veden höyrynpaine alenee. Höyrynpainehan riippuu nesteen pinnalla olevien nestemolekyylien määrästä, ja tämä vähenee, kun seassa on muita ioneja, joiden osapaine on hyvin pieni. Liuoksen lämpötilaa on siis nostettava enemmän kuin puhtaan liuottimen että höyrynpaine olisi sama.

Kiehumispisteen kohoama on se lämpötilan nousu, jolla lämpötilaa tulee kohottaa, että liuoksen höyrynpaine nousisi arvosta  $p_1$ , joka sillä on puhtaan liuottimen kiehumispisteessä, arvoon  $p_1^\circ$ , jossa kiehuminen tapahtuu. Soveltamalla muutokseen Clausius-Clapeyronin yhtälöä:

$$d \ln p_1 / dT = \Delta H_v / RT_e^2$$

saadaan tulokseksi (kiehumispisteen kohoamaksi):

$$T_e = [RT_e^2 / (1000 \Delta H_v / M_1)] m = K_e m$$

(ks. Liite A).  $K_e$  on ns. *ebullioskooppinen* vakio. Se kuvaa liuoksen kiehumispisteen nousua siihen liuotettujen aineiden pitoisuuden funktiona. Huom. että kaavaa johdettaessa ei tarvita (Liite A) mitään oletuksia liuotetun aineen ominaisuuksista, vaan ainoastaan sen pitoisuus. Jokainen liukoinen aine siis vaikuttaa samalla tavalla, esim. koska suolat dissosioituvat vesiliuoksessa, sekä muodostuvat kationit että anionit vaikuttavat omilla pitoisuuksillaan, ja vaikutus summautuu. Tällaista sanotaan kolligatiiviseksi ominaisuudeksi.

*Jäätymispisteen alenema (ks. Liite B):*

Kuten edellä kiehumislämpötilan muutosta tarkasteltaessa, myös tässä tapauksessa voidaan yksinkertaisesti päättelemällä todeta, että jäätymispisteen täytyy laskea liuotettaessa puhtaaseen veteen

vieraita ioneja. Nesteen ja kiinteän aineen höyrinpainekuvaajien täytyy kohdata jäätymispisteessä, sillä veden ja jään on oltava tällöin tasapainossa. Kuten edellä, liuotettaessa veteen vieraita aineita täytyy nestemäisen veden höyrinpaineen laskea, kun taas jään höyrinpaineseen sillä ei ole juuri vaikutusta koska vesimolekyylit ovat kidehilassa joka tapauksessa hyvin voimakkaasti toisiinsa sitoutuneina. Lämpötilaa täytyy siis laskea että saavutettaisiin tilanne, missä vesiliuos ja jää ovat tasapainossa, ts. että niiden höyrinpainet olisi sama. Kun pitoisuus ilmaistaan taas painomoolisuutena  $m$ , saadaan sulamislämpötilan muutokseksi (ks. Liite B):

$$\Delta T_f = [RT_f^2 / (1000 \Delta H_f / M_1)] m = K_f m$$

$K_f$  on *kryoskooppinen* vakio, se kuvaa jäätymispisteen alenemaa liuotettujen aineiden pitoisuuden funktiona. Se on myös kolligatiivinen ominaisuus.

**Esimerkki.** Laske  $K_e$  ja  $K_f$  vedelle.

$$K_e = [RT_e^2 / (1000 \Delta H_e / M_1)] = 8.314 \text{ J/mol}^\circ\text{K} \times (373.15 \text{ }^\circ\text{K})^2 / [1000 \times 40752.2 \text{ J/mol} / 18.02 \text{ g/mol}] = 0.512$$

$$K_f = -[RT_f^2 / (1000 \Delta H_f / M_1)] = -8.314 \text{ J/mol}^\circ\text{K} \times (273.15 \text{ }^\circ\text{K})^2 / [(1000 \times 6030 \text{ J/mol}) / 18.02 \text{ g/mol}] = -1.854$$

**Esimerkki.** Laske  $S = 35$  (PSU) meriveden jäätymispiste

Valtamerevesi, jonka suolaisuus  $S = 35$ , on natriumkloridin NaCl suhteen 0.5-moolinen (0.5M) ja kalsiumsulfaatin ( $\text{CaSO}_4$ ) suhteen 0.05-moolinen. Molemmat suolat ovat täysin liuenneina, joten merivedessä on sekä  $\text{Na}^+$  että  $\text{Cl}^-$  -ioneja 0.5 mol/l, ja sekä  $\text{Ca}^{2+}$  että  $\text{SO}_4^{2-}$  -ioneja 0.05 mol/l. Jäätymispisteen alenema on siis

$$\Delta T_f = -1.854 \times (0.5 + 0.5 + 0.05 + 0.05) = -2.04$$

Valtamerevesi jäätyy siis lämpötilassa n.  $-2$  °C. Itämeren suolapitoisuus vaihtelee voimakkaasti, mutta esim. Perämeren pintakerros ( $S \approx 3$ ) jäätyy lämpötilassa n.  $-0.17$  °C, ja Suomenlahden keskiosat ( $S \approx 6$ ) jäätyvät lämpötilassa n.  $-0.34$  °C.

Eliöt käyttävät sulamispisteen alenemaa hyväkseen; solujen suolapitoisuus estää niiden jäätyminen 0-asteisessa vedessä. Vesi voi myös pysyä nestemäisenä vielä paljon jäätymispisteen alapuolella. Tällöin puhutaan alijäähtyneestä vedestä. Alijäähtynyt vesi jäätyy hetkessä pienestäkin häiriöstä, kuten kosketuksesta tai kiinteästä epäpuhtaudesta joka toimii kiteytymisalkiona.

**Osmoottinen paine:**

Eläin- ja kasvikunnan soluseinämille on ominaista, että ne laskevat lävitseen veden, mutta vain valikoivasti veteen liuenneita aineita. Tällaisia kalvoja sanotaan puoliläpäiseviksi. Kahden eri väkevyyden liuoksen ollessa kosketuksissa keskenään, niiden välinen pitoisuusero nopeasti tasoittuu sekä liuotinmolekyylit että liuenneiden ainemolekyylit liikkeen ansiosta. Jos kuitenkin liuosten väliin asetetaan puoliksi läpäisevä kalvo, vain liuotinmolekyylit pääsevät liikkumaan. Liuotinta siirtyy näin laimeammasta liuksesta väkevämpään. Mikäli väkevempi liuos on suljetussa tilassa (esim. eliöiden verisuonisto), muodostuu liuosten välille siis paine-ero. Tämä ns. osmoottinen paine saattaa saada varsin suuriakin arvoja; esim. ihmisen verisuonistossa on n. 7.7 atm osmoottinen paine. Tästä syystä kudoksiin ei koskaan ruiskuteta puhdasta vettä, jolloin seurauksena olisi verisolujen hemolyysi, vaan ns. fysiologista suolaliuosta. Samasta syystä myöskään makean veden kalat eivät useimmiten selviä merivedessä, eivät-kä merikalat järvissä.

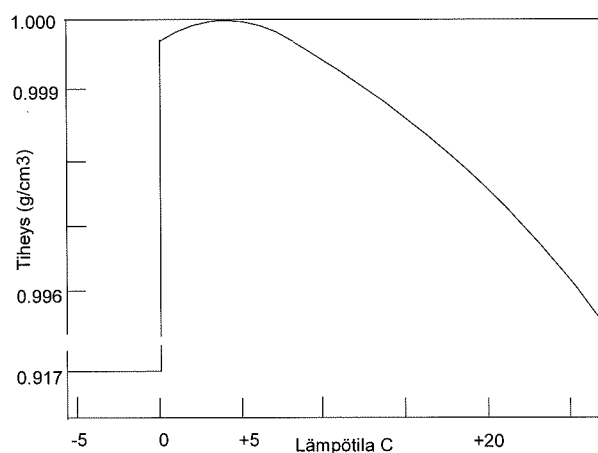
**Vesi laajenee jäätyessään.** Löyhän polymeerirakenteen ansiosta nestemäisen ja kiteisen veden (jään) tiheysero on poikkeuksellinen; vesi laajenee jäätyessään lähes 10 %. Puhtaan veden tiheys on jäätymispisteessä (0 °C)  $0.9998 \text{ g/cm}^3$ , kun taas samassa lämpötilassa oleva jään tiheys on  $0.9170 \text{ g/cm}^3$ .

Tilavuuden muutos on siis  $1.63 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Jäättyessään vesimolekyylit asettuvat kiteisen olomuodon edellyttämään säännölliseen järjestykseen, jossa molekyylien keskimääräinen etäisyys toisistaan on hivenen suurempi kuin nestemäisessä vedessä. Veden tiheyden anomaalinen käyttäytyminen sulamis- ja jäätymisprosessissa on syy veden kykyyn rapauttaa voimakkaasti maaperää ja kalliota.

**Puhtaan veden tiheysmaksimi on  $+3.98 \text{ }^\circ\text{C}$ .** Mono- ja oligomeerisen rakenteen (kuva 1.6) omaavan veden tiheys on suurempi kuin molekyyliparven keskimääräinen tiheys. Tällaisen rakenteen avulla voidaan ymmärtää veden poikkeuksellinen lämpötila-tiheyskäyttäytyminen.

Tavallisesti aineet lämmitessään laajenevat, mikä aiheutuu molekyylien värähdysliikkeen epäharmonisista termeistä ( $V=kx^2/2+kx^3/6+\dots$ ) (mikäli värähdysliikkeessä olisi vain harmonisia termejä, molekyylien liike kyllä laajenisi, mutta niiden välinen keskimääräinen etäisyys ei muuttuisi).

Jään sulaessa rikkoutuvat säännöllisen kidehilan sidokset ainakin osittain, mikä vaatii runsaasti energiaa. Tästä syystä jään sulamislämpö on poikkeuksellisen korkea verrattuna muihin aineisiin. Vety- sidoksista purkautuu sulamisprosessissa vain noin 15 %. Tämä kuitenkin riittää kidehilan säännöllisen rakenteen purkamiseen, ja vesimassan tilavuus pienenee. Sulaneen veden edelleen lämmitessä molekyylien välisten vetysidosten purkautuminen jatkuu, ja aluksi tämän tapahtuman aiheuttama tiheyden kasvu voittaa lämpölaajenemisen. Puhtaan nestemäisen veden maksimitiheys saavutetaan lämpötilassa  $3.98 \text{ }^\circ\text{C}$ , minkä yläpuolella värähdysliikkeen epäharmonisuudesta aiheutuva lämpölaajeneminen on voimakkaampaa kuin vetysidosten purkautumisesta aiheutuvan rakenteen muutos. Koska jään sulaessa purkautui vain pieni osa vetysidoksista, purkautuu niitä lämpötilan kohotessa edelleen.

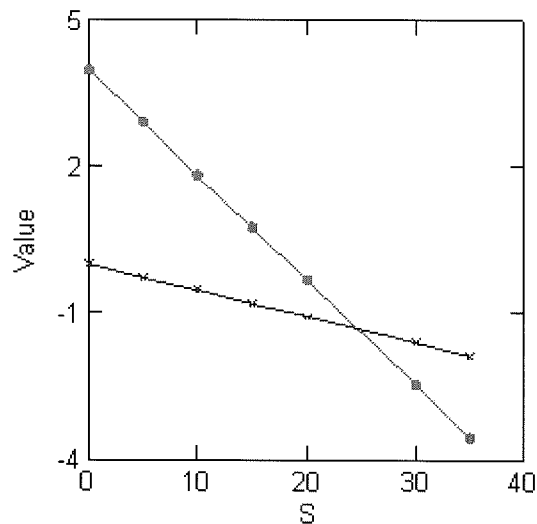


Kuva 1.8. Veden tiheyden lämpötilariippuvuus.

Tiheysmaksimianomalian ja korkean sulamislämmön seurauksia ovat mm. järvesien tiheyseroista aiheutuvat vertikaalivirtaukset, jotka estävät vesimassan läpijäätymisen syksyllä ja talvella, sekä sulamis- ja jäätymisprosessien hitaus, mikä keväällä ja syksyllä lieventää lämpötilojen muutoksia.

Meriveden tiheysmaksimin paikka riippuu suolapitoisuudesta, ja lähestyy jäätymispistettä saliniteetin kasvaessa. Meriveden tiheysmaksimi saavutetaan sulamispistettä vastaavassa lämpötilassa silloin kun suolapitoisuus on n. 24.7. Sulamispiste ei tällöin tietenkään ole  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , vaan sen alapuolella (n.  $-1.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).





Kuva 1.9. Veden tiheysmaksimin (TMAXD) (●) ja jäätymispisteen (TF) (×) riippuvuus suolapitoisuudesta.

Tällä seikalla on merkittävät seuraukset erityyppisten vesien jäätymisprosesseissa.

a) Murtovedet ( $S < 24.7$ ): Ilmakehän jäädyttäessä pintaveden alle tiheysmaksimin lämpötilan, muodostuu vertikaalikierto pintaveden sukeltaessa pohjalle. Kierto jatkuu kunnes koko vesimassan lämpötila vastaa tiheysmaksimia. Sen jälkeen pintakerroksen edelleen jäätyminen alentaa päällysveden tiheyttä, joten vertikaalikierto päättyy ja pinta jäätyy, mutta koska jää on kevyempää kuin vesi, sekin jää pintaan eikä jäädytä enempää alusvettä, vaan eristää vesimassan edelleen jäätyvästä ilmasta. Vesimassa ei siis jäädy läpikotaisin. Poikkeuksen muodostavat tietysti pienet ja matalat lammet jotka voivat jäätyä pinnasta pohjaan. Itämerellä saliniteetin harppauskerros (ks. luku 5.4) estää täydellisen vertikaalikierron.

b) Voimakassuolaiset vesimassat ( $S > 25$ ) (valtameret): Koska jäätyminen tapahtuu ennen tiheysmaksimin saavuttamista, vertikaalivirtaus jatkuu ja vesimassa jäähtyy tasaisesti kunnes se voi periaatteessa jäätyä kokonaan. Valtamerten lämpökapasiteetti on kuitenkin niin valtava, ettei tällaista tapahdu muualla kuin arktisten ja antarktisten alueiden matalilla mannerjalustoilla.

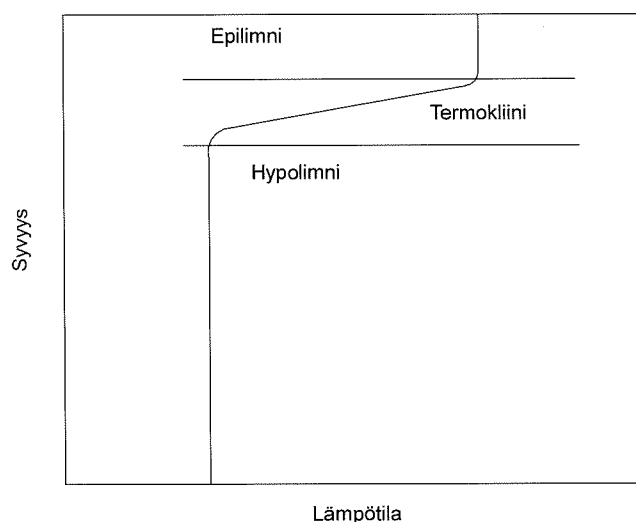
Lämpötilan noustessa tiheysmaksimin yli veden tiheys pienenee, ja kesällä pintavesi onkin selvästi lämpimämpää kuin alusvesi sillä lämmennyt, kevyempi pintavesi ei sekoitu syvemmällä olevaan kylmään, raskaampaan vesimassaan. Muutos ei kuitenkaan ole suoraviivainen; tuulen ja aaltojen vaikutuksesta muodostuu veteen vaihtelevan paksuinen pintakerros, jonka lämpötila on hyvin tasainen. Päällyskerroksen paksuus on valtamerissä 50-200 m, Itämeressä vahvimmillaan elokuussa 15-20 m, ja järvissä 1-5 m. Päällyskerroksen alla lämpötila muuttuu hyvin nopeasti syvyyden kasvaessa. Tätä muutosaluetta, lämpötilan harppauskerrosta, kutsutaan *termokliiniksi*. Valtamerissä lämpötila tämän jälkeen laskee hitaasti. Itämeressä päällyskerroksen alle jää hyvin kylmä kerros (1-2 °C) (ns. vanha talvivesi) syvyyteen 20-60 m, mitä syvemmälle mentäessä lämpötila alkaa nousta *halokliinin* estäessä sekoittumisen. Halokliinillä tarkoitetaan vastaavasti suolaisuuden harppauskerrosta, joka muodostuu Tanskan salmien yli Pohjanmereltä virtaavan voimakassuolaisen meriveden ja Itämeren valuma-alueelta tulevan, alunperin suolattoman ja vain osaksi meriveteen sekoittuneen vähäsuolaisen veden asettuessa kerroksittain (ks. luku 7). Lämpötila lähellä pohjaa on aina lähellä +4 °C alueilla, joilla vallitsee pysyvä halokliini.

Veden ominaisuuksista on seurauksena, että jäätymiseen ja höyrystymiseen liittyy suuria energiamääriä. Syksyllä veden jäätyessä vapautuu runsaasti lämpöenergiaa, joka hidastaa jäätymisprosessia. Keväällä sulamiseen sitoutuu vastaavasti energiaa, mikä puolestaan hidastaa lämpenemistä. Makean veden tiheysmaksimin lämpötila +4 aiheuttaa kerrostumisen järvivesissä niiden lämmitessä. Vastaavasti syksyllä järvivesi ei jäädy läpikotaisin, kun pintaveden lämpötilan lähestyessä jäätymispistettä

raskaampi, +4 °C lämmin vesi painuu pohjaan. Jäätymisprosessissa tiheys pienenee, joten jää kelluu veden pinnalla, muodostaen eristävän kerroksen veden pinnalle.

Mikäli suolattoman veden jäähtyminen tapahtuu nopeasti, saattaa altaan pohjalla olla +4-asteista vettä koko jäätalven ajan. Myrskyisinä syksyinä vesi kuitenkin saattaa olla läpikotaisin +4-asteista, jolloin tuulet aiheuttavat vesimassan ns. täyskierron, ja koko vesimassa voi jäähtyä huomattavastikin alle 4 °C:n. Vasta jääpeite eristää vesimassat ilmakehästä jolloin täyskierto keskeytyy, ja pienet tiheyserot säilyvät talven yli.

Edellä kuvatusta aiheutuu, että vastaavasti leutoina talvina, jolloin jääpeite muodostuu myöhään, koko järven lämpövarasto on pienempi kuin kovina talvina jään muodostuessa nopeasti. Keskieuroopan järvien talvilämpötila onkin usein paradoksaalisesti alhaisempi kuin Suomen järvien talvilämpötila. Tällä seikalla on ekologisesti tärkeä merkitys esim. lämpötilasta riippuvien orgaanisen materiaalin hajotusprosessien nopeudessa.

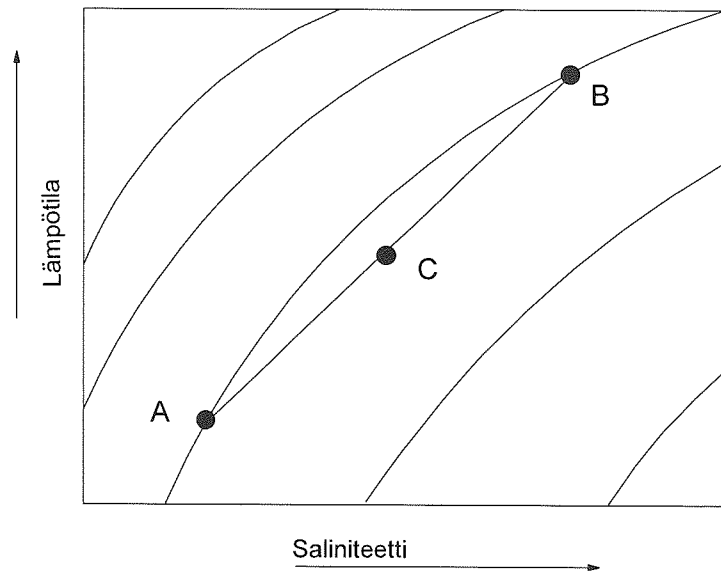


Kuva 1.10. Lämpötilakerrostuneisuuden muodostuminen järvissä.

**Vesi on läpinäkyvää.** Veden elektronirakenne on hyvin pysyvä, molekyylin elektronirakenteen ylemmät energiatasot ovat kaukana käytetyistä tasoista, joten tavallinen auringonvalo ei riitä virittämään elektroneja ylemmille energiatasolle. Tästä syystä vesi on suhteellisen läpinäkyvää. Valo pääsee siis tunkeutumaan syvälle veteen, mistä on suuri etu biologisen toiminnan kannalta.

Valtamerten tutkimuksessa lämpötila ja suolaisuus ovat paljon käytettyjä vesimassan jäljittämiä (TS-kuvaajat), sillä nämä ominaisuudet muuttuvat vesimassassa hitaasti, ja muutokset ovat pitkään tunnistettavissa.

Suolapitoisuuden ja lämpötilan vaikutukset tiheyteen ovat monimutkaisia, ja vain empiirisin kaavoin kuvattavissa. Saman tiheyden omaavat kuvaajat (isopyknit) TS-diagrammissa eivät ole suorita.



Kuva 1.11. Tiheyden tasa-arvokäyrät TS-diagrammissa.

Kuvassa 1.11 käyrät esittävät tiheyden tasa-arvokäyriä. Kunkin käyrän jokaisessa TS-pisteessä siis tiheys on sama. Tiheys kasvaa kuvassa vasemmalta oikealle. Esimerkiksi pisteen A vesimassassa suolaisuus on heikompi kuin pisteen B edustamassa vesimassassa, mutta vesimassojen tiheys on sama (ne ovat samalla tasa-arvokäyrällä). Jos nämä kaksi samatiheyksistä vesimassaa sekoittuu keskenään, on muodostuvan seoksen tiheys niiden välisellä suoralla viivalla (piste C). Pisteessä C tiheys on kuitenkin hivenen suurempi kuin kummankaan sekoittuvan vesimassan alkuperäinen tiheys oli, joten vesimassojen kohdatessa seos vajoaa, ylläpitäen vesimassojen rajapintaa. Tällainen tilanne vallitsee mm. eteläisellä pallonpuoliskolla, missä eteläisen Atlantin (samoin kuin eteläisen Tyynenmeren ja Intian Valtameren) voimakassuolainen ja lämmin pintavesi kohtaa eteläisen Jäämeren kylmän ja sulavien jäämassojen ansiosta hiukan matalasuolaisen pintaveden. Pysyvä eteläinen konvergenssivyöhyke muodostaa luonnollisen rajan eteläiselle Jäämerelle.

*Lisälukemista:*

F. J. Millero: *Physical Chemistry of Natural Waters*, Wiley 2001.

## 2. MERIVEDEN KEMIALLINEN KOOSTUMUS

### 2.1 Pitoisuusmitat

Liuenneiden aineiden määrä liuoksessa ilmoitetaan pitoisuuksina. Pitoisuuden perusmittana on aineen aktiivisuus  $a_i$ . Tavallisimmin kuitenkin käytetään muita pitoisuusmittoja. Laimeissa liuoksissa, jollaisia luonnonvedet tavallisesti ovat, aineen pitoisuuden ja aktiivisuuden välinen ero on pieni. Usein käytettyjä pitoisuusmittoja ovat mm.

- mooliosuus
- liuenneen aineen painomäärä litrassa liuosta (g/l, mg/l, µg/l jne.)
- liuenneen aineen painomäärä kilossa liuotinta (g/kg, mg/kg, µg/kg jne.)
- molaarisuus (moolisuus) mol/l (moolia litrassa liuosta)
- molaalisuus (painomoolisuus) mol/kg (moolia liuotinkiloa kohti)
- prosenttisuus % ja promille ‰
- PSU (Practical Salinity Unit)

Liuostilavuutta kohti lasketut pitoisuusmitat ovat usein laboratoriotyöskentelyssä kätevimmit, kun halutun väkevyiset liukset voidaan tehdä suoraan mittapulloon. Tarkkaan ottaen tilavuus kuitenkin riippuu lämpötilasta, ja sen vuoksi esim. luonnonvesiä käsittelevissä tarkoissa tutkimuksissa pitoisuudet ilmoitetaan usein liuotinkiloa kohti.

Yksi mooli tarkoittaa aineen (alkuaineen tai yhdisteen) atomi- tai molekyyliainon osoittamaa grammamäärää ainetta. Esimerkiksi veden molekyyliaino on 18.02 g, joten 36.02 g vettä tarkoittaa 2 moolia vettä. Aineen  $i$  mooliosuus seoksessa on sen moolimäärän suhde seoksen kaikkien komponenttien moolimäärien summaan. Puhtaassa aineessa silloin mooliosuus  $x = 1$ , ja puhtaan aineen ollessa perustilassaan määritellään vielä sen aktiivisuus  $a = 1$ . Yleisesti kuitenkin käytetään mooliosuuden sijasta pitoisuutta lausuttuna moolikonsentraationa  $c$  (yksikkönä esim. mol/l tai mol/m<sup>3</sup>, myös pelkkä lyhenne m). Aktiivisuus saadaan pitoisuudesta aktiivisuuskertoimen avulla:

$$a_i = f_i c_i$$

Aktiivisuuskertoimen laskemiseksi käytetään ns. Debye-Hückelin rajalakia, joka antaa aktiivisuuskertoimen ionivahvuuden  $I$  funktiona:

$$\log f_i = -0.509 |z_i|^2 \sqrt{I}$$

$z_i$  on ionin varaus ja  $I$  liuoksen ionivahvuus. Ionivahvuuden laskemiseksi käytetään kokeellisesti kehitettyä kaavaa

$$I = \frac{1}{2}(\sum c_i z_i^2)$$

Summaus tapahtuu kaikkien seoksessa olevien ionilajien yli.

### 2.2 Meriveden pääionit ja saliniteetti (suolapitoisuus)

Meriveden pääainesosat (major constituents), joiden pitoisuus valtamerivedessä on yli 1 ppm (ppm = parts per million,  $1 \times 10^{-3}$  g/kg), muodostavat yhteensä 99.9 % meriveden liuenneista suoloista. Näiden pääainesosien pitoisuudet, ja varsinkin niiden väliset pitoisuussuhteet, ovat erittäin vakiot kaikissa valtamerissä, ja tämä vakiosuhteisuus vallitsee eräitä poikkeuksia lukuunottamatta myös vähäsuolaisissa murtovesissä, kuten Itämeressä. Tästä aiheutuen pääionien kokonaismäärä on hyvin käyttökelpoinen meriveden ominaisuus. Siitä käytetään nimitystä saliniteetti (suolapitoisuus, S).

Meriveden suolapitoisuus (saliniteetti) on keskeinen käsite merentutkimuksen kaikilla osa-alueilla. Saliniteetin muodostavat pääainesosat eivät osallistu biologisiin tai kemiallisiin prosesseihin, mistä syystä niitä sanotaan konservatiivisiksi. Saliniteetti onkin meriveden tärkein konservatiivinen ominaisuus. Yhdessä vesimassan lämpötilan kanssa sen pieniä vaihteluja käytetään hyväksi esim. vesimassojen jäljittiminä. Vesimassojen tunnistaminen tapahtuu ns. TS-diagrammin avulla, missä siis vesinäytteiden lämpötila piirretään koordinaatistoon suolapitoisuuden, saliniteetin, funktiona.

Pääionien pitoisuuksien vakiosuhteiden ansiosta ei siis tarvitse mitata kaikkien ionien pitoisuuksia, vaan riittää nykyisin menetelmin helposti mitattavan saliniteetin määrittäminen. Eri ionien pitoisuudet saadaan laskemalla.

Saliniteetti oli alun perin kemiallinen muuttuja. Sen ensimmäinen määritelmä on vuodelta 1901:

“Salinity of a sample of sea water, symbol  $S$ , represents the total mass of solid material dissolved in a sample of sea water divided by the mass of this sample, when all the carbonate has been converted into oxide, the bromine and iodine replaced by chlorine, and all organic material completely oxidized.” (Knudsen, 1902<sup>1</sup>).

Määritelmän mukaisen mittauksen toteuttaminen oli kuitenkin hankalaa ja käytännössä sovellettiin kloriniteetin (näytteessä olevien halidien määrä) mittausta saliniteetin määrittämiseksi. Koska ionien suhteet merivedessä ovat vakiot, saadaan saliniteetti mitatuksi mittaamalla vain yksi helposti mitattava ioni. Tällainen ioni on kloridi, joka on helposti mitattavissa suurella tarkkuudella ns. Mohrin titrauksella. Titrauksessa kloridi saostettiin titraamalla hopeanitraatilla dikromaatti-ionin läsnä ollessa. Niin kauan kun näytteessä on vapaata kloridia, saostuu niukkaliukoinen hopeakloridi välittömästi, eikä liuokseen jää vapaata hopeaa. Kun kaikki kloridi on saostettu, jäävät lisätyt hopeaionit liuokseen, mikä näkyy heti värinmuutoksena, sillä hopeaionit muodostavat dikromaatin kanssa värillisen kompleksiyhdisteen. Saliniteetti voitiin laskea kloridipitoisuudesta, koska kloridi on yksi meriveden pääioneista, ja sen suhde saliniteettiin on vakio. Mittausten varmentamiseksi merentutkimusta harjoittavat laboratoriot käyttivät referenssinä ns. standardimerivettä, jota valmisti tehtävään kansainvälisellä sopimuksella valittu laboratorio (IAPSO Standard Sea Water Service). Standardimeriveden kloriniteetti 19.375 g/kg vastasi lämpötilassa 15 °C tarkalleen merivettä jonka saliniteetti oli 35 g/kg. Tällöin pätee yhteys  $S = 1.80655Cl$ .

Nykyinen saliniteettimittaus perustuu johtokykymittaukseen. Edellä olevasta “kemiallisesta” saliniteettimääritelmästäkin luovuttiin sähkönjohtokyvyn mittaukseen perustuvien salinometrien tultua yleiseen käyttöön. Uuden määritelmän mukaan saliniteetti laskettiin kokeellisen kaavan mukaan suuresta  $R_{15}$ , joka puolestaan tarkoitti näytteen konduktiviteetin (sähkönjohtokyvyn) suhdetta 35 g/kg saliniteetin omaavan referenssimeriveden konduktiviteettiin, kun mittaukset tehdään lämpötilassa 15 °C ja 1 atm paineessa.

Mittausmenetelmien ja tulosten tarkkuusvaatimusten kehittyessä muodostui tarve luoda uusi määritelmä saliniteetille joka sallisi mittaukset myös muissa lämpötiloissa ja paineissa. Määritelmä (kolmas saliniteettimääritelmä) hyväksyttiin 1980. Uudesta saliniteettimääritelmästä käytetään nimitystä “Practical Salinity 1978”. Siinä on itse asiassa kaksi määritelmää, “absolute salinity” ja “practical salinity”:

- a) Absolute salinity, symbol  $S_A$ , is defined as the mass ratio of mass of dissolved material in sea water to the mass of sea water. In practice this quantity cannot be measured directly and a “Practical Salinity” is defined for reporting oceanographic observations.
- b) The Practical Salinity, symbol  $S$ , of a sample of sea water, is defined in terms of the ratio  $K_{15}$  of the electrical conductivity of the sea water sample at the temperature of 15 °C and the pressure of one standard atmosphere, to that of a potassium chloride (KCl) solution, in which the mass fraction of KCl is  $32.4356 \times 10^{-3}$ , at the same temperature and pressure. The  $K_{15}$  value exactly equal to 1 corresponds, by definition, to a Practical Salinity exactly equal to 35. The Practical Salinity is defined in terms of the ratio  $K_{15}$  by the following equation:

---

<sup>1</sup> Knudsen, M. 1902: K. danske Vidensk. Selsk. Skr., 6te Raekke Naturvidensk. – Math. Afd. 12(1), 151.

$$S = a_0 + a_1 K_{15}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 K_{15}^{3/2} + a_4 K_{15}^2 + a_5 K_{15}^{5/2}, \text{ where}$$

$$a_0 = 0.0080$$

$$a_1 = -0.1692$$

$$a_2 = 25.3851$$

$$a_3 = 14.0941$$

$$a_4 = -7.0261$$

$$a_5 = 2.7081$$

$$\Sigma a_i = 35.000$$

This equation is valid for a Practical Salinity  $S$  from 2 to 42.

“Practical Salinity” on siis paljas luku, ja ainakin periaatteessa siitä olisi käytettävä koko nimitystä “Practical Salinity”, erotuksena historiallisesta saliniteetista. Tästä ollaan käytännössä tosin jo luovuttu, ja yleisesti puhutaan vain saliniteetista. Kirjallisuudessa käytetään saliniteetin yhteydessä usein lyhenteitä PSU (Practical Salinity Unit), tai PSS (Practical Salinity Scale). Aikaisemmin julkaistuja ja uusia saliniteettiarvoja vertailtaessa on kuitenkin huomattava että kun aikaisemmin saliniteetti oli muodossa (esim.)  $35 \times 10^{-3}$  (tai 35 ppt), nyt käytetään muotoa  $S = 35$ , eli siis vanhat lukemat on kerrottava luvulla 1000.

Uuteen määritelmään ja sen kehittämiseen liittyvät yksityiskohdat on julkaistu raportissa UNESCO (1981)<sup>2</sup>.

Johtokyky voidaan mitata myös suoraan merivedessä ilman edeltävää näytteenottoa. Nykyaikaisten johtokykykoettimien vaste on niin nopea, että vesimassan johtokykyprofiili voidaan mitata suoraan vinsillä laskettavan sondin avulla. Näissä sensoreissa johtokyvyn mittausta perustuu induktioon.

Paineesta (syvyydestä) ja lämpötilasta riippuvien lausekkeiden avulla muutetaan johtokyky laskennallisesti saliniteetiksi. Em. sondissa on johtokykyanturin lisäksi paine- ja lämpötila-anturit, joiden avulla meriveden suolaisuusprofiili saadaan reaaliajassa selville sondia laskettaessa (tai nostettaessa).

Johtokykymittaus on nopea, ja se määrittää kokonaisionikonsentraation paremmin kuin kemialliseen kloridimittaukseen perustuva mittausta. Merentutkimuksessa tarvitaan vesimassan stabiliteetin ja liikkeiden tarkasteluihin ja hydrodynaamiseen mallitukseen mahdollisimman yksityiskohtaista tietoa veden tiheydestä eri syvyyksissä ja eri alueilla. Tästäkin syystä konduktiviteettiin perustuva nopea ja tarkka suolapitoisuuden määrittäminen on syrjäyttänyt kemiallisen määrittämisen.

Valtamerivesissä saliniteetti on n. 35. Useimmat pääainesosat ovat konservatiivisia, joten niiden pitoisuusvaihtelut aiheutuvat vain eri vesimassojen sekoittumisesta. Niiden suhteelliset pitoisuudet ovat niin vakiot, ettei niitä tavallisesti mitata erikseen, vaan ne lasketaan saliniteetista. Itämeren saliniteetti vaihtelee välillä 3-20, mutta siinäkin pääionien suhde on lähes sama kuin valtamerissä.

Koska valtameret ovat olleet olemassa noin vuosimiljardeja, ja valtameren täyskiertoon kuluva aika on vain luokkaa 1000 vuotta (luku 7), liuenneet konservatiiviset (biologisiin prosesseihin osallistumattomat) ionit ovat sekoittuneet tasaisesti samassa suhteessa kaikkialla. Valtamerivedessä, jonka saliniteetti on 35, pääionien pitoisuudet ovat seuraavat (Dickson & Goyet, 1996<sup>3</sup>):

<sup>2</sup> UNESCO 1981: Technical Papers in Marine Science 39.

<sup>3</sup> Dickson, G. & Goyet, C. (eds.) 1996: DOE Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, version 2.1. – U.S. Department of Energy.

Taulukko 2.1. Meriveden pääionien keskimääräinen pitoisuus S=35 valtamerivedessä.

Anionit		g/kg	mol/kg
Kloridi	Cl <sup>-</sup>	19.3524	0.54586
Sulfaatti	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.7123	0.02824
Bikarbonaatti	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1080	0.00177
Karbonaatti	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.0156	0.00026
Bromidi	Br <sup>-</sup>	0.0673	0.00084
Fluoridi	F <sup>-</sup>	0.0013	0.00007
Boorihappo	B(OH) <sub>3</sub>	0.0198	0.00032
Boraatti	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0079	0.00010

Kationit		g/kg	mol/kg
Natrium	Na <sup>+</sup>	10.7837	0.46906
Magnesium	Mg <sup>2+</sup>	1.2837	0.05282
Kalsium	Ca <sup>2+</sup>	0.4121	0.01028
Kalium	K <sup>+</sup>	0.3991	0.01021
Strontium	Sr <sup>2+</sup>	0.0079	0.00009

Kahdeksan yleisintä ionia muodostavat yli 99 % meriveden suolapitoisuudesta. Kaikki meriveden yleisimmät kationit kuuluvat myös maankuoressa yleisimpien kationien joukkoon.

Poikkeuksen pääionien vakiosuhteisuudesta muodostavat usein kalsium Ca ja liennut epäorgaaninen hiili DIC (bikarbonaatti/karbonaatti). Kalsiumkarbonaatin liukoisuus kasvaa paineen noustessa, joten suhde Ca/Sal on syvässä vedessä hiukan suurempi kuin pintavesissä. Suhde DIC/Sal vaihtelee enemmän, samaan suuntaan kuin Ca/Sal. Itämerellä, jossa mereen erityyppisten valuma-alueiden läpi virtaavien jokien vaikutus on suuri, suhde Ca/Sal vaihtelee erityisesti rannikkoalueilla. Koska epäorgaaninen hiili (karbonaattina) osallistuu biologisiin ja kemiallisiin prosesseihin, sitä ei lasketa konservatiiviseksi muuttujaksi. Bikarbonaatti-karbonaattikokonaisuus, joka muodostaa pääosan eräästä merivedelle tyypillisestä ominaisuudesta, alkaliniteetista, käsitellään yksityiskohtaisemmin myöhemmin (luku 6).

Natrium kuuluu pääainesosiin, mutta se on selvästi osallisena biologisessa materiaalissa. Silti se laskeaan konservatiivisiin aineisiin, sillä se ei sitoudu kemiallisesti kovin pysyvästi, vaan kiertää ekosysteemissä niin nopeasti että sen pitoisuusmuutokset kokonaispitoisuuteen verrattuna ovat häviävän pienet.

### 2.3 Meriveden suolaisuuden muodostuminen ja säilyminen

Valtameriveden suolaisuus vaihtelee hyvin vähän, vain välillä 33-37 PS-asteikolla (Practical Salinity Scale). 75 % vesimassoista omaa suolaisuuden välillä 34-35. Veden hydrologista kiertokulkua ajatellen meriveden suolaisuus on helppo ymmärtää; puhdas vesi haihtuu meren pinnalta, palaa sateena takaisin, ja mantereella satanut vesi huuhtoo aineita mereen. Vähitellen ionit kertyvät meriveteen muodostaen saliniteetin. Seuraavassa taulukossa 2.2 luetellaan jokiveden ja valtamerien keskimääräiset ionipitoisuudet, kokonaisainemäärät ja viipymäaika valtamerissä. (Lähteet: Garrels & al. 1975, Drever 1982.)

Taulukko 2.2. Pääionien keskimääräiset pitoisuudet jokivesissä ja valtamerissä, luonnollinen kokonaiskuormitus valtameriin sekä viipymäajat.

Ioni	Keskipitoisuus jokivesissä (mg/kg)	Vuosittainen kuormitus (g/yr) $\times 10^{14}$	Keskipitoisuus merivedessä (mg/kg)	Kokonaismassa merivesissä (g) $\times 10^{20}$	Viipymäaika (y) $\times 10^6$
Na <sup>+</sup>	5.15	1.93	10760	145.00	75
K <sup>+</sup>	1.30	0.49	399	5.40	11
Ca <sup>2+</sup>	13.40	5.01	412	5.60	14
Mg <sup>2+</sup>	3.35	1.25	1294	17.50	14
Cl <sup>-</sup>	5.75	2.15	19350	261.00	120
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.25	3.09	2712	37.00	12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	52.00	19.50	145	2.00	0.1
SiO <sub>2</sub>	10.40	3.89	6.2	0.08	0.02
H <sub>2</sub> O		374000		13500	0.036

Taulukossa kuormitus tarkoittaa arvioitua "luonnollista" kuormitusta. Ihmisen toiminnasta aiheutuen useiden, varsinkin lannoitteina käytettävien, ionien kuormitus on nykyisin suurempi. Lisäksi osa kuormitusta on ns. syklistä. Syklisissä suoloilla tarkoitetaan meriveden suoloja, jotka siirtyvät merivedestä ilmakehään aerosoleina, ja huuhtoutuvat mantereilta takaisin mereen. Tämä osuus suoloista on siis kierrossa koko ajan, eikä lisää aineiden nettomäärää valtamerissä. Syklisten suolojen osuus on kuitenkin osittain spekulatioiden varassa.

Syklisyys vaikuttaa ionien suhteellisiin pitoisuuksiin meri- ja joki/järvivesissä. Esimerkiksi natriumkloridi on makeissa vesissä noin 1.5 ja merivesissä 0.9. Arvioidaan, että noin puolet makeissa vesissä olevista natriumioneista ja lähes kaikki kloridi on syklistä, mikä selittää näiden aineiden samankaltaiset pitoisuussuhteet. Muiden ionien suhteelliset pitoisuudet kloridiin nähden ovat merivesissä paljon pienemmät kuin makeissa vesissä.

Viipymäaika on aika, jona valtameren ainemäärä korvautuu uudelleen jokivesien tuomalla kuormituksella. Viipymäajat ovat näissä aika-, ainemäärä- ja laajuusmittakaavoissa aina approksimaatioita, mutta pisimmillään aika on satoja miljoonia vuosia. Vaikka siis esim. natriumkloridikuormitus meriin kasvaisi kaksinkertaiseksi, kestäisi noin sata miljoonaa vuotta, ennenkuin meriveden NaCl-pitoisuus olisi noussut kaksinkertaiseksi. Viipymäaikaa voi toisaalta verrata myös valtameren vesimassan täyskiertoon kuluvaan aikaan, joka on suuruusluokkaa 1000 vuotta. Konservatiivisten aineiden viipymäajat ovat moninkertaiset, joten on ymmärrettävissä, että niiden pitoisuudet ovat hyvin tarkkaan vakiot kaikkialla. Niukkaliukoisia yhdisteitä muodostavien metalli-ionien viipymäajat puolestaan ovat lyhyitä, alle 1000 vuotta, ja verrattavissa siihen aikaan, jossa mineraalihiukkaset vajoavat pohjaan.

Maapallon ikä puolestaan on noin 5 miljardia vuotta, ja mm. isotooppitutkimuksin on laskettu, että valtameren ikä on noin 3 miljardia vuotta. Viipymäajat ovat siis pituudestaan huolimatta kuitenkin häviävän pieniä valtameren geologiseen ikään verrattuina, ja ne vaihtelevat huomattavasti eri ionien välillä. Valtamerissä nyt oleva aineiden kokonaismäärä on vain murto-osa niihin kulkeutuneista aineistä, joten aineita täytyy poistua valtameristä lähes samaa tahtia kuin niitä sinne tulee. Merivesien suolaisuuden ymmärtämiseksi on siis tunnettava kuormituksen lisäksi ne poistomekanismit, jotka aikaansaavat nykyisin vallitsevan tasapainotilan. Näitä ovat sitoutuminen sedimentteihin ja huokosveteen, mineraalien muodostuminen sekä ioninvaihto.

Useimpien liuenneiden aineiden keskipitoisuudet merivedessä pysyvät vakiona. Niiden kemiallinen budjetti on siis tasapainossa; niiden saanti on yhtä suuri kuin poistuma. Niiden suhde saliniteettiin on ilmeisesti ollut suurin piirtein vakio satojen miljoonien vuosien ajan.



**Esimerkki.** Natriumin pitoisuus valtamerivedessä on 10.76 g/kg, joten valtamerissä on kaikkiaan natriumia  $14.7 \times 10^{15}$  tonnia. Jokien yhteiskuormitukseksi valtameriin on natriumin osalta arvioitu 80 miljoonaa tonnia vuodessa. Valtamerten suolaisuus on ilmeisesti ollut satoja miljoonia vuosia melko lailla vakio, joten voidaan olettaa, että tasapainotila vallitsee. Natriumin viipymäaika meriympäristössä on siis suurin piirtein 180 miljoonaa vuotta. Tähän aikaan verrattuna maapallon valtameren täyskierto, johon kuluva aika on 1000 vuotta, vastaa melkoista tehosekoitusta, ja pääionien vakioisuus valtamerivesissä on helppo ymmärtää.

Vaikka suolaisuuden muodostavat ionit ovat alun perin liuennet kallioperästä, ovat pääionien suhteet merivedessä aivan erilaiset kuin kallioperässä (vrt. taulukko 2.1 ja taulukko 2.3). Taulukossa 2.3 on lueteltu kahdeksan yleisimmän alkuaineen keskimääräiset pitoisuudet maankuoressa (g/ton):

Taulukko 2.3. Maankuoren yleisimmät alkuaineet.

Happi	O	466000
Pii	Si	277200
Alumiini	Al	81300
Rauta	Fe	50000
Kalsium	Ca	36300
Natrium	Na	28300
Kalium	K	25900
Magnesium	Mg	20900

Esimerkiksi natriumin suhteellinen osuus merivedessä on siis suurempi kuin kalsiumin, vaikka maankuoressa tilanne on päinvastainen. Tämä aiheutuu natriumin suuresta liukoisuudesta; kalsium puolestaan muodostaa hydroksideja ja karbonaatteja, mistä aiheutuen kalsiumin viipymäaika merivedessä on lyhyempi kuin natriumin. Vastaavasti pii ja alumiini muodostavat hyvin niukkaliukoisia hydroksideja, joten niiden pitoisuudet merivedessä ovat pieniä.

Meriveden muiden epäorgaanisten ionien pitoisuudet ovat suuruusluokkaa  $\mu\text{g/kg} \rightarrow \text{ng/kg}$ . Meriveden varausjakauma siis määräytyy käytännössä vain pääionien pitoisuuksien perusteella. Jos lasketaan positiivisten ja negatiivisten ionien varaukset yhteen, voidaan todeta, että positiivinen varaus on hiukan suurempi kuin negatiivinen varaus. Tämä ero tasapainottuu hiilidioksiditasapainon avulla, joka tuottaa tarvittavan määrän negatiivisia bikarbonaatti-ioneja veteen. Tämä on meriveden alkaliniteetin perusta.

Sivuainesosat (minor constituents) ja hivenaineet (trace elements) muodostavat häviävän pienen osuuden merivesissä. Niiden pitoisuudet ovat luokkaa ppb ( $1 \text{ ppb} = 1 \times 10^{-9}$ ). Lähes kaikki sivuainesosat ovat ei-konservatiivisia; niiden pitoisuudet vaihtelevat suuresti (suhteessa niiden pitoisuuksiin) biologisten ja kemiallisten prosessien vaikutuksesta.

Liuenneiden aineiden osallistuminen biologisiin prosesseihin määrää suureksi osaksi niiden syvyysprofiiliin; esim. nitraatti ja barium sitoutuvat pintakerroksessa biomateriaaliin, jonka sedimentoitua ne kulkeutuvat syvään veteen. Nitraatti irtoaa biomateriaalista nopeammin kuin barium.

Kalsium ja magnesium kuuluvat meriveden pääioneihin. Niiden samankaltainen elektronirakenne (kaksi elektronia uloimmalla elektronikuorella) aiheuttaa niiden kemiallisen käyttäytymisen samankaltaisuuden. Ionisäteiden suuri ero ( $\text{Mg}^{++}$ ; 65 pm,  $\text{Ca}^{++}$ ; 100 pm) estää kuitenkin niiden korvautumisen toisillaan. Magnesiumin voi pikemminkin korvata mineraaleissa  $\text{Fe}^{++}$  (ionisäde 61 pm) ja kalsiumin voi korvata  $\text{Na}^+$  (ionisäde 102 pm).

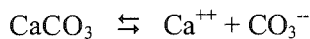
Magnesium ja kalsium osallistuvat luonnossa samoihin kemiallisiin reaktioihin. Yleensä kuitenkin epäorgaanisten kalsiumyhdisteiden liukoisuudet ovat pienempiä kuin vastaavien magnesiumyhdisteiden. Esim. jokivesissä painosuhte  $\text{Ca/Mg} = 6$ , mutta merivedessä  $\text{Ca/Mg} = 0.3$ . Magnesiumin viipymäaika valtamerissä on  $15 \times 10^6$ , kalsiumin  $1 \times 10^6$  vuotta, mikä myös kuvaa kalsiumyhdisteiden niukempaa liukoisuutta.

Tärkeimmät magnesium- ja kalsiumlähteet luonnon kiertokulussa ovat tuliperäiset maalajit, sekä laatta-tektoniikan aiheuttama uuden merenpohjan muodostuminen valtamerissä. Joet kuljettavat maaperän magnesium- ja kalsiumionit meriin. Ennen elollisen luonnon kehittymistä kalsium- ja magnesiumionien sedimentoitumisen määräsi yksinkertaisesti niin ionitulo pääasiassa karbonaatti- ja sulfaatti-ionien kanssa. Merivesi on hyvin konsentroitunutta erityisesti kalsiumionin suhteen. Elollinen luonto käyttää lisäksi niitä tukirakenteiden luonnissa, ja suurin osa maapallolle muodostuneista kalkkikivialueista onkin peräisin elollisen luonnon tukirakenteista. Näitä kerrostumia kuitenkin muodostuu pääasiassa valtamerien reuna-alueille. Meren pintakerroksessa planktonin ja korkeampien eläinlajien tukiranka- ja kuorikerroksiin erittäin niukkaliukoisina yhdisteinä (karbonaatteina ja apatiittina) sitoutuneet kalsium ja magnesium sedimentoituvat ja poistuvat orgaanisesta kierrosta. Kuitenkin valtamerien ulappa-alueilla syvyys on niin suuri, että lisääntyvä paine karbonaattien ja muiden kalsium- ja magnesiumyhdisteiden vajotessa alkaa suosia veden rakennetta tiivistävien  $\text{Ca}^{++*n}(\text{H}_2\text{O})$ - ja  $\text{Mg}^{++*n}(\text{H}_2\text{O})$  hydratoituneiden ionien esiintymistä, ts. näiden ionien liukoisuus kasvaa paineen kasvaessa, ja vastaavasti niiden kertyminen ulappa-alueiden syville pohjille on äärimmäisen hidasta, kun taas mannerjalustojen matalissa vesissä ne sedimentoituvat tehokkaasti.

## 2.4 Aineiden liukoisuus

Suolat, kuten tavallinen ruokasuola natriumkloridi ( $\text{NaCl}$ ) ovat muodostuneet negatiivisesti varattujen anionien (esim. kloridi  $\text{Cl}^-$ ) ja positiivisesti varattujen kationien (esim. natrium-ioni  $\text{Na}^+$ ) Veden hyvä liuotuskyky suolojen suhteen perustuu siihen, että suolat ionisoituvat vedessä vastakkaismerkkisiksi ioneiksi, ja niiden ympärille muodostuu vesimolekyylin varausjakauman ansiosta hydrataatioverho. Hydrataatioverho eristää vastakkaismerkkiset ionit toisistaan ja siis auttaa pitämään suolan liukoisena.

Merivedessä esiintyvä pääsuola natriumkloridi on käytännössä täydellisesti liukeneva. Useimmat muut suolat, esim. maaperän mineraalit, ovat kuitenkin niukkaliukoisia. Esim. kalsiumkarbonaatti liukenee reaktion



mukaan. Koska tasapainossa reaktiotuotteiden (ionien) kemiallinen potentiaali = lähtöaineiden (kalsiumkarbonaatin) kemiallinen potentiaali, on

$$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}]/[\text{CaCO}_3] = \text{vakio.}$$

Koska liukenematon kalsiumkarbonaatti on puhdasta, sen pitoisuus voidaan yhdistää vakioon, joten

$$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = \text{vakio} = K_{sp}$$

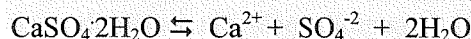
Tämä on ns. liukoisuustulo.

Seuraavassa on lueteltu eräiden suolojen liukoisuustuloja vedessä.

Kalsiumkarbonaatti	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$4.8 \times 10^{-9}$
Alumiinihydroksidi	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.0 \times 10^{-33}$
rauta(III)hydroksidi	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$6.0 \times 10^{-38}$
magnesiumhydroksidi	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.0 \times 10^{-11}$
lyijysulfidi	$\text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2.3 \times 10^{-27}$
sinkkisulfidi	$\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1.0 \times 10^{-21}$
mangaanisulfidi	$\text{MnS} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$7.9 \times 10^{-13}$

Pitoisuuksien sijasta tasapainoja laskettaessa on tietysti syytä käyttää aktiivisuuksia varsinkin suhteellisen väkevien liuosten ollessa kyseessä.

**Esimerkki.** Lasketaan kidevedellisen kalsiumsulfaatin (kipsin) liukoisuustulo 25 °C:ssä perusvapaaenergioiden avulla (siis käyttäen hyväksi olemassa olevia taulukkoarvoja). Reaktio:



$$K_{\text{eq}} = [\text{a}_{\text{Ca}^{2+}} \text{a}_{\text{SO}_4^{2-}} \text{a}_{\text{H}_2\text{O}}^2] / \text{a}_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

Kohtuullisen laimeissa liuksissa vesi voidaan katsoa puhtaaksi liuottimeksi, joten sen aktiivisuus  $\approx 1$ . Puhdas kipsi on perustilainen puhdas aine, joten senkin aktiivisuus = 1, joten

$$K_{\text{eq}} = \text{a}_{\text{Ca}^{2+}} \text{a}_{\text{SO}_4^{2-}} = K_{\text{sp}},$$

mikä on kipsin liukoisuustulo. Perusvapaaenergiat saadaan taulukoista:

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \quad -1797.30 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad -237.30 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Ca}^{2+} \quad -554.02 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \quad -742.35 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = -554.02 - 742.35 - 2 \times 237.30 - (-1797.30)$$

$$= +26.33 \text{ kJ/mol, ja siis}$$

$$\log K_{\text{eq}} = -\Delta G / RT = -4.61, \text{ ja}$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{-4.61} \text{ (lämpötilassa 25 °C).}$$

$$= 6.41 \times 10^{-5}$$

Tarvittaessa voidaan tasapainovakion lämpötilariippuvuus laskea kaavasta

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}.$$

Useimpien suolojen kohdalla lämpötilan nousu lisää liukoisuutta. Kalsiumkarbonaatti on kuitenkin poikkeus, sen liukoisuus kylmään veteen on suurempi kuin lämpimään veteen.

**Esimerkki.** Seuraavaksi lasketaan edellisen tuloksen perusteella kalsiumsulfaatin liukoisuus veteen. Jos approksimoidaan käyttäen aktiivisuuksien sijasta molaarisuuksia (niin kuin laimeissa vesiliuksissa tavallisesti tehdään), on tietysti

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{(10^{-4.61})} = 4.95 \times 10^{-3}$$

Tässä voidaan kuitenkin myös harjoitella aktiivisuuskertoimien laskemista. Siihen tarvitaan ensinnäkin ionivahvuutta, johon taas tarvitaan pitoisuuksia. Tavallaan laskussa siis käytetään niitä tietoja, joita ollaan laskemassa ja oikeaan tulokseen pääseminen edellyttäisi iterointia. Ilman sitäkin päästään kuitenkin tarkempaan tulokseen. Ionivahvuus on siis

$$I = \frac{1}{2} (4.95 \times 10^{-3} \times 4 + 4.95 \times 10^{-3} \times 4) \\ = 1.98 \times 10^{-2}$$

Keskiaktiivisuuskerroin on

$$\log f_{\pm} = -0.509(z_+ z_-) \sqrt{I}$$

$$= -0.285, \text{ ja}$$

$$f_{\pm} = 0.531.$$

Nyt voidaan soveltaa liukoisuustuloa aktiivisuuksia käyttäen:

$$K_{\text{eq}} = \text{a}_{\text{Ca}^{2+}} \text{a}_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{Ca}^{2+}} f_{\pm} \times c_{\text{SO}_4^{2-}} f_{\pm} = 10^{-4.61}, \text{ mistä}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} = 9.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Näin saatu tulos on siis noin kaksinkertainen verrattuna tulokseen joka saatiin olettamalla että aktiivisuus = pitoisuus. Itse asiassa tämäkin tulos ei ole oikea, vaan sen perusteella pitäisi laskea uusi ionivahvuus ja taas uudet aktiivisuuskertoimet ja pitoisuudet jne. kunnes iteraatio ei enää vaikuta tuloksiin. Käytännössä usein laimeissa liuoksissa yhdellä iteraatiolla päästään kohtuullisen tarkkoihin tuloksiin. Valtamerivedessä kalsiumpitoisuus on 0.411 g/kg, eli noin  $1.025 \times 10^{-2}$  mol/l, ja vastaavasti sulfaattipitoisuus on 2.710 g/kg, eli noin  $2.821 \times 10^{-2}$  mol/l. Todellisten pitoisuuksien tulo on siis  $2.892 \times 10^{-4}$ , eli siis varsin lähellä liukoisuustuloa. Kalsiumsulfaatti on itse asiassa kyllästyspitoisuudessa pintakerroksessa. Sekä kalsium- että sulfaatti-ionin varaus on kuitenkin suuri ja ionisäde pieni, mistä syystä ne saavat ympärilleen runsaan hydrataatioverhon. Sähköisen vetovoiman ansiosta ne vetävät hydrataatioverhon hieman tiiviimmäksi kuin mitä se olisi ilman ioneja. Kalsiumsulfaatin liukeneminen siis pienentää veden tilavuutta, ja siksi kalsiumsulfaatin liukeneminen riippuu syvyydestä. Suurissa syvyyksissä paine on niin kova, että kalsiumsulfaattia liukenee enemmän kuin pintakerroksessa.

Karbonaatti-ioni on toinen anioni luonnonvesissä, joka muodostaa niukkaliukoisia yhdisteitä meriveden maa-alkalimetallien kalsiumin ja magnesiumin kanssa. Kalsium- ja magnesiumkarbonaattien liukoisuus riippuu kuitenkin voimakkaasti pH:sta, ja siis liunneen hiilidioksidin määrästä. Samoin kuin kalsiumsulfaatin kohdalla, paine lisää myös kalsiumkarbonaatin liukoisuutta.

Kalsiumkarbonaatin liukoisuutta erilaisissa olosuhteissa käsitellään perusteellisemmin myöhemmin hiilidioksidireaktioiden yhteydessä.

## 2.5 Liunneet kaasut

Kaasujen liukoisuutta veteen kuvaa Henryn laki

$$c_i = H_i P_i,$$

missä  $P_i$  on kaasun osapaine ilmakehässä (fugasiteetti),  $H_i$  kaasulle ominainen, lämpötilasta ja saliniteetistä riippuva liukoisuusvakio, Henryn vakio, ja  $C_i$  = kaasun pitoisuus vedessä. Kaasujen osuudet ilmakehässä ovat

N <sub>2</sub>	78.1 %
O <sub>2</sub>	21.0 %
Ar	0.9 %
CO <sub>2</sub>	0.03 %

Niiden liukoisuus makeaan veteen (ml/l):

	0 °C	10 °C	30 °C
N <sub>2</sub>	18.10	14.60	10.98
O <sub>2</sub>	10.29	8.02	5.57
Ar	0.54	0.42	0.30
CO <sub>2</sub>	0.52	0.36	0.20

Kaasujen liukoisuus meriveteen (PSS 35) on hieman pienempi:

	0 °C	10 °C	30 °C
N <sub>2</sub>	14.04	11.72	9.08
O <sub>2</sub>	8.04	6.41	4.50
Ar	0.41	0.31	0.18
CO <sub>2</sub>	0.44	0.31	0.18

Kaasujen liukoisuus riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Näin ollen korkeilla leveysasteilla kylmään pintaveteen liukenee suuret määrät kaasuja, jotka vesimassojen mukana aloittavat tuhatvuotisen maapallonlaajuisen kiertoliikkeen vieden happea valtameren syviin kerroksiin, ja poistaen (ainakin väliaikaisesti) hiilidioksidia ilmakehästä.

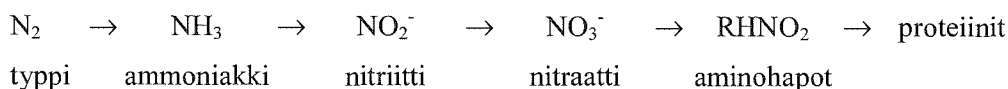
Hiilidioksidin kemia vesiympäristössä poikkeaa muista ilmakehän kaasuista, sillä se reagoi veden kanssa. Hiilidioksidin reaktioita ja kiertokulkua käsitellään yksityiskohtaisemmin myöhemmin.

## 2.6 Ravinteet merivedessä

### 2.6.1 Typpi

Typpi on ilmakehän pääkomponentti, sitä on n. 78 % ilman tilavuudesta. Kaasumaisena se on kaksiatomisena molekyylinä,  $N_2$ . Tämän yhdisteen muodostumisenergia on hyvin korkea, 950 kJ/mol, joten sen rikkomiseen tarvitaan paljon energiaa. Osittain tästä syystä typpi on usein kasvukunnassa kasvua rajoittava tekijä, runsaudesta huolimatta, ja tyypilannoitteiden käyttö lisää huomattavasti viljasatoa. Epäorgaanisessa kemiassa saadaan typpikaasu käyttökelpoiseen muotoon vain sopivien katalyyttien avulla korkeissa paineissa ja lämpötiloissa. Mikro-organismit kykenevät tähän kuitenkin hyvin.

Typpi esiintyy hydrosfäärissä molekulaarisena typpenä, ammoniakkinä, nitriittinä, nitraattina, sekä liuenneina orgaanisina yhdisteinä ja orgaanisessa hiukkasaineuksessa. Typen kokonaismäärä hydrosfäärissä  $2.3 \times 10^{19}$  g, mistä valtaosa,  $2.2 \times 10^{19}$  g, on molekulaarista tyyppiä; ilmakehässä molekulaarista tyyppiä on noin  $386 \times 10^{19}$  g). Karkeasti esitettynä typen kiertokulkua luonnossa hallitsee seuraava reaktioketju:



Ketjussa yhdisteiden vapaaenergia pienenee kaikissa vaiheissa; reaktiot ovat siis termodynaamisesti spontaaneja. Mikro-organismit ovat reaktion nopeuttajina pääosassa kaikissa vaiheissa, samoin ulkoista energiaa edellyttävissä käänteisissä reaktioissa. Proteiinit edustavat termodynaamisesti edullisimpia typen olomuotoja, joten ne ovat kaikkein pysyvimpiä. Typen merkitystä elolliselle luonnolle kuvaa, että kaikki elollisen luonnon reaktiot ovat mikro-organismien välittämiä, ja typpi on välttämätön näiden organismien rakennusaine.

Typpikaasun käytön ensimmäinen vaihe, sitoutuminen orgaanisiin yhdisteisiin (typpifiksaatio) tapahtuu vesiekosysteemissä pääasiassa sinilevien avulla. Nämä kykenevät (herneen juurinyströiden tapaan) sitomaan (pelkistämään) ilmakehän tyyppiä. Fiksaatiota seuraa mineralisaatio (muuntuminen epäorgaanisiksi yhdisteiksi), ensin ammoniakiksi (ammonifikaatio).

Useimmat epäorgaaniset nitraattisuolat ovat hyvin vesiliukoisia, joten ne eivät varastoidu maaperään, vaan huuhtoutuvat sadevesien mukana valuma-alueelta vesistöihin, ja aiheuttavat siten rehevöitymistä.

Kasvit ja mikro-organismit käyttävät typen epäorgaanisia muotoja, ammoniakkia, nitriittiä ja nitraattia, ravinteina. Orgaanisen materiaalin muodostumiseen tarvitaan hiiltä, tyyppiä ja fosforia suhteessa 105:16:1. Vaikka tyyppiä on runsaasti ilmakehässä, vain eräät mikro-organismit ja syanobakteerit kykenevät käyttämään sitä; valtaosa kasvukunnasta käyttää tyyppiä epäorgaanisissa muodoissa. Tästä syystä typpi usein meriekosysteemissä muodostaa kasvua rajoittavan tekijän.

### 2.6.2 Fosfori

Fosfori esiintyy luonnossa pääasiassa ortofosfaattina  $PO_4^{3-}$ , maaperässä useissa mineraaleissa niukkaliukoisina kalsium-, alumiini- ja rautafosfaatteina, sekä orgaanisina yhdisteinä (mm. ATP). Yleensäkin fosfaatit ovat niukkaliukoisia, mikä selittää sen, että usein juuri fosforin puute on kasvien kasvua rajoittava tekijä. Fosforia lisätään lannoitteina, mutta lannoituksen vesistöjä rehevöittävä vaikutus on pieni, sillä fosfaattien niukkaliukoisuuden ansiosta ne huuhtoutuvat maaperästä vain hitaasti. Fosforikuormituksen suuri aiheuttaja on ollutkin pesuaineiden käyttö, kunnes kunnallispäästöjä ryhdyttiin

vähentämään. Pesuaineissa fosfaatteja käytetään liukoisina polyfosfaatteina sitomaan ns. kovan veden sisältämiä kalsium- ja magnesiumioneja, tarkoituksena estää saippuan (jotka ovat rasvahappojen liukoisia alkalisuoloja) saostuminen kalsium- ja magnesiumsuoloina, ja myös tarkoituksena estää Ca- ja Mg-karbonaattien saostuminen vettä kuumennettaessa.

Vesistöissä fosfaatti vaikuttaa tehokkaana ravinteena, kuluu tavallisesti nopeasti loppuun pintakerroksesta. Hiukkasmateriaalin mukana fosfaattia vajoaa sedimentteihin varsinkin hapettavissa olosuhteissa ferrifosfaattina ja ferrihydroksidi-fosfaattikompleksina. Fosfaatin pitoisuudet pohjanläheisissä vesikerroksissa riippuvat voimakkaasti happiolosuhteista, sillä redox-potentiaalin laskiessa ferriyhdisteet pelkistyvät ferroyhdisteiksi, ja niiden fosfaatit muuttuvat liukoisiksi yhdisteiksi. Kasviplanktonissa typen ja fosforin moolisuhde on keskimäärin noin 16, mitä voidaan käyttää hyväksi arvioitaessa, kumpi pääraavinne muodostaa kasvua rajoittavan kriittisen tekijän. Ravinteiden yhteydessä puhutaan tavallisesti ”typestä” ja ”fosforista”, vaikka itse asiassa tarkoitetaan typen ja fosforin liukoisia suoloja. ”Fosfori” tarkoittaa siis tässä yhteydessä fosfaattia (lähinnä  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ja  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) ja ”typpi” nitraatin  $\text{NO}_3^-$ , nitriitin  $\text{NO}_2^-$  ja ammoniumin  $\text{NH}_4^+$  kokonaismäärää. Koska pintakerroksen vedessä on aina runsaasti liuenutta happea, on typen hapettunein muoto nitraatti määrällisesti tärkein typpiravinne. Jos esimerkiksi vedessä N:P suhde on 30:1, kuluu fosfori loppuun ennen typpeä, rajoittaen siis kasvua. Fosforin saanti ilmakehästä on vähäistä, sillä sitä on ilmakehässä vain pölyyn sitoutuneina fosfaatteina. Vähäravinteisilla alueilla onkin tavallista, että juuri fosfori (fosfaatti) on rajoittava ravinne. Jos taas N:P suhde on esim. 6:1, rajoittaa nopeasti kuluva typpi kasvituotantoa. Vesiekosysteemeissä kasvu alkaa keväisin piileväkukinnalla, joka edellyttää sekä sopivien typpi- että fosforiravinteiden läsnäoloa. Mikäli fosfaattia on riittävästi, valtaavat nitraatin loputtua sinilevät kasvukerroksen, koska ne kykenevät saamaan tarvitsemansa typen suoraan veteen liuenneesta ilmakehän typestä.

## 2.7 Hivenalkuaineet (”raskasmetallit”)

Useimmat alkuaineet ovat tietyissä pitoisuusrajoissa välttämättömiä elolliselle luonnolle. Niitä tarvitaan pieniä mm. entsyymeissä (esim. nitrogenaasi sisältää molybdeenia; sinkki on oleellinen osa sadoissa entsyymeissä). Toisaalta sellaisten alkuaineiden, joita ei tarvita eliöstön prosesseissa, pienetkin pitoisuudet aiheuttavat myrkyvaikutuksia.

Tärkeimmät toksiset metallit ekosysteemeissä ovat kadmium, lyijy, elohopea ja arseeni. Nämä kuuluvat myös alkuaineisiin joista käytetään nimitystä ”raskasmetallit”, mikä viittaa niiden suureen ominaispainoon. Elohopean ominaispaino on 13.5, lyijyn ominaispaino on 11.3, kadmiumin 8.7 ja arseenin 5.8, kun taas esimerkiksi magnesiumin ominaispaino on vain 1.7 ja kalsiumin 1.5.

Hivenalkuaineiden, erityisesti raskasmetallien, kemialliset ja fysikokemialliset ominaisuudet ja niiden esiintymismuotojen (ionit, yhdisteet ja kompleksit) ominaisuudet ja pysyvyys ovat ratkaisevia näiden aineiden biologisen saatavuuden suhteen, joten ne määräävät siis aineiden ekologisen merkityksen ja toksisuuden. Esiintymismuotoihin (speciation) vaikuttavia tekijöitä ovat erityisesti pH, redox-potentiaali, sekä saatavilla olevat kompleksoivat tai saostavat anionit ja liuenneet orgaaniset aineet.

Useiden metallisuolojen liukoisuus on varsin yksinkertaisesti johdettavissa joko pelkän liukoisuustulon avulla, tai liukoisuustulon ja pH-tarkastelun avulla. Monet suolat ovat kuitenkin kompleksiyhdisteitä, jotka luonnonvesissä esiintyvissä olosuhteissa pysyvät liuoksessa saostumatta. Kompleksiyhdisteet ovat joko usein varsin labiileja hydrataatioverhon ympäröimiä ionipareja, tai erittäin pysyviä koordinaatiokomplekseja. Esimerkiksi alumiini voi esiintyä luonnossa useissa muodoissa. Alumiinioksidi on liukenematon, mutta alumiini voi myös muodostaa vesiliuoksessa hydroksyyli-ionin kanssa ioniparikomplekseja, kuten  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  ja  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , joiden pysyvyys riippuu voimakkaasti pH:sta. Kompleksit ovat hyvin liukoisia, mutta sitovat tehokkaasti alumiinin, joten alumiini on vaarattomassa muodossa. Kuitenkin, jos pH laskee ympäristön happamoituessa happosateiden vuoksi, hajoaa alumiinikompleksi, ja alumiini vapautuu liuokseen ionina.

Useat metallikloridit ovat erittäin niukkaliukoisia, mutta kloridi-ioni muodostaa myös liukoisia polykloridikomplekseja useiden kationien kanssa. Niiden pysyvyys riippuu voimakkaasti olosuhteista (pH, redox, ionivahvuus, muut kilpailevat ionit). Kaiken kaikkiaan suolojen liukoisuus riippuu useista muistakin tekijöistä kuin vain liukoisuustulosta. Kationit voivat muodostaa kompleksiyhdisteitä anionien

kanssa, tai hydrokso-kompleksin vesimolekyylin kanssa. Anionit, kuten hydroksidi-ioni, saattavat osallistua happo-emäsreaktioihin.

Koordinaatiokompleksit ovat pysyviä, rakenteellisesti tarkoin määriteltyjä kompleksiyhdisteitä. Ne muodostuvat keskusatomista, joka usein on metalli-ioni, ja sitä ympäröivistä ligandeista. Ligandit ovat joko varattuja ioneja, tai varauksettomia orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä. Yhdellä keskusatomilla voi olla useita ligandeja (usein 6). Vastaavasti ligandi voi liittyä joko yhteen (unidentaatti) tai useampaan atomiin (polydentaatti). Voimakkaasti kompleksoiva, kemiassa paljon käytetty ligandi on EDTA, etyleenidiamiinitetraetikkahappo (ethyleenediaminetetra-acetic acid), joka voi sitoutua metalli-ioniin kuuden atomin välityksellä (heksadentaatti ligandi).

Siirtymäalkuaineet, siis ne metallit jaksollisessa järjestelmässä, joiden uloin elektronikuori pysyy ennallaan, kompleksoituvat vesiympäristössä tyypillisesti akvo-komplekseina, kuten kuparikompleksi  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , missä kupri-ioni  $\text{Cu}^{2+}$  on keskusatomi ja kuusi vesimolekyyliä ovat ligandeina.

Kompleksiyhdisteiden liukoisuus määritellään niiden pysyvyysvakion avulla. Pysyvyysvakio riippuu kuitenkin voimakkaasti olosuhteista, erityisesti ioniparikomplekseilla. Esim. rikkivety ( $\text{H}_2\text{S}$ ) on voimakas myrkkä. Se saostaa useat metallit tehokkaasti (sen myrkkövaikutus perustuu paljolti siihen), ja se estää jopa useiden ligandien kompleksimuodostusvaikutuksen. Sulfidin muodostuminen on tyypillistä anaerobisissa olosuhteissa, sillä orgaanisen aineksen sisältämissä proteiineissa on rikkiä sulfidina, joka vapautuu orgaanisen yhdisteen hajotessa. Meriympäristössä runsaana esiintyvä sulfaatti toimii usein elektroniakseptorina hapen sijasta (luku 4), jolloin sulfaatin sisältämä rikki pelkistyy sulfidiksi. Sulfidin erityisesti siirtymäalkuaineiden kanssa muodostamat suolat ovat erityisen niukkaliukoisia. Siirtymäalkuaineista tavallisesti runsaimpana ympäristössä esiintyvä rauta muodostaa erittäin niukka-liukoisien sulfidin, joka muuntuu sedimenteissä pyriitiksi  $\text{FeS}_2$ .

Vesiliuoksissa yleensä kaikki IA ryhmän metallien suolat ovat kokonaan liukoisia. Samoin kaikkien metallien kloridit, bromidit ja jodidit ovat liukoisia (lukuun ottamatta lyijyä, hopeaa ja elohopea(I):a). Sulfidit ovat niukkaliukoisia, lukuun ottamatta IA ja IIA ryhmien metallisulfideja. Kalsiumin, bariumin, lyijyn ja elohopea(I):n sulfaatit ovat niukkaliukoisia, muut ovat liukoisia. Oksidit ja hydroksidit ovat yleensä niukkaliukoisia, lukuun ottamatta IA ryhmää, kalsiumia ja bariumia.

Metalli-ionit osallistuvat siis ympäristössä useihin tasapainoreaktioihin, joiden tasapainovakiot (liukoisuustulot ja pysyvyysvakiot) riippuvat usein voimakkaasti ympäristöolosuhteista. Määrävimmit tekijät ovat ympäristön happamuus, hapetus-pelkistyspotentiaali, saostavat anionit ja niiden kanssa kilpailevien ligandien kompleksimuodostuskyky. Näin siis luonnonvesien metallipitoisuudet saattavat vaihdella varsin laajoissa rajoissa ilman, että ne silti kertoisivat välttämättä mitään oleellista esim. saastumisesta tai muista kuormituksen vaikutuksista. Tämä on otettava huomioon tulkittaessa esim. seuranta-tuloksia.

Raskasmetallien myrkkövaikutukset ilmenevät vasta liian suurissa pitoisuuksissa. Mm. näistä syistä vain myrkkövaikutuksien havaitsemiseen eliöstössä perustuva ympäristön seuranta on riittämätön. Sen avulla ei voida havaita ympäristömuutoksia indikoivia pitoisuusvaihteluita ennen kuin ne aiheuttavat muutoksia eliöstössä, ja tällöin vahinko on jo tapahtunut. Varsinaisten ympäristömyrkköjen suhteen pyrkimys nykyisin onkin varsin lähellä yksinkertaista "hanat kiinni" ajattelua. Esimerkiksi Pohjanlahteen tuleva raskasmetallikuormitus on vähentynyt viimeisen vuosikymmenen aikana murto-osaan, kun alueen rannikon teollisuus on laajasti siirtynyt käyttämään suljettuun kiertoon perustuvia valmistus- ja jäähdytysmenetelmiä. Ympäristömyrkköjen täydellinen päästökielto on kuitenkin mahdoton, koska suuri osa kuormituksesta tulee jo nykyisin kaukokuljetuksena eri puolilla maailmaa sijaitsevista lähteistä. Lisäksi pitoisuuksien merkityksen arviointia vaikeuttaa se, että olosuhteista riippuen useat metallit voivat joko saostua tehokkaasti sedimentteihin (esim. pyriitti  $\text{FeS}_2$ ), tai sitten komplekseihin voimakkaasti sitoutuneina (ja siis vaarattomina) liuenneina suurinakin pitoisuuksina. Tyypillisiä (suuntaa antavia) metallipitoisuuksia merivedessä, sekä näiden aineiden keskimääräiset pitoisuudet maankuoressa, on seuraavassa taulukossa:

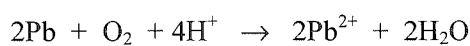
Taulukko 2.4. Metallionien keskimääräisiä pitoisuuksia valtamerivedessä ja maankuoressa.

Alkuaine		Merivesi µg/kg	Maankuori g/ton
Litium	Li <sup>+</sup>	180	20
Rubidium	Rb <sup>2+</sup>	120	90
Jodidi	I <sup>-</sup>	60	0.5
Arseeni	As <sup>3+</sup>	4	1.8
Uraani	U <sup>3+</sup>	3.3	1.8
Sinkki	Zn <sup>2+</sup>	1	70
Kupari	Cu <sup>2+</sup>	0.5	55
Lyijy	Pb <sup>2+</sup>	0.05	13
Kadmium	Cd <sup>2+</sup>	0.02	0.2
Elohopea	Hg <sup>2+</sup>	0.001	0.08

Kadmiumilla ei tiedetä olevan mitään käyttöä eliöstössä, mutta planktonituotanto kuitenkin saattaa käyttää sitä. Syynä voi olla se, että kadmium kuuluu samaan ryhmään jaksollisessa järjestelmässä kuin sinkki, mikä voi "erehdyttää" eliöstön käyttämään sitä. Kadmiumia kertyy siis jossain määrin ravinnetejussa ylöspäin. Mineraaleissakin kadmium esiintyy usein juuri sinkin yhteydessä, mistä syystä kadmiumia on päässyt luontoon usein juuri sinkin valmistuksen yhteydessä. Nykyisin kadmiumia käytetään mm. väriaineissa (kadmiumsulfidi on väriltään vaihtelevan keltaista) ja elektroniikassa. Meriympäristössä kadmium on pääasiassa liuenneena ionina tai kloridikompleksina, lukuunottamatta hapettomia syvävesiä, joissa esiintyvä sulfidi saostaa tehokkaasti kadmiumin. Sinkki-ionin hydraatti on huomattavasti pysyvämpi kuin kadmiumin vastaava, ja näin kadmium saattaa syrjäyttää sinkin entsyymeissä. Näin tapahtuu esimerkiksi metallotioneeneissa. Nämä ovat entsyymiryhmä, jossa on tioliryhmä -SH, joka kompleksoi tehokkaasti sinkkiä ja kadmiumia, sekä elohopeaa. Kadmium rikastuu eliöstössä aineenvaihduntaelimiin, maksaan ja munuaisiin.

Elohopea on myös sinkin ja kadmiumin sukulaisaine elektronirakenteeltaan, mutta sen sisäinen elektronirakenne kuitenkin poikkeaa näistä enemmän. Metallinen elohopea nestemäinen ja höyrystyy voimakkaasti, ja on erityisen myrkyllistä. Meriympäristössä elohopea esiintyy pääasiassa liuenneena ionina joka kuitenkin adsorboituu voimakkaasti meriveden orgaaniseen hiukkasainekseen ja saostuu siten. Elohopea myös kompleksoituu kloridi-ionien kanssa polykloridiksi (HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup>), lisäksi se muodostaa myös hydroksidikomplekseja. Elohopean pitoisuudet ovat kuitenkin merivedessä erittäin pienet. Hapettomissa olosuhteissa elohopea saostuu tehokkaasti sulfidina. Elohopean myrkyvaikutus on korostunut erityisesti siksi, että se ympäristössä nopeasti metyloituu metyylielohopeaksi CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> tai dimetyylielohopeaksi (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg. Reaktio on mikro-organismien välittämä ja tapahtuu erityisesti hapettomissa olosuhteissa. Metyylielohopealla on korkea höyrönpaine (sen kiehumispiste on 94 °C), joten se höyrystyy helposti. Lisäksi metyylielohopea on rasvaliukoinen, joten se saattaa rikastua orgaaniseen materiaaliin helpommin kuin muut toksiset metallit, ja näin kertyä nopeasti myrkyllisiin pitoisuuksiin. Se ei kuitenkaan kerry pääasiassa vain elimistön rasvakudokseen organoklooriyhdisteiden tapaan, vaan sitoutuu myös proteiineihin.

Elohopean ja kadmiumin tavoin lyijykin on alkuaine, jolla ei tunneta biologista käyttötarvetta. Se on myrkyllinen pienissäkin pitoisuuksissa. Sen kiehumispiste on kuitenkin korkea ja höyrönpaine pieni, joten se, päinvastoin kuin elohopea, on ympäristöongelma vasta ionisoituneena. Lyijypitoisuuksien kasvua on Itämerellä voitu seurata sedimenteissä, jolloin on todettu pitoisuuksien kasvun seuraavan hyvin tarkasti teollistumisen etenemistä keski-Euroopasta pohjoiseen. Lyijykuormituksesta huomattava osa tulee nykyisin kaukokuljetuksena ilmakehän kautta pääasiassa liikenteestä ja muista antropogeenisistä lähteistä. Sen kulkeutumista ja pitoisuuksia vesistöissä vähentää lyijy-yhdisteiden niukka-liukoisuus. Metallinen lyijy hapettuu liukoiseksi ioniksi hapen vaikutuksesta happamissa olosuhteissa:





Jokilietteen mukana vastaanottaviin vesistöihin kertyy lyijyä, mutta tämä sedimentoituu nopeasti esim. karbonaattina  $\text{PbCO}_3$ . Sekä lyijyn sulfidien että karbonaattien liukoisuus kuitenkin kasvaa happamissa olosuhteissa. Samoin happamoituminen lisää lyijy liukoisuutta veteen maaperästä, joten graniittiperäisiä alueita koskeva happamoituminen saattaa aiheuttaa lyijyn mobilisaatiota. Lyijy kertyy eliöstössä mm. luuytimeen, mutta kertymismekanismi on vielä epäselvä.

Rauta on maapallon kuorikerroksen neljänneksi yleisin alkuaine. Sitä esiintyy runsaimmin silikaattimineraaleissa, esim. tavallisen saven pääainesosat ovat aluminosilikaatteja. Lisäksi alumiinia esiintyy hydratoituneena oksidina, bauksiittina, joka toimii teollisen alumiinivalmistuksen raaka-aineena.

Alumiini hapettuu maapallolla vallitsevissa oloissa nopeasti, herkemmin kuin rauta, ja esiintyy luonnossa aina hapetusluvulla +3. Puhdasta metallista alumiinia suojaa kuitenkin sen pinnalle nopeasti muodostuva erittäin tiivis ja kestävä oksidikerros,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , joka neutraalilla pH-alueella estää hapettumisen jatkumisen. Sen pelkistäminen hapettuneesta muodosta metalliseksi on alumiinin valmistuksen kallein (energiaa vievin) osa. Alumiinituotteiden kierrätyksessä kriittinen ongelma onkin alumiinin säilyttäminen metallina, sillä happamissa ( $\text{pH} < 4.5$ ) ja emäksisissä ( $\text{pH} > 10$ ) olosuhteissa alumiinioksidit kuitenkin liukenee, jolloin alumiinin oksidoituminen jatkuu. Ympäristön happamoitumisen myötä aluminosilikaattimineraalien alumiini hydratoituu ja riittävän happamissa olosuhteissa ( $\text{pH} < 4$ ) esiintyy +3 arvoisena alumiini-ionina, joka ilmeisesti vaikuttaa haitallisesti erityisesti kasvien aineenvaihduntaan.

Aluminosilikaatit muodostavat merkittävän osan merisedimenteissä. Itämeren akkumulaatioaltaiden pintasedimenttien alumiinipitoisuudet ovat useita prosentteja kuivapainosta.

Meriveden alumiinipitoisuudet ovat suuruusluokkaa  $1 \mu\text{g/l}$ , eikä alumiinilla ole tällä pitoisuustasolla havaittu mitään toksisia vaikutuksia meriolosuhteissa.

Biologisen tuotannon päärakennusaineiden, kuten hiili, happi, typpi, fosfori ja pii, levinneisyys ja syvyysprofiili määräytyy usein voimakkaastikin pääasiassa biologisten prosessien (tuotanto ja hajoaminen) perusteella. Hivenaineiden levinneisyyteen biologisilla prosesseilla ei juuri ole vaikutusta, vaikkakin niiden syvyysprofiili osoittaa niiden osallisuutta prosesseissa ainakin saastumattomilla alueilla, joilla pitoisuudet ovat pienet. Metallien kulkeutumista ja levinneisyyttä määräävät pääasiassa epäorgaaniset kemialliset prosessit. Useiden metalli-ionien pitoisuuksia vedessä, etenkin merivedessä, rajoittaa niiden karbonaattien, hydroksidien ja sulfaattien pieni liukoisuustulo. Lisäksi liukoistenkin metallien pitoisuutta säätelee niiden saostuminen muiden niukkaliukoisten suolojen mukana, eli eräänlainen kersaostuminen, scavenging-efekti, jolla tarkoitetaan metalli-ionien kiinnittymistä sedimentoituvan materiaalin pinnalle joko kemiallisen kompleksoitumisen, suoranaisen kemiallisen sidoksen tai esim. humusmolekyylin funktionaalisten ryhmien varausjakautumasta aiheutuvan sähköstaattisen veto-voiman vaikutuksesta. Metallit kuten kadmium, lyijy ja elohopea muodostavat hapettomissa olosuhteissa, rikkivedyn kanssa niukkaliukoisia sulfideja, jolloin niiden pitoisuudet vedessä ovat erittäin pienet. Toisaalta tällaisissa pelkistyneissä olosuhteissa rauta(II) ja Mn(II) päinvastoin liukenevat sedimentistä takaisin veteen. Lisäksi liukoisuuteen vaikuttaa eräiden anionien kyky muodostaa erittäin liukoisia kompleksiyhdisteitä metalli-ionien kanssa. Useimpien metallien pitoisuuksia ja levinneisyyttä vesiekoysteemissä ei siis aina välttämättä voi selittää pelkästään kuormituksen ja vedenvaihdon perusteella, ja niiden kulkeutuminen pollutioalueilta voi tästä syystä olla hidasta. Sedimentaatio pollutioalueiden läheisyydessä on kuitenkin harvoin lopullista, usein sedimentoituneeseen hiukkasainekseen sitoutuneet raskasmetallit kulkeutuvat lopullisille hautautumisalueilleen useiden peräkkäisten sedimentaatio-resuspendaatiovaiheiden kautta.

## 2.8 Klooratut hiilivedyt

Synteettiset orgaaniset halogeeniyhdisteet muodostavat merkittävän ympäristömyrkkuryhmän. Näitä yhdisteitä on käytössä tuhansittain. Niiden joukossa on useita erittäin myrkyllisiä. Hyvin tunnetun ryhmän muodostavat DDT-yhdisteet. 1,1,1-trikloori-2,2-di(4-kloorifenyyl)etaania on käytetty insektisidinä hyvällä menestyksellä kaikkialla maailmassa 1940-luvulta lähtien. Se läpäisee hyvin hyönteisten kitiinikuoren, mutta ei juuri pääse imeytymään ihon läpi, mistä syystä sen haittavaikutusten oletettiin olevan vähäiset, kunnes sen todettiin kumuloituvan voimakkaasti luonnon ravintoketjussa, ja aiheuttavan vakavia häiriöitä ravintoketjun huipulla. Tämä on tyypillistä organoklooriyhdisteille; ne ovat yleensä

sä veteen liukenemattomia ja samalla voimakkaasti rasvaliukoisia, mikä mahdollistaa voimakkaan biokertymän. Koska yhdiste lisäksi on hyvin pysyvä, sillä on aikaa kertyä elimistöön kunnes pitoisuudet saavuttavat haitallisen tason. DDT on hyvä esimerkki niistä kolmesta ehdosta, jotka aineen on täytettävä ollakseen “ympäristömyrky”: myrkyvaikutus, pysyvyys ja kertyminen eliöstöön.

DDT:n käyttö ja päästöt kiellettiin 1970-luvulla teollisuusmaissa, mutta niitä käytetään edelleen kehitysmaissa.

Kaukokuljetuksena ilmakehän kautta kaikkia organoklooriyhdisteitä siirtyy kaikkialle maapallolla. Useimmilla alueilla, kuten esim. Itämeren eliöstössä, ne yhä muodostavat pitoisuuksiltaan suurimman organoklooriryhmän. Niiden pitoisuuksissa tapahtuvaa kehitystä seurataan vuosittain Itämeren Suojelukomission koordinoiman seurantajärjestelmän avulla.

Moniklooratut bifenyylit (PCB-yhdisteet) ovat samoin kemiallisesti erittäin pysyviä, rasvaliukoisia ja myrkyllisiä, joten nekin muodostavat merkittävän ympäristömyrkyryhmän. PCB-aineilla on suuri sähkövastus, ja ne kestävät korkeita lämpötiloja. Nämä ominaisuudet tekivät PCB-yhdisteistä erityisen sopivia eristinnesteitä sähkölaitteisiin, kuten muuntajiin ja kondensaattoreihin, ja myös voiteluöljyjen lisäaineiksi.

Kloorattujen hiilivetyjen teollinen valmistus aloitettiin 1800-luvun puolessa välissä. Koska niille on tyypillistä erinomainen kemiallinen kestävyys, niiden käytönjälkeinen käsittely on muodostanut suuria ongelmia..

Periaatteessa kloorattujen hiilivetyjen päästöt ympäristöön on kielletty, mutta uusia yhdisteitä syntetisoidaan vuosittain tuhansittain ja useiden eri tarkoituksiin soveltuvien yhdisteiden käyttö aloitetaan ilman niille sopivan seurantajärjestelmän luontia. Arvioidaan, että yksin PCB-yhdisteitä on maailmassa valmistettu noin 1.2 miljoonaa tonnia ennen kuin sen valmistus lopetettiin 1970-luvun lopulla. Vain noin 30 % tästä määrästä arvioidaan päästetyn ympäristöön. On siis selvää, että vielä säiliöissä ja laitteissa olevien PCB-aineiden tuhoamiseen on kiinnitettävä vakavaa huomiota niiden aiheuttamien ympäristöriskien minimoimiseksi. Paras tapa tuhota PCB on polttaa se n. 1200 °C:n lämpötiloissa, mutta tapa ei sovellu niihin suuriin jätemaa-alueisiin, joihin PCB:tä on valunut. PCB:tä analysoidaan ympäristönäytteistä vielä vuosikymmenten ajan.

Halogenoidet hiilivedyt ovat myös jossain määrin karsinogeenisiä, syöpää aiheuttavia, mutta luonnossa on monia luonnollista alkuperää olevia aineita, joiden karsinogeenisyys on vähintään samaa luokkaa kuin synteettisillä organokloorailla, ja joiden pitoisuus luonontuotteissa on paljon suurempi kuin mihin tavallisesti altistutaan synteettisten kemikaalien suhteen.

## 2.9 PAH-yhdisteet

Monirenkaiset aromaattiset hiilivedyt (polycyclic aromatic hydrocarbons) pääsevät ympäristöön toisaalta luonnollisista lähteistä, toisaalta mineraaliöljyjääminä ja polttoöljyn palamistuotteina. Luonnollisia lähteitä ovat metsäpalot ja tulivuorenpurkaukset; PAH-yhdisteitä muodostuu hiilivetyjen epätäydellisen palamisen yhteydessä. Samasta syystä moottoriöljyn polttaminen tuottaa PAH-yhdisteitä, lisäksi raakaöljyssä on huomattava osuus polyaromaatteja. Eräiden aromaattien on todettu olevan karsinogeenisiä.

Merellä tapahtuvissa öljyonnettomuuksissa luontoon pääsee suuria määriä hiilivetyjä, sekä suora- ketjuisia että aromaatteja. Keveimmät fraktiot haihtuvat nopeasti, poolinen kevyt fraktio liukenee veteen. Jäljelle jäävä raskas, runsaasti aromaattisia hiilivetyjä sisältävä fraktio jää pinnalle. Koska tankkerien reitit kulkevat usein lähellä rannikkoa, öljylautta voi saavuttaa rannikon ennen hajoamistaan. Avomerellä öljyn aiheuttamat tuhot voivat jäädä pieniksi, mutta rannikolla ne moninkertaistuvat. Useimmissa öljyonnettomuuksissa meriympäristö on puhdistunut vuoden-parin kuluessa.

## 2.10 Humusaineet

Humusaineet muodostavat sekä maaperässä että vesistöissä oleellisen osan orgaanisen hiilen esiintymismuodoista. Erityisesti vesistöissä suuri osa liuenneesta “hiilestä” on humus- tai fulvohappoja. Nimitystä humus käytetään väljästi kuvaamaan suuren molekyyllipainon omaavia liukoisia kompleksisia

yhdisteitä, jotka ovat erilaisten luonnossa esiintyvien orgaanisten yhdisteiden, kuten aromaattisten hiilivetyjen, fenolien, kinonien, aminoyhdisteiden jne. kondensaatiotuotteita. Humusmolekyylillä ei ole kiinteää rakennetta, vaan ne ovat eräänlaisia löysiä polymeerejä, joita luonnehtivat suuri molekyyli-paino (useita tuhansia), ja erilaiset funktionaaliset ryhmät, kuten hydroksidi-, fenoli-, amino- ja karbo-naattiryhmät. Humus- ja fulvoaineet määritellään sen mukaan, miten ne saadaan ekstrahoiduksi näyt-teestä. Ekstraktio tapahtuu emäksisellä vesiliuoksella, jolloin näytteestä saadaan sekä humus- että fulvoaineet. Kun ekstrakti tehdään happameksi, humushapot saostuvat, ja fulvohapoiksi sanotaan sitä osuutta, joka pysyy liuoksessa. Käytännössä molempia ryhmiä kutsutaan humusaineiksi.

Itämeressä humusaineet ovat merkittävä osa orgaanisen hiilen kiertokulkua. Niitä muodostuu orgaanis-ten molekyylien hajotessa ja kondensoituessa uudelleen, ja ne ovat myös ravintona mikrobitoiminnalle, joka hajottaa niitä. Humusaineista on aikoinaan käytetty myös nimitystä "kelta-aine" (Gelbstoff), sillä runsaasti esiintyessään se värjää veden kellertäväksi, jopa ruskeaksi. Itämerellä Perämeren vesi, jossa on runsaasti suoperäistä humusainetta, on selvästi ruskeampaa kuin Merenkurkun eteläpuolella olevan Selkämeren vesi. Mahdollisesti veden humusaineet koaguloituvat ja saostuvat suolapitoisuuden nous-tessa eteläänpäin mentäessä, ja tästä syystä, mutta myös luonnollisesti laimenemisestä aiheutuen, veden väri muuttuu.

Funktionaalisten ryhmiensä kautta humusaineet kompleksoivat mm. meriveden raskasmetalleja. Ilmei-sesti esim. Itämeren meriveden sisältämästä liuenneesta kuparista noin puolet on kompleksoituneena humusaineisiin. Samoin muut raskasmetallit, kuten lyijy ja kadmium, ovat ilmeisesti vaihtelevassa määrin sitoutuneet humukseen, mikä vaikuttaa näiden metallien myrkkövaikutukseen, niiden "bio-saatavuuteen" (bioavailability). Tätä sitoutumista on kuitenkin vaikea määrittellä kvantitatiivisesti, sillä ligandi-metalli kompleksoituminen ei humusaineiden kohdalla ole voimakas.

#### *Lähteet:*

- Garrels, R.M., MacKenzie, F.T. & Hunt, C. 1975: Chemical cycles and the global environment. assessing human influences. – William Kaufmann, Inc. Los Altos California.
- Drever, J.I. 1982: The geochemistry of natural waters. – Englewood Cliffs.

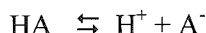
#### *Lisälukemista:*

- Baird, C.: Environmental Chemistry, Freeman 2000.
- Broecker, W.S. and Peng, T.-H. Tracers in the Sea, Eldigio Press 1982.
- F. J. Millero: Physical Chemistry of Natural Waters, Wiley 2001.

### 3. HAPPO-EMÄSTASAPAINOT JA pH

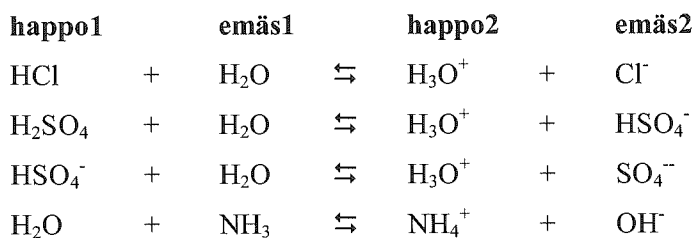
#### 3.1 Yleistä

Hapoksi sanotaan ainetta, joka voi luovuttaa protonin. Emäs on aine, joka voi vastaanottaa protonin.



Ns. amfoteeriset aineet voivat toimia sekä happoina että emäksinä.

Hapon ja emäksen reagoiessa syntyy aina happoa vastaava emäs, ns. liittoemäs, ja emästä vastaava happo, ns. liittohappo:

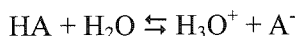


Reaktiota, missä happo ja emäs reagoivat keskenään, sanotaan neutralointireaktioksi. Tavallisesti hapon ja emäksen reaktiossa happamet ja emäksiset ominaisuudet heikkenevät, ja muodostuu heikempien happojen ja emästen liuoksia. Esim. vahvaa happoa HCl (suolahappo) vastaa heikko emäs Cl<sup>-</sup>, kun taas erittäin heikkoa happoa H<sub>2</sub>O vastaava emäs OH<sup>-</sup> on hyvin vahva.

#### 3.2 Vahvat ja heikot hapot ja emäkset

Vahvoiksi hapoiksi sanotaan happoja, jotka dissosioituvat (lähes) kaikissa konsentraatioissa täydellisesti. Vahvojen happojen ja emästen pH voidaan siis laskea suoraan pitoisuuksien perusteella. Muissa tapauksissa on käytettävä ionisoitumisvakioita (esim. etikkahappo ja hiilihappo).

Happojen ja emästen ionisoitumisvakiot K<sub>a</sub> ja K<sub>b</sub>:



Hapon pyrkimystä luovuttaa protoni ei sellaisenaan voida mitata, sillä tasapaino riippuu myös aina läsnä olevasta emäksestä, joka voi ottaa protonin vastaan. Jos kuitenkin emäksenä toimii vesi, saadaan mitta happojen suhteelliselle voimakkuudelle. Vastaavasti saadaan mitta emästen suhteelliselle voimakkuudelle antamalla niiden reagoida saman hapon, esim. veden, kanssa. Käytännössä merkitään vesiliuoksessa asettuvassa tasapainossa veden konsentraatio oletetaan vakioksi, ja sisällytetään tasapainovakioon:

$$[\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = K_a,$$

missä K<sub>a</sub> on hapon HA happovakio.

Varsinkin vesiliuoksissa muodostuu useita tasapainoja samanaikaisesti (vesi itse, sekä hapot, emäkset ja suolat ionisoituvat, joten tuntemattomia tekijöitä on useita. Niiden ratkaisemiseksi voidaan käyttää tarvittaessa tasapainoyhtälöitä (happo-emästasapainoja ja liukoisuustasapainoja) sekä elektroneutraalisuusyhtälöä (liuoksen täytyy pysyä sähköisesti neutraalina, joten positiivisten ja negatiivisten ionien kokonaisvarauksen täytyy olla nolla).

Taulukko 3.1. Eräiden tavallisten luonnossa esiintyvien happojen ja emästen happo- ja emäsvakioita:

Kaava	Yhdiste	$K_a$ tai $K_b$
HCOOH	muurahaishappo	$1.77 \times 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> COOH	etikkahappo	$1.75 \times 10^{-5}$
HCN	syaanivety	$7.24 \times 10^{-10}$
H <sub>2</sub> S	rikkivety	$6.30 \times 10^{-8}$
HS <sup>-</sup>	bisulfidi-ioni	$1.20 \times 10^{-12}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	hiilihappo	$4.47 \times 10^{-7}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	bikarbonaatti-ioni	$5.62 \times 10^{-11}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ammonium-ioni	$5.65 \times 10^{-10}$
NH <sub>3</sub>	ammoniakki	$1.79 \times 10^{-5}$

Koska happo- ja emäsvakioiden arvot ovat usein hyvin pieniä, käytetään niiden sijasta tavallisesti niiden negatiivisia logaritmeja;

$$pK_a = -\log K_a,$$

$$pK_b = -\log K_b.$$

**Esimerkki.** Laske  $5 \times 10^{-4}$  M boorihappoliuoksen pH ja tasapainokonsentraatio (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;  $K_1 = 7 \times 10^{-10}$ ):

Reaktio:



Boorihappo on esimerkki ns. moniprotonisista hapoista, joilla on useita dissosioituvia protoneita (ks. seuraava kappale), mutta koska boorihapon peräkkäiset happovakiot poikkeavat toisistaan suuresti ( $K_1 \gg K_2$ ,  $K_2 \gg K_3$ ), voidaan sitä käsitellä yksiprotonisena happona. Eo. kaavassa on itse asiassa kolme tuntematonta, pitoisuudet [H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [H<sup>+</sup>] ja [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>], joten tarkkaan ottaen ratkaisuun tarvitaan kolme yhtälöä: tasapainoyhtälö, veden ionitulo ja elektro-neutraalisuusehto. Koska veden ionitulo on kuitenkin hyvin pieni, approksimoidaan käytännössä kuitenkin tavallisesti siten, että liuoksen vapaiden protonien katsotaan muodostuvan vain hapon ionisoitumisesta, ja siis veden ionisoitumisen vaikutus jätetään ottamatta huomioon. Lasketaan seuraavassa kuitenkin sekä tarkka ratkaisu että approksimaatio.

a) Tarkka ratkaisu

Elektro-neutraalisuusehto ja ionitulo:

$$[H^+] = [H_2BO_3^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] = K_w/[OH^-]$$

saadaan:

$$[H^+] = K_w / \{ [H^+] - [H_2BO_3^-] \}.$$

Tasapainossa  $c = 5 \times 10^{-4}$  mol/l = [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] + [H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>], ja siis

$$[\text{H}^+] \times [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = K_a \times \{c - [\text{H}_2\text{BO}_3^-]\}.$$

$[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$  ratkaistaan protoniyhtälöstä ja sijoitetaan tasapainokaavaan:

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - [\text{H}^+](cK_a + K_w) - K_aK_w = 0, \text{ mistä}$$

$$[\text{H}^+] = 6.10 \times 10^{-7} \quad (\text{pH} = 6.21)$$

$$[\text{OH}^-] = 1.64 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = 5.94 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = 4.99 \times 10^{-4}$$

b) approksimaatio

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$$

Koska happovakio on hyvin pieni, on  $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = x$ , joten

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] \approx c - x \approx c, \text{ ja siis}$$

$$K_a = \frac{x^2}{(c-x)} \approx \frac{x^2}{c}, \text{ ja}$$

$$x^2 = K_a c = 7 \times 10^{-10} \times 5 \times 10^{-4} = 35 \times 10^{-14},$$

$$x = 5.91 \times 10^{-7} \approx [\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{BO}_3^-] \text{ ja}$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] \approx c \text{ (kuten oletettiin).}$$

Tulos on siis lähes sama kuin tarkassa ratkaisussa.

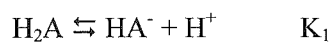
Heikon hapon vesiliuoksen vetyionikonsentraatio saadaan siis yksinkertaisesti kaavasta

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a c},$$

missä  $K_a$  = ionisaatiiovakio (happovakio) ja  $c$  = hapon pitoisuus.

### 3.3 Moniprotoniset hapot

Moniprotoninen happo  $\text{H}_2\text{A}$ :



Tällaisia ovat mm. hiilihappo  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ja rikkivety  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Esimerkki.** Laske sulfidipitoisuus kyllästetyssä rikkivetyliuoksessa. Tasapainovakiot ovat  $K_1 = 1.1 \times 10^{-7}$  ja  $K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$ .

Rikkivedyn dissosioituminen tapahtuu kahdessa vaiheessa:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-14}$$

Koska  $K_2 \ll K_1$ , voidaan olettaa, että  $\text{HS}^-$  dissosioituu vain hyvin vähän. Silloin  $[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$ , ja

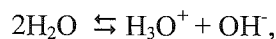
$$K_2 = [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14}.$$

**Esimerkki.** Itämeren syvävesi on usein hapetonta, minkä seurauksena siihen muodostuu rikkivetyä. Laske mitkä ioneista  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ja  $Mn^{2+}$  saostuvat kun vesi muuttuu hapettomaksi ja siihen muodostuu rikkivedyn kyllästyspitoisuus. Metallionien pitoisuudet olivat merivedessä aluksi (ennen hapettomuutta)  $[Pb^{2+}] = 200 \text{ ng/l}$ ,  $[Zn^{2+}] = 2000 \text{ ng/l}$ ,  $[Mn^{2+}] = 5000 \text{ ng/l}$ . Metallien atomipainot ovat  $M_{Pb} =$ ,  $M_{Zn} =$ ,  $M_{Mn} =$ . Sulfidien liukoisuustulot ovat  $K_{PbS} = 1.1 \times 10^{-10}$ ,  $K_{ZnS} = 2.2 \times 10^{-10}$ ,  $K_{MnS} = 3.3 \times 10^{-5}$ .

Metallien pitoisuudet ovat siis  $[Pb^{2+}] = 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ ,  $[Zn^{2+}] = 40 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ ,  $[Mn^{2+}] = 125 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ , ja  $[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/l}$ .

### 3.4 Vetyionikonsentraatio, pH

Veden ionisoitumisvakio  $K_w$  on hyvin pieni (taulukko 3.1). Vesi dissosioituu seuraavasti:



$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2};$$

$$[H_2O] = 55.5 \text{ mol/l (vakio)},$$

$$K = K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (25 °C:ssa)}.$$

$K_w$  on veden ionisoitumisvakio l. veden ionitulo. Kun  $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ , on liuos neutraali. Tavallisesti käytetään merkintää pH (pondus hydrogenii)

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[H^+],$$

$$pH + pOH = 14$$

Suolapitoisuus ja lämpötila vaikuttavat kumpikin veden dissosioitumiseen:

$$\ln K_w = 148.96502 - 13847.26/T - 23.6521 \ln T + [118.67/T - 5.977 + 1.0495 \ln T] S^{1/2} - 0.01615 S$$

(DOE (1994)).

Lämpötilan nousu alentaa  $pK_w$ -arvoa (vesi dissosioituu enemmän), suolapitoisuuden kasvu samoin:

Taulukko 3.2. Puhtaan veden ja 35S meriveden dissosioitumisvakio eri lämpötiloissa.

T/°C	$pK_w^0$	$pK_w^{35}$
0	14.95	13.89
15	14.35	13.62
20	14.17	13.42
25	14.00	13.22
30	13.84	13.03
50	13.27	12.35

Neutraalissa liuoksessa siis  $pH = 7$  kun lämpötila = 25 °C ja  $S = 0$ . Mikäli  $pH < 7$ , on liuos hapan. Jos  $pH > 7$ , on liuos emäksinen l. alkaalinen.

### *Merivesitutkimuksissa käytettävät pH-asteikot*

pH-arvoa käytetään ympäristötutkimuksissa useimmiten olosuhteita karkeasti kuvailevana muuttujana. Fennoskandian maaperä ja makeat vedet sisältävät hyvin vähän happamuutta puskuroivia aineita, joten niiden happamoituminen ilmakehän kautta kulkeutuvien rikkihappopitoisten saasteiden vaikutuksesta muodostaa uhan luonnolle. Esimerkiksi alumiinihydroksidi on neutraalissa ja emäksisessä ympäristössä niukkaliukoinen, mutta liukenee runsaasti happamaan veteen. pH luonnonvesissä vaihtelee vuodenaikojen mukaan; keväällä planktonituotanto sitoo päivisin niin nopeasti veteen liuennutta hiilidioksidia, ettei se ehdi korvautua ilmakehästä imeytyvällä hiilidioksidilla, joten pH nousee pintakerroksessa. Syväveden pH on usein hieman pienempi kuin pintakerroksessa, mikä aiheutuu hajoavan orgaanisen aineen tuottamasta hiilidioksidista. Syksyllä järvissä tapahtuva vertikaalikierto tasoittaa tilanteen, ja pintakerroksen pH laskee.

Happamuus eli pH mitataan tavallisesti yhdistelmälasielektrodilla, jossa on puoleksiläpäisevän lasikalvon sisällä vakio-pH:n omaavaa puskuriliuosta, ja platinaelektrodi. Erilainen vetyionipitoisuus kalvon eri puolilla aiheuttaa redox-jännitteen, joka voidaan mitata ja kalibroinnin avulla palauttaa osoittamaan suoraan liuoksen pH:a. Käytetyn kalibroinnin mukaan puhutaan erilaisista pH-asteikoista.

Määritelmässä  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}^+]$  olevan vetyionikonsentraation sijasta tulisi tietysti käyttää protoniaktiivisuutta ("efektiivistä" pitoisuutta):

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

Yksittäisen ionilajin aktiivisuus ei kuitenkaan ole suoraan mitattavissa, se riippuu aina liuoksessa olevista muista ioneista (yhden ionin pitoisuutta ei voi muuttaa muuttamatta samalla muiden ionien pitoisuuksia elektroneutraalisuuden säilyttämiseksi).

Määritelmä  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$  pätee vain puhtaassa vedessä (ja äärettömän laimeissa liuoksissa joissa aktiivisuuseroin  $\rightarrow 1$ ). Yksittäisen ionin aktiivisuutta ei periaatteessa voisi mitata, sillä elektroneutraalisuusehdon takia yhden ainoan ionin pitoisuutta ei voi muuttaa muiden ionien pitoisuuksista riippumatta. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) suunnitteli NBS:n (National Bureau of Standards, USA) puskuriliuosreferensseihin perustuvan pH-asteikon, joka oli mahdollisimman lähellä protoniaktiivisuutta, eli  $\text{pH}_{\text{NBS}} \approx \text{pH}_a$ . Referenssisarjan ionivahvuus on pieni, noin 0.1, joten niiden soveltuvuus merivesianalytiikkaan on kyseenalainen. Valtameriveden ionivahvuus on noin 0.7, Itämeren ionivahvuus vaihtelee välillä 0.1-0.5. Ionivahvuuserot pH-mittarin kalibrointiin käytetyn referenssin ja varsinaisen näytteen välillä aiheuttavat poikkeamia riippuen käytetystä elektrodijärjestelmästä.

Puhtaan veden pH-asteikon rinnalle on kehitetty merivettä varten erilaisia pH-asteikkoja. Näiden käyttö ja eroavuudet perustuvat siihen miten ne ottavat huomioon pH-arvoon eniten vaikuttavat meriveden ionit, bisulfaatin  $\text{HSO}_4^-$  ja fluoridin  $\text{F}^-$ . Fluoridin osuus on kuitenkin pieni verrattuna bisulfaattikonsentraation vaikutukseen.

"Vapaaseen" protonipitoisuuteen perustuva pH-asteikko (free scale,  $\text{pH}_F$ ) on käsitteenä yksinkertaisin, mutta sen heikkoutena on hankala yhteys kokeelliseen pH-arvoon, johon "vapaan" vetyionikonsentraation lisäksi vaikuttaa myös merivedessä runsaasti esiintyvän sulfaatin osuus.

Asteikosta, joka perustuu sulfaattia sisältävään standardisarjaan, käytetään nimitystä "Total scale",  $\text{pH}_T$ , ja se siis ottaa huomioon sulfaatin vaikutuksen mitattuun pH-arvoon. Mittaus perustuu käytettävän mittausrjestelmän kalibrointiin keinotekoiseen meriveteen tehdyllä puskurisarjalla. Tässä siis katsotaan että puskurisarjassa aktiivisuuseroin lähestyy ykköstä kun  $([\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-]) \rightarrow 0$ . Hankaluutena on, että jokaista saliniteettiarvoa (jota siis approksimoidaan sulfaatin ionivahvuudella) varten tarvitaan oma puskurisarjansa.

pH-asteikosta, joka ottaa huomioon myös muita ioneja (lähinnä siis fluoridin), käytetään nimitystä merivesiasteikko (Seawater scale,  $\text{pH}_{\text{SW}}$ ), mutta sen ero  $\text{pH}_T$ -asteikkoon on hyvin pieni. Samoin kuin  $\text{pH}_T$ -asteikolla, tarvitaan jokaista saliniteettiarvoa varten oma puskurisarjansa, jossa saliniteetin aiheuttamia ionivahvuusmuutoksia approksimoidaan fluoridin ja bisulfaatin muutoksien avulla.



Puhtaan veden pH-asteikko ja  $pH_F$ -asteikko poikkeavat  $pH_T$ -asteikosta valtameriolosuhteissa jopa yksikön kymmenyksen verran, joten käytettävällä pH-asteikolla on merkitystä kun tuloksia käytetään esim. termodynaamisiin tasapainolaskuihin. Useimmiten pH:n käyttö kuitenkin rajoittuu ympäristöolosuhteiden kuvaukseen, jolloin asteikkojen valinnalla ei ole suurta merkitystä.

Valtamerialla, missä saliniteetti on useimmiten lähellä arvoa 35, tullaan toimeen yhdelläkin puskurisarjalla, ja  $pH_T$ - ja  $pH_{SW}$ -asteikot ovat käytössä. Sensijaan erityisesti Itämerellä, suurista suolaisuuseroista aiheutuen, näiden asteikkojen käyttö on hankalaa, ja niiden sijasta käytetään useimmiten suolatomiaan veteen tehtyjä kaupallisia puskureita tai  $pH_F$ -asteikkoa. Näiden väliset erot ovat pienet. Näiden erot  $pH_T$ - ja  $pH_{SW}$ -asteikkoon saattavat kuitenkin olla luokkaa 0.1 yksikköä. Tällä ei juurikaan ole merkitystä kun pH-arvoa käytetään vain summittaisena happo-emästasapainoa kuvailevana suureena. Tilanne on kokonaan toinen, jos pH-arvoa halutaan käyttää esim. meriveden hiilidioksidikomponenttien pitoisuuksien ja hiilidioksidin osapaineen laskemisessa (luku 6).

### 3. 5 Happo-emäspuskurointi

Puskuriliuokset ovat liuoksia, joiden pH muuttuu vain vähän lisättäessä liuokseen vahvoja happoja tai emäksiä, tai liuoksen väkevyyden vaihdeltaessa. Niitä käytetään laajalti hyväksi kemiallisessa analytiikassa ja kemianteollisuudessa. Samoin luonnossa niillä on suuri merkitys.

Esimerkiksi jos puhtaaseen veteen ( $pH = 7$ ) lisätään jotain vahvaa happoa, esim. suolahappoa, siten, että lopullinen suolahappokonsentraatio on 0.01 mol/l, on muodostuva  $pH = 2$ , eli pH muuttuu 5 yksikköä. Vastaavasti lisättäessä NaOH:a konsentraatioon 0.01 mol/l on  $pH = 12$ . Jos puhtaan veden sijasta käytetään esim. liuosta, joka on 0.1-moolinen etikkahapon ja natriumasetatin suhteen, ja lisätään tähän NaOH:a 0.01 mol/l, tämä neutraloi 0.01 mol/l etikkahappoa ja tilalle syntyy sama määrä natriumasetattia, joka kylläkin reagoi vielä emäksisesti, mutta vain lievästi, ja pH muuttuu vain vähän. Tätä ilmiötä käytetään hyväksi puskuriliuoksia valmistettaessa.

Heikon hapon HA vesiliuoksessa vallitsee tasapaino

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA], \text{ eli}$$

$$[H^+] = K_a[HA]/[A^-], \text{ eli}$$

$$pH = pK_a + \log[A^-]/[HA]$$

Puhtaassa heikon hapon vesiliuoksessa  $[A^-]$  on aina pieni, mutta sitä voidaan suurentaa lisäämällä liuokseen jotain tämän hapon alkalisuolaa. Tällöin

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-; K_a = [H^+][A^-]/[HA], \text{ eli}$$

$$[H^+] = K_a[HA]/[A^-];$$

Liuoksessa, jossa on hapon anionin suolaa, ovat dissosioitumattoman hapon HA ja anionin  $A^-$  konsentraatiot:

$$[HA] = c_{HA} - \{[H^+] - [OH^-]\},$$

$$[A^-] = c_{NaA} + \{[H^+] - [OH^-]\}, \text{ joten}$$

$$[H^+] = K_a \{c_{HA} - ([H^+] - [OH^-])\} / \{c_{NaA} + ([H^+] - [OH^-])\}$$

Koska suola on yleensä aina voimakkaasti dissosioitunut (liuennut), on anionien  $[A^-]$  konsentraatio likimain sama kuin liuokseen lisätyn suolan konsentraatio. Toisaalta koska kyseessä on heikko happo, on dissosioitumattomien HA-molekyylien konsentraatio lähes sama kuin lisätyn hapon konsentraatio. Veden ionitulo on hyvin pieni, joten, kun pH kuitenkin ei ole kovin kaukana neutraalista (kyseessä on heikko happo),  $[H^+] \approx [OH^-]$ . Näin liuoksen vetyionikonsentraatio ja pH saadaan kaavoista

$$[H^+] \approx K_a \{c_{HA}\}/\{c_{NaA}\}, \text{ ja}$$

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log [\text{suola}]/[\text{happo}]$$

Nähdään, että pH:n muutos on pienimmillään, kun  $[\text{suola}] = [\text{happo}]$ , kuten edellisessä esimerkissä. Lisäksi kun suolan (eli siis lisätyn emäksen) ja heikon hapon pitoisuudet ovat suunnilleen samat, niiden suhde ei suurissakaan laimennusvaihteluissa juuri muutu, ja pH siis pysyy lähes vakiona. Näin ei tällaisen liuoksen pH sanottavasti muutu kun liuoksesta haihtuu vettä tai kun sitä tulee siihen lisää. Tällä on varsinkin biologisissa ilmiöissä suuri merkitys, sillä solujen vesipitoisuus vaihtelee alinomaa.

**Esimerkki.** Lisättäessä puhtaaseen veteen ( $\text{pH} = 7$ ) suolahappoa  $0.01 \text{ mol/l}$ , muuttuu pH arvoon 2 (muutos siis 5 yksikköä). Jos taas valmistetaan liuos, jossa on esim. etikkahappoa (HAc) ja sen suolaa natriumasettaattia (NaAc), molempia  $0.1 \text{ mol/l}$ , on liuoksen  $\text{pH} = \text{p}K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.7$ . Kun tällaiseen liuokseen lisätään suolahappoa  $0.01 \text{ mol/l}$ , on

$$[\text{HAc}] = 0.10 + 0.01 = 0.11,$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.10 - 0.01 = 0.09, \text{ ja siis}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(0.09/0.11) \approx 4.6$$

Muutos on siis vain  $0.1$  yksikköä.

Liuoksia, joiden pH happoja tai emäksiä lisättäessä ei sanottavasti muutu, sanotaan puskuriliuoksiksi. Puskurivaikutuksen mittana käytetään puskurikapasiteettia, joka on emäs- tai happolisäyksen  $dc_b$  tai  $dc_a$  ja sen aiheuttaman pH-muutoksen  $dpH$  suhde:

$$b = dc_b/dpH = -dc_a/dpH$$

Veri, maito ja monet muut kasvi- ja eläinkunnan nesteet ovat vahvasti puskuroituja. Puskurisysteeminä niissä toimii bikarbonaattisysteemi, sekä monet proteiinisyteemit. Terveen ihmisen veren  $\text{pH} = 7.4$ , ja sen vaihtelut yleensä pienemmät kuin  $0.1$  yksikköä. Tämä on oleellisen tärkeätä, sillä eri entsyymeillä on optimi pH-arvo, jonka täytyy tarkoin vallita. Kasvien kasvu riippuu maan pH:sta, joka määräytyy maassa olevien humusaineiden karboksyyli- ja fenoliryhmistä. Humusaineet tekevät maan yleensä lievästi happameksi. Vahvasti kalkkipitoisessa maassa pH:n kuitenkin määrää  $\text{CaCO}_3$ :n liukoisuus ja karbonaatti-ionin protolyysi. Merivesi on voimakkaasti puskuroitu pH-muutoksia vastaan. Tämä tärkeä ominaisuus, meriveden alkaliniteetti, liittyy meriveden suolaisuuteen ja hiilidioksidin kemiaan vesiympäristössä.

#### Lisälukemista:

DOE 1994. Handbook for the methods for analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. Dickson, A. G. and Goyet, C. *editors*.

## 4. HAPETUS JA PELKISTYS

### 4.1 Hapetus-pelkistysreaktiot ja tasapainot

Hapetus-pelkistysreaktioissa tarkastellaan elektronin siirtymistä aineiden ja yhdisteiden välillä, vähän samaan tapaan kuin happo-emäsreaktioissa tarkastellaan protonin siirtymistä. Happamuusaste (protonikonsentraatio) määrää paljolti luonnossa esiintyvien reaktioiden etenemisen. Toinen aineiden esiintymismuotoja ja reaktioita säätelevä tekijä on hapetus-pelkistystasapaino (redox).

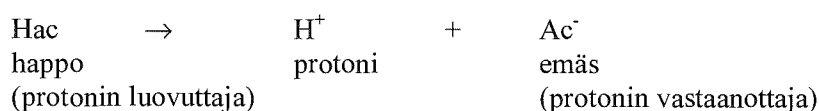
Ympäristön hapetus-pelkistysolosuhteet määräävät useiden alkuaineiden ja eräiden yhdisteiden olomuodon ja kemiallisten reaktioiden suunnan luonnossa. Esimerkiksi rauta esiintyy, paitsi metallisena, "vapaana" rautana, Fe(0), myös kahdessa hapettuneessa muodossa, Fe(II) ja Fe(III), joiden liukoisuus ja useat muut kemialliset ominaisuudet poikkeavat selvästi toisistaan.

Myös biologinen perusprosessi, yhteyttäminen, ja sen vastakkaisprosessi, hengitys, ovat hapetus-pelkistysprosesseja.

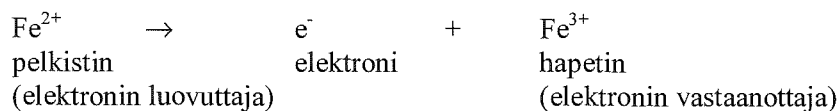
Hapetus-pelkistysreaktioissa elektroneja luovuttavat aineet toimivat pelkistiminä (ja itse hapettuvat). Elektroneja vastaanottavat aineet ovat hapettimia (ja ne itse vastaavasti pelkistyvät). Koska vapaita elektroneja ei luonnossa esiinny, tapahtuvat hapetus-pelkistysreaktiot aina rinnakkain.

Redox-reaktioiden ja happo-emäsreaktioiden välillä on tietty samankaltaisuus. Happo-emäsreaktioissa protoni  $H^+$  siirtyy aineelta toiselle, redox-reaktioissa siirtyy elektroni:

*Protoninsiirtoreaktio:*



*Elektroninsiirtoreaktio:*



Huolimatta näennäisestä samankaltaisuudesta, happo-emäsreaktioiden ja redox-reaktioiden välillä on kuitenkin suuret erot:

- $H^+$ , tavallisesti hydratoituneessa muodossa, on läsnä vesiliuoksessa kun taas vapaita elektroneita ei ole.
- Protoninvaihtoreaktiot ovat tyypillisesti nopeita ja tasapaino saavutetaan pian. Elektroninsiirtoon perustuvat redox-reaktiot puolestaan ovat hitaita. Täydellistä tasapainoa ei luonnossa koskaan saavutetakaan kilpailevien redox-parien läsnäollessa.
- Redox-reaktioiden laskennalliset tasapainovakiot ovat yleensä joko hyvin suuria tai hyvin pieniä. Tästä seuraa että redox-reaktioihin liittyvät vapaaenergiamuutokset ovat paljon suurempia kuin happo-emäsreaktioihin liittyvät muutokset.

Kun vesiliuos sisältää ioneja, se voi toimia sähkönjohtimena. Jos tällaiseen liuokseen asetetaan kaksi elektrodia ja näihin johdetaan vastakkaismerkkinen sähkövaraus, kulkee liuoksen läpi sähkövirta, ja kemiallisia reaktioita tapahtuu kummallakin elektrodilla. Negatiivisen sähkövarauksen omaavalla kateodilla elektronit reagoivat veden kanssa tuottaen vetykaasua ja hydroksidi-ioneja. Liuoksessa olevat ionit kuljettavat sähkövirran liuoksen läpi. Positiivisen varauksen omaavalla anodilla varaus siirtyy liuoksesta elektrodille. Tällöin tapahtuvassa anodireaktiossa vesimolekyylit hajoavat happikaasuksi ja vetyioneiksi (protoneiksi). Nämä elektrodireaktiot tapahtuvat siitä riippumatta, millaisia muita ioneja liuoksessa on, ja ne tapahtuvat myös puhtaassa vedessä. Puhtaassa vedessä tosin reaktiot tapahtuvat hitaasti, sillä puhtaassa vedessä on hyvin vähän ioneja varauksen kuljettamiseen; veden ionitulohan on vain  $10^{-14}$ . Anodireaktiota sanotaan hapetusreaktioksi ja katodireaktiota pelkistysreaktioksi. Hapettuessaan aine, yhdiste tai alkuaine, luovuttaa elektroneja, ja pelkistyessään vastaanottaa elektroneja.

Hapetus- tai pelkistysreaktiot eivät voi tapahtua yksinään, vaan aina pareittain. Keskeinen käsite on hapetusaste (valenssi). Alkuaineen (ja yhdisteen) hapettumista tai pelkistymistä kuvataan sen hapetusasteen muutoksella. Tietyssä olomuodossa olevan alkuaineen hapetusluku on se varaus, joka sillä on siinä reaktiossa, johon se ottaa osaa.

Hapetusaste (l. valenssi) määritellään seuraavasti:

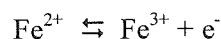
- yksiatomisen aineen hapetusluku on sen varaus
- kemiallisessa yhdisteessä aineen hapetusluku on se varaus joka sille jää, kun kemiallisen sidoksen muodostava elektronipari ajatellaan siirretyksi elektronegatiivisemmalle atomille
- hapetuslukujen summa = 0 neutraalille molekyylille, ja = ionivaraus ionille
- yhdisteissä yleensä hapen hapetusluku = -2 ja vedyn +1

Esimerkkejä:

NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ammoniakki)	N: -3, H: +1
N <sub>2</sub> (typpi)	N: 0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (nitraatti-ioni)	N: +5, O: -2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (nitriitti-ioni)	N: +3, O: -2
H <sub>2</sub> S (rikkivety)	H: +1, S: -2
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup> (tiosulfaatti)	S: -2, O: -2
SO <sub>3</sub> <sup>=</sup> (sulfiitti)	S: +4, O: -2
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (sulfaatti)	S: +6, O: -2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (bikarbonaatti)	H: +1, C: +4, O: -2
HCOOH (muurahaishappo)	H: +1, C: +2, O: -2
CH <sub>4</sub> (metaani)	C: -4, H: +1
CO <sub>2</sub> (hiilidioksidi)	C: +4, O: -2

Kemiallinen reaktio, jossa tapahtuu elektronien joko täydellistä tai osittaista siirtoa aineelta toiselle, on hapetus-pelkistysreaktio. Aine, joka luovuttaa elektroneja, **hapettuu**, ja elektroneja vastaanottava aine **pelkistyy**. Hapettavaa ainetta sanotaan pelkistimeksi, pelkistyvää ainetta sanotaan hapettimeksi. Luonnossa on sekä vahvoja että heikkoja hapettimia ja pelkistimiä. Yksittäinen hapetus- tai pelkistysreaktio (puolireaktio t. puolikemno) ei voi koskaan tapahtua yksin, vaan jonkin aineen hapettuessa täytyy aina jonkin toisen aineen pelkistyä, ja päinvastoin. Yhdessä kaksi tällaista puolikemnoa muodostavat *sähkökemiallisen kennon*, kun ne yhdistetään sähköisesti (usein ns. suolasillan avulla) toisiinsa.

Esimerkiksi liuoksessa, jossa on ferro- ja ferri-ioneja, muodostuu tasapaino



Spontaani reaktiosuunta riippuu, paitsi perusmuodostumisenergioista, myös ionien pitoisuuksista (aktiivisuuksista). Mikäli reaktio etenee oikealle, liuokseen asetetun inertin elektrodin täytyy vastaanottaa elektroneja puolikemnosta. Mikäli reaktio etenee vasemmalle, täytyy elektrodin luovuttaa elektroneja puolikemnoon. Jos elektrodia ei ole kytketty toiseen puolikemnoon, joka toimii elektronien vastaanottajana tai luovuttajana, ei mitään nettoreaktiota voi tapahtua, vaan eletrodiin muodostuu sähköinen potentiaali, joka kuvaa reaktion pyrkimystä edetä jompaan kumpaan suuntaan. Tästä käytetään nimitystä *elektroniaktiivisuus*. Se on harhaanjohtava nimitys siinä mielessä, että elektroniaktiivisuutta ei vastaa mikään vapaa elektronikonentraatio siihen tapaan kuin kemiallisten yhdisteiden ja alkuaineiden kohdalla liuoksissa, vaan se kuvaa systeemin pyrkimystä luovuttaa elektroneja jollekin siihen sähköisesti kytketylle elektroniakseptorille. Tätä pyrkimystä ei voi mitata ilman jotain vertailuelektrodia, ja tällaisena käytetään ns. normaalivetyelektrodia, jossa on hienojakoisella platinapölyllä päällystetty platinaelektrodi vetykaasulla kyllästetyssä vedessä. Eletrodipotentiaalien vertailukohdan kiinnittämiseksi on sovittu, että tällaisen *normaalivetyelektrodin* potentiaali = 0. Jos näiden kahden puolikemnon väliin asetetaan jännitemittari, rekisteröi mittari puolikemnojen välisen jännite-eron. Koska sopimuksen

mukaan normaalivetyelektrodin potentiaali = 0, jännite-ero  $E_h$  on siis sama kuin ferri/ferro-ioneja sisältävän puolikennon elektrodipotentiaali. Perustilaisten komponenttien muodostamasta potentiaalista käytetään nimitystä peruspotentiaali  $E_h^\circ$ . Tällä tavoin mittaamalla erilaisten kennojen redox-potentiaaleja normaalivetyelektrodin suhteen voidaan muodostaa ns. *jännitesarja*. Elektrodipotentiaali (jännite) on (sopimuksen mukaan) positiivinen, jos kennon elektroniaktiivisuus on pienempi kuin normaalivetyelektrodilla. Metallien jännitesarja (metallit vähenevän hapettumiskyvyn mukaisessa järjestyksessä) on seuraava:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au, Pt.

Jännitesarjassa ennen vetyä olevia metalleja sanotaan epäjaloina, ja vedyn jäljessä olevia metalleja jaloina. Metallit pelkistävät jokaisen itseään jalomman liuoksen liuoksesta. Vastaavasti siis vain epäjalot metallit liukenevat happoihin vetyä pelkistäen. Jalot metallit hapottuvat vain vaivoin sopivissa olosuhteissa, esim. kulta liukenee vain kuumaan kuningas veteen (väkevän rikkihapon ja väkevän typpihapon seos).

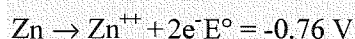
Taulukko 4.1. Eräiden metallien muodostamia redox-systeemejä ja niiden peruspotentiaaleja (Stumm & Morgan 1995). Vertailun vuoksi taulukkoon on lisätty myös luonnonvesissä määräävä hapen pelkistysreaktio.

Reaktio	$E_h^\circ$
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.230 V
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77 V
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.52 V
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.34 V
$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	0
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13 V
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.40 V
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76 V
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66 V
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.37 V
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71 V

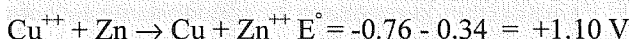
Perusreaktiot kirjoitetaan aina pelkistysreaktioina. Kahdesta redox-reaktioon liittyvästä osareaktiosta pelkistymisreaktio on se, jonka potentiaali on korkeampi (positiivisempi). Alemman (negatiivisemmän) potentiaaloin omaava osareaktio kirjoitetaan vastakkaiseen suuntaan, hapettumisreaktiona.

**Esimerkki.** Jos suolaliuokseen (puhdas vesi ei johda sähköä joten sitä ei voi käyttää), esim. kuparisulfaattiliuokseen, asetetaan sinkki- ja kuparielektrodit ja yhdistetään elektrodit jännitemittarin kautta, todetaan, että elektrodien välille muodostuu jännite, siis potentiaaliero. Tässä esimerkissä todetaan myös, että sinkkielektrodille muodostuu positiivinen jännite; sinkki siis toimii anodina hapettuen itse, ja hapettuneet sinkki-ionit ( $Zn^{++}$ -ionit) siirtyvät sinkkielektrodilta (anodilta) liuokseen. Sinkkielektrodilta vapautuvat elektronit siirtyvät johdinta pitkin kuparielektrodille, joka siis saa negatiivisen varauksen ja toimii katodina pelkistäen pinnalleen liuoksen  $Cu^{++}$ -ioneja metalliseksi kupariksi.

Osareaktiot ovat:

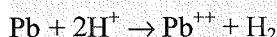
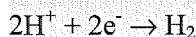


### Yhteisreaktio



Elektrodireaktioita voidaan siis käyttää tuottamaan sähkövirtaa. Jos asetetaan sinkki- ja kupari-elektrodi samaan suolaliuokseen, saa kuparielektrodi negatiivisen varauksen, ja toimii siis katodina, ja sinkki positiivisen varauksen, toimien anodina. Tähän perustuu esimerkiksi sinkin käyttö veneiden metalliosia korroosiolta suojaavana anodina.

**Esimerkki.** Lyijyn liukeneminen happoliuoksessa. Lyijy on jännitesarjassa vedyn alapuolella, joten se hapettuu. Koska kokonaisreaktion kennopotentiali on siis  $Eh^\circ = 0 - (-0.13 \text{ V}) = 0.13 \text{ V}$  eli positiivinen, on kemiallisen vapaaenergian muutos negatiivinen (Nernstin yhtälö, ks. kappale 3.3), ja siis reaktio voi tapahtua spontaanisti.



Eo. peruspotentiaalit saavat todellisissa vesiliuoksissa, kuten merivedessä, hieman erilaiset arvot, riippuen Nernstin lain mukaisesti osallistuvien ionien pitoisuuksista (aktiivisuuksista) ja pH:sta. Esim. hapen pelkistysreaktiolle (taulukko 5.2) redox-potentiaali on välillä noin 0.8 V – 1.0 V, mikä mitataan yleensä aina aerobisissa olosuhteissa. Lisäksi on otettava huomioon, että useat redox-reaktiot kulkevat kahden tai useamman osareaktion kautta. Eri osareaktioilla on erilaiset peruspotentiaalit, ja reakti nopeutta määrävällä hitaimmalla osareaktiolla on myös määrävä vaikutus ko. kokonaisreaktion peruspotentiaaliin. Useiden metallien hapettuminen ei myöskään tapahdu nopeasti, sillä pinnalle muodostuva oksidikalvo on eräissä tapauksissa niin tiivis ja kiderakenteeltaan virheetön, että se suojaaa muuta metallia hapetukselta. Tämä mm. selittää sen, miksi alumiini kestää metallisena ympäristössä voimakkaan negatiivisesta peruspotentiaalista huolimatta; yo. taulukon mukaanhan alumiinin pitäisi aina hapettua ympäristössä.

## 4.2 Redox-reaktioiden kirjoittaminen

Hapetus-pelkistysreaktiolla on suuri merkitys erilaisissa prosesseissa luonnossa. Yksi tällainen on jo edellä esitetty yhteyttämis/hengitysprosessi. Hapetus-pelkistysreaktioiden ymmärtämiseksi, ja niiden merkityksen ja reaktiosuunnan arvioimiseksi on edellytyksenä reaktioiden kirjoittaminen. Useimmiten tällaisia reaktioita kirjoitettaessa tiedetään, mitkä ovat hapettuneet ja pelkistyneet kemialliset muodot, joten riittää reaktioyhtälön täydentäminen siten, että se on tasapainossa. Tämä tapahtuu seuraavasti:

1. Tutki, mikä on varsinainen redox-tapahtuma
2. Aloita hapettumisreaktiosta. Tasapainota reaktioyhtälö siten, että yhtälön molemmilla puolilla on yhtä monta hapettuvan aineen atomia
3. Tasoita ylimääräiset happiatomit (yhdisteissä tai vapaana) vesimolekyylien avulla
4. Tasoita ylimääräiset vetyatomit (yhdisteissä tai vapaana) protoneilla  $\text{H}^+$
5. Tasoita ylimääräinen varaus elektroneilla  $e^-$
6. Kirjoita ja tasapainota pelkistymisreaktio vastaavasti
7. Laske osareaktiot yhteen sopivin kertoimin siten, että vapaat elektronit kumoutuvat

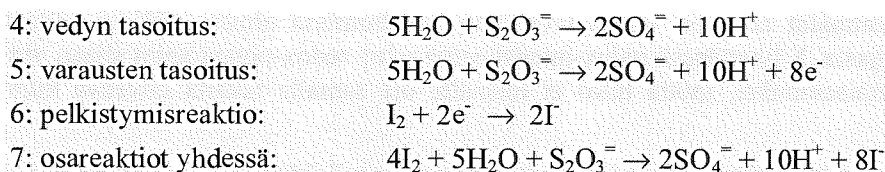
Emäksisissä liuoksissa lisätään kohdassa d protonien sijasta  $\text{OH}^-$ -ioneja.

**Esimerkki.** Tiosulfaatin  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  hapetus sulfaatiksi  $\text{SO}_4^{2-}$  jodin  $\text{I}_2$  avulla (jodi pelkistyy jodidiksi).

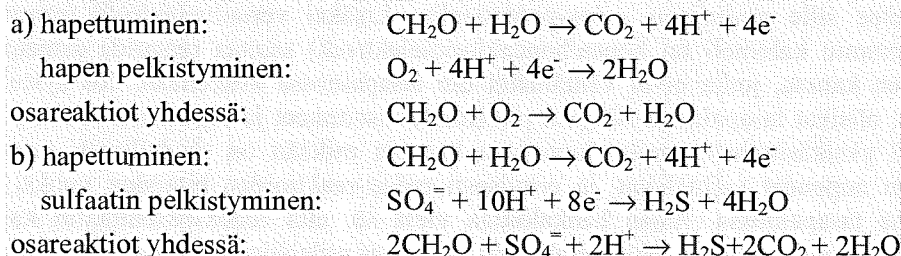
### Sääntö

### Seuraus





**Esim. 2.** Kirjoita redox-reaktio orgaanisen aineen hajoamiselle a) hapen avulla, b) sulfaatti-ionin avulla



Orgaaninen aines hajoaa jälkimmäisen reaktion mukaan vain kun happea ei ole saatavissa, esim. Itämeren anoksissa syvänteissä. Tällöin muodostuu siis rikin (sulfaattirikin) pelkistymistuotteena rikkivetyä. Tämä prosessi perustuu siis kemialliseen potentiaaliin, mutta puhtaasti kemiallisena reaktio olisi erittäin hidaskin. Kuten useat reaktiot luonnossa, tämäkin on mikrobiten välittämänä huomattavasti nopeampi. Mikrobit toimivat tavallaan katalyytteinä käyttäen hyväkseen reaktioprosessissa vapautuvaa energiaa hyväkseen.

### 4.3 Redox-potentiaali ja reaktion kemiallisen potentiaalin muutos

Liuoksessa olevien elektronien aktiivisuutta voidaan kuvata voltteina liuoksen redox-potentiaalin ( $E_h$ ) avulla, tai ns. elektroniaktiivisuuden avulla. Samoin kuin määritellään happamuus pH:n avulla ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ), on myös käytännöllistä ilmaista elektroniaktiivisuus ( $e^-$ ) suureena  $p\{e\} = -\log [e^-]$  ("elektroni-intensiteetti").

Redox-potentiaalin ja elektroni-intensiteetin välillä on yhteys (ks. Liite B)

$$E_h = 2.3(RT/F) p\{e\}$$

( $E_h$  voltteina), ja siis 25 °C:ssa yksinkertaisesti

$$E_h = 0.059 p\{e\}$$

**Esimerkki.** Tarkastellaan redox-paria sulfaatti/sulfidi, joka määrää usein hapetus-pelkistys-potentiaalin hapettomissa olosuhteissa, esim. Itämeren pohjanläheisessä vesikerroksessa, minne ilmakehän happi ei pääse vertikaaliseksiottoisuuden ollessa estyneenä. Sulfidin (rikkivedyn) hapetusreaktio on



Reaktion redox-potentiaali on

$$E_h = E_h^\circ + (0.059/8) \log [(a_{\text{SO}_4} a_{\text{H}^+}^{10}) / (a_{\text{H}_2\text{S}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4)]$$

$E_h^\circ$  voidaan laskea perusmuodostumispotentiaalien avulla (jotka löytyvät kemian alan käsikirjoista):

$$\begin{aligned} E_h^\circ &= (-1/nF)(\Delta G^\circ_{\text{SO}_4} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{S}} - 4\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}) \\ &= -1/(8 \times 96500) \times 234.25 \times 103 \\ &= -0.30\text{V}. \end{aligned}$$

Tällainen redox-potentiaalin arvo on varsin tavallinen hapettomissa oloissa, jolloin sulfaatti toimii hapettimena hapen sijasta. Käytettäessä redox-intensiteettiä  $p\{e\}$  redox-potentiaalin sijaan yhtälöt tulevat hieman yksinkertaisemmiksi, mutta tulos ei toisaalta ole samalla tavalla kuvaava kuin suoraan voltteina.

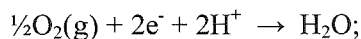
Ympäristötutkimuksessa käytetään usein käsitettä "näytteen redox" ikäänkuin kysymyksessä olisi yksikäsitteinen, helposti mitattava muuttuja. Näin on vain, jos kysymys on vain yhdestä redox-parista, joka lisäksi reagoi nopeasti referenssiparin (esim Pt-elektrodi) kanssa. Luonnossa on kuitenkin harvoin kysymys vain yhden redox-parin tasapainosta, vaan pareja (ja niiden yhdistelmiä) on useita. Jokainen redox-pari määrittelee sille ominaisen redox-potentiaalin. Lisäksi vertailuelektrodi (normaalivety-elektrodi, tai yleisemmin kalomeli tai hopea/hopeakloridielektrodi) saattaa reagoida samanaikaisesti useiden redox-parien kanssa, jotka eivät välttämättä ole tasapainossa keskenään. Jos systeemi olisi täysin tasapainossa, olisivat tasapainoon liittyvät pitoisuudet asettuneet ja lopullinen redox-potentiaali olisi tällöin tietyksi yksikäsitteinen, mutta luonnossa harvoin mikään on täydellisesti tasapainossa. Useiden reaktioiden nopeudet vaihtelevat, ja erityisesti redox-reaktioiden hitauden vuoksi ne eivät välttämättä ole aina tasapainossa. Asiaa hankaloittaa vielä se, että redox-potentiaalin kokeellinen mittaaminen on varsin epävarmaa; erilaiset redox-elektrodit reagoivat erilaisiin redox-pareihin näytteissä eri tavoin. Varsinkin juuri sulfaatti/sulfidipari, jonka konversionopeus on äärimmäisen hidas, on vaikeasti mitattavissa. Tästä syystä on periaatteessa väärin puhua esim. veden tai sedimentin redox-potentiaalista, vaikka näin yleisesti tehdäänkin. Ainakin olisi pidettävä mielessä, että ko. potentiaali on korkeintaan suuntaa antava.

#### 4.4 $E_h$ - pH - ( $p\{e\}$ -pH -) diagrammit

pH ja redox-potentiaali ovat pitoisuuksien ja tasapaino- ja reaktionopeusvakioiden ohella määrääviä tekijöitä kemiallisissa prosesseissa. Useissa reaktioissa tapahtuu sekä protonien että elektronien vaihtoa, ja reaktion pH- $E_h$  -diagrammit ovat kätevä tapa tarkastella reaktioon/tasapainoon osallistuvien komponenttien pysyvyyden alueita happamuuden ja redox-potentiaalin suhteen. Tosin on muistettava, että ne pohjautuvat oletukseen reaktion tasapainosta, mikä ei läheskään aina pidä paikkaansa.

Redox-potentiaalilla ja pH:lla on luonnolliset rajat, joiden sisällä tarkastelu on mielekästä. Redox-potentiaalin ylärajana on se potentiaali, jossa vesi alkaa hapettua hapeksi. Yläraja saavutetaan, kun veden kanssa tasapainossa olevan hapen osapaine = 1 atm. Vastaavasti alarajana on vedyn osapaine 1 atm. Nämä olosuhteet asettavat redox-rajat, koska pääasiassa halutaan kuvata olosuhteita, joissa vesi on pysyvä 1 atm paineessa.

Redoxin yläraja saadaan reaktiosta



$$K_{eq} = a_{H_2O} / (P_{O_2}^{1/2} a_{e^-}^2 a_{H^+}^2);$$

$$\log K_{eq} = -\frac{1}{2} \log P_{O_2} + 2p\{e\} + 2pH;$$

$$p\{e\} = \frac{1}{2} \log K_{eq} + \frac{1}{4} \log P_{O_2} - pH;$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{H_2O} = -237.30$$

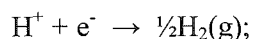
$$\log K_{eq} = -\Delta G^\circ / (2.303RT) = +41.56;$$

$$\text{Yläraja, kun } P_{O_2} = 1 \text{ (} \log P_{O_2} = 0 \text{)}$$

$$p\{e\} = 20.78 - pH, \text{ eli } E_h = 1.23 - 0.059pH$$

Kuvaajana  $p\{e\}$ -pH -diagrammissa on siis suora viiva (kuva 4.1). Käyttämällä yhtälössä hapelle eri osapaineita saadaan vastaavia yhdensuuntaisia kuvaajia.

Veden pysyvyyden alarajan määrittelee reaktio



$$K_{eq} = P_{H_2}^{1/2} / (a_{H^+} a_{e^-});$$



$$\log K_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} + p\{e\} + \text{pH};$$

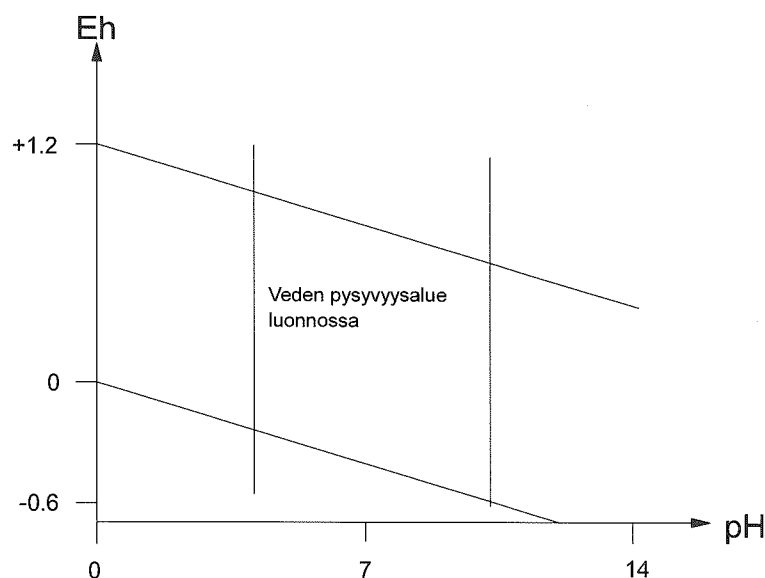
$$\Delta G^\circ = 0, \text{ joten } \log K_{\text{eq}} = 0$$

$$p\{e\} = \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} - \text{pH};$$

$$\text{Alaraja, kun } P_{\text{H}_2} = 1$$

$$p\{e\} = -\text{pH}, \text{ eli } E_h = 0.059\text{pH}$$

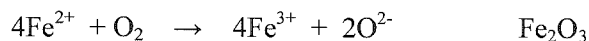
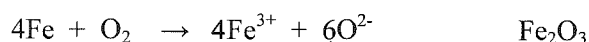
Mahdollisen  $p\{e\}$ -alueen rajaavat siis nämä kaksi kuvaajaa. Luonnonvesien pH puolestaan vaihtelee suurinpiirtein alueella  $4.5 < \text{pH} < 10$  (kuva 4.1).



Kuva 4.1. Veden pysyvyysrajat.

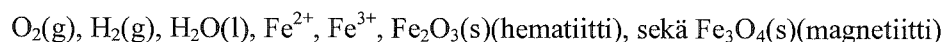
## 4.5 Raudan olomuodot luonnossa

Rauta on maapallon kuoriosan yleisimpiä aineita. Sen ydinrakenne on periodisen järjestelmän pysyvin. Se kuuluu ns. siirtymäalkuaineisiin, joille on tyypillistä, että ne esiintyvät useilla hapetusasteilla. Rauta esiintyy hapetusasteilla 0, +2 (ferrorauta) ja +3 (ferrirauta). Eri hapetusasteilla raudan kemialliset ominaisuudet, mm. sen yhdisteiden liukoisuus, ovat erilaiset, joten raudan hapetusasteella on suuri merkitys raudan kiertokulussa. Sekä Fe(0) että Fe(II) ovat pysymättömiä maapallon pinnalla vallitsevassa hapetuspotentiaalissa. Molemmat hapettuvat Fe(III):ksi.



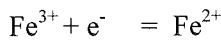
Kuviosta voidaan todeta, että luonnonvesissä valitsevalla Eh-pH-alueella pysyvä muoto on Fe(III)hydroksidi. Metallinen rauta on pysyvä vain veden pysyvyysalueen alapuolella, eli Fe(0) pyrkii maapallon pinnalla aina hapettumaan.

Redox-pH-diagrammin avulla voidaan nyt esimerkkinä tarkastella raudan olomuotojen esiintymistä erilaisissa olosuhteissa. Seuraavat aineet ovat ajateltavissa:



Hematiitin sijasta voitaisiin käyttää ferrihydroksidia, joka johtaisi hiukan erilaiseen kuvioon, mikä aiheutuu hematiitin energeettisesti edullisemmasta kiderakenteesta (rauta saostuu ensin amorfisena ferrihydroksidina, joka hitaasti vuosien kuluessa muuntuu hematiitiksi).

a) Aloitetaan tasapainosta  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ :



$$K_{\text{eq}} = a_{\text{Fe}^{2+}} / (a_{\text{Fe}^{3+}} a_{e^-});$$

$$p\{e\} = \log K_{\text{eq}} - \log(a_{\text{Fe}^{2+}} / a_{\text{Fe}^{3+}})$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - \Delta G_{\text{Fe}^{3+}}^\circ = -78.91 \text{ kJ/mol} - (-4.60 \text{ kJ/mol}) \\ &= -74.31 \text{ kJ/mol}; \end{aligned}$$

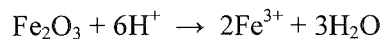
$$\log K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ / (2.303 RT) = 13.02;$$

$$p\{e\} = 13.02 - \log(a_{\text{Fe}^{2+}} / a_{\text{Fe}^{3+}})$$

Tässä siis tarvitaan ferri- ja ferriraudan pitoisuussuhdetta. Tämä pitäisi itse asiassa mitata tai laskea, mutta mittaus on em. syistä epävarma, ja lasku edellyttäisi periaatteessa vallitsevan redox-potentiaalintuntemista. Jos hapen pelkistyminen määrää redoxin, on vallitseva  $p\{e\} = 13.6$ , mistä ferro/ferrisuhde voidaan laskea. Kuitenkin  $p\{e\}$ -pH diagrammaa varten kohtuullinen approksimaatio on suhde = 1, sillä normaalilla pH-alueella ferro- ja ferrimuotojen pitoisuudet ovat joka tapauksessa samaa suuruusluokkaa. Redox-potentiaali ei siis riipu pH:sta, ja rajapinnaksi saadaan pH-akselin suuntainen suora (kuva 4.2):

$$p\{e\} = 13.02.$$

b) Seuraavaksi tarkastellaan rajapintaa  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



$$K_{\text{eq}} = a_{\text{Fe}^{3+}}^2 / a_{\text{H}^+}^6;$$

$$\log K_{\text{eq}} = 2 \log a_{\text{Fe}^{3+}} + 6\text{pH}.$$

Redox-potentiaali ei siis vaikuta tasapainoon. Valitaan ferriraudan pitoisuudeksi  $10^{-6}$  mol/l (pitoisuus vaikuttaa hieman funktion paikkaan, ei sen kulmakertoimeen). Saadaan

$$\text{pH} = 1/6 \log K_{\text{eq}} + 2;$$

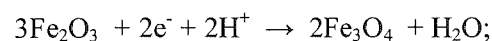
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2\Delta G_{\text{Fe}^{3+}}^\circ - \Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ \\ &= 3(-237.30) + 2(-4.60) - (-745.78) \\ &= 24.68 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\log K_{\text{eq}} = -4.33;$$

$$\text{pH} = 2.72.$$

Kuvaajaksi saadaan siis  $p\{e\}$ -akselin suuntainen suora.

c) Kolmanneksi tarkastellaan tasapainoa  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



$$K_{\text{eq}} = 1 / (a_{e^-}^2 a_{\text{H}^+}^2),$$

$$\log K_{\text{eq}} = 2p\{e\} + 2\text{pH},$$

$$p\{e\} = 1/2 \log K_{\text{eq}} - \text{pH}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 3\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ \\ &= 2(-1015.4) + (-237.30) - 3(-745.78) \\ &= -30.76 \text{ kJ/mol}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log K_{\text{eq}} &= 5.50 \\ p\{e\} &= 2.75 - \text{pH}.\end{aligned}$$

Saadaan siis suora, jonka kulmakerroin asteikolla  $p\{e\}$ -pH on -1.

d) Seuraavaksi tarkastellaan tasapainoa  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

$$\begin{aligned}\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2e^- + 8\text{H}^+ &\rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}; \\ K_{\text{eq}} &= (a_{\text{Fe}^{2+}})^3 / (a_{e^-}^2 a_{\text{H}^+}^8) \\ p\{e\} &= \frac{1}{2} \log K_{\text{eq}} - \frac{3}{2} \log a_{\text{Fe}^{2+}} - 4\text{pH} \\ \Delta G &= 3\Delta G_{\text{Fe}^{2+}} + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \\ &= 3(-78.91) + 4(-237.30) - (-1015.4) \\ &= -170.51 \text{ kJ/mol}; \\ \log K_{\text{eq}} &= 29.88; \\ a_{\text{Fe}^{2+}} &= 10^{-6} \text{ (valitaan "luonnollinen" arvo);} \\ p\{e\} &= 14.94 + 9 - 4\text{pH} \\ &= 23.94 - 4\text{pH}\end{aligned}$$

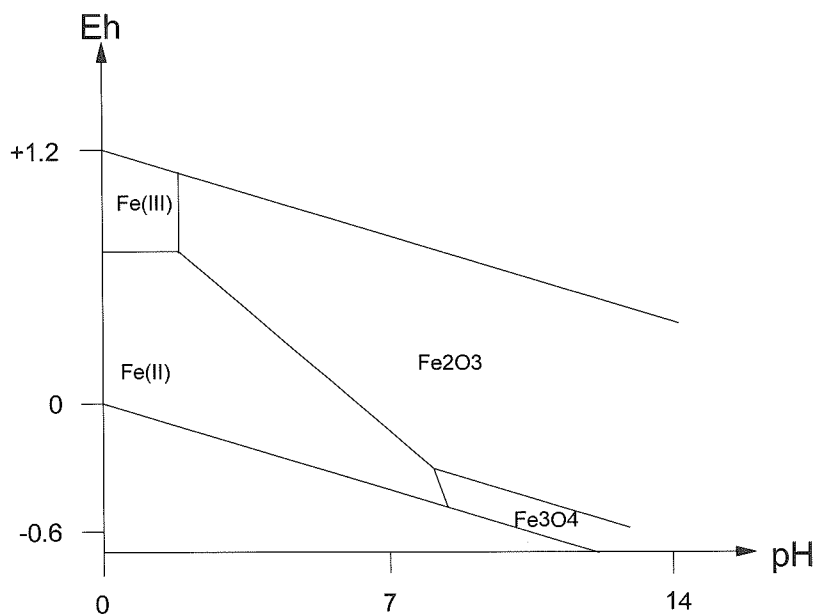
Saadaan siis suora, jonka kulmakerroin on -4.

e) Tarkastellaan tasapainoa  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ :

$$\begin{aligned}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2e^- + 6\text{H}^+ &\rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}; \\ K_{\text{eq}} &= a_{\text{Fe}^{2+}}^2 / (a_{e^-}^2 a_{\text{H}^+}^6); \\ p\{e\} &= \frac{1}{2} \log K_{\text{eq}} - \log a_{\text{Fe}^{2+}} - 3\text{pH} \\ \Delta G &= 2\Delta G_{\text{Fe}^{2+}} + 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ &= 2(-78.91) + 3(-237.30) - (-745.78) \\ &= -123.94 \text{ kJ/mol}; \\ \log K_{\text{eq}} &= 21.72; \\ a_{\text{Fe}^{2+}} &= 10^{-6}; \\ p\{e\} &= 16.86 - 3\text{pH}.\end{aligned}$$

Suoran kulmakerroin on siis -3 (asteikolla  $p\{e\}$ -pH).

Yhdistämällä veden stabiileettia kuvaavat redox-pH-suorat ja edellä johdetut ferri-ferro-vesi-hematiitti-magnetiittisysteemin redox-pH-suorat saadaan kuvio 4.2, jonka avulla on mahdollista tarkastella eri rautakomponenttien pysyvyyttä erilaisissa luonnossa vallitsevissa olosuhteissa (huom.  $p\{e\}$ :n sijasta on havainnollisuuden vuoksi siirrytty  $E_h$ -pH-asteikkoon).



Kuva 4.2 Raudan komponenttien redox-pH-kuvaajat.

Ferri-ioni  $\text{Fe}^{3+}$  on siis pysyvä vain hyvin happamissa ja hapettavissa olosuhteissa. Emäksisissä olosuhteissa rauta on liukenematon kaikissa luonnollisissa redox-potentiaaleissa. Neutraaleissa ja lievästi happamissa liuoksissa rauta on pelkistävässä olosuhteissa liukoinen ferro-ionina, ja hapettavissa olosuhteissa liukenemattomana hematiittina. Emäksisissä ja voimakkaan alkalisissa olosuhteissa rauta on magneettiä.

Raudan liukoisuus pelkistyneessä ferromuodossa lievästi happamissa olosuhteissa vaikuttaa raudan kulkeutumiseen luonnossa. Pohjavesissä pH on yleensä lievästi happamen puolella. Tämä aiheutuu orgaanisen materiaalin hajoamis- ja hengitysreaktioista, joissa vapautuu hiilidioksidia. Hiilidioksidi reagoi veden kanssa muodostaen hiilihappoa. Hajoamis- ja hengitysreaktioissa kuluu samalla happea, ja pohjaveden redox-potentiaali laskee. Näissä olosuhteissa ferrorauta on liukoinen suurinakin pitoisuuksina. Pohjaveden tullessa maanpinnalle sen redox nousee nopeasti kun happea liukenee veteen. Ferro-ionit hapettuvat ferri-ioneiksi ja saostuvat tehokkaasti ferrihydroksidina. Ferrihydroksidi muuntuu hitaasti hematiitiksi. Hematiitti (ferrioksidi) esiintyy erilaisissa kivi- ja maalajeissa, värjäten ne tyypillisen punaisiksi. Esim. Colorado on saanut tästä nimensä, samoin Etelä-Euroopan kuivat tai vähävetiset joenuomat (Rioja Tinto on tavallinen joen nimi Espanjassa). Fe(III) on hyvin niukka-liukoista, koska se lähes aina muuntuu ferrioksidiksi ja -hydroksidiksi. Näin ollen raudan geologista kiertoa määräävät kiinteän aineksen siirtymävuot, joissa rauta kulkeutuu lietteeseen sitoutuneena ferrihydroksidina. Valtaosa meriin kulkeutuvasta raudasta tulee suspendoituneena.

Maaperän läpi kulkeva pohjavesi sisältää runsaasti sadeveden mukaansa huuhtomaa pintamaan humusta ja muuta orgaanista ainetta. Orgaanisen materiaalin hapettuessa muodostunutta hiilidioksidia, ja sen pH saattaa olla lähellä hiilihapon dissosioitumisvakioa, ja samalla  $E_h$  saattaa hieman laskea; esim.  $\text{pH} = 4.5$ ,  $E_h = +0.5\text{V}$  ovat tyypillisiä arvoja, ja rauta on tällöin hapetusasteella +2. Tällä hapetusasteella raudan hydroksidi on vesiliukoinen. Pohjavesi siis saattaa liuottaa maaperästä rautaa. Mikäli maaperä on karbonaattipitoista, pintaan noustessaan vesi liuottaa karbonaatteja, ja pH nousee. Kuitenkin jo pH:ssa 5 rauta alkaa saostua, sillä se hapettuu kolmenarvoiseksi jonka hydroksidi on niukkaliukoista. Koska pienikin pH-muutos riittää hapetuksen alkamiseen, raudan kulkeuma aerobisissa olosuhteissa on hyvin lyhyt. Tilanteesta riippuen  $E_h$  saattaa pudota negatiiviseksi. Esim. syväällä sedimenteissä kokoonpuristuminen syrjäyttää huokosveden, ja mikrobikäyminen kuluttaa nopeasti vähäiseen vesimäärään liunneen hapen, ja redox-potentiaali laskee voimakkaasti. Jos esim.  $E_h = -0.1\text{V}$ , vasta pH arvolla 9 saavutetaan jälleen tilanne, missä rauta hapettuu. Raudan huuhtouma maaperästä on siis paljon tehokkaampaa anaerobisissa olosuhteissa.

Luonnossa on kuitenkin monia muita liuenneita aineita kuin rautaa. Ne voivat reagoida raudan kanssa muodostaen joko niukkaliukoisia yhdisteitä (esim. sulfidit ja fosfaatit) tai pysyviä komplekseja (useat orgaaniset yhdisteet), jotka estävät rautaa saostumasta. Näin kokonaisuudessaan tilanne on hyvin komplisoitu, ja tilannetta mutkistaa myös erilaisten bakteerien toiminta sekä maaperässä että meriympäristössä.

Itämerellä raudan hapetusasteella on suuri merkitys. Fe(III) muodostaa fosfaatin kanssa niukkaliukoisien hydrokompleksien, jolloin veden toinen pääravinne, fosfaatti, saostuu ja näin veden fosfaattipitoisuus laskee. Itämeren, etenkin varsinaisen Itämeren, vesimassa on kuitenkin kerrostunut, päällysvesi n. 60-70 m syvyyteen on heikkosuolaista, ja alusveden suolapitoisuus on suurempi. Kerrosten vertikaalisekoittuminen on vähäistä, joten happi toisinaan loppuu alusvedestä. Redox-potentiaali putoaa negatiiviseksi, rauta pelkistyy kahdenarvoiseksi, ja sedimentteihin rautakompleksina sitoutunut fosfaatti liukenee uudelleen vesimassaan. Mikäli Tanskan salmien yli silloin tällöin purkautuva raskas vesimassa on riittävän suuri, se voi työntää tämän vanhan, runsaasti ravinteita (etenkin fosfaattia) sisältävän hapettoman veden kohti rannikkoa, ja kumpuamisen yhteydessä päällysveteen tulee suuret määrät ravinteita, jotka voivat aikaansaada voimakkaita planktonkukintoja.

Jätevesien puhdistus perustuu samaan seikkaan; Suomessa kunnat alkoivat puhdistaa jätevesiään ja epäorgaanisten suolojen avulla jo 60-luvulla, ja edelleen fosfaatin poisto on tärkein vedenpuhdistusmenetelmä, halpa ja yksinkertainen. (Toisen pääravinteen, nitraatin, poisto edellyttää biologista puhdistusta. Prosessia on pidetty kalliina ja hankalana, mutta nykyisin on kehitetty siihenkin toimivia ja kohtuuhintaisia ratkaisuja.)

**Esimerkki.** Mikä on ferri- ja ferroraudan suhde vedessä, joka on tasapainossa ilmakehän kanssa, pH=8?

Hapen pelkistysreaktiolle  $p\{e\}_1 = 13.6$ , mikä on siis vallitseva redox-potentiaali.

Raudan pelkistysreaktiolle  $Fe^{+++} + e^- \rightarrow Fe^{++}$   $p\{e\}^\circ = 13.0$

$$p\{e\}_2 = 13.0 - \log\left(\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}\right)$$

Toisaalta  $p\{e\}_1 = p\{e\}_2$ , joten

$$\log\left(\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}\right) = 10^{-0.58} = 0.26$$

**Esimerkki.** Kupari voi esiintyä kahdessa muodossa liukoisena;  $Cu^+$  (kupro-ioni) ja  $Cu^{2+}$  (kupri-ioni). Oletetaan, että vesimassan redox-potentiaaliksi on mitattu 0.520 V. Mikä on kuparin hapetusasteiden pitoisuussuhde?

Pelkistysreaktiolle  $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$  peruspotentiaali  $E^\circ = +0.153$  V. Näin

$$E = E^\circ - (0.059/n) \times \log\left(\frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]}\right) = E^\circ + (0.059/n) \times \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}\right)$$

$$0.520 = 0.153 + 0.059 \times \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}\right);$$

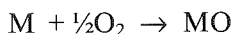
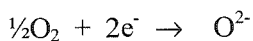
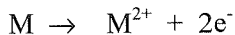
$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = 1.23 \times 10^6.$$

Biosfäärissä alkuaineiden hapetusasteella on myös suuri merkitys. Punaisten verisolujen hemoglobiini muodostuu eräästä proteiinista (globiini), ja neljästä pyrrolirenkaasta, joiden typpiatomit ovat sitoutuneet keskellä olevaan Fe(II)-atomiin. Jokaiseen rauta-ioniin voi sitoutua neljä happimolekyyliä. Ilman hemoglobiinia verilitraan liukenesi vain muutamia millilitroja happea, mutta hemoglobiinin läsnäollessa happea sitoutuu vereen n. 200 cm<sup>3</sup>/l. Orgaanisen aineen palaessa ja tuottaessa energiaa soluissa muodostuu hiilidioksidia, joka laskee solunesteen pH:a. Koska hemoglobiinin hapensitomiskyky heikkenee pH:n laskiessa, hemoglobiini luovuttaa sitomansa hapen solussa myoglobiinille, jonka rakenne on samankaltainen, mutta jonka hapensitomiskyky on muuten heikompi kuin hemoglobiinin, joten happi on soluissa helposti käytettävissä.

## 4.6 Korroosio

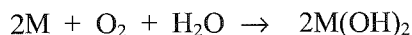
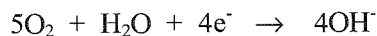
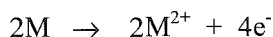
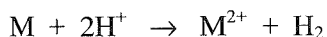
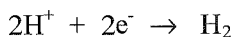
Kuvion 4.2 mukaan metallinen rauta ei ole pysyvä maapallon pinnalla vallitsevissa olosuhteissa. Käytännössä tämä ilmenee raudan ruostumisena.

Ruostuminen, eli yleisemmin ilmaistuna korroosio, tapahtuu kun metalli hapettuu. Ilmiön edellytyksenä on siis elektroniakseptori, yleensä happi. Hapen tai muun hapettavan aineen ei tarvitse olla välittömässä kosketuksessa hapettuvan metallin kanssa, riittää että metallin ja hapettimen välillä on sähkökemiallinen yhteys. Useimmat metallit korrodoituvat nopeasti, muodostaen pinnalle hyvin kestävän ja tiiviin oksidikerroksen, joka suojaa metallia enemmältä korrodoitumiselta.



Mikäli hapettuminen tapahtuu kuivissa olosuhteissa, korroosio pysähtyy yleensä tehokkaasti esineen pintaan. Erityisesti raudan hapettuessa veden läsnäolo kuitenkin muuttaa tilanteen, korroosio sekä nopeutuu että jatkuu läpi koko rautaesineen, pysähtymättä pelkästään pintaan. Aluksi muodostuva ferrihydroksidi  $Fe(OH)_3$  ei veden läsnäollessa kykene suojaamaan metallia, sillä ferrihydroksidi muodostaa nopeasti hydraatin  $Fe_2O_3 \cdot n(H_2O)$ , jonka kiderakenne on löysä ja huokoinen. Vesi imeytyy siihen ja löytää helposti tiensä puhtaaseen metalliin jolloin hapettuminen jatkuu läpi koko esineen. Korroosio etenee erityisesti seuraavien seikkojen edistämänä:

- sekä happamassa että emäksisessä liuoksessa vesi ionisoituu riittävästi toimiakseen elektroniakseptorina;



- vedessä on usein suoloja, jolloin se toimii erinomaisena sähköjohtimena (merivedessä lähes kaikki metallit ruostuvat, talvella jäisille teille levitettävä suola korrodoi autojen alustat);
- merivesi voi liuottaa pois sellaiset reaktiotuotteet, jotka muuten jäisivät suojaamaan metallin pintaa. Esim. kloridi muodostaa liukoisen kompleksin  $[FeCl_4]^{-}$ ;
- vesi muodostaa reaktiotuotteen kanssa löysärakenteisen hydraatin, joka ei estä korroosion jatkumista; ruoste on hydratoitunutta ferrioksidia,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , joka muodostaa huokoisen, suuren pinnan, kun taas ilman vettä ferrioksidi muodostaa hyvin tiukkarakenteisen kalvon raudan pinnalle.

Redox-potentiaaleista (taulukko 4.1) voisi päätellä, että alumiini oksidoiduu vielä rautaa paljon helpommin. Puhdas alumiinipinta kyllä oksidoiduu nopeasti. Muodostunut alumiinioksidi  $Al_2O_3$  ei kuitenkaan hydratoitu ja siis tarjoa oksidoitumiselle jatkomahtoisuuksia, sillä oksidilla on tiivis, virheetön kiderakenne, joka suojaa metallia. Alumiinin hapettuminen ei jatku pintaa syvemmmälle, ja esim. alumiinitölkit säilyvät ympäristössä pitkiä aikoja muuttumattomina. Samasta syystä ruostumatonta terästä valmistettaessa rautaan lisätään kromia ja nikkeliä, joiden oksidit ovat kiderakenteeltaan paljon tiiviimpiä ja kestävämpiä kuin puhtaiden metallien rakenne.

Korroosiota pyritään estämään eristämällä metalli hapettavasta aineesta (maalaamalla tai muuttamalla pinnan kemiallista rakennetta, esim. oksidoimalla se dikromaatilla tai muodostamalla ferrifosfaattikerros käsittelemällä rauta fosforihapolla), galvanoidamalla metalli epäjalommalla (elektronegatiivisemmalla) metallilla (esim. rauta galvanoidaan sinkillä), yhdistämällä suojattava metalli sähköisesti epäjalompaan metalliin (suojausanodi), ja muodostamalla suojattavasta metallista elektroneja pidättävä katodi käyttämällä heikkoa tasajännitettä metallin ja inertin anodin (esim. hiili) välillä. Erityisesti laivoissa käytetään tällaista katodisuojausta, missä siis aluksen runkoon sijoitetuilla elektrodella muodostetaan sähkökenttä suojaamaan metallipintoja. Sähkökentän muodostamiseen tarvittavaa sähkövirtaa

seuraamalla saadaan tietoja mahdollisista vaurioista. Virran kasvu osoittaa esimerkiksi maalipintojen vaurioitumisen, ja helpottaa siten aluksen telakointitarpeen arvioimista. Autojen ruostumista hidastaa myös akun negatiivisen navan kytkeminen runkoon.

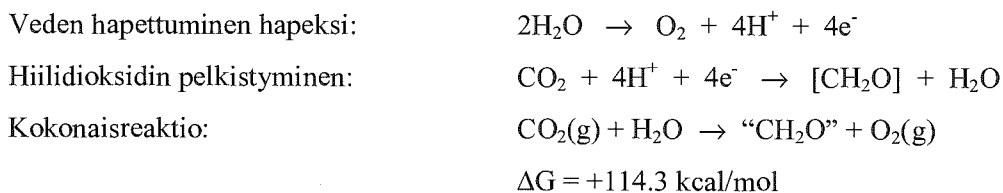
Suojausanodissa kaksi metallia on sähköisessä kontaktissa, jolloin epäjalompi hapettuu ensin. Sama ilmiö voi kuitenkin esiintyä merivedessä vahingossa tuhoisin seurauksin. Jos rautakettinki on sähköisessä yhteydessä kuparin kanssa, rauta ruostuu nopeasti. Samoin alumiini, jota yleensä oksidikerros tehokkaasti suojaa, korrodoituu nopeasti mikäli se on yhteydessä kupariin.

Myös täysin homogeeniseen metalliin voi muodostua jännite-eroja, jotka aiheuttavat nopean korroosion. "Ruostumattomasta" teräksestä valmistetussa esineessä voi olla esineen muodosta tai kulumisesta syntyviä alueita joiden pinnalle muodostuu heikompi hapen osapaine kuin muualle. Tällöin siis metalliesineen pinnalle muodostuu pieniä jännite-eroja, galvaanisia kennoja, ja metalli korrodoituu nopeasti. Kehittyvä ferrioksidi edelleen heikentää hapen osapainetta, ja näin hapettuneet alueet muuttuvat yhä anodisemmiksi, kiihdyttäen edelleen prosessia. Samoin mekaaninen jännitys muuttaa metallin hapettumisominaisuuksia. Jännityksessä oleva metallialue anodisoituu suhteessa muihin alueisiin, jolloin taas muodostuu galvaaninen kenno ja korroosio saattaa edetä hyvinkin nopeasti.

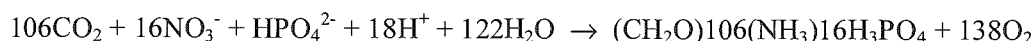
## 4.7 Hapetus-pelkistystasojen muodostuminen luonnonvesissä

### 4.7.1 Hengitys ja hajoaminen

Elämän kannalta tärkein redox-reaktio maapallolla on klorofyllimolekyylissä tapahtuva auringon säteilyn energian sitoutuminen epäorgaanisen hiilen (hiilidioksidin) pelkistyessä orgaaniseksi aineeksi, reaktion samalla tuottaessa hapetta:



Termi "CH<sub>2</sub>O" viittaa siihen, että orgaanisessa aineessa esiintyvä hiilen, vedyn ja hapen molisuhde on suurin piirtein 1:2:1. Orgaaniseen aineeseen sisältyy myös typpeä ja fosforia (sekä runsas joukko muita alkuaineita), ja täydellinen yhteyttämiskaava (Redfield-Ketchum-Richards) on



Orgaanisen aineen keskimääräinen bruttokaava meressä on siis

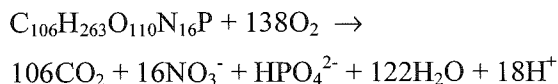


Vapaaenergian  $\Delta G$  kasvu yhteyttämisen prosessissa osoittaa, että reaktion eteneminen edellyttää ulkoista energialähdettä. Luonnossa reaktio tapahtuu vain auringonvalon avulla; esimerkiksi vesiekosysteemeissä "perustuotanto", eli kasviplanktonin kasvu, tapahtuu ns. eufoottisessa kerroksessa, jonka syvyyden määrää auringon valon läpäisykyky vedessä. Jos vedessä on runsaasti lietettä tai planktonia, ei auringonvalo pysty läpäisemään sitä, ja planktonikasvu heikkenee.

Edellä oleva energiaa sitova yhteyttämisen reaktio on perustana kaikille redox-reaktioille maapallolla, sillä se ylläpitää tasapainoa hapen hapettavan voiman ja orgaanisen hiilen pelkistävän voiman välillä. Ilman yhteyttämisen reaktiota ilmakehän happi kuluisi vähitellen loppuun hiilen hapettua hiilidioksidiksi. Orgaaniseen aineeseen sitoutunut energia vapautuu, kun hiili palaa takaisin hiilidioksidiksi, ja kaikki aerobinen toiminta perustuu tähän reaktioon. Fosforin ja typen lisäksi tarvitaan pieniä määriä useita muitakin (hiven)alkuaineita, mm. metalleja. Hiiltä, vettä ja auringonvaloa luonnossa on riittämiin, joten kasvit ja vesiekosysteemeissä kasviplankton kasvaa niin kauan kuin typpi- ja fosforyhdisteitä on saatavilla. Näiden yhdisteiden rajallinen saatavuus muodostaa tavallisesti kriittisen kasvua rajoittavan

tekijän. Valtamerivesissä tuotantoa rajoittavana tekijänä on usein nitraatti. Ns. antarktinen paradoksi on se, että vedessä on runsaasti sekä nitraattia että fosfaattia sekä auringonvaloa, mutta perustuotanto on siitä huolimatta pientä. Tähän on ilmeisesti syynä eräiden mikroravinteiden, kuten raudan, puute. Makeissa likaantumattomissa vesissä fosfaatti on tavallisesti kriittinen tekijä, tosin Itämeressä useimilla alueilla nitraatti on rajoittava tekijä, lukuun ottamatta Perämerta, jossa taas fosforin puute rajoittaa planktonituotantoa. Hivenaineiden puute on harvoin kasvituotantoa rajoittava tekijä.

Kun happea on saatavilla, orgaaninen aines hajoaa aina reaktion



mukaisesti (fotosynteesin käänteisreaktio). Hiili vapautuu hiilidioksidina, orgaaninen typpi nitraattina ja fosfori fosfaattina. Vesiympäristössä pH tällöin laskee, sillä liuennut  $\text{CO}_2$  muodostaa veden kanssa hiilihappoa, joka dissosioituu bikarbonaatiksi ja vetyioniksi.

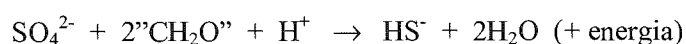
Hengitysyhtälön mukaan tarvitaan 106 moolia hiiltä käyttämään loppuun 138 moolia happea. Esim. Itämeressä saliniteetti on luokkaa 10, joten hapen liukoisuus lämpötilassa 25 °C on noin 10.7 mg/l, eli 0.334 mmol  $\text{O}_2$ /l. Orgaanista hiiltä palaa silloin

$$0.334 (106/138) = 0.257 \text{ mmolC/l} = 3.1 \text{ mgC/l}$$

### Orgaanisen aineen hapetus sulfaatin avulla

Orgaanisen hiilen voimakkaan hapettumispyrkimyksen vuoksi orgaanisessa muodossa (hapetusasteella 0) olevan hiilen hapettuminen hiilidioksidiksi jatkuu vielä ympäristön hapen kuluttua loppuun. Hapettimena toimivat muut yhdisteet redox-potentiaalien määräämässä järjestyksessä. Meriympäristössä suurimman hapetuskapasiteetin omaa sulfaatti-ioni, joka on yksi meriveden pääanioneista. Orgaanisen hiilen hapettuessa hiilidioksidiksi sulfaatti pelkistyy sulfidiksi.

Puolireaktiot ovat:



Tämä on bakteerien välittämä reaktio. Anoksisissa olosuhteissa yleensä sulfaatti-sulfidi-pelkistymisreaktio määrää redox-potentiaalin, joka tavallisesti on -0.5 V paikkeilla. Muodostuvan rikkivedyn ionisaatio riippuu vallitsevasta pH-arvosta. Tavallisesti  $\text{pH} > 7$ , jolloin päämuoto on bisulfidi  $\text{HS}^-$ . Reaktiolla on ekologisia seurauksia. Rikkivety on erittäin myrkyllinen kaasu, joten eliöstö sulfaattibakteereja lukuunottamatta kuolee. Jos vesimassassa on liuennutta rautaa (ferroraudaksi  $\text{Fe}^{++}$  pelkistyneenä), saostuu sulfidi rautasulfidina. Sedimentoitunut ferrioksidi pelkistyy ferrosulfidiksi. Ferrioksidiin adsorboitunut fosfaatti ja eräät raskasmetallit irtautuvat takaisin veteen. Toisaalta esim. raskasmetallit  $\text{Cu}^{++}$  ja  $\text{Hg}^{++}$ , jotka ovat liukoisessa muodossa kun redox-potentiaali on korkea, saostuvat tehokkaasti sulfideina.

Rikkivedyn voimakkaaseen myrkyllisyyteen ei juuri kiinnitä huomiota, sillä ihminen on kehittänyt hajuaistin, joka pystyy erottamaan rikkivedyn tuoksun jo hyvin pienissä pitoisuuksissa. Tämä on ollut kehityshistorian aikana välttämätöntä, sillä pahentunut ruoka sisältää usein proteiineista vapautunutta sulfidia, ja näin rikkivedyn tuoksu on varoittanut pilaantuneesta ruoasta.

Heti kun vapaa happi on kulunut loppuun, redox-potentiaali putoaa sulfaatin pelkistysreaktiota vastaavaan arvoon, sillä välissä olevien hapettimien, esim. nitraatin, pitoisuudet ovat pintavedessä liian pienet että tasapainot voisivat vaikuttaa redox-arvoon. Vaikka siis ympäristössä on muitakin hapettimia kuin sulfaatti, pysyy redox-potentiaali lähes vakiona niin kauan kuin sulfaattia on jäljellä. Sulfaatin loputtua redox-potentiaali laskee hitaasti eri käymisreaktioiden käynnistyessä. Ympäristö on siis stabiili, “puskuroitu” näiden kahden liunneen hapettavan tekijän vaikutuksesta. Puskurivaikutus riippuu pitoisuuksista.



sista. Esimerkiksi sedimentissä voi näytteenottohetkellä vallita pitkien aikojan kuluessa muodostunut tila, jossa redox-potentiaali voi lähellä toisiaan olevissa sedimenttikerroksissa muuttua jyrkästi. Täällaisesta muutoskohdasta käytetään nimitystä redoxkliini.

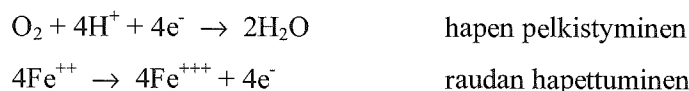
Pohjavesi ja sedimentin läheinen vesi ovat yhteydessä kiinteän sedimentin redox-pareihin, joiden pitoisuudet ovat huomattavasti suuremmat kuin merivedessä, joten muutkin redox-puskuroinnit ovat mahdollisia.

#### 4.7.2 Muut luonnonvesissä vaikuttavat yleisimmät redox-parit

Tärkeimmät redox-reaktiot ympäristössä ovat orgaanisen aineen hapettuminen ja sen yhteydessä tapahtuvat määräävimmit pelkistysreaktiot: hapen pelkistyminen vedeksi, nitraatin pelkistyminen tyypeksi, mangaani(IV):n pelkistyminen kahdenarvoiseksi mangaaniksi, rauta(III):n pelkistyminen rauta(II):ksi, sulfaatin sulfidiksi ja hiilidioksidin pelkistyminen metaaniksi.

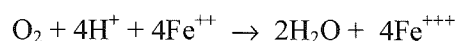
Näiden ympäristön hapetus-pelkistystasapainojen muodostumisen kannalta tärkeimpien komponenttien lisäksi useat hivenaineet osallistuvat luonnossa redox-reaktioihin. Metallien kemiallinen käyttäytyminen, ja siis niiden reaktiivisuus, toksisuus ja liikkuvuus riippuvat niiden redox-tilasta. Täällaisia ovat mm. arseeni As(III)/(V), seleeni Se(IV)/(VI) ja kromi Cr(III)/(VI).

Aineiden (ionien) liukoisuustulo muiden ionien kanssa riippuu voimakkaasti hapetusasteesta, joten redox-potentiaali vaikuttaa aineiden liukoisuuteen. Täällä seikalla on merkitystä erityisesti sedimenttikemiassa. Esimerkiksi raudalla on kaksi hapetusastetta metallisen raudan olomuodon lisäksi. Hapettuneempi muoto,  $\text{Fe}^{+3}$  (ferrirauta) muodostaa pysyvän hydroksidin hapettavissa olosuhteissa. Muodostuva ferrihydroksidi saostuu tehokkaasti sedimentteihin. Hapetusasteella +2 esiintyvä ferro-ioni ( $\text{Fe}^{+2}$ ) hapettuu kolmenarvoiseksi ferriraudaksi voimakkaimman luonnossa esiintyvän hapettimen, hapen, avulla:



Hapella on voimakas elektroniaffiniteetti, se on itse asiassa voimakkain luonnossa yleisesti esiintyvä hapetin, ts. happi pyrkii aina sieppaamaan ympäristöstään elektroneja pelkistyäkseen itse. Siksi sen hapettava voima määrää aina aerobisten olosuhteiden redox-tasapainon:

Edellä rauta(II) toimii elektronin luovuttajana ja hapettuu itse, happi puolestaan toimii elektronin vastaanottajana ja pelkistyy. Kokonaisreaktio:



Redox-potentiaalina ilmaistuna hapen hapettava voima on +1.23 V. Vaikka happi on luonnossa määräävä hapetin, mitattu redox-potentiaalın taso harvoin luonnossa ylittää +0.8 V ( $\approx E_h$ ) hapettavissakaan olosuhteissa. Tämä aiheutuu muiden hapettavien ja pelkistävien parien läsnäolosta. Elektronisiirron hitauden takia ei luonnossa juuri koskaan saavuteta tasapainoa (siinä mielessä kun happo-emäsreaktiossa tapahtuu).

Näin siis myös epäorgaanisessa ympäristökemiassa hapetus-pelkistystasapainoilla on merkitystä. Mahdollista kompleksoitumista lukuunottamatta metalli-ionien pitoisuudet vesiliuoksessa määräytyvät yksinkertaisesti liukoisuustulon perusteella, mikäli liuenneet ioni ja metalli kiinteässä metalliyhdisteessä esiintyvät molemmat samalla hapetusasteella, kuten edellisessä luvussa todettiin. Jos kuitenkin metallin hapetusaste vaihtuu, tulee laskuun mukaan myös elektronipotentiaalın vaikutus; tavallaan elektronien "aktiivisuus", jota kuvataan termillä redox-potentiaali. Esimerkiksi rauta esiintyy hapettuneissa olosuhteissa hapetusasteella +3, joka vesisysteemeissä saostuu tehokkaasti rauta(III)hydroksidina (=ferrihydroksidi)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ja pintavesissä (järvet, joet, Itämeren pintakerros) liuenneen raudan pitoisuudet ovat erittäin pienet (vrt. ed. luku). Sedimentin luonteesta riippuen raudan pitoisuus vedessä saattaa riippua myös ferrifosfaatin (vivianiitti  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) tai jonkin muun ferriyhdisteen liukoisuudesta.

Luonnossa on lukuisia muitakin redox-pareja, ja vallitsevan hapetus-pelkistyspotentiaalın laskemiseksi olisi kyettävä ensin päättämään, mikä on redoxia määräävä reaktio. Tavallisesti kuitenkin asia on

ilmeinen. Ilmakehän kanssa tasapainossa olevassa systeemissä määräävä reaktio on hapen pelkistyminen vedeksi. Esim. kloorin redox-potentiaali (siis kloorin pelkistysreaktioon liittyvä  $p\{e\}$ ) on korkeampi kuin hapen, joten kloori esiintyy luonnossa ainoastaan pelkistyneessä muodossa, kloridina, eikä yleensä osallistu hapetus-pelkistysreaktioihin. Molekulaarista happea on sensijaan runsaasti läsnä, joten se määrää redox-tason. Kuten aikaisemmin todettiin, on redox-intensiteetti hapen pelkistysreaktiolle reaktiolle

$$p\{e\} = 20.78 + \frac{1}{4} \log P_{O_2} - pH,$$

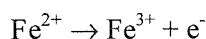
ja siis jos  $P_{O_2} = 0.21$  ja  $pH = 8.5$ , on redox-intensiteetti  $p\{e\} = 12.1$ . Luonnossa redox on tavallisesti lähellä arvoa 13.6, eli  $E_h = 0.059 \times p\{e\} = 0.77$  V, mikäli happea on läsnä pieniäkin määriä.

Redox-potentiaali on helppo mitata nestemäisistä näytteistä suoraan, mutta on muistettava, että mittaus-tulos on suuntaa-antava, sillä kaikki läsnäolevat redox-parit reagoivat käytetyn elektrodin kanssa hie-man eri tavoin. Näitä tyypillisiä ympäristönäytteissä olevia redox-reaktioihin osallistuvia aineita ovat hapen lisäksi erilaiset hiili-, typpi-, rauta-, rikki- ja mangaaniyhdisteet. Seuraavassa taulukossa on lueteltuna eräiden pelkistysreaktioiden peruspotentiaaleja ja tyypillisiä mitattuja potentiaaleja luonnon-vesissä esiintyvissä olosuhteissa (Stumm & Morgan 1995):

Taulukko 4.2. Yleisimmät vesiympäristössä esiintyvät redox-reaktiot.

Reaktio	$E_h^\circ/V$	$E_h$ (w)/V
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$		+1.360
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.230	+0.770
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$		+0.768
$Mn^{4+} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}$		+0.502
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$		+0.422
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$		+0.363
$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \rightarrow NH_4^+ + 2H_2O$		+0.343
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S(g) + 4H_2O$	+0.304	- 0.207
$N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_4^+$		- 0.276
$CO_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_2O + H_2O$		- 0.484

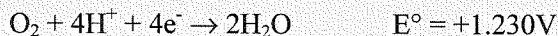
Hapen pelkistysreaktion lisäksi hapettuneessa vesiympäristössä merkitsevä redox-pari on ennen muuta ferri/ferro-tasapaino:



Merkittäviä ovat myös rikin ja hiilen redox-prosessit. pH määräytyy puolestaan hiilidioksidi- ja karbonaatti-bikarbonaattireaktioiden perusteella.

**Esimerkki.** Hapen puute tai läsnäolo on useille ympäristössä tapahtuville reaktioille kriittinen tekijä. Usein halutaan tietää, ovatko olosuhteet sedimentinäytteessä anaerobiset vai aerobiset, ts. onko näytteessä happea vai ei. Näytteen sisältämä happimäärä kuvaa happea tuottavien ja happea kuluttavien prosessien tasapainoa, ja lisäksi se käytännössä määrää useiden raskasmetallien kemiallisen muodon ja siis niiden kemiallisen käyttäytymisen.

Oletetaan, että näytteestä mitattu redox-potentiaali on  $+0.360\text{ V}$ , ja  $\text{pH} = 7.00$ . Lasketaan hapen pitoisuus (osapaine) näissä olosuhteissa. Redox-potentiaalin määräävä osareaktio on



$$E_h = E_h^\circ - [\text{H}_2\text{O}]^2 / ([\text{H}^+]^4 [\text{O}_2]),$$

$$\Rightarrow 0.36 = 1.23 + (0.059/4) \log ([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2})$$

$$\Rightarrow -0.87 = (0.059/4) \log [\text{H}^+]^4 + (0.059/4) \log P_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow -0.87 = -0.059 \text{pH} + 0.015 \log P_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow \log P_{\text{O}_2} = - (0.457/0.015) = -30.5.$$

$$\Rightarrow \text{Hapen osapaine on siis n. } 3 \times 10^{-31} \text{ atm.}$$

Henryn lain mukaan

$$[\text{O}_2(\text{aq})]/[\text{O}_2(\text{g})] = [\text{O}_2(\text{aq})]/P_{\text{O}_2} = K_H \approx 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l atm,}$$

joten liuenneen hapen pitoisuus on vain noin  $2 \times 10^{-34} \text{ mol/l}$ .

Todetaan siis, että vaikka redox-potentiaali näytteessä on selvästi positiivinen, ja suhteellisen korkea, ei happea ole näytteessä juuri lainkaan. Redox-potentiaali määräytyykin liuoksen kokonaiskoostumuksen perusteella eikä vain liuoksen happipitoisuudesta.

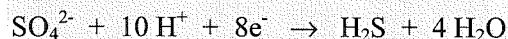
**Esimerkki.** Hapettomassa merivedessä on mitattu seuraavat pitoisuudet:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 100 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 7.$$

Kokonaisreaktiolle



on redox-potentiaali

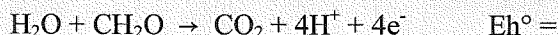
$$E_h = E_h^\circ + (2.3RT/8F) \log \{ [\text{SO}_4^{2-}] [\text{e}^-]^{10} / [\text{H}_2\text{S}] \}$$

Peruspotentiaali  $E_h^\circ = 303.5 \text{ mV}$ , joten vesimassan redox-potentiaali on

$$E_h = -206.7 \text{ mV}$$

**Esimerkki.** Orgaaninen aines hajoaa (siis hapettuu) vesiympäristössä pääasiassa liuenneen hapen tai sulfaatti-ionin avulla. Sulfaatti toimii hapettimena anoksisissa olosuhteissa, ja tällöin muodostuu myrkyllistä rikkivetyä. Reaktiot ovat puhtaasti kemiallisina hitaita, mutta nopeutuvat mikrobien välittäminä. Tutkitaan, onko jälkimmäinen reaktio termodynaamisesti mahdollinen luonnollisissa olosuhteissa.

Osareaktiot ovat



ja kokonaisreaktio



$$\text{pE}^\circ = (1/n) \log K = -(1/n) (\Delta G^\circ / 2.3RT)$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -2.3 \text{ nRT pE}^\circ \quad (\text{n} = 8)$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -2.3 \text{ nRT} (5.75 - (-1.20)) = -2.3RT (55.6) < 0,$$

joten reaktio on periaatteessa mahdollinen peruspotentiaalin kannalta. Tasapainovakio  $\log K = n(pE^\circ) = 8 \times 6.95 = 55.6$ .

Luonnollisissa pitoisuuksissa

$$pH \approx 8$$

$$P_{CO_2} \approx 10^{-3.5}$$

$$[CH_2O] \approx 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[SO_4^{2-}] \approx 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[H_2S] \approx 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + 2.3RT \log ([H_2S] [CO_2] / [SO_4^{2-}] [CH_2O] [H_2S])$$

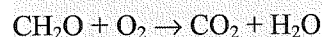
$$\Rightarrow \Delta G = 2.3RT (-\log K + \log 10^{22})$$

$$\Rightarrow \Delta G = 2.3RT (-55.6 + 22) < 0,$$

eli reaktio on edelleen termodynaamisesti mahdollinen. Mikrobieliöstö käyttää tässä reaktiossa vapautuvaa energiaa hyväkseen.

**Esimerkki.** Laske kuinka paljon orgaanista ainetta veteen liuennut happi voi hapettaa.

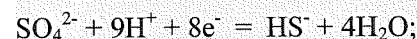
Koska 25°C:ssa hapelle Henryn vakio  $K_H = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l atm}$  ja hapen osapaine ilmakehässä on 0.21 atm, puhtaaseen veteen voi tässä lämpötilassa liueta 0.273 mmol happea, eli noin 8.7 mg happea. Orgaanisen aineen hapetusreaktio on



Yksi mooli happea hapettaa siis yhden moolin orgaanista ainetta (jota tässä kuvataan siis yksinkertaisesti  $CH_2O$ -molekyylinä). Vastaavasti 0.273 mmol happea hapettaa 0.273 mmol eli 8.2 mg orgaanista ainetta.

**Esimerkki.** Mikä on pienin hapen osapaine, missä sulfaatti ei vielä pelkisty sulfidiksi?

Luonnonvesissä  $6 \leq pH \leq 8.5$ . Koska rikkivedylle  $H_2S$  ensimmäinen happovakio  $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$  ja toinen happovakio  $K_2 = 1.3 \times 10^{-13}$ , voidaan päätellä, että vallitseva olomuoto on bisulfidi  $HS^-$ . Muodostetaan yhtälö joka kuvaa systeemin  $SO_4^{2-} - HS^-$  redox-potentiaalin riippuvuutta sulfaatti-bisulfiditasapainosta. Oletetaan pH-arvoksi 8.0 ja lämpötilaksi 25 °C:



$$p\{e\} = (1/8) \log K + (1/8) \log ([SO_4^{2-}][H^+]^9 / [HS^-]);$$

Tasapainovakio K voidaan Nernstin lain mukaan arvioida perusmuodostumislämpöjen avulla:

$$\Delta G^\circ(SO_4^{2-}) \quad -177.34 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ(HS^-) \quad 3.01$$

$$\Delta G^\circ(H_2O)_l \quad 56.69;$$

eo. reaktiolle siis  $\Delta G^\circ = -46.41 \text{ kcal/mol}$ .

Koska  $\Delta G = \Delta G^\circ + 2.3 \times RT \log K$ ,

on tasapainossa  $\Delta G^\circ + 2.3 \times RT \log K = 0$ , ja siis

$$\Delta G^\circ = -2.3 \times RT \log K \Rightarrow K \approx 10^{34}. \text{ Näin siis}$$

$$p\{e\} = 4.25 - 1.125 \text{ pH} + (1/8) \log [SO_4^{2-}] - (1/8) \log [HS^-], \text{ ja pH:ssa } 8:$$

$$p\{e\} = -4.74 + (1/8) \log [SO_4^{2-}] - (1/8) \log [HS^-].$$

Tasapaino  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HS}^-]$  vallitsee siis redox-potentiaalissa -4.74 V. Toisaalta hapen pelkistysreaktiolle

$$\log P_{\text{O}_2} = -83.1 + 4\text{pH} + 4\text{p}\{e\}, \text{ joten}$$

$\log P_{\text{O}_2} = -83.1 + 32 - 19.96 = -71.1$ , ja siis sulfaatti-bisulfiditasapainon ehtona on hapen osapaine

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-71.1}.$$

Voidaan tietysti kysyä onko näin pienellä luvulla mitään käytännön merkitystä (esimerkiksi maapallon paino on n.  $10^{27}$  g). Tulos siis tarkoittaa, että sulfaatti ei periaatteessa pelkisty sulfidiksi mikäli happea on hivenenkin jäljellä. Toinen asia on sitten, että ko. elektroninsiirtoprosessit ovat suhteellisen hitaita verrattuina yleensä kemiallisiin reaktioihin, ja tästä syystä on mahdollista, että joissain olosuhteissa vesianalyysi voi osoittaa sekä liuenneen hapen että rikkivedyn samanaikaisen läsnäolon näytteessä.

Termodynaamisesta perusmuodostumisenergiasta laskettu  $E_h^\circ$  ja reaalissa pitoisuuksissa mitatut  $E_h$  (w) -arvot eivät kuitenkaan käytännössä kerro koko totuutta vallitsevista tasapainoista, sillä elektroninsiirtoreaktiot ovat tyypillisesti erittäin hitaita (päinvastoin siis kuin protoninsiirtoreaktiot eli happo-emäsreaktiot). Koko orgaanisen luonnon olemassaolo perustuu itse asiassa hiilen hapetusreaktion (fotosynteesin) lisäksi tähän elektroninsiirtoreaktioiden hitauteen, sillä termodynaamisesti pitäisi kaiken hiilen maapallolla olla hapettuneena hiilidioksidiksi tai karbonaatiksi. Samoin typen pitäisi termodynaamisesti ajateltuna olla hapettuneena nitraatiksi, rikin sulfaatiksi jne.

Redox-reaktiot kuitenkin nopeutuvat erilaisissa mikrobireaktioissa. Mikrobit toimivat redox-reaktioiden suhteen katalyytteinä, ne voivat alentaa spesifisten redox-reaktioiden kynnysenergiaa. Koska ne siis voivat suosia tiettyjä redox-reaktioita, ne voivat nopeastikin muuttaa vallitsevaa hapetus-pelkistys-potentiaalia. Mikro-organismit voidaankin jakaa eri luokkiin sen mukaan, mikä on niiden tärkein energian lähde. Esimerkiksi vihreät kasvit käyttävät auringon energiaa ja hiilidioksidin hiiltä hapettaakseen vettä hapeksi, kun taas anaerobiset bakteerit käyttävät samoja orgaanisia yhdisteitä sekä energian että elektronien lähteenä.

Typpikaasun käytön ensimmäinen vaihe, sitoutuminen orgaanisiin yhdisteisiin (typpifiksaatio) tapahtuu vesiekosysteemissä pääasiassa sinilevien avulla. Nämä kykenevät (herneen juurinyströiden tapaan) sitomaan (pelkistämään) ilmakehän typpeä. Fiksaatiota seuraa mineralisaatio (muuntuminen epäorgaanisiksi yhdisteiksi), ensin ammoniakiksi (ammonifikaatio). Pelkistysreaktio on



Elektronilähteenä käytetään hiilihidraatin palamista hiilidioksidiksi, joka on elävän luonnon tärkein energialähde:

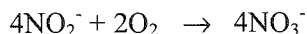
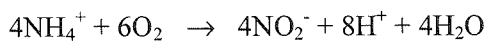


Kokonaisreaktio on siis



Vapaaenergian muutos on negatiivinen kokonaisreaktiolle, joten mikro-organismit saavat siitä energiaa. Tässä siis käytetään hyväksi jälleen kerran auringon energiaa, sillä hiilidioksidin pelkistys hiilihidraatiksi tapahtuu klorofyllimolekyylissä auringon energian avulla. Sinilevät, bakteerit ja muut typpifiksaatioon kykenevät mikro-organismit toimivat eräänlaisina katalyytteinä, ja typpimolekyylin atomien välisen vahvan sidoksen muodostaman energiakynnyksen ylitys tapahtuu useassa pienessä vaiheessa. Varsinaisena katalyyttinä niillä on nitrogenaasi-entsyymi, jossa oleva molybdeeni ilmeisesti on ratkaiseva typen pelkistykselle. Molybdeeni kuuluu jaksollisessa järjestelmässä siirtymäalkuaineisiin. Energiansiirtoon entsyymissä tarvitaan magnesiumadenosiinitrifosfaattia, MgATP. Prosessiin tarvitaan siis useiden alkuaineiden läsnäoloa samanaikaisesti.

Typpifiksaatiossa ilmakehän typpikaasu orgaanisiin yhdisteisiin sitouduttuaan pelkistyy kokonaisprosessissa ammoniakiksi. Happi, mikro-organismien toimiessa välittäjinä, hapettaa ammoniakkin nitraatiksi ns. nitrifikaatioprosessissa, jonka nettoreaktiot ovat



Useimmat nitraattisuolat ovat hyvin vesiliukoisia, joten ne eivät varastoidu maaperään, vaan huuhtoutuvat sadevesien mukana valuma-alueelta vesistöihin, ja aiheuttavat siten rehevöitymistä.

Typpifiksaation ja nitrifikaation yhdessä muodostamalle prosessille vastakkainen on denitrifikaatioprosessi, missä nitraatit, jälleen mikro-organismien välittämässä reaktioissa, muuntuvat typpikaasuksi. Prosessi voi tapahtua sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa sekä maaperässä, vesistöissä että sedimenteissä. Aerobisissa olosuhteissa mikro-organismit voivat käyttää nitraattia korvaamaan hapen elektroniakseptorina hengitysprosessissa:



Typhen moninainen käyttö luonnossa perustuu sen elektronirakenteesta aiheutuvaan mahdollisuuteen esiintyä useilla eri hapetusasteilla, arvosta +5 (nitraattimuodossa) arvoon -3 (ammoniakkimuodossa). Edellä esitetyt reaktioyhtälöt ovat vain karkeita kuvauksia niistä moninaisista prosesseista, joita näihin konversioihin liittyy.

Fotosynteesi, missä auringon energia muuttuu kemialliseksi energiaksi (kemiallisiin sidoksiin), tuottaa korkean kemiallisen potentiaalin ja suuren negatiivisen redox-potentiaalin omaavia pelkistyneitä tiloja, ja siis aikaansaa jatkuvana prosessina sen, ettei luonnossa saavuteta redox-tasapainoa. Tämä on välttämätöntä hiilen pelkistämiseksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Esimerkiksi hiilidioksidin konversio glukooksiksi edellyttää tasapainopitoisuuksia redox-potentiaalia -0.012 V, ja luonnollisissa olosuhteissa vielä alemmaa arvoa -0.425 V. Yleensäkin fotosynteesin osareaktiot edellyttävät tämänsuuruisia negatiivisia redox-potentiaaleja.

Vesiympäristössä ensimmäisenä hapettimena toimii happi, jolloin  $E_h \approx 800$  mV. Seuraavat hapettimet ovat nitraatti  $\text{NO}_3^-$  ja nitriitti  $\text{NO}_2^-$ . Mangaanidioksidi  $\text{MnO}_2$  pelkistyy suunnilleen samassa vaiheessa kuin nämä, ja sitten ferrirauta  $\text{Fe}^{3+}$  alkaa toimia hapettimena pelkistyen ferroraudaksi. Riittävän alhaisissa redox-potentiaaleissa alkavat sulfaatin pelkistyminen, ja lopulta käymisprosessit, joissa orgaaninen hiilikin pelkistyy metaaniksi. Tämä reaktiojärjestys näkyy rehevöityneen järven tms. vesialueen, myös useilla Itämeren alueilla, ravinteiden vertikaalijakaumassa, kun happi on loppunut pohjanläheisestä kerroksesta. Tällöin kaikki edelläkuvatut redox-tilat voidaan löytää samanaikaisesti siten, että sedimentin sisällä vallitsee metaanikäyminen, vaikka sedimentin pinta olisikin hapettunut.

Kun tunnetaan tärkeimpien maapallolla esiintyvien hapetus-pelkistysparien redox-potentiaalit ja pitoisuudet ("redox-kapasiteetti"), voidaan tarkastella maapallon olosuhteiden kehitystä. Lähtemällä nykyisestä tilanteesta ( $E_h \approx 0.8$  V, pH  $\approx 8$ ) ja pelkistämällä redox-pareja ("titrataa" elektroneilla) päästään hapetus-pelkistystilanteeseen, joka vallitsi maapallon alkuaikoina. Titrauskäyrä osoittaa redox-potentiaalin muutoksen hapettavan aineen määrän funktiona.

Ensimmäisessä vaiheessa lisätyt elektronit kuluvat hapen pelkistykseen vedeksi. Vaikka hapen hapetuskyky on korkea, sen redox-kapasiteetti on kuitenkin pieni, ja hyvin pian elektroneja lisätessä alkaa mangaanin, raudan, typhen ja lopulta hiilen oksidien ja hapettuneiden muotojen pelkistyminen. Kun siis pelkistystä jatketaan, alkaa riittävän negatiivisella redox-potentiaalin arvoilla muodostua metaania ja vetyä, mikä siis edustaa ilmakehän koostumusta maapallon alkuaikoina. Negatiivinen redox-potentiaali, joka maapallon nykyisissä olosuhteissa saadaan aikaan vain klorofyllimolekyylissä auringon UV-säteilyn voimalla, oli tällöin vallitseva, ja mahdollisti siis orgaanisten molekyylien, ja vähitellen kompleksisten biomolekyylien muodostumisen, jotka puolestaan mahdollistivat fotosynteesin aloittamisen ja redox-potentiaalin nousun atmosfäärissä ja hydrosfäärissä.

#### 4.7.3 Hapetus-pelkistysreaktiot sedimentissä

Sedimentit eivät toimi ainoastaan nieluina ja siis heijasta ympäristön kemiallista historiaa, vaan ne myös tietyissä tilanteissa vaikuttavat vesiympäristöön; olosuhteiden muuttuessa sedimentteihin sitoutuneita aineita voi liueta takaisin veteen, esimerkkinä fosfaatti, joka hapekkaissa olosuhteissa sedimentoituu kompleksoituneena raudan oksihydraattiin (jossa raudan hapetusaste vaihtelee +2:n ja +3:n välillä), mutta redox-potentiaalın laskiessa sedimentissä liukenee uudelleen, kun ferrirauta pelkistyy ferroraudaksi. Samoin arseeni(V) keräytyy sedimenttiin tehokkaasti ferrihydroksidin kanssa, mutta pelkistyy hapettavissa olosuhteissa arseeni(III):ksi ja liukenee uudelleen veteen. Epäorgaaninen elohopeaioni sitoutuu voimakkaasti sedimenttiin, mutta toisaalta elohopea metyloituu nopeasti ympäristössä, ja metyylielohopea kertyy tehokkaasti vesiekosysteemin ravintoverkkoon.

Rauta-mangaaninoduulien I. konkreetioiden muodostuminen merenpohjalle on eräs tunnettu pääasiassa kemiallinen saostumisilmiö. Nämä ovat pääasiassa mangaani- ja rautaoksidaista orgaanista tai epäorgaanista alkuperää olevan ytimen ympärille muodostuneita, läpimitaltaan muutamasta mikrometristä useaan senttimetriin vaihtelevia "nappeja". Niitä on kaikilla valtamerillä, usein niin runsaasti, että niitä voitaisiin käyttää useiden metallien raakamalmina. Noduulit sisältävät raudan ja mangaanin ohella muitakin raskasmetalleja, erityisesti nikkeliä, kobolttia ja kuparia. Konkreetioesiintymiä on sekä valtamerillä että niiden mannerjalusta-alueilla.

Pintasedimenteissä tapahtuvia ensimmäisiä reaktioita sanotaan diageneettisiksi prosesseiksi. Reaktiot tapahtuvat pääasiassa huokosvedessä (pore water), kun sedimenttimassa tiivistyy vähitellen joutuessaan jatkuvasti syvemmälle yhä uusien sedimenttikerrosten muodostuessa sedimentin pinnalle. Lopputuloksena tiivistymisestä on sedimenttikivilajien muodostuminen, esimerkiksi kalsiumkarbonaattisedimentit muuntuvat vähitellen kalkkikiveksi. Kiteytymisen yhteydessä kalsium voi korvautua magnesiumilla, jolloin muodostuu dolomiittia.  $\text{CaMgCO}_3$ ; magnesium saostuu huokosvedestä sedimenttiin, ja samalla kalsiumia liukenee huokosveteen. Esimerkiksi orgaanisen hiilen määrä sedimenttikerroksessa vaikuttaa hapen kulumiseen ja sulfidin muodostumiseen ja sen kautta pH:n alenemiseen, mikä puolestaan lisää eräiden karbonaattien liukoisuutta.

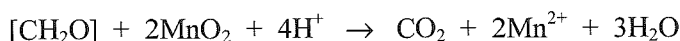
Redox-potentiaali sedimentin pinnalla riippuu yläpuolella olevan vesimassan redox-potentiaalista, mutta usein jo muutaman sentin syvyydellä redox muuttuu pelkistäväksi. Muutoskohta, redoxkliini, saattaa olla erittäin jyrkkä, vain muutaman millimetrin paksuinen. Redox-potentiaalın muutokset aiheuttavat mm. raudan muuntumista eri olomuotoihin. Yleisimmät rautapitoiset mineraalit Itämeren sedimenteissä ovat goetiitti ( $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ ), hematitiitti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sideriitti ( $\text{FeCO}_3$ ) ja pyriitti ( $\text{FeS}_2$ ). Pysyvästi hapettuneissa sedimenteissä, esim. Pohjanlahden pintasedimenteissä päämuoto on pyriitti. Goetiitti ja sideriitti ovat päämuotoina alueilla, joilla redox-potentiaali on usein negatiivinen (varsinaisella Itämerellä). Usein nämä mineraalit ovat pohjalla muodostuneita autigeenisia mineraaleja

Liuennta happea sisältävissä luonnonvesissä ja sedimenteissä redox-potentiaali on tavallisesti alueella 500-800 mV. Poikkeamat hapen määräämästä redox-tasosta aiheutuvat redox-prosessien hitaudesta; erityisesti sedimenteissä on samanaikaisesti useita redox-pareja toiminnassa jotka eivät ole keskenään tasapainossa. Hapen kuluttua loppuun redox-potentiaali laskee nopeasti. Nitraatin läsnäollessa ja toimiessa elektroniakseptorina redox on vielä positiivinen. Sedimentin negatiivinen redox-potentiaali kertoo sekä hapen että nitraatin loppuneen. Seuraavan merkittävän elektroniakseptorin, sulfaatin, läsnäolo pitää potentiaalın välillä -100 ... -300 mV. Vähän sulfaattia sisältävissä järvisedimenteissä ja Itämeren sedimenteissä redox saattaa pudota vieläkin alemmaksi.

Voimakkaan sedimentaation alueilla (esimerkiksi Itämeren sedimentaatioalustoilla) ensimmäiseksi tapahtuvat (diageneettiset) sedimenttireaktiot liittyvät orgaanisen aineksen hajoamiseen. Hajoaminen tapahtuu hapetus-pelkistysreaktioiden sarjana joiden lopputuloksena on aina orgaanisen hiilen hapettuminen hiilidioksidiksi. Hapettimena toimivat saatavilla olevat elektronin vastaanottajat niiden luonnollisen redox-potentiaalijärjestyksen ja saatavuuden mukaan. Ensimmäisenä hapettimena, siis elektronien vastaanottajana, toimii sedimentin huokosveden liuennta happi (ks. kappale 4.7.1).

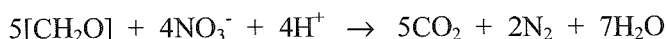
Reaktio tapahtuu pääasiassa sedimentin pintakerroksessa, edellyttäen että pohjanläheinen vesimassa sisältää happea. Orgaanisen aineen hajotessa huokosveteen vapautuu hiilidioksidia, nitraattia ja fosfaattia.

Kun huokosveteen liuennut happi on käytetty loppuun, alkaa seuraavana elektroniakseptorina toimia mangaani, jota pääasiassa on hydroksidina tai oksidina sedimentin kiintoaineksessa:

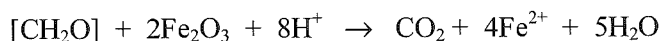


Pelkistynyt Mn(II) liikenee sedimentin huokosveteen ja siirtyy diffuusion vaikutuksesta sedimentissä ylöspäin kunnes saavuttaa happea sisältävän kerroksen. Huokosveteen liuennut happi hapettaa mangaanin jälleen kiinteäksi oksidiksi tai hydroksidiksi. Mangaania kertyy siten sedimentissä tietylle syvyydelle, mikä nähdään mangaanin syvyysprofiilissa sedimentin kiintoaineksessa usein selvänä maksimina muutaman sentin syvyydessä. Tietylle syvyydelle kertynyt mangaanihydroksidi saattaa toimia myös tulppana ja estää muiden aineiden siirtyminen huokosvedessä ylöspäin.

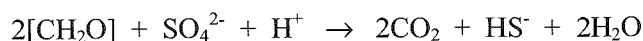
Mangaanin jälkeen seuraava hapetin on nitraatti, jota on liuenneena huokosvedessä:



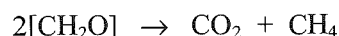
Reaktiossa nitraatti siis pelkistyy typpikaasuksi. Tämä on ns. denitrifikaatioprosessi. Redox-potentiaalin edelleen laskiessa nitraatin jälkeen hapettimena toimii ferrirauta, jota on hydroksidina saostuneena sedimentin kiintoaineksessa.



Rauta käyttäytyy siis samoin kuin mangaani, liueten pelkistyessään huokosveteen ja saostuessaan uudelleen sedimentin hapettuneessa osassa oksidina tai hydroksidina. Sedimentin kiintoaineksessa raudalla esiintyykin usein pitoisuusmaksimi vähän mangaanin maksimin alapuolella. Raudan jälkeen hapettimena toimii huokosveteen liuennut sulfaatti:



Käytettävissä olevan sulfaatin jälkeen redox-potentiaali putoaa niin negatiiviseksi että käymisreaktiot voivat alkaa. Tässä reaktiossa hapetusasteella 0 oleva orgaaninen hiili pelkistyy metaaniksi, jossa hiilen hapetusaste on -4, ja samalla ekvivalentti määrä hapettuu hiilidioksidiksi (jossa hiilen hapetusaste on +4):



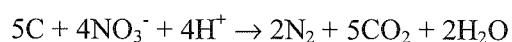
Reaktioiden järjestys kertoo kuvaa sedimentin hapetus-pelkistyspotentiaalin muutosta. Hapettuneessa kerroksessa redox-potentiaali on tasolla +500 mV, mutta laskee syvemmillä aina tasolle -200 ... -300 mV. Orgaanisen aineksen sisältämä ammoniakityppi hapettuu aluksi nitraatiksi, mutta vapautuu syvemmälle mentäessä ammoniakkinä. Fosfori ei osallistu hapetus-pelkistysreaktioihin, vaan pysyy hapettuneena (orto)fosfaattina.

Luonnossa esiintyvät hapetus-pelkistysreaktiot olisivat äärimmäisen hitaita ilman bakteeritoimintaa. Reaktion hitaus tarkoittaa sitä, että reaktion kynnysenergia (luku 2) on hyvin korkea. Sedimentti-prosesseja välittävät organismit nopeuttavat reaktioita, ja samalla ne käyttävät näissä reaktioissa vapautuvaa energiaa hyväkseen. Bakteerit luokitellaan niiden käyttämien energia- ja hiililähteiden mukaan. *Autotrofeiksi* sanotaan bakteerilajeja, jotka käyttävät hiilidioksidia hiilen lähteenä, *heterotrofeiksi* lajeja, jotka käyttävät hiilen lähteenä muita orgaanisia yhdisteitä. Sedimenttien pinnalla elävistä bakteereista suurin osa on heterotrofeja. Bakteeriprosessien energialähteenä on joko pelkistyneiden kemiallisten yhdisteiden hapetus (kemialliset elektroniakseptorit, *kemotrofit*), tai auringon valo (*fototrofit*). Useimmat sedimenteissä elävistä bakteerilajeista ovat kemotrofeja. Kemotrofiset bakteerit toimivat kuitenkin vain elektronivälittäjinä, ja lopullisen elektroniakseptorin mukaan ne jaetaan vielä *aerobisiin* bakteereihin jotka luovuttavat elektronit hapelle, ja *anaerobisiin* bakteereihin jotka luovuttavat elektronit muille elektroniakseptoreille, kuten sulfaatille, nitraatille, orgaanisille yhdisteille jne. Jotkut bakteerilajit kykenevät hyödyntämään sekä happea että muita yhdisteitä lopullisina elektroniakseptoreina, riippuen olosuhteista.



Typpiyhdisteiden hapetus ja pelkistys on eräs merkittävä energialähde bakteereille. Elollisen luonnon orgaanisissa yhdisteissä typpi on pelkistyneessä muodossa, kuten esimerkiksi aminoryhminä proteiineissa. Orgaanisen materiaalin hajotessa luonnossa bakteeritoiminnan tuloksena välitön reaktiotulos onkin typen vapautuminen ammoniakkinä. Neutraaleissa ja happamissa olosuhteissa ammoniakki esiintyy ammonium-ionina. Pelkistyneissä olosuhteissa ammoniakki on tasapainossa ympäristönsä kanssa, mutta hapettavissa olosuhteissa ammoniakki hapettuu bakteerien (esim. *Nitrosomonas*) välittämässä reaktioissa useiden välivaiheiden kautta nitraatiksi. Pelkistyneiden typpiyhdisteiden hapetuksessa bakteerien saama energia käytetään hiilen pelkistämiseen hiilidioksidista orgaanisen aineen syntetisöimiseksi. Tämä *nitrifikaatioprosessi*, ammoniakkin hapettuminen nitraatiksi, edellyttää siis hapen läsnäoloa, mutta se tapahtuu jo hyvin pienissä hapen osapaineissa. Aikaisemmin todettiin, että redox-potentiaali pysyy hapettavana vaikka happea on läsnä erittäin vähän. Nitrifikaatioprosessi hidastuu kuitenkin huomattavasti happamissa olosuhteissa.

Nitrifikaatiolle vastakkainen reaktio, *denitrifikaatio*, tarkoittaa bakteerien välittämää nitraatin pelkistymistä typpikaasuksi. Denitrifioivat bakteerit (esim. *Pseudomonas*) käyttävät siis nitraattia elektroniakseptorina orgaanisen aineen hapetuksessa.



Todellisuudessa prosessi tapahtuu useiden vaiheiden kautta. Prosessin ekologinen merkitys on se, että siinä nitraatti, joka on toinen pääraavinne, muuttuu inertiksi typpikaasuksi.

Denitrifikaatio edellyttää matalaa redox-potentiaalia, joten sedimentit ovat otollinen väliaine denitrifikaatiolle. Vaikka sedimentin pintakerros olisikin hapettunut, usein jo muutaman senttimetrin syvyydessä happi on kulunut pois, ja redox-potentiaali laskenut niin alas, että denitrifikaatio voi alkaa. Rehevöityneillä vesialueilla, joissa runsaan orgaanisen aineksen hapettumisen aiheuttama happikato johtaa pohjanläheisessä vesikerroksessa tai sedimentissä heti sedimentti-vesi -rajapinnan alla redox-potentiaalin laskuun, denitrifikaatio on ilmeisesti erityisen voimakasta. Useat nitraattia käyttävät bakteerit voivat kuitenkin käyttää tarvittaessa elektroniakseptorina myös happea, joten ne ovat fakultaatiivisia anaerobeja, ja kykenevät hapettamaan mitä erilaisimpia orgaanisia yhdisteitä. Ne ovat siis erityisen hyvin sopeutuneita elämään Itämeren ja järviältaiden muuttuvissa olosuhteissa, redox-potentiaalinvaihdellessa niissä eri syistä, sekä luonnollisista että ihmisen aiheuttamista.

Denitrifikaatio on varsinkin kokonaan tai osittain suljetuissa vesialtaissa tärkein tyyppiä ekosysteemin kierrosta poistava prosessi, nielu. Sen kvantifiointi on vielä puutteellista, mutta ainetaselaskelmien avulla sen on todettu saattavan olla samaa suuruusluokkaa kuin typen kokonaiskuormitus alueella. On kuitenkin otettava huomioon, että vaikka keskimäärin koko altaan mittakaavassa kuormitusta vastaava typpimäärä poistuisikin denitrifikaatioprosessissa ilmaan, kuormitus ei kohdistu tasaisesti koko altaaseen, vaan tavallisesti rannikon läheisyydessä oleville kuormitusalueille, joiden sekoittuminen ulappa-alueiden kanssa saattaa olla heikko. Näin kuormitus aiheuttaa rehevöitymistä rannikkoalueilla vaikka ulappa-alueilla ei havaittaisi häiriöitä.

Biomateriaali sisältää rikkiä tavallisimmin pelkistyneessä muodossa, kuten tioliryhminä -SH proteiineissa. Biomateriaalin heterotrofinen hajotus tuottaa siis pelkistyneitä rikkiyhdisteitä, ennen kaikkea rikkivetyä ja muita sulfideja. Pelkistyneen rikin vapaaenergia on korkea, ja sen hapettaminen ympäristön happimolekyyleillä tuottaa energiaa, jonka bakteerit käyttävät hyväkseen. Samalla tietysti ympäristön redox-potentiaali laskee paikallisesti, kun happi kuluu sulfidin hapettamiseen.

Hapettomissa olosuhteissa tapahtuva orgaanisen hiilen (hapetusasteella 0) hapettaminen hiilidioksidiksi sulfaatin avulla tuottaa myös energiaa, ja on siis spontaani, mutta etenee myös hyvin hitaasti ilman bakteerien väliintuloa. Tämä reaktio on merkittävä erityisesti rehevöityneissä järvissä ja kerrostuneessa Itämeressä, sillä se tuottaa rikkivetyä, joka on voimakas myrkkö. Tällä on luonnollisesti suuria ympäristövaikutuksia.

Myös ferro-ionin hapetus ferri-ioniksi voi tapahtua bakteerien välittämänä, joskin vapautuva energia on huomattavasti pienempi kuin sulfidin hapetus hapen avulla ja hiilen hapetus sulfaatin avulla. Lisäksi reaktio tapahtuu nopeasti myös puhtaasti kemiallisesti hapekkaissa olosuhteissa.

Käymisreaktioilla tarkoitetaan prosesseja, joissa orgaaniset yhdisteet, lähinnä hiilihydraatit, hajoavat anaerobisissa olosuhteissa hiilidioksidiksi, orgaanisiksi hapoiksi ja alkoholeiksi. Käymisreaktiossa orgaaninen hiili siis sekä pelkistyy että hapettuu, toimien sekä elektroniakseptorina että elektronin luovuttajana siten, että kokonaisvapaaenergian muutos on negatiivinen. Nämä reaktiot ovat samoin kuin edelliset tavanomaisemmat redox-reaktiot, moninaisten mikro-organismien välittämänä varsin nopeita.

Bakteerien välittämässä reaktioissa on siis kysymys siitä, että on olemassa hapetus-pelkistyspari, jonka kokonaisreaktion vapaaenergian muutos on negatiivinen. Useimmissa tapauksissa redox-reaktiot tapahtuvat spontaanisuudestaan huolimatta hitaasti. Bakteerien välittämänä ne nopeutuvat huomattavasti, ja bakteeri käyttää vapautuvan energian hyväkseen. Niin kauan kuin happea on saatavilla, aerobinen bakteerihengitys hajottaa orgaanista ainetta hiilidioksidiksi ja hapen määrä vähenee. Jos reaktiossa kuluva happi ei ehdi korvautua muualta ympäristöstä, redox-potentiaali laskee, ja anaerobinen bakteeritoiminta alkaa. Orgaanisen aineen hapettaminen jatkuu periaatteessa vaiheittain mangaanin, nitraatin, ferri-ionin, sulfaatin toimiessa elektroniakseptorina, ja lopulta alkavat käymisreaktiot. Periaatteessa sedimentin redox-potentiaalin kokeellisella mittauksella voidaan selvittää määräävä reaktio, mutta todellisuudessa useat redox-reaktiot etenevät samanaikaisesti.

Fotosynteesireaktio tuottaa hieman enemmän happea (n. 0.2 %) kuin käänteinen hengitys-hajoamisreaktio sitoo happea. Tämä aiheutuu siitä, että pieni osa syntetisoituneesta orgaanisesta materiaalista hautautuu vain osittain hapettuneena pysyvästi sedimentteihin. Meriympäristön biomassa aiheuttaa tällä tavoin pienen nettolisäyksen ilmakehän happivarastoon. Lisäys on niin pieni, ettei sillä ole vaikutusta ihmisiän aikana, mutta geologisella aika-asteikolla se muuttaisi vähitellen ilmakehän koostumusta; ilmakehän happimäärä kaksinkertaistuisi n. 10 miljoonassa vuodessa. Toisaalta geologiset havainnot osoittavat, että ilmakehän koostumus on säilynyt nykyisenkaltaisena jo ainakin viimeiset 600 miljoonaa vuotta, joten happea täytyy kulua hengitys-hajoamisreaktion lisäksi johonkin. Tällaisena hapen "varanieluna" ilmeisesti toimii vanhojen, geologisissa mullistuksissa maanpinnalle joutuneiden orgaanisten sedimenttien hapettuminen, sekä niihin sitoutuneiden muiden alkuaineiden, kuten rikin, hapettuminen

#### *Lähteet:*

Stumm, W. & Morgan, J.J. 1995: Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters (3<sup>rd</sup> edition). – John Wiley & Sons.

#### *Lisälukemista:*

Schüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J. & Duijnsveld, W.H.M. Redox, Fundamentals, Processes and Applications. – Springer 2000.

## 5. AINEIDEN KIERTOKULKU JA AINETASEET

### 5.1 Yleistä

Maanpinnan ja kallioperän rapautuminen ja eroosio tuottaa jatkuvasti ainetta meriveteen. Kaikki mereen joutunut aine päätyy lopuksi sedimentteihin. Maapallon pintaa muokkaavat tektoniset voimat työntävät aikanaan tällä tavalla hautautuneet aineet takaisin maan pinnalle, missä ne jälleen joutuvat eroosion kohteeksi.

Suurin osa mereen joutuvista aineista on sitoutuneena hiukkasmuodossa, josta ne liukenevat vain hitaasti. Nämä savi- ym. maalajihiukkaset ovat kemiallisesti lähes inerttejä, joten niiden osuus kemiallisessa kiertokulussa on vähäinen. Niitä kulkeutuu mantereelta mereen tuulen kuljettamina tai jokivesien mukana ja sedimentoituvat suhteellisen nopeasti; niiden viipymäaika merivedessä on lyhyt. Aineet osallistuvat geokemialliseen ja biologiseen kiertokulkuun noudattaen kukin omia fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksiaan. Osa luonnossa kiertävistä aineista on niitä, jotka ovat osallistuneet kiertokulkuun maapallon alkuaajoista lähtien, osa on ihmisen toiminnan mukanaan tuottamia luonnolle vieraita aineita. Molemmat aineryhmät aiheuttavat ympäristön pilaantumista, pollutiota, esiintyessään haitallisen korkeina pitoisuuksina.

Eroosiossa veteen liukenevat aineet huuhtoutuvat mereen ionimuodossa. Niiden kiertokulkua on kestänyt vuosimiljardeja, ja niiden pitoisuus merivedessä on saavuttanut tasapainotilan. Ne muodostavat meriveden suolapitoisuuden. Ne eivät sedimentoidu elleivät biologisissa prosesseissa sitoudu elolliseen hiukkasmateriaaliin tai ellei niiden liukoisuustulo ylity esim. voimakkaan haihdunnan myötä. Konservatiivisten aineiden viipymäaika valtamerivedessä voi olla hyvin pitkä, jopa satoja miljoonia vuosia. Koska biologinen materiaali saattaa muodostua ja hajota useita kertoja ennen lopullista sedimentaatiota, myös siihen sitoutuneet ei-konservatiiviset aineet (kuten esimerkiksi kalsium, ja ravinneaineet nitraatti ja fosfaatti) voivat viipyä pitkiä aikoja merivedessä. Näiden ei-konservatiivisten aineiden viipymäaika on kuitenkin huomattavasti lyhyempi kuin konservatiivisten aineiden. Sitoutuminen orgaaniseen aineeseen selittää myös osaltaan, kuormituksen ohella, erot aineiden määrissä merivedessä. Vaikka esim. kalsiumin pitoisuus jokivesissä on suurempi kuin natriumin, on sen pitoisuus merivedessä huomattavasti pienempi, sillä kalsium on oleellinen osatekijä merieliöstön kuoren rakennusaineena. Luonnollisesti epäorgaanisten kemiallisten yhdisteiden liukoisuudet muodostavat meriveden suolaisuuden määrävimmät tekijät. Esimerkiksi natrium ja kloridi muodostavat hyvin vähäisessä määrin niukkaliukoisia yhdisteitä, joten on helppo ymmärtää, että vuosimiljardeja tapahtuneen eroosion ja maaperän huuhtelun aikana niiden pitoisuudet merivedessä ovat nousseet nykyiselle tasolle. Sen sijaan useimmat raskasmetallit (transitioryhmän alkuaineet) muodostavat liukenemattomia yhdisteitä, joten ne ovat konsentroituneet kallio- ja maaperään, kulkeutuen merivesiin vain eroosion mukana hiukkasainekseen sitoutuneena, ja myös merivedessä ne muodostavat niukkaliukoisia hydroksideja, karbonaatteja ja muita suoloja, sedimentoituen tehokkaasti.

Meriveden konservatiivisille aineille on ominaista tavallisesti vain pienet pitoisuuksien vertikaali- ja horisontaalimuutokset (poikkeus: suolapitoisuus Itämeressä). Ei-konservatiivisten aineiden osallistuminen biologisiin prosesseihin selittää niiden usein laajat pitoisuusvaihtelut. Pienillä merialueilla ja järvissä myös kuormitus on määrävä tekijä. Kasvit elävät enimmäkseen pintavedessä, josta ne käyttävät tiettyjä aineita solujen rakennusosiksi. Osan näin muodostuvasta materiaasta käyttää vesieliöstö ravinnokseen, mutta osa jää hajoamatta, ja vajoaa hitaasti pohjaan (sedimentoituu), vieden mukanaan siihen sitoutuneet aineet. Hajoamista tapahtuu edelleen syvemmissä vesikerroksissa ja sedimentissä. Tämän elinkierron ja toisaalta vesien laajamittaisen fysikaalisen kierron välinen vuorovaikutus on ymmärrettävä meriveden kemiallisen koostumuksen vaihtelujen selittämiseksi.

Kemialliset, geokemialliset ja biologiset prosessit vaikuttavat veteen liuenneiden aineiden pitoisuuksiin veden kiertokulun aikana. Veden kulkeutuminen kallioperän läpi, eri vesimassojen sekoittuminen, diffuusio, höyrystyminen, planktonituotanto, hengitysprosessit, sedimentaatio jne. aiheuttavat muutoksia vesimassan kemiassa.

Aineilla, jotka osallistuvat biologisiin prosesseihin (kuten ravinteet), vuosittainen kierto aiheuttaa suuria muutoksia. Esim. talvikaudella Itämeren fosfaattipitoisuudet voivat olla pintavedessäkin useita  $\mu\text{mol/l}$ , mutta kesällä lähes olemattomia. Nämä vuodenaikaismuutokset peittävät alleen esim. erilaisista

ympäristötoimenpiteistä aiheutuvat pitoisuusmuutokset, jotka pitkällä aikavälillä kuitenkin ovat biologisista prosesseista aiheutuvia muutoksia tärkeämpiä.

Ravinteiden pitoisuuksia ja pitoisuusmuutosten aiheuttamia seurauksia (esim. biomateriaalin kasvua) voidaan tarkastella ns. ekosysteemimallien avulla. Tällaisissa malleissa yhdistetään kemiallinen tausta fysikaalisiin ja biologisiin prosesseihin matemaattisesti. Esim. ravinteiden ja ravintoverkon vuorovaikutus kuvataan matemaattisesti. Tämä lähestymistapa edellyttää ainakin kaikkien kriittisten prosessien kuvaamista matemaattisen mallin avulla.

Ravinteiden kokonaisuudessa tapahtuvia hitaita pitkäaikaismuutoksia voidaan myös tarkastella approksimoiden ilman biologisten prosessien aiheuttamia vuodenaikaismuutoksia, käyttäen hyväksi em. käsitteellisesti yksinkertaisia syklisiä geokemiallisia malleja. Näissä ainetasemalleissa lähtökohtana ei ole ekosysteemin muuntumisprosessien matemaattinen kuvaaminen mallien avulla, vaan ainemäärät ekosysteemin eri osissa, "varastoissa", samoin kuin ainevuot (kulkeutuminen ja muutosprosessit) ilmaistaan esim. pitkän ajanjakson (vuoden) keskiarvoina. Lähestymistavan etuja ovat selkeys, yleiskatsauksen kaltainen kokonaiskuva tilanteesta, eri prosessien suhteellisen merkityksen korostuminen (esim. ihmisen aikaansaama kuormitus suhteessa luonnollisiin prosesseihin). Lisäksi lähestymistapa antaa vihjeitä siitä, mihin suuntaan tutkimuksen olisi edettävä; missä kiertokulun vaiheessa tiedon puute on häiritsevin. Toisaalta menetelmä on pinnallinen, näennäisestä varmuudesta huolimatta kaikista prosesseista ja niiden ajallisista ja paikallisista vaihteluista ei saada tarkkaa tietoa, kun niitä kuvataan keskiarvoina. Useimmissa tapauksissa jokin prosessi jää pakostakin oletetun globaalien tasapainoyhtälön (tai jonkin muun reunaehdon) varaan.

#### *Määritelmiä*

*Allas, varasto* (box, reservoir); esim. ainemäärä järvi- tai merialtaassa, tietyssä syvyyskerroksessa.

*Ainevuo* (flux); esim. kuormittava ainemäärä, sedimentaatio, vedenvaihdon mukana kulkeutuva ainemäärä.

*Lähde* (source); esim. maaperä, kuormituslähde, sedimentti.

*Nielu, poistuma* (sink); esim. sedimentaatio.

*Budjetti* (budget, balance); ainetaseyhtälö, jossa kaikki ainemäärään vaikuttavat ainevuot arvioidaan. Jos lähteet ja nielut ovat tasapainossa, allas on tasapainotilassa. Hyvin usein eräät ainevuot voidaan arvioida varsin tarkasti, ja altaan tila muuttuu vain hitaasti. Tällöin tasapainotilannetta voidaan käyttää hyväksi arvioitaessa huonosti tunnettujen ainesieritysten merkitystä. (Tasapainolla ei tässä yhteydessä tietenkään tarkoiteta samaa kuin reaktiokinetiikassa, vaan sillä tarkoitetaan tasapainoa ekosysteemin kuormituksen ja poistumisprosessien välillä, ns. steady-state-tilannetta.)

*Kierto* (cycle); useita toisiinsa kytkettyjä altaita (varastoja), joiden välillä aineet siirtyvät. Kierto voi olla suljettu tai avoin. Esim. allasjärjestelmässä Perämeri - Selkämeri - Varsinainen Itämeri ainevirtaukset kulkevat molempiin suuntiin, mutta systeemi on avoin siinä mielessä, että aineet kerääntyvät sedimentteihin, johon ne (ainakin lyhyellä aikavälillä) jäävät, ts. poistuvat kierrosta.

*Geokemiallinen kierto* (geochemical cycle); tällä tarkoitetaan geologista (geokemiallista) ainekiertoa ilmakehän, valtameren, maaperän ja kallioperän välillä. Kierto on hidas, mutta siinä siirtyvät ainemäärät ovat suuria verrattuna biogeokemialliseen kiertoon.

*Biogeokemiallinen kierto* (biogeochemical cycle); elollisiin prosesseihin ja niihin osallistuviin aineisiin (hiili, happi, typpi, fosfori, rikki) liittyvä kierto, jossa tavallisesti tarkastellaan siirtymiä ilmakehän, meren ja järvien, sedimenttien ja elollisen aineen välillä.

*Viipymäaika* (residence time); keskimääräinen aika aineen viipymiselle altaassa. Se kuvaa myös systeemin muuttumisnopeutta esim. kuormituksessa tapahtuneen muutoksen jälkeen.

Viipymäaika lasketaan kaavasta

$$\tau_{\text{res}} = (\text{kokonaisuusmäärä})/(\text{vuosittainen kuormitus})$$

Viipymäaika on mielekäs ainoastaan, jos prosessi on tasapainossa (steady-state).

**Esimerkki.** Arvioidaan, että valtamerisedimentteihin varastoituu vuosittain orgaanista hiiltä  $2.5 \times 10^{12}$  moolia. Tämä hiili on peräisin fotosynteesireaktion kautta ilmakehästä. Kuinka kauan kestäisi ennenkuin ilmakehän hiilidioksidi olisi loppuunkäytetty ellei mitään korvaavaa hiililähdettä ilmakehään olisi? (Olettaen nykyinen fotosynteesinopeus).

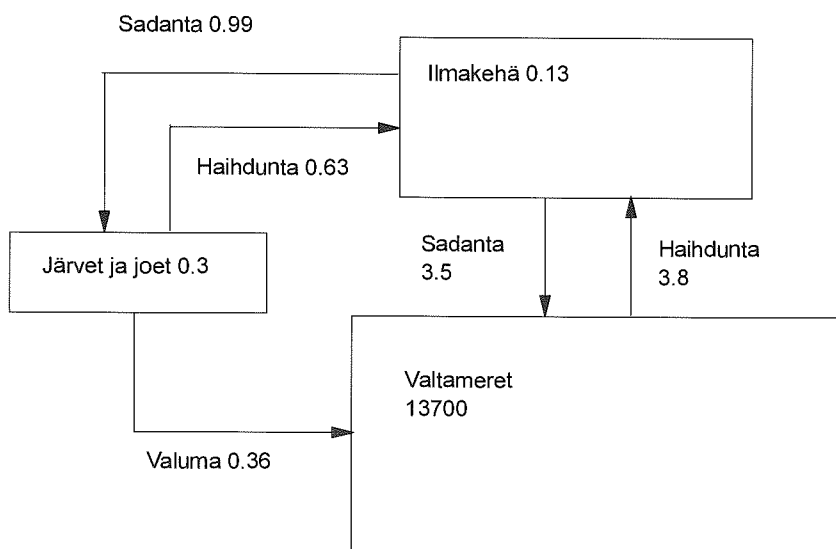
$$\begin{aligned}\tau &= (5.4 \times 10^{16} \text{ molC}) / (2.5 \times 10^{12} \text{ molC/y}) \\ &= 22000 \text{ vuotta.}\end{aligned}$$

Todellisuudessa tietysti fotosynteesireaktio hidastuisi huomattavasti ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden aletessa.

## 5.2 Hydrologinen kiertokulku

Valtamerten suolaisuusjakauma on varsin kapea; noin 33-37 PSS-asteikolla (PSS = Practical Salinity Scale). Lämpötilajakauma on suurempi, jäätymispisteestä (noin  $-1.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) napa-alueilla aina trooppisten vesien pintalämpötilaan (n.  $+30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Vesimassojen eräänä luonnehtivana suurena on ns. TS-kuvaaja; eri alueilta peräisin olevia vesimassoja voidaan seurata niiden lämpötilan ja suolaisuuden perusteella. Lämpötilan syvyysprofiili jakaa valtameren vesimassat pintakerroksen, syvän veden vyöhykkeeseen, johon kuuluu n. 80 % koko vesimäärästä, ja näiden vyöhykkeiden väliseen pyknokliiniin. Syvän veden vyöhyke alkaa parin kilometrin syvyydessä päiväntasaajan läheisyydessä, kohoten sitten navoillemäntäessä vähitellen pintaan.

Veden kiertokulku luonnossa, eli hydrologinen kierto, on oleellinen tekijä useimpien aineiden kiertokulkua ajatellen. Kiertokulkua ylläpitävä energia saadaan auringosta, jonka säteilyenergia höyrystää nestemäisen veden valtameren pinnalta (ja myös maanpinnalta) ilmakehään. Suuri osa palaa takaisin sateena meriin, mutta osa sataa maanpinnalle, toisaalta ylläpitäen makean veden varastoja, ja toisaalta aikaansaaden maanpinnan ja kallioperän rapautumista, ja huuhtoen irtoavat ainekset meriin. Hydrologisen kierron pääpiirteet ovat seuraavassa kuviossa 5.1 (määrät  $\times 10^{20} \text{ g}$ ) (Garrels & al. 1975).



Kuva 5.1. Hydrologinen kiertokulku.

Veden viipymäaika ylläolevan kuvion lukujen perusteella olisi valtamerissä

$$\frac{13700 \times 10^{20} \text{ g}}{(0.36 + 3.5) \times 10^{20} \text{ g}} = 3550 \text{ vuotta}$$

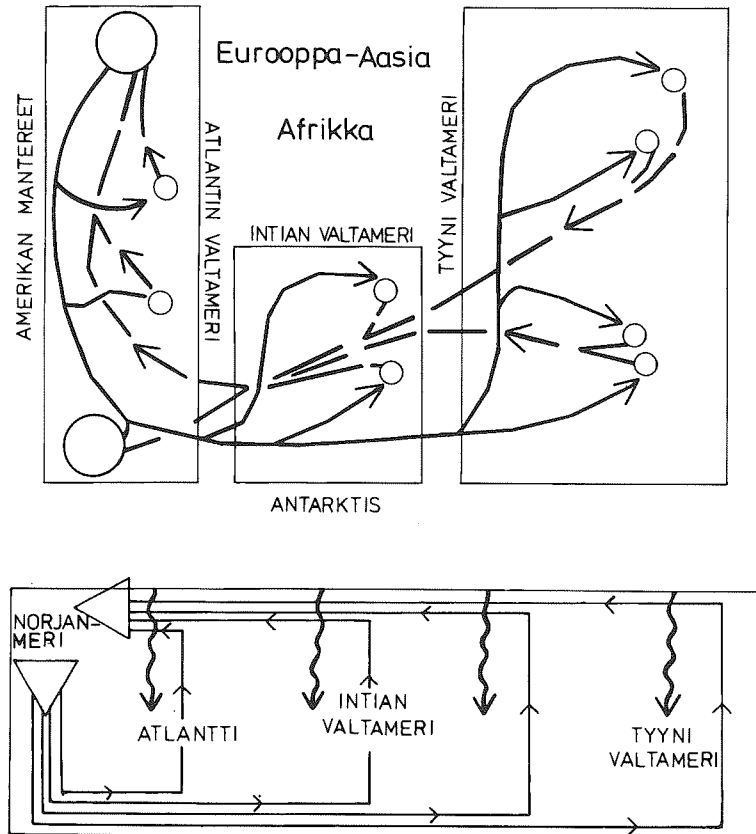
ja ilmakehässä

$$\frac{0.13 \times 10^{20} \text{ g}}{(3.8 + 0.63) \times 10^{20} \text{ g/y}} = 0.03 \text{ vuotta} = 11 \text{ päivää}$$

Maapallon koko vesimäärästä,  $17000 \times 10^{20}$  g, noin 80 % on valtamerissä, 18.2 % sitoutuneena maa- ja kallioperään, 1.2 % jäämuodossa, 0.002 % järvissä ja joissa, ja 0.0006 % ilmakehässä. Liikkeelle panevana voimana hydrologisessa kierrossa on tietysti auringon energia. Maapallon yläilmakehän vastaanottama auringon säteilyenergia on keskimäärin noin  $340 \text{ Wm}^{-2}$  vuorokaudessa, lähinnä UV- ja näkyvän alueen säteilynä. Suurin piirtein 30 % tästä heijastuu pilvistä, ilmakehän happi- ja typpimolekyyleistä ja maan- ja merenpinnasta takaisin avaruuteen. Noin 20 % absorboituu ilmakehän, joten vain noin puolet,  $160 \text{ Wm}^{-2}$  maapallolle tulevasta suorasta aurinkoenergiasta jää maanpinnalle. Kokonaisuutena maanpinnan vastaanottama energia on kuitenkin huomattavasti suurempi, sillä ilmakehän vesihöyryn, metaanin ja hiilidioksidin aikaansaama "luonnollinen" kasvihuoneilmiö absorboi maapallolta avaruuteen suuntautuvaa lämpösäteilyä, ja heijastaa sitä takaisin maanpinnalle. Noin  $83 \text{ Wm}^{-2}$  energiasta kuluu hydrologisen kierron ylläpitämiseen, siis veden höyrystymiseen. Höyrystyminen jäädyttää meren pintakerrosta, ja vastaavan energiamäärän vapautuminen ilmakehässä on syynä trooppisten alueiden hirmumyrskyihin.

### 5.3 Valtamerten globaali kierto (global conveyor belt)

Pohjoisella napa-alueella pohjois-Atlantilla pintavesi jäähtyy voimakkaasti, jolloin sen tiheys kasvaa ja se vajoaa syvälle. Tämä, alunperin niukkaravinteinen pohjois-Atlantin syvävesi (North Atlantic Deep Water, NADW) virtaa etelään länsi-Atlantilla, ja sen ravinnepitoisuus kasvaa jatkuvasti pintakerroksesta satavan hiukkasmateriaalin hajotessa ja vapauttaessa siihen sitoutuneet ravinteet veteen. Eteläisellä Atlantilla siihen yhtyy Weddellin merellä pohjalle vajonnut antarktinen syvävesi (Antarctic Bottom Water, AABW), joka on muodostuessaankin jo runsasravinteinen. Syynä on antarktisen divergenssin aiheuttama kumpuaminen joka tuottaa pintaveteen suuria ravinnemääriä, jotka eivät lyhyen, jäättömän antarktisen kesän aikana ehdi sitoutua kasviplanktoniin. Vesimassa kiertää Afrikan virraten Intian Valtamerelle ja Tyynelle Valtamerelle (kuva 5.2).



Kuva 5.2. Vesimassojen kiertokulku valtamerissä (lähde: Broecker & Peng 1982).

Diffuusi kumpuaminen kaikilla valtamerillä palauttaa syväveden pintaan ja se kulkeutuu takaisin napa-alueille aloittaakseen uuden kierroksen. Tietyillä alueilla, esim. etelä-Amerikan länsirannikolla, tavallisesti vallitseva korkeapaine aiheuttaa pintaveden voimakkaan virtauksen, ja samalla pintaveden sijaan kumpuaa runsaasti ravinteita sisältävää valtameren syvävettä, joka ylläpitää runsasta biotuotantoa. Sen katkeaminen ns. eteläisen oskillaation (southern oscillation) aikana aiheuttaa katastrofin, josta käytetään nimitystä El Niño (Jeesus-lapsi), sillä se esiintyy useimmiten juuri joulun aikaan. Tyynen Valtameren laajuus aiheuttaa sen, että tällä ENSO-ilmiöllä (El Niño – Southern Oscillation) on maailmanlaajuisia seurauksia.

Korkeilla leveysasteilla tapahtuva vesimassojen vajoaminen, advektio, aloittaa valtamerien kiertoliikkeen, jonka täyskierto kestää noin 1000 vuotta. Kylmään pintaveteen liukenee suuret määrät hapetta ja hiilidioksidia, joka levittäytyy syväveden virtausten mukana ympäri maapalloa. Ihmisen käyttäessä runsaasti fossiilisia polttoaineita ilmakehän hiilidioksidipitoisuus on hitaasti kasvamassa, ja pohjoisilla ja eteläisillä napa-alueilla tapahtuva voimakas advektio muodostaa merkittävän puskurin joka hidastaa tätä hiilidioksidipitoisuuden nousua. Lämmin paluuvirtaus pohjois-Atlantilla, Golf-virta, on lisäksi oleellinen tekijä pohjoisen pallonpuoliskon ilmastolle.

Liuenneiden aineiden jakaumaan meriekosysteemeissä vaikuttaa siis kaksi päätekijää; vesimassojen globaali kierto ja biologinen kierto. Jälkimmäinen siirtää ravinteita pintakerroksesta syväveeteen, edellinen kierrättää aineita ympäri maapallon. Pienten merialueiden kohdalla biologisen kierron ohella on kuormitus toinen määräävä tekijä.

Liuenneiden aineiden osallistuminen biologisiin prosesseihin määrää suureksi osaksi niiden syvyysprofiilin; esim. nitraatti ja barium sitoutuvat pintakerroksessa biomateriaaliin, jonka sedimentoitua ne kulkeutuvat syvään veteen. Nitraatti irtoaa biomateriaalista nopeammin kuin barium.

Useimpien liuennepien konservatiivisten aineiden keskipitoisuudet merivedessä pysyvät vakiona. Niiden kemiallinen budjetti on siis tasapainossa; niiden saanti on yhtä suuri kuin poistuma. Niiden suhde saliniteettiin on ilmeisesti ollut suurin piirtein vakio satojen miljoonien vuosien ajan.

**Esimerkki.** Natriumin pitoisuus valtamerivedessä on 10.76 g/kg, joten valtamerissä on kaikkiaan natriumia  $18.3 \times 10^{15}$  tonnia. Jokien yhteiskuormituksen valtameriin arvioidaan natriumin osalta olevan 80 miljoonaa tonnia vuodessa. Valtamerten suolaisuus on ilmeisesti ollut satoja miljoonia vuosia melko lailla vakio, joten voidaan olettaa, että tasapainotila vallitsee. Natriumin viipymäaika meriympäristössä on siis suurin piirtein 230 miljoonaa vuotta. Tähän aikaan verrattuna maapallon valtamerten täyskierto, johon kuluva aika on 1000 vuotta, vastaa melkoista tehosekoitusta, ja pääionien vakioisuus valtamerivesissä on helppo ymmärtää.

**Esimerkki.** Valtamerten kokonaisvesimassa on  $17000 \times 10^{20}$  g. Jos oletetaan vesimassan täyskierron ajaksi 1000 vuotta, merkitsee se että vuodessa  $17 \times 10^{20}$  g:n suuruisen vesimassa ( $1.7 \times 10^6$  km<sup>3</sup>; vastaa kuutiota jonka särmä on n. 120 km) aloittaa kiertokulkunsa napa-alueilla. Tähän noin 0-asteiseen suolaisen veden massa liukenee hiilidioksidia  $7.5 \times 10^{17}$  ml, eli noin  $3.35 \times 10^{13}$  moolia, eli noin  $0.76 \times 10^6$  tonnia vuodessa, joka siis poistuu toistaiseksi kierrosta. Kiertoliikkeen aikana vesimassat lämpenevät aina noin 30-asteisiksi, jolloin suuri osa hiilidioksidista vapautuu takaisin ilmakehään, mutta väliaikaisesti valtameret varastoivat siis hiilidioksidia. Määrää voi verrata biologisen kierron vuosittain pyörittämään hiilidioksidimäärään, joka on suuruusluokkaa  $100 \times 10^6$  tonnia vuodessa, ja fossiilisten polttoaineiden käytön tuottamaan hiilidioksidin, joka on suuruusluokkaa  $10 \times 10^6$  tonnia vuodessa.

**Esimerkki.** Itämerellä vuotuinen orgaanisen aineen tuotanto (primaarituotanto) on suuruusluokkaa 100 g C m<sup>-2</sup> (tuotanto ilmoitetaan tavallisesti grammoina yhteytettyä hiiltä koko vesipatsaan pinta-alayksikköä kohti). Itämeren pinta-ala on noin 424 000 km<sup>2</sup>, ja siis hiiltä siirtyy epäorgaanisesta muodosta (CO<sub>2</sub>) orgaaniseen muotoon ("CH<sub>2</sub>O") vuodessa  $4.2 \times 10^{13}$  g, eli  $3.8 \times 10^{12}$  moolia. Jos oletetaan, että keskimääräinen happikonsentraatio vedessä olisi noin 8 ml/l  $\approx 0.35$  mmol/l (suurin piirtein hapen kyllästyskonsentraatio merivedessä), olisi koko Itämeressä (tilavuus noin 22000 km<sup>3</sup>) liuenneen hapen määrä kaikkiaan  $7.8 \times 10^{12}$  moolia. Yhden orgaanisen hiilimoolin hapettamiseen tarvitaan yksi mooli happea. Jos vielä oletetaan, että orgaanisen hiilen tuotanto ja hajoaminen ovat vuositasolla tasapainossa (steady state, tuotanto  $\approx$  hajoaminen), voidaan laskea, että koko veteen liuenneet happimäärä kuluisi siis loppuun parissa vuodessa hiilen hapettamiseen takaisin hiilidioksidiksi:

$$\tau_{O_2} = 7.8 \times 10^{12} / 3.8 \times 10^{12} \text{ y} \approx 2.05 \text{ y}$$

**Esimerkki.** Ilmakehästä hiilidioksidia poistavien prosessien perusteella voidaan laskea, että hiilen viipymisaika (ks. luku 5) ilmakehässä

$$\begin{aligned} \tau_c &= M / (dM/dt) \quad (M = \text{kokonaismassa, } dM/dt = \text{siirtymisnopeus}) \\ &= 750 \text{ Gt} / 192 \text{ Gt/y} \\ &\approx 4 \text{ vuotta.} \end{aligned}$$

Kun yhteyttäminen/hengitys ja siirtyminen syväveteen otetaan huomioon, saadaan vastaavasti hiilen keskimääräiseksi viipymäajaksi valtamerien pintakerroksessa noin 5 vuotta. Syvävedessä hiilen viipymäaika on noin 400 vuotta.

Elollisessa luonnossa hiilen viipymisaika on paljon lyhyempi;

$$\begin{aligned} \tau &= 550 / 100 = 5.5 \text{ vuotta (maan pinnalla), sekä} \\ \tau &= 3 / 10 = 4 \text{ kk (meressä).} \end{aligned}$$

**Esimerkki.** Natriumin pitoisuus valtamerivedessä on 10.76 g/kg, joten valtamerissä on kaikkiaan natriumia  $18.3 \times 10^{15}$  tonnia. Jokien yhteiskuormituksen valtameriin arvioidaan natriumin osalta olevan 80 miljoonaa tonnia vuodessa. Valtamerten suolaisuus on ilmeisesti ollut satoja miljoonia vuosia melko lailla vakio, joten voidaan olettaa, että tasapainotila vallitsee. Natriumin viipymäaika meriympäristössä on siis suurin piirtein 230 miljoonaa vuotta. Tähän aikaan verrattuna maapallon valtamerten täyskierto, johon kuluva aika on 1000 vuotta, vastaa melkoista tehosekoitusta, ja pääionien vakioisuus valtamerivesissä on helppo ymmärtää.



## 5.4 Ainetaseet

### 5.4.1 Yleistä

Erityisesti suljetuissa tai lähes suljetuissa järvissä ja Itämeressä kuormituksen voimakas kasvu aiheuttaa muutoksia vesiekosysteemissä. Tällaisia muutoksia voidaan tutkia kokeellisesti pitkiä aikasarjoja hyväksi käyttäen. Näiden avulla selvitetään mm. riippuvuussuhteita talvien ravinnevarantojen ja kevään/kesän biologisen tuotannon, sedimentaation ja happitilanteen välillä.

Aineiden kiertoa voidaan kuvata kvantitatiivisesti käyttäen hyväksi ainetasemalleja. Tällaisten mallien avulla voidaan myös kuvata aineiden pitoisuuksissa tapahtuvia keskimääräisiä pitkäaikaismuutoksia. Ainetasemalli antaa parhaimmillaankin vain suuntaa-antavan kuvan kehityksestä ja prosessien keskimääräisistä suuruusluokista. Tarkkoihin selvityksiin tarvitaan ekosysteemimalleja. Näissä yhdistetään fysikaaliset prosessit (vedenvaihto, virtaukset) ja tärkeimpiä biologisia ja kemiallisia prosesseja kuvaavat matemaattiset mallit.

Ainetasemallia muodostettaessa systeemiä on tarkasteltava erillisenä kokonaisuutena. Altaat, "ainetarastot", on approksimoitava kokonaisuuksiksi, joiden määrittäminen tapahtuu tutkittavien prosessien laajuuden perusteella, ja joiden väliset yhteydet kuvataan geokemiallisten ja biologisten prosessien avulla. Koska altaat erotetaan yksittäisiksi kokonaisuuksiksi, ainetasemalleista käytetään myös nimitystä "laatikkomallit" (box models). Vesisysteemien ainetasemalleja rakennettaessa yksinkertaisimmassa muodossaan voidaan vesialue kuvata yhdeksi tai useammaksi homogeeniseksi altaaksi. Jako näihin homogeenisiin altaihin tapahtuu eri tavoin, riippuen fysikaalisista altaita erottavista tekijöistä. Ainevuot määritellään altaiden välisinä prosesseina, joita ovat esim. vedenvaihto ja sedimentaatio. Vuorovaikutus systeemin ja ulkopuolisen ympäristön kanssa kuvataan määrittelemällä altaiden kuormitus ja poistuma kierrosta; ts. määritellään ainelähteet ja -nielut (sources and sinks). Biologiset ja kemialliset prosessit systeemissä johtavat aineiden tuotantoon tai kulumiseen.

Ainetasemalleihin liittyvä matematiikka on useimmiten hyvin yksinkertaista, mutta edellyttää kuitenkin ko. prosessien tuntemusta. Ainetaseen muodostamisen edellytyksenä on, että voidaan olettaa tunnetuksi kaikki tutkittavan prosessin kannalta oleelliset vuot. Ainemäärässä tapahtuvan muutoksen täytyy olla yhtä suuri kuin lähteiden ja tuotannon summa vähennettynä nielujen ja systeemin sisäisten prosessien aiheuttaman kulutuksen summalla:

$$\Delta M_s / \Delta t = Q_{in} + P - S - Q_{out};$$

$\Delta M_s / \Delta t$  = ainemäärässä tapahtuva muutos,  $Q_{in}$  = kuormitus altaan ulkopuolelta,  $P$  = altaassa tapahtuvan biologisen tuotannon suoraan ilmakehästä sitoma ainemäärä (sinilevät sitovat ilma-kehän tyyppä),  $S$  = altaan sisäisissä prosesseissa tapahtuva vähenemä (esim. sedimentaatio),  $Q_{out}$  = poistuma altaasta.

Yhtälön kaikki termit muodostuvat tavallisesti useista tekijöistä. Kuormituslähteitä on useita, ja niiden suuruusluokat määräävät niiden edustavuuden. Sedimentaatio ja vedenvaihto ovat tavallisesti tärkeimmät poistumatiet, mutta esim. typen kohdalla on otettava huomioon myös typen fiksaatio ilmakehästä, nitrifikaatio- ja denitrifikaatioprosessit sedimentin pinnalla. Alkuaineet ja kemialliset yhdisteet esiintyvät luonnossa lisäksi useissa eri faaseissa ja usein erilaisina kemiallisina muotoina, joiden välisiä vuorovaikutuksia ei läheskään aina tunneta riittävästi. Aineet esiintyvät liuenneina mutta myös sitoutuneina biomateriaaliin, vedessä olevat liuenneet metalli-ionit muodostavat ionitulonsa mukaisia saostumia anionien kanssa, mutta toisaalta esim. meriveden kloridi-ioni muodostaa hanakasti liukoisia polykloridikomplekseja useiden metallien kanssa estäen niitä saostumasta. Elohopea metyloituu nopeasti osittain, useat muut metallit esiintyvät eri hapetusasteilla, joiden suhteet riippuvat vallitsevasta pH-pe-tasosta. Näitä, eikä altaan muitakaan sisäisiä prosesseja ei läheskään aina voida kvantifioida tarkasti, vaan arvio muodostuu usein yleistämällä "kokemuksen ja näkemyksen" kautta varsin pienessä mittakaavassa tehtyjen kokeellisten tutkimusten antamia tietoja käyttäen. Toisaalta ainetasemalleilla pyritään tavallisesti kuvaamaan tutkittavan aineen keskimääräistä käyttäytymistä pitkillä aikaväleillä, ja tällöin lyhytaikaiset prosessit ja suuruusluokaltaan merkityksettömät aineen olomuodot voidaan useimmiten jättää pois.

Suuria geokemiallisia kokonaisuuksia, esimerkiksi valtamerten keskimääräisiä ainetaseita, käsiteltäessä voidaan hyvin olettaa tasapainotila lähteiden ja nielujen välillä, jolloin yo. yhtälö yksinkertaistuu muotoon

$$Q_{in} + P - S - Q_{out} = 0.$$

Konservatiivisille aineille yhtälö on vielä yksinkertaisempi:

$$Q_{in} - Q_{out} = 0.$$

Mikäli ko. prosesseissa siirtyvien ainemäärien vuodenaikaisvaihtelut tunnetaan, voidaan muodostaa myös ajasta riippuvia ainetasemalleja.

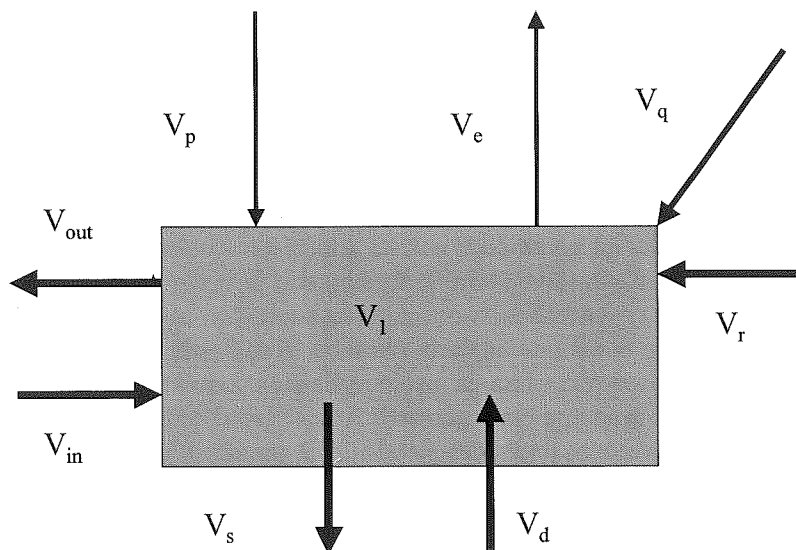
#### 5.4.2 Osittain suljetun altaan ainetaseet

Ainetasemalli (budjettimalli) on yksinkertainen keino jonka avulla voidaan arvioida ekosysteemin pitkän aikavälin keskiarvoisia ainemääriä ja ainevirtauksia. Se on oikeastaan vain järjestelmällinen tapa kuvata sitä mikä tunnetaan systeemistä. Lähtökohtana on systeemin vesitase, ja muina rakennusosana konservatiivisten aineiden budjetti ja ei-konservatiivisten aineiden budjetti.

Kannattaa panna merkille, että budjettimallit rakennetaan aina tutkittavan systeemin tarpeisiin, ja esimerkiksi systeemin kannalta oleellisten ainevarastojen (altaiden) ja niiden välisten ainesieritymien valinta riippuu tapauksesta. Valtamerten ravinnebudjettia muodostettaessa jätetään vesi- ja suolataseet pois ja tarkastellaan pinta- ja syväveden kerroksia "altaina", kun taas osittain suljetuissa vesialtaissa vesi- ja suolataseet muodostavat oleellisen tekijän. Riittävän suurissa altaissa voidaan olettaa vallitsevan vesi- ja/tai suolabudjetin tasapainotila ("steady-state"), minkä avulla laskuja voidaan yksinkertaistaa. Pienissä altaissa on otettava huomioon myös muutokset pitoisuuksissa ja ainemäärissä.

Tavoitteena budjettilaskelmissa on siis ensisijaisesti saada käsitys pitkän aikavälin keskiarvoismääristä ja ainesieritymistä altaiden (ainevarastojen) välillä.

Vesitase, jonka avulla voidaan kuvata mm. Itämeren hydrologista tasapainoa tai minkä tahansa vesialtaan vesitasapainoa, on kuvattavissa yksinkertaisella laatikkomallilla (kuva 5.3):



Kuva 5.3. Vesitaseen muodostaminen.

Kuormitusvesi  $V_q$  tarkoittaa vesitaseessa sitä vesimäärää, joka kuljettaa maalta ja valuma-alueelta tulevan kuormituksen vastaanottavaan altaaseen (esim. pohjavesi, pienissä altaissa jopa jäteveden määrä voi

olla vesitaseessa merkittävä). Jokien tuoma vesimäärä  $V_r$  ja sadevesi  $V_p$  arvioidaan erikseen.  $V_{in}$  ja  $V_{out}$  edustavat vedenvaihtoa ja siis sekoittumista naapurialtaan kanssa. Vettä poistuu myös haihdunnan  $V_e$  kautta.

Tilavuuden muutos systeemissä on

$$(1) \quad dV_1/dt = V_q + V_p + V_r + V_{in} - V_e - V_{out}$$

Useimmissa ainetaselaskelmissa voidaan olettaa systeemin tilavuuden pysyvän vakiona,  $dV_1/dt = 0$ . Kun eri vesityyppien sisältämät ainepitoisuudet tunnetaan, voidaan ainetase laskea.

Useissa tapauksissa joudutaan tilanteeseen, missä esim. jokivirtaama, kuormitusvesi, sadevesimäärä ja haihtuma tunnetaan, tai ainakin voidaan arvioida riittävällä tarkkuudella. Tunteamattomiksi jäävät vedenvaihtoa kuvaavat  $V_{in}$  ja  $V_{out}$ . Näiden virtausmäärien arvioimiseksi tarvitaan systeemin suolatasetta, joka voidaan laskea tietyin edellytyksin:

Knudsenin yhtälönä tunnetun suolataselaskelman lähtökohtana on, että altaan suolamassa riippuu vain ulos- ja sisäänvirtauksen kuljettamista suolamääristä:

$$(2) \quad d(V_1 S_1)/dt = V_{in} S_2 - V_{out} S_1, \text{ missä}$$

$S_1$  = suolapitoisuus tutkittavassa systeemissä

$S_2$  = suolapitoisuus ulkopuolisessa altaassa

Systeemin (altaan) vesitilavuuden oletetaan taas pysyvän riittävän pitkällä aikavälillä vakiona. Tällöin eo. yhtälöt (1) ja (2) tulevat muotoon

$$(3) \quad V_{in} - V_{out} = V_e - V_r - V_q - V_p$$

$$(4) \quad V_1 d(S_1/dt) = V_{in} S_2 - V_{out} S_1$$

$S_1$  ja  $S_2$  ovat kokeellisesti mitattavissa, muut virtausmäärät arvioidaan tai tunnetaan, joten yhtälöryhmästä voidaan ratkaista  $V_{in}$  ja  $V_{out}$ .

Yhtälöstä (3) saadaan ratkaistuksi  $V_{in} = V_{out} + V_e - V_r - V_q - V_p$ . Sijoittamalla se yhtälöön (4) saadaan

$$(5) \quad V_{out} = [1/(S_2 - S_1)] \times [S_2(V_e - V_r - V_q - V_p) - V_1(dS_1/dt)], \text{ ja vastaavasti}$$

$$(6) \quad V_{in} = [1/(S_2 - S_1)] \times [S_1(V_r + V_q + V_p - V_e) - V_1(dS_1/dt)]$$

Vedenvaihtoa kuvaavat tekijät saadaan siis ratkaistuksi vesi- ja suolataset yhdistämällä. Tutkittavan systeemin ja sen ulkopuolisen vesimassan suolapitoisuuksien ero on ratkaiseva approksimaation onnistumiselle; virhe voi muodostua valtavaksi mikäli suolapitoisuudet ovat lähellä toisiaan. Erityisesti suolapitoisuuden kohdalla tavallisesti  $dS_1/dt = 0$ .

Mille tahansa ei-konservatiiviselle aineelle budjetti muodostetaan samoin kuin konservatiivisten aineiden budjetti, mutta mukaan on nyt otettava ei-konservatiivisia prosesseja kuvaava termi:

$$(7) \quad d(V C^i)/dt = V dC^i/dt = V_r C_r^i + V_p C_p^i + V_q C_q^i + V_{in} C_{in}^i - V_{out} C_{out}^i + \Delta M^i,$$

missä siis  $\Delta M^i$  kuvaa ei-konservatiivisten prosessien yhteisvaikutusta aineen  $i$  kokonaismäärään. Tällaisia ei-konservatiivisia prosesseja ovat sedimentaatio, aineiden liukeneminen sedimenteistä takaisin vesimassaan, typen sitoutuminen ilmasta (typpifiksaatio) ja typen pelkistyminen neutraaliksi typeksi (denitrifikaatio). Muitakin systeemiin aineita tuovia tai siitä poistavia prosesseja ("lähteitä" ja "nieluja") voi olla, ja systeemin voidaan lisätä sisäisiä prosesseja. Lisäksi usein todelliset vesiekosysteemit ovat voimakkaasti kerrostuneita (esim. Itämeri) ja yhteydessä useihin muihin altaisiin, jolloin yhtälöt muodostuvat hankalammiksi, mutta periaate on edelleen sama.

Yhtälössä (7) olevat tilavuudet ja pitoisuudet ovat joko suoraan mitattavissa tai laskettavissa vesi- ja suolatasen perusteella johdettujen vesimassojen sekoittumista kuvaavien kaavojen avulla. Samoin

pitoisuuden muutos altaassa on arvioitavissa pitkän aikavälin trendien avulla. Näin voidaan laskea ei-konservatiivisissa prosesseissa vapautuva tai sitoutuva bruttoainemäärä. Sedimentaatio voidaan vielä erottaa tästä arvioimalla se riippumattomalla menetelmällä esim. laskemalla pintasedimenttien pitoisuuksista ja sedimentaationopeuksista, ja voidaan arvioida muiden prosessien suuruutta. Jos toisaalta voidaan käyttää luotettavia approksimaatioita ei-konservatiivisissa prosesseissa sitoutuville tai vapautuville ainemäärille, antaa eo. yhtälö jonkinlaisen mahdollisuuden ennakoida esim. kuormituksen muutoksen aiheuttamille pitoisuusvaihteluille. Heikkoutena on tietysti se, että pelkkä budjetti ei anna periaatteessa mitään tietoa itse prosessien luonteesta, eikä siis anna mahdollisuutta tarkastella pitoisuuksien muutosten vaikutusta prosesseihin. Budjettitarkastelua voidaan jossain määrin kuitenkin myös käyttää hyväksi luonnollisten prosessien, siis biologisten ja geokemiallisten ei-konservatiivisten prosessien kuvaukseen, kun ainetaseet kytketään sopivin yksinkertaistuksin niihin kemiallisiin (brutto)reaktioyhtälöihin, jotka kuvaavat näitä prosesseja.

Esim. Suomenlahden tilavuus on noin  $1100 \text{ km}^3$ , ja siihen laskevien jokien kokonaisvirtaama on noin  $100 \text{ km}^3/\text{v}$ . Vesimolekyylin viipymäaika  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$  Suomenlahdessa on siis 11 vuotta. Tämä ei kuitenkaan ole välttämättä sama kuin liuenneiden aineiden viipymäaika, sillä näistä monet voivat osallistua biologisiin prosesseihin ja kiertää vesimassassa useita kertoja orgaanisen materiaalin (hiukkasmateriaalin) ja epäorgaanisen (liuennon) olomuodon välillä ennen poistumistaan. Tästä kierrosta on seurauksena, että vaikka oletetaan vallitsevan steady-state, ei kuormittava pitoisuus kuitenkaan ole sama kuin vesimassassa mitattava pitoisuus. Suhteellinen viipymäaika  $\tau_{\text{rel}}$  joka määritellään aineen A ja veden viipymäaikojen suhteena, on siis tunnettava että voitaisiin ainetaselaskelmien avulla tehdä arvioita pitoisuuksien kehitymisestä.

$$\tau_{\text{rel}} = \tau_A / \tau_{\text{H}_2\text{O}} = A / [(dA/dt)_{\text{in}} * \tau_{\text{H}_2\text{O}}]$$

Ei-reaktiivisilla (konservatiivisilla) aineilla  $\tau_{\text{rel}} = 1$ . Näillä aineilla vedenvaihto määrää viipymisaajan, ja murtovesialueilla, kuten Itämeri, jossa on voimakas suolaisuusgradientti, konservatiivisten aineiden pitoisuudet seuraavat suoraan suolapitoisuuden muutoksia. Helposti sedimentoituville aineille, kuten Al, joka sitoutuu vajoavaan orgaaniseen materiaaliin, tai saostuu suoraan hydroksidina, viipymisaika  $< 1$ . Rauta saostuu pintakerroksessa ferrihydroksidina, mutta jos pohjanläheisessä kerroksessa on anaerobinen tila, rauta liukenee uudestaan ferro-ionina. Tämän kiertokulun ansiosta raudan suhteellinen viipymisaika  $> 1$ . Samoin biokemiallisiin prosesseihin osallistuvilla aineilla (ravinteet) suhteellinen viipymisaika  $> 1$ .

**Esimerkki.** Fosfaatin ainetase Suomenlahdessa. Yksinkertaistamiseksi tarkastellaan Suomenlahtea homogeenisena altaana, johon tulee sekä jokikuormitusta että suoraa fosfaattikuormitusta. Altaan tilavuus  $V_1 = 1100 \text{ km}^3$ , jokivirtaama  $V_r = 100 \text{ km}^3/\text{v}$ , fosfaattipitoisuus joessa  $C_r = 1 \text{ } \mu\text{mol/l}$  ( $= 1 \text{ mmol/m}^3$ ), kuormitusvirtaama  $V_q = 1 \text{ km}^3/\text{v}$ , kuormituspitoisuus  $C_q = 10 \text{ } \mu\text{mol/l}$ . Sadanta  $V_p = 5 \text{ km}^3/\text{v}$ ,  $C_p = 0.1 \text{ } \mu\text{mol/l}$ , haihdunta  $V_e = 1 \text{ km}^3/\text{v}$  ( $C_e = 0$ ). Sedimentaatio ja resuspensio sedimentistä jätetään huomioonottamatta.

Lasketaan fosfaattipitoisuus Suomenlahdessa ilman vuorovaikutusta varsinaisen Itämeren kanssa.

$$V_{\text{out}} = V_r + V_p + V_q - V_e = 105 \text{ km}^3/\text{v} = 105 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{v}$$

$$V dC/dt = 0 = (V_r C_r + V_q C_q + V_p C_p - V_{\text{out}} C - V_e C_e);$$

$C = C_{\text{out}} = 1.05 \text{ mmol/m}^3$  (huomaa että altaan tilavuudella ei ole merkitystä kun oletetaan että kuormitus on kestänyt niin kauan että tasapainotilanne ("steady-state") on ehtinyt muodostua).

Jos fosfaatti olisi konservatiivinen (ei-reagoiva), eli kun  $\tau = 1$ , olisi "steady-state"-pitoisuus tämä. Kun fosfori kiertää tuotannon ja hajoamisen kautta useitakin kertoja ennen poistumistaan, fosfaatin keskimääräinen pitoisuus vastaavasti kasvaa.

Sinänsä tällaisella vuosikeskiarvolla ei ole merkitystä Itämeren kaltaisella alueella, missä vuodenaikaisvaihtelu ja pitoisuusmuutokset sekä syvyyden että paikan suhteen ovat voimakkaat. Ainetaselaskelmaa

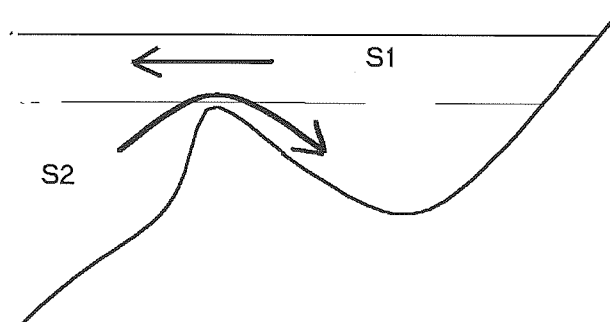
voidaan kuitenkin käyttää antamaan karkea arvio kuormituksen ja poistuman tasapainosta, ja mahdollisten muutosten suunnasta ja suuruusluokasta esim. harkittaessa jätevesien puhdistuksen pitkäaikaisvaikutuksia.

Sedimentaatio poistaa vesiekosysteemistä ympäristömyrkyjä ja muita aineita. Ainetaselaskelmissa sedimentaatio on useille aineille tärkein nielu. Sedimentaatiossa poistuvan kokonaisainemäärän arvioimiseksi voidaan myös käyttää ainetaseita, sillä kaavassa (7) keskimääräinen pitkän aikavälin pitoisuusmuutos  $dC^i/dt$  tunnetaan ja epäkonservatiivisia prosesseja kuvaava  $\Delta M^i$  jää ainoaksi tuntemattomaksi. Toisaalta  $\Delta M^i$ :n tärkeimmän komponentin, sedimentaation, määrittämiseksi voidaan käyttää muita, sedimenttitutkimusten suomia keinoja, jolloin ainetaseita voidaan käyttää edelleen muiden prosessien arvioimiseksi. Käytännössä sedimentaationopeus mitataan usein eräiden radioaktiivisten aineiden ( $^{210}\text{Pb}$  ja  $^{137}\text{Cs}$ ) avulla. Periaate on seuraava:

Lyijyn isotooppi 210 (puoliintumisaika 22.3 y) sedimenteissä on peräisin osaksi ilmakehästä tulleesta laskeumasta ("unsupported Pb") ja osaksi sedimentissä tapahtuvasta radonin isotoopin 222 hajoamisesta ("supported Pb"). Sekä  $^{210}\text{Pb}$  että  $^{222}\text{Rn}$  ovat uraani-isotoopin 238 hajoamistuotteita. Molemmat päätyvät sedimentteihin adsorboitumalla sedimentoituvaan hiukkasmateriaaliin. Lyijy-isotoopin 210 taustapitoisuuden laskemiseksi isotoopin aktiivisuus mitataan sedimentin eri syvyyksiltä. Riittävän syvällä olevasta sedimenttikerroksesta kaikki laskeumana tullut  $^{210}\text{Pb}$  on kulunut loppuun, ja jäljellä on ainoastaan  $^{222}\text{Rn}$ :n hajoamisen tuloksena muodostunutta  $^{210}\text{Pb}$ :ä. Kun tunnetaan sekä lyijy-isotoopin taustapitoisuus että pitoisuus eri syvyyksillä sedimentissä, voidaan laskea ko. sedimenttikerroksen ikä. Laskentatapa edellyttää siis sitä oletusta, että lyijy ei liiku sedimentissä huokosveden mukana, sekä sitä, että ilmakehästä mereen siirtyvä lyijymäärä pysyy vakiona.

Cesium-isotoopin 137 käyttö perustuu siihen, että sen pitoisuuden muutokset ilmakehässä, ja edelleen luonnonvesissä, aiheutuvat ydinkokeista ja häiriöistä ydinvoimateollisuudessa, ja suurten muutosten ajankohdat ovat periaatteessa tunnettuja. Cesium adsorboituu myös vesiekosysteemin sedimentoituvaan hiukkasainekseen, ja cesium-aktiivisuus on mitattavissa sedimenttinäytteestä. Itämeren alueella, varsinkin sen pohjoisissa osissa, 1986 tapahtunut Tshernobylin ydinvoimalaonnettomuus on rekisteröitynä sedimenteissä ja toimii, paradoksaalisesti kylläkin, ympäristökemian hyvänä apuvälineenä arvioitaessa Itämeren sedimentaatiota ja ainetaseita.

Seuraavaksi tarkastellaan Suomenlahden ainetasetta hieman yksityiskohtaisemmin, ottaen huomioon vedenvaihto sedimentaatio. Kerrostuneisuutta ei kuitenkaan oteta huomioon muuten kuin sikäli, että Suomenlahdelta poistuu lähinnä pintakerroksen vettä ( $S_1 \approx 7$ ) ja tilalle tulee varsinaiselta Itämereltä syvemmältä ( $S_2 \approx 10$ ). Oletetaan että suolapitoisuus pysyy vakiona ( $dS_1/dt = 0$ ) (kuvassa 5.4 on liioiteltu Suomenlahden suualueen kynnystä). Fosfaattipitoisuuden altaassa oletetaan olevan vakio  $1.0 \text{ mmol/m}^3$  (todellisuudessa siinä tapahtuu hapetus-pelkistystilanteen vaihdella suuriakin muutoksia).

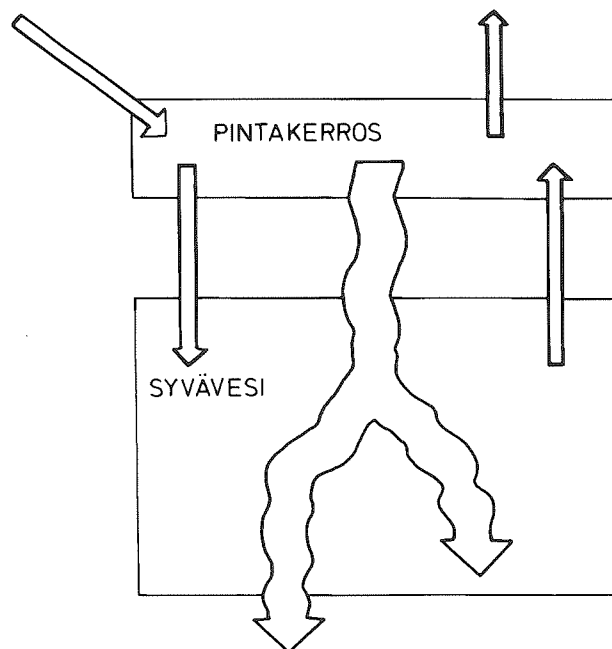


Kuva 5.4. Vesialue yhteydessä toiseen alueeseen (Suomenlahti – varsinainen Itämeri).

Kaavojen (5) ja (6) mukaan  $V_{out} = -350 \text{ km}^3/\text{v}$  (ulospäin negatiivisena!),  $V_{in} = 245 \text{ km}^3/\text{v}$ . Ei-konservatiivisten prosessien, lähinnä sedimentaation, aiheuttamaksi nettopoistumaksi tulee siis  $\Delta M^{PO_4} = 565.5 \times 10^9 \text{ mmol}/\text{v} \approx 5400 \text{ tonnia fosfaattia}$ . Jos tämä määrä jäisi Suomenlahteen, nousisi keskimääräinen fosfaattipitoisuus n.  $0.5 \text{ mmol}/\text{m}^3$  vuosittain.

#### 5.4.3 Valtameren ainetaseet

Valtameren ainetasemallissa voidaan yksinkertaisimmillaan unohtaa horisontaaliset erot. Tärkein vesimassoja erottava tekijä on lämpötilaerosta aiheutuva tiheysero ohuen pintakerroksen ja kylmän syvän veden välillä. Lämpötilan muutossyvyys on ns. termokliini. Sen syvyys vaihtelee; se on syvimmillään päiväntasaajalla (n. 1 km), ja se nousee napa-alueita lähestyttäessä pintaan, ja muodostaa horisontaalisen erottavan tekijän polaaristen ja lauhkean vyöhykkeen vesimassojen välille. Pääosa valtameren kasvituotannosta tapahtuu lämpimän ja lauhkean vyöhykkeen pintavesissä. Polaarialueiden kylmä pintavesi tuottaa myös kasviplanktonia, mutta se on alueeltaan pieni ja tuotantokaudeltaan lyhyt. Yksinkertainen valtameriainetasemalli on seuraavassa:



Kuva 5.5. Valtameren 2-kerrosmalli.

Tätä ajattelumallia voidaan harjoitella soveltamalla sitä valtameren fosfaattitaseeseen.

**a) Kuormitus.** Pääkuormituslähteen muodostavat joet. Niiden yhteiseksi virtaamaksi on arvioitu noin  $3.75 \cdot 10^{16} \text{ kg}/\text{vuosi}$ . Keskimääräinen fosfaattipitoisuus jokivedessä on luokkaa  $0.5 \mu\text{mol}/\text{l}$ , joten kokonaiskuormitus on

$$Q_i = 18.75 \cdot 10^9 \text{ mol}(\text{PO}_4^{3-})/\text{vuosi}$$

Vettä haihtuu yhtä paljon kuin sitä jokivesien mukana tulee, mutta haihtuma ei poista fosfaattia.

**b) Varastoituminen sedimentteihin.** Koska oletetaan, että valtamerissä vallitsee tasapainotilanne, varastoituu sedimentteihin yhtä paljon fosfaattia kuin kokonaiskuormitus tuo.

$$Q_s = 18.75 \cdot 10^9 \text{ mol}(\text{PO}_4^{3-})/\text{vuosi}$$

**c) Advektion** (vajoavan ja kumpuavan vesimassan (downwelling, upwelling)) kuljettamat ainemäärät. Valtamerien vesimassojen ikä voidaan määrittää mm.  $^{14}\text{C}$ -menetelmän avulla.

Sen perusteella on arvioitu, että advektioon ja kumpuamiseen liittyvät vesimäärät ovat luokkaa  $7.5 \cdot 10^{17}$  kg/vuosi. Pintaveden fosfaattipitoisuus on keskimäärin luokkaa  $0.1 \mu\text{mol/l}$  ja syväveden  $2.5 \mu\text{mol/l}$  (fosfaatti on biorajoittaja, joka sitoutuu orgaanisen materiaalin tuotannossa ja vapautuu uudelleen sen hajotessa).

$$Q_d = 75 \cdot 10^9 \text{ mol}(\text{PO}_4^{3-})/\text{vuosi}$$

$$Q_u = 1875 \cdot 10^9 \text{ mol}(\text{PO}_4^{3-})/\text{vuosi}$$

**d) Hiukkasaineksen vajoaminen.** Koska sekä pintavedessä että syvävedessä fosfaattipitoisuus on vakio, täytyy hiukkasaineksen vajoamisen mukana kulkeutuvan fosfaattimäärän tasapainottaa kuormituksessa ja advektioprosesseissa siirtyvien ainemäärien ero.

$$Q_p = Q_i + Q_u - Q_d = 1818.75 \cdot 10^9 \text{ mol}(\text{PO}_4^{3-})/\text{vuosi}$$

**e) Syvävedessä kiertoon vapautuva fosfaatti.** Vajoavasta orgaanisesta hiukkasmateriaalista suuri osa hajoaa ennen lopullista sedimentoitumista, jolloin siinä oleva fosfaatti vapautuu uudestaan kiertoon. Kiertoon tuleva fosfaattimäärä on siis

$$Q_r = Q_p - Q_s = 1800 \cdot 10^9 \text{ mol}(\text{PO}_4^{3-})/\text{vuosi}$$

Kokonaan sedimentoituu pois käytöstä vain noin 1 % vajoavan hiukkasaineksen syväveteen tuomasta fosfaatista, 99 % vapautuu takaisin kiertoon. Jokainen fosfaattimolekyyli sitoutuu ja vapautuu siis keskimäärin sata kertaa, ennen lopullista sedimentoitumistaan. (Tästä saadaan toinen arvio viipymisajan arvioimiseksi; yhden kierroksen keskimääräinen aika (valtamerten kokonaissekoittumisaika) = 1000 vuotta, joten  $\tau = 10^5$  vuotta.)

#### *Lähteet:*

Garrels, R.M., MacKenzie, F.T. & Hunt, C. 1975: Chemical cycles and the global environment. assessing human influences. – William Kaufmann, Inc. Los Altos California.

Broecker, W.S. & Peng, T.-H. 1982: Tracers in the Sea. – Eldigio Press.

#### *Lisälukemista:*

Baird, C.: Environmental Chemistry. – Freeman 2000.

Jacques, G. and Le Treut, H. Climate Change. – Unesco Publishing 2005.

## 6. HIILIDIOKSIDIREAKTIOT VESIYMPÄRISTÖSSÄ, ALKALINITEETTI

Suurin osa maapallon hiilestä on sitoutunut karbonaateina maaperään, kallioperään ja sedimentteihin, eikä siis juuri osallistu luonnon kiertokulkuun. Noin 75 % tästä on epäorgaanisina yhdisteinä ja loput erilaisina orgaanisina yhdisteinä. Vain noin 1 % kokonaishiilestä on biosfäärissä (biomateriaali, humus, luonnonvedet), fossiilisinä polttoaineina ja atmosfäärissä.

Ilminen on vaikuttanut ympäristöönsä vasta parin sadan vuoden ajan, mutta sinä aikana käyttänyt hyväkseen valtavan määrän vuosimiljardien aikana keräytyneestä hiilestä polttoaineena.

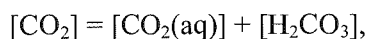
Jo 1800-luvulla, kun jääkausien olemassaolo maapallon historiassa keksittiin, laskettiin että puolittamalla ilmakehän hiilidioksidipitoisuus saataisiin aikaan lämpösteilyn tasapainossa sellainen muutos joka voisi aiheuttaa jääkauden. Ensimmäisen yhtenäisen teorian kasvihuonekaasujen vaikutuksesta maapallon ilmakehään ja keskilämpötilaan esitti ruotsalainen kemisti Svante Arrhenius 1800-luvun lopulla (Arrhenius 1896<sup>4</sup>). Voimakkaasti kasvava fossiilisten polttoaineiden käyttö ei kuitenkaan silloin aiheuttanut teoreettisten laskelmien ohella huolta, sillä kuviteltiin, että valtameret pystyvät absorboimaan ilmakehään vapautuvan hiilidioksidin.

1950-luvulla osoitettiin (Roger Revelle) että valtameret kykenevät absorboimaan vain noin 50 % ilmakehän hiilidioksidikasvusta, ja lisäksi, että tämä "puskurointikyky" ajanmittaan väistämättä heikenee. Samoihin aikoihin (1958) David Keeling aloitti tarkan aikasarjaseurannan Mauna Loalla. Seuranta osoitti nopeasti CO<sub>2</sub>-pitoisuuden kasvun ilmakehässä. 1983 aloitettiin ilmakehän ja Atlantin pintaveden CO<sub>2</sub>-pitoisuuden seuranta Bermudalla.

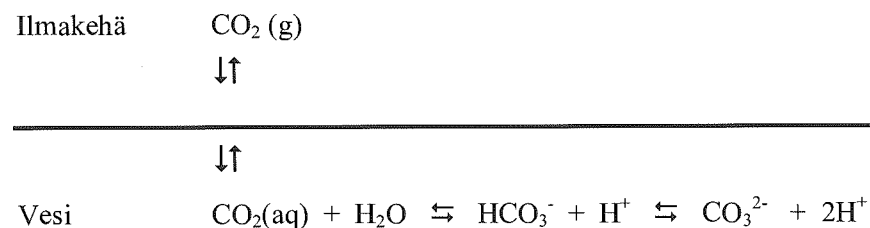
Viimeisten parinkymmenen vuoden aikana tehdyt globaalit havainnot osoittavat että arvioidusta 246·10<sup>9</sup> tonnista hiilidioksidia joka on päässyt ilmakehään teollistumisen alettua 1800-luvun alussa, noin 118·10<sup>9</sup> tonnia on liennut valtameriin, eli noin 48 %. Valtameret siis jarruttavat tehokkaasti ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden nousua. Tällä hetkellä kuumin kysymys onkin, miten pitkälle maapallon valtameret voivat jatkaa tätä absorptiota. Tähän kysymykseen vastaaminen edellyttää tutustumista valtamerien maailmanlaajuiseen kiertoon, ainetaseisiin, biologisiin prosesseihin, ja epäorgaanisen hiilen kemiaan merivedessä.

### 6.1 Hiilidioksidin reaktiot vedessä

Vedessä hiilidioksidi esiintyy neljässä epäorgaanisessa muodossa: liuenneena hiilidioksidina CO<sub>2</sub>(aq), dissosioitumattomana hiilihappona H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bikarbonaattina HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ja karbonaattina CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Dissosioitumattoman hiilihapon H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja liuenneen hiilidioksidin osuus on kuitenkin vain alle 1% liuenneen epäorgaanisen hiilen kokonaismäärästä. Lisäksi vesiliuoksissa liennut hiilidioksidi ja dissosioitumaton hiilihappo ovat analyttisesti identtiset, joten merkitään



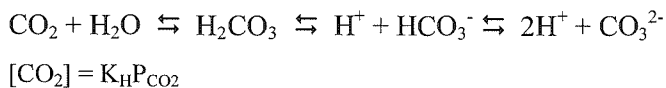
ja ne tavallisesti käsitelläänkin yhtenä kokonaisuutena. Hiilidioksidi poikkeaa siis muista ilmakehän kaasuista sillä se reagoi kemiallisesti vedessä:



<sup>4</sup> Arrhenius, S. 1896: On the influence of carbonic acid upon the temperature of the ground. – Philosophical Magazine and Journal of Science, April 1896.

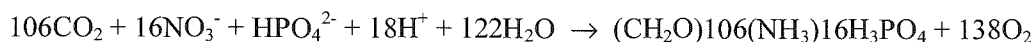


Hiilidioksidin pitoisuus ilmakehässä on nykyisin n. 380  $\mu\text{atm}$ , eli 0.038%. Se liukenee veteen Henryn lain mukaan, ja muodostaa hiilihappoa, joka dissosioituu veden kanssa reagoiessaan bikarbonaatiksi ja karbonaatiksi. Hiilidioksidin liukoisuus veteen määräytyy näiden molempien tasapainojen seurauksena:

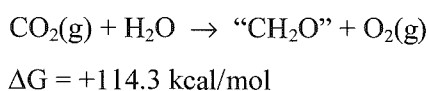


Ilmakehästä liukenevan hiilidioksidin lisäksi hiilidioksidia vapautuu veteen erilaisten hajoamis- ja hengitysprosessien tuotteena. Yhteyttämisreaktio puolestaan kuluttaa hiilidioksidia.

Redfield-Ketchum-Richards



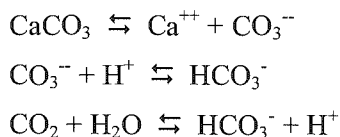
eli yksinkertaistettuna



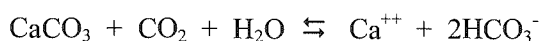
(Energia kasvaa, joten reaktion aikaan saamiseen tarvitaan ulkoinen energialähde. Vastaavasti vastakkaisessa hengitysprosessissa vapautuu energiaa, jonka reaktion välittävät mikrobit käyttävät hyväkseen).

Pintavesi pyrkii aina tasapainoon ilmakehän kanssa, joten vesiympäristö toimii siis vuodenaikasta, lämpötilasta ja perustuotannon/hajoamisen intensiivisyydestä riippuen sekä hiilidioksidin pitoisuuden että -lähteenä. Suljetuissa systeemeissä (esim. pohjavesissä) hiilidioksidipitoisuus voi olla paljon suurempi kuin ilmakehän kanssa tasapainossa olevassa vesimassassa.

Lisäksi tasapainon asettumiseen vaikuttaa kalsiumkarbonaatin liukeneminen:

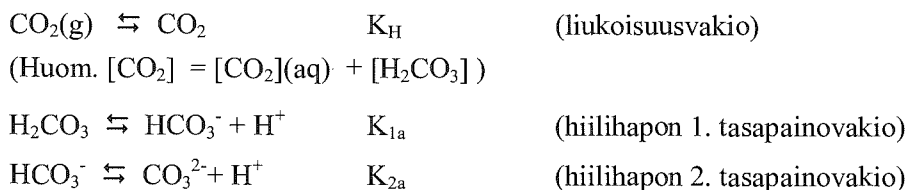


eli



Ilmakehän kasvava hiilidioksidipitoisuus siis lisää kalsiumkarbonaatin liukoisuutta.

Hiilihappotasapainoon liittyvät reaktiot ja tasapainovakiot ovat seuraavat:



Epäorgaanisen hiilen kemiaan liittyvät komponentit ovat siis

$p\text{CO}_2(\text{g})$	hiilidioksidin osapaine ilmakehässä
$[\text{CO}_2](\text{aq}) + [\text{H}_2\text{CO}_3]$	liunneen hiilidioksidin pitoisuus (hiilidioksidin osapaine vedessä, $p\text{CO}_2(\text{aq})$ tai fugasiiteetti)
$[\text{HCO}_3^-]$	bikarbonaatti-ionin pitoisuus
$[\text{CO}_3^{2-}]$	karbonaatti-ionin pitoisuus
$[\text{H}^+]$	vetyioni-(protoni-)pitoisuus

Hiilihappo, bikarbonaatti ja karbonaatti eivät ole erikseen mitattavissa, joten määritellään vielä mitattavissa oleva hiilidioksidin liuenneiden muotojen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ja  $\text{CO}_3^{2-}$  summa, liuennut epäorgaaninen kokonaishiili, DIC, seuraavasti:

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Tästä käytetään myös merkintöjä  $\text{TCO}_2$ ,  $\text{C}_\text{T}$ , sekä  $\Sigma\text{CO}_2$ . Lopuksi määritellään vielä karbonaattisysteemiin läheisesti liittyvä suure, alkaliniteetti:

$$\text{CA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Kokonaishiili DIC kuvaa siis epäorgaanisen hiilen kokonaispitoisuutta, kun taas alkaliniteetti kuvaa epäorgaanisen hiilen kokonaisvarausta.

Vesiympäristössä esiintyviä epäorgaanisen hiilen kemiaan liittyviä 6 muuttujaa  $[\text{CO}_2]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{H}^+]$ , DIC ja TA sitoo siis toisiinsa neljä yhtälöä: hiilihapon kaksi tasapainoyhtälöä, sekä kokonaishiilen DIC ja kokonaisvarauksen CA yhtälöt. Kaikkien komponenttien määrittämiseksi tarvitaan siis  $6 - 4 = 2$  muuttujan kokeellinen mittausta.

Mikäli halutaan laskea myös hiilidioksidin osapaine ilmakehässä,  $\text{pCO}_2$ , tulee mukaan myös yksi lisäyhtälö, Henryn laki, ja edelleen kahden muuttujan määrittäminen periaatteessa riittää. Vastaavasti, mikäli ylikyllästystilanteissa (harvoin makeissa vesissä) mukaan joudutaan ottamaan vielä kalsiumkarbonaatin liukoisuus, kasvaa muuttujien lukumäärä yhdellä (kalsiumioni), mutta vastaavasti mukaan tulee myös yksi yhtälö (kalsiumkarbonaatin liukoisuustulo), joten edelleen selvittää periaatteessa vain kahden muuttujan kokeellisella mittauksella.

Esimerkkinä lasketaan epäorgaanisen hiilen komponenttien pitoisuudet kun mitatut suureet ovat pH ja DIC. Ioniosuudet ovat:

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{CO}_2] = \alpha_0 \text{DIC}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 \text{DIC}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 \text{DIC}$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$1/\alpha_0 = \text{DIC}/[\text{CO}_2]$$

$$= \{[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\}/[\text{CO}_2]$$

$$= 1 + [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] + [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CO}_2]$$

$$= 1 + K_1/[\text{H}^+] + K_2[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+][\text{CO}_2]$$

$$= 1 + K_1/[\text{H}^+] + K_1K_2/[\text{H}^+]^2,$$

ja siis

$$\alpha_0 = \{1 + K_1/[\text{H}^+] + K_1K_2/[\text{H}^+]^2\}^{-1}$$

Samalla tavoin johdetaan  $\alpha_1$  ja  $\alpha_2$ :

$$\alpha_1 = \{[\text{H}^+]/K_1 + 1 + K_2/[\text{H}^+]\}^{-1}$$

$$\alpha_2 = \{[\text{H}^+]^2/K_1K_2 + [\text{H}^+]/K_2 + 1\}^{-1}$$

Henryn lain mukaan tasapainotilanteessa veteen liuenneen kaasun konsentraatio on suoraan verrannollinen sen osapaineeseen ilmassa:

$$C_i = K_H^i P_i,$$

$$[\text{CO}_2] = K_H P_{\text{CO}_2}$$

Hiilidioksidin osapaineen ja pH:n avulla lausuttuina hiilidioksidikomponenttien pitoisuudet ovat siis:

$$\text{DIC} = (1/\alpha_0)K_{\text{H}}P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = (\alpha_1/\alpha_0)K_{\text{H}}P_{\text{CO}_2} = (K_1/[\text{H}^+])K_{\text{H}}P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (\alpha_2/\alpha_0)K_{\text{H}}P_{\text{CO}_2} = (K_1K_2/[\text{H}^+]^2)K_{\text{H}}P_{\text{CO}_2}$$

Osapaineen sijasta käytetään myös termiä fugasiteetti. Hiilidioksidin fugasiteetti  $f\text{CO}_2$  vesiliuoksessa tarkoittaa hiilidioksidin "aktiivista" osapainetta, kun taas osapaine  $p\text{CO}_2$  on hiilidioksidin mooliosuuden ja kokonaispaineen tulo. Kaasumaisen hiilidioksidin epäideaalisesta käyttäytymisestä (ts. kaasu ei noudata ideaalikaasun tilanyhtälöä) aiheutuen hiilidioksidin fugasiteetti on 3-4 % pienempi kuin osapaine.

**Esimerkki.** Pintavesi ( $S = 35$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8.10$ ,  $\text{DIC} = 2.1$  mmol/kg) tasapainossa ilmakehän kanssa. Hiilidioksidin osapaine ilmakehässä  $P_{\text{CO}_2} = 365$  ppm. Lasketaan epäorgaanisen hiilen komponenttien osuudet. Eo. yhtälöiden avulla saadaan

$$[\text{CO}_2] = 10.4 \mu\text{mol/kg}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1818 \mu\text{mol/kg}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 272 \mu\text{mol/kg}$$

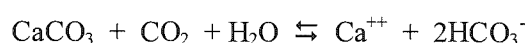
Liuenneesta hiilidioksidista siis 86.5 % on bikarbonaattina, 13 % karbonaattina ja vain 0.5 % hiilidioksidina (tai hiilihappona).

Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvaessa mereen liukenee kyllä enemmän hiilidioksidia, mutta epäorgaanisen hiilen komponenttien suhteissa tapahtuu muutoksia:

$p\text{CO}_2(\text{atm})$	280 $\mu\text{atm}$	560 $\mu\text{atm}$
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	8 $\mu\text{mol/kg}$	15 $\mu\text{mol/kg}$
$\text{HCO}_3^-$	1617 $\mu\text{mol/kg}$	1850 $\mu\text{mol/kg}$
$\text{CO}_3^{2-}$	268 $\mu\text{mol/kg}$	176 $\mu\text{mol/kg}$
DIC	1893 $\mu\text{mol/kg}$	2040 $\mu\text{mol/kg}$
pH	8.15	7.91

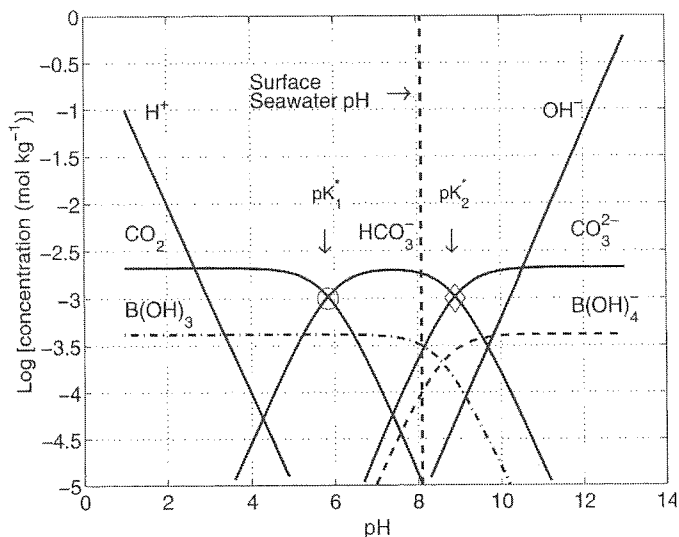
Listaan on merkitty epäorgaanisen hiilen komponenttien muutokset, kun ilmakehän hiilidioksidin osapaine on kaksinkertaistunut esiteollisesta arvosta ( $p\text{CO}_2 \approx 280 \mu\text{atm}$  ilmakehässä). Liuenneen hiilidioksidin osapaine kasvaa tällöin myös (lähes) kaksinkertaiseksi Henryn lain mukaisesti (liukoisuus hieman heikkenee olosuhteiden muuttuessa,  $K_{\text{H}}$  ei ole aivan vakio), mutta epäorgaanisen kokonaishiilen suhteellinen kasvu on vain alle kymmenesosa tästä. Tästä suhteesta käytetään nimitystä Revelle-tekijä. Se kuvaa sitä muutosta, joka tapahtuu valtamerten kyvyssä puskuroida hiilidioksidin osapaineen muutoksen vaikutuksia.

Hiilidioksidin osapaineen kasvaessa myös liuenneen hiilihapon pitoisuus kasvaa, ja siis pH laskee. Esiteolliseen kauteen verrattuna valtamerten pintakerroksen pH on jo nykyisin laskenut 0.12 yksikköä. Osapaine 560  $\mu\text{atm}$  saavutetaan todennäköisesti kuluvan vuosisadan puolivälissä. Meriveden pH tulee siis edelleen laskemaan, millä tulee olemaan vaikutusta merieliöstön tukirakenteiden muodostumiseen. Useiden eliölajien tukirakenteet ovat kalsiumkarbonaattia, jonka saostamiseksi täytyy vedessä olla riittävästi kalsium- ja karbonaatti-ioneja. Valtamerissä näin on; erityisesti valtamerten pintavesi on ylilyllästettyä kalsiumkarbonaatin suhteen. Itämeren vähäisestä suolapitoisuudesta aiheutuen liukoisuustulo ylittyy vain niukasti kesäisin. Itämeren kotilot ja äyriäiset ovatkin ohutkuorisempia kuin esim. Pohjanmeren vastaavat eliöt. Liuennut hiilidioksidi ja happamuus lisää kalsiumkarbonaatin liukoisuutta:



mikä heikentää siis eliöiden mahdollisuuksia kasvattaa kalsiumkarbonaattiin perustuvaa tukirakennetta.

Vesiliuoksessa esiintyvien hiilidioksidikomponenttien logaritmiset pitoisuudet pH:n funktiona. (esimerkkinä hiilen kokonaispitoisuus  $\text{DIC} = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) ovat seuraavassa kuviossa.



Kuva 6.1. Bjerrum-kuvio ( $\text{DIC}=2.1 \text{ mmol/kg}$ ,  $S=35$ ,  $T=25^\circ$ ). (Lähde: Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001.)

Tasapainovakiot ovat “ehdollisia”, ts. niiden arvot riippuvat lämpötilasta, paineesta (syvyydestä) ja suolapitoisuudesta. Vakioiden arvot erilaisissa olosuhteissa voidaan laskea suurella tarkkuudella niille kehitettyjen kokeellisten kaavojen avulla. Seuraavassa likimääräisiä tasapainovakioiden arvoja erilaisissa olosuhteissa:

Suolaton (makea) vesi:

T	$\text{pK}_h$	$\text{pK}_{1a}$	$\text{pK}_{2a}$
0	1.11	6.58	10.63
10	1.27	6.46	10.49
20	1.41	6.38	10.38

Valtamerivesi (saliniteetti 35 PS-asteikolla):

T	$\text{pK}_h$	$\text{pK}_{1a}$	$\text{pK}_{2a}$
0	1.19	6.15	9.40
10	1.34	6.08	9.28
20	1.47	6.02	9.17

Osapaine ja pH ovat myös paineesta ja lämpötilasta riippuvia. Merivesissä TA ja DIC riippuvat myös saliniteetista, TA myös fosfaatti-, silikaatti-, ammoniakki- ja rikkivetytypitoisuuksista. Kaikki em. tasapainovakiot riippuvat lämpötilasta, paineesta ja saliniteetista. Näin ollen systeemin täydelliseen hallintaan tarvitaan varsin paljon tietoja. Tilannetta vaikeuttaa myös se, että TA voidaan määrittellä usealla tavalla riippuen meriveden heikkojen happojen mukaanotosta, ja pH:n määrittelyä on olemassa neljä erilaista asteikkoa (vapaa pH, merivesi-pH, totaali pH, ja NBS-pH. Lisäksi reaktioiden tasapainovakiot  $K_1$ ,  $K_2$ , ... ovat eri tavoin määriteltävissä eri pH-asteikoilla ja pitoisuusasteikoilla. Erilaiset määrittelyt aiheuttavat pääasiassa vain pieniä muutoksia TA:n ja DIC:n tasapainopitoisuuksiin, mutta niillä voi olla huomattava merkitys laskettaessa pH-arvoa, fugasiteettia tai hiilidioksidin osapainetta.

### 6.3 Hiilidioksidi ja meriveden pH

Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden nousun seurauksista kiistellään edelleen, vaikka jo 1896 ruotsalainen kemisti Svante Arrhenius esitti kasvihuoneilmiötä kuvaavan teorian. Tiedetään, että maapallolla vallitsee kasvihuoneilmiö, muutenhan maapallon keskilämpötila olisi useita kymmeniä asteita alempi kuin se on. Tiedetään myös että kasvihuoneilmiön aiheuttavat kaasut ovat hiilidioksidi, metaani ja vesi. On siis luonnollista olettaa, että hiilidioksidipitoisuuden nousu ilmakehässä tehostaa kasvihuoneilmiötä, ja siis aiheuttaa maapallon lämpötilan nousua. Vaikeuden aiheuttaa tietysti se, että ei voida aukottomasti todistaa etteikö olisi olemassa myös muita mekanismeja jotka vaikuttaisivat samaan suuntaan kuin hiilidioksidipitoisuuden nousu.

Edellä kerrottu antaa myös hyvän asean Kioton sopimuksen vastustajille. Hiilidioksidipitoisuuden nousu aiheuttaa kuitenkin myös toisen ilmiön, joka puolestaan on kiistaton eikä perustu olettamuksiin. Hiilidioksidin nousu happampoittaa hitaasti maapallon vedet.

Muiden ilmakehän kaasujen tavoin myös hiilidioksidi liukenee meriveteen. Muista kaasuista poiketen se kuitenkin reagoi veden kanssa, muodostaen hiilihappoa. Hiilihappo puolestaan dissosioituu ensin bikarbonaatiksi ja sitten karbonaatiksi. Näiden reaktioiden tasapaino määrää veden happamuuden. Merivesissä on otettava huomioon myös kalsiumkarbonaatin liukoisuustulo. Kalsiumhan on yksi meriveden suolaisuuden aiheuttavista pääioneista.

Sadevesissä, samoin kuin ja järvivesissä Fennoskandian graniittiperän alueella, hiilidioksiditasapaino muodostuu lähes pelkästään liuenneesta hiilidioksidista ja pH:n muodostuminen on yksinkertainen:

#### a) $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - ilmakehä, ei yhteyttä $\text{CaCO}_3$ -faasiin.

Sadevesi on esimerkki tällaisesta tasapainosta. Tällöin periaatteessa hiilidioksidin liukeneminen ilmakehästä sadeteen määrää pH-arvon. Samoin graniittikallioperän järvivesissä ionipitoisuudet ovat erittäin pienet, vesi on lähes tislattua.

Kemiallisissa tasapainolaskuissa pyritään yleensä ensimmäiseksi tarkastelemaan osallistuvien aineiden suuruusluokkia, ja sillä perusteella yksinkertaistamaan tehtävää. Koska hiilihapon dissosioitumisvakiot ovat varsin etäällä toisistaan, voidaan olettaa, että muodostuva virhe ei ole kovin suuri, kun lasketaan tulos olettaen, että  $[\text{CO}_3^{2-}]$  voidaan jättää ottamatta huomioon. Ratkaistaan tasapainotilanne käyttäen kahta tapaa, ensin approksimoiden siten, että jätetään huomiotta hiilihapon toinen happovakio, ja sitten katsotaan miten ratkaisu vaikeutuu jos pyritään tarkkaan ratkaisuun jossa toinen happovakio otetaan huomioon. Hiilidioksidin osapaine ilmakehässä on n.  $3.6 \times 10^{-4}$  atm.

1. tapa:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{\{K_1[\text{H}_2\text{CO}_3^*]\}} = \sqrt{\{K_1 K_H P_{\text{CO}_2}\}}$$

$$\text{pH} = 0.5(6.38 + 1.41 + 3.44) = 5.62$$

pH on siis selvästi happamen puolella. Vaikka ratkaisu on periaatteessa virheellinen, ei virhe voi olla kovin suuri, sillä tässä pH:ssa karbonaattipitoisuus on äärimmäisen pieni.

2. tapa: Tarkka ratkaisu. Otetaan huomioon bikarbonaatin dissosioituminen:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H P_{\text{CO}_2}, \text{ joten}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1[\text{H}_2\text{CO}_3^*]/[\text{H}^+] = K_1 K_H P_{\text{CO}_2}/[\text{H}^+]$$

toisaalta:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/K_2$$

ja

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}^+] \text{ (varausehto)}$$

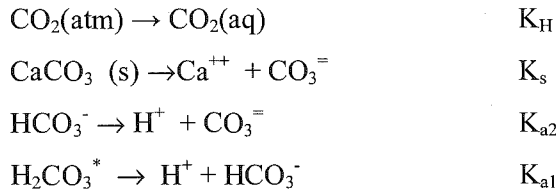
Tästä tulee 3. asteen yhtälö pH:n ratkaisemiseksi. Tavallisesti siis tyydytään approksimoiviin laskutapoihin, eli tässä tapauksessa oletetaan että varausehdoksi riittää  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ .

Happosateista ja yleensä happamasta laskeumasta puhuttaessa pitää siis muistaa, että sadevesi on luonnostaan lievästi hapanta siihen liuenneen hiilihapon ansiosta. Vasta kun vahvojen happojen myötä sadeveden pH on selvästi alle viiden (joskus jopa 2 – 3), puhutaan happamasta laskeumasta.

### b) $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Merivesissä on siis otettava huomioon myös kalsiumkarbonaattitasapaino.

Reaktiot:



Dissosioitumaton hiilidioksidi voidaan lausua hiilidioksidin osapaineen avulla, koska systeemin oletetaan olevan tasapainossa ilmakehän kanssa:

$$[\text{CO}_2](\text{aq}) = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2} (= \alpha_0 \text{ DIC})$$

Lisäksi voidaan käyttää varausehtoa:

$$2[\text{Ca}^{++}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \text{DIC} (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [\text{OH}^-]$$

⇒ 4 yhtälöä ja 6 muuttujaa. Koska hiilidioksidin osapaine oletettiin tunnetuksi, muut muuttujat voidaan lausua sen avulla ja ratkaista pH:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}] &= K_{\text{s}}/[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{s}}/(\text{DIC} \cdot \alpha_2), \text{ ja} \\ \text{DIC} &= K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2} / \alpha_0, \text{ joten} \\ [\text{Ca}^{++}] &= K_{\text{s}} \alpha_0 / (K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2} \alpha_2) \end{aligned}$$

Sijoittamalla  $[\text{Ca}^{++}]$ :n lauseke ja  $[\text{OH}^-] = K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$  varausehtoon voidaan  $[\text{H}^+]$  periaatteessa ratkaista. Yhtälö on kuitenkin varsin hankala ja ratkaistavissa vain numeerisesti.

Ratkaisua voidaan yksinkertaistaa approksimoimalla elektroneutraalisuusehtoa:

$$2[\text{Ca}^{++}] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

sillä muut komponentit ovat vähintään 2 kertaluokkaa pienemmät. Toisaalta oletettiin myös että merivesi on tasapainossa sekä ilmakehän hiilidioksidin että sedimentoituvan kalsiumkarbonaatin kanssa. Tällöin lasku voidaan esittää seuraavasti:

$$\text{Koska } \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+, \text{ on } [\text{HCO}_3^-] = K_{\text{a}1} * [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+] = K_{\text{a}1} K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]$$

$$\text{Liukoisuustulon mukaan } [\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{s}} / [\text{CO}_3^{2-}].$$

$$\text{Toisaalta } [\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{a}2} * [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+].$$

Elektroneutraalisuusehto on siis

$$2K_{\text{s}}[\text{H}^+] / (K_{\text{a}2} * [\text{HCO}_3^-]) = [\text{HCO}_3^-], \text{ eli } [\text{H}^+] = K_{\text{a}2} * [\text{HCO}_3^-]^2 / 2K_{\text{s}}, \text{ ja sijoittamalla } [\text{HCO}_3^-]:\text{n lauseke ja ratkaisemalla } [\text{H}^+] \text{ saadaan}$$

$$[\text{H}^+]^3 = (K_{\text{a}2} * K_{\text{a}1}^2 * K_{\text{H}}^2 * (P_{\text{CO}_2})^2) / 2K_{\text{s}}$$

$$\text{eli siis } \text{pH} = (1/3) * (\text{pK}_{a2} + 2\text{pK}_{a1} + 2\text{pK}_H + 2\text{p}(\text{pCO}_2) + \log 2 - \text{pK}_s$$

35 S ja 25 C merivedelle  $\text{pK}_{a1} = 5.856$ ,  $\text{pK}_{a2} = 8.925$ ,  $\text{pK}_H = 1.547$ ,  $\text{pK}_s = 6.369$  (kalsiitti).

Siis kun  $\text{pCO}_2 = 370 \mu\text{atm} = 3.7 * 10^{-4}$  ja  $\text{p}(\text{pCO}_2) = 3.432$ , on

$$\text{pH} = 8.176$$

Meriveden pH riippuu siis hiilidioksidin osapaineesta. Esiteollisella kaudella  $\text{pCO}_2 = 280 \mu\text{atm}$ , eli  $\text{p}(\text{pCO}_2) = 3.553$ , ja siis tällöin

$$\text{pH} = 8.256$$

Meriveden pH on siis selvästi laskenut.

Hiilidioksidin aiheuttamassa luonnonvesien ja merivesien happamoitumisessa on siis kysymys aivan eri asiasta kuin "perinteisessä" happosateiden aiheuttamassa happamoitumisessa. Haposateethan kiusasivat erityisesti Fennoskandian lähes tislattua vettä muistuttavia järviä, joissa graniitin liukenemattomuuden takia ei ole juuri minkäänlaista puskurointia happamuuden muutoksia vastaan. Esimerkiksi keski-Euroopan kalsiittimaaperä antaa paljon paremman suojan liuenneen karbonaatin muodossa, eikä happamoituminen ole koskaan ollutkaan ongelma siellä. Samoin merivesien luontainen alkaliniteetti, joka voiaan osittain ymmärtää suolaisuuden osana, suojaa merivesiä varsinaisten happosateiden vaikutuksilta. Hiilidioksidin aiheuttama happamoituminen on hitaampaa, mutta sitä vastaan ei voida taistella muuten kuin yksinkertaisesti vähentämällä ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta.

### 6.3 Alkaliniteetti

Luonnonvesien koostumus on seurausta sekä geokemiallisista että biologisista prosesseista. Veden kiertokulku ilmakehästä sateena maaperään ja meriin ja takaisin ilmakehään huuhtoo mukanaan maaperän emäksisiä mineraaleja. Sadevesi on lievästi hapanta siihen liuenneen hiilidioksidin ansiosta, joten se kykenee tehokkaasti liuottamaan mineraaleja. Luonnonvesien pH muodostuu lähinnä liuenneen hiilidioksin ja liuenneiden emäksisten mineraalien, aluminosilikaattien ja karbonaattien dissosiaatiosta ja tasapainoista. pH-arvo on lähellä neutraalia, joten ilman puskuroivaa mekanismia pienetkin happotai emäslisäykset vaikuttaisivat voimakkaasti happamuuteen.

Alkaliniteetti tarkoittaa liuoksen kykyä sitoa protoneita. Se on siis heikkojen happojen anionien pitoisuuksien summa vähennettynä vetyioneja luovuttavien heikkojen happojen summalla: Alkaliniteettiä käytetään siis ennen kaikkea mittaamaan vesiliuoksen kykyä vastustaa pH-muutoksia, sitä nimitys alkaliniteettikin kuvaa. Ilmakehän hiilidioksidin lisääntyessä tämä puskurikyky on saanut erityisen luonteen; valtamerien kyky liuottaa ilmakehän hiilidioksidia riippuu ratkaisevasti meriveden pH-arvosta, johon alkaliniteetti puolestaan vaikuttaa.

Alkaliniteetti voidaan määritellä hieman eri tavoin tarkoituksesta riippuen. Alkaliniteetti mitataan yleisesti titrauksella, jolloin saadaan ns. kokonaisalkaliniteetti TA. Kokonaisalkaliniteetti sisältää, paitsi bikarbonaatin ja karbonaatin osuuden, myös mahdollisten muiden heikkojen happojen anionien osuuden. Makeissa vesissä kokonaisalkaliniteetti on kuitenkin lähes sama kuin karbonaattialkaliniteetti; erona on vain hydroksyyli-ionin OH<sup>-</sup> ja protonin H<sup>+</sup> vaikutus. Meriveden kokonaisalkaliniteetti koostuu useammasta tekijästä (DOE 1994):

$$\text{TA}_{\text{sw}} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] \\ - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

Silikaatin, fosfaatin, ammoniakkin, rikkivedyn ja fluoridin pienten pitoisuuksien takia useimmiten käytetään kuitenkin yksinkertaistettua määritelmää

$$\text{TA}_{\text{sw}} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$$

Merivesissäkin on karbonaattisysteemillä ylivoimaisesti suurin merkitys alkaliniteettiin, mistä syystä määritellään myös karbonaattialkaliniteetti  $A_C$ :

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Merivesissä on siis karbonaattisysteemin lisäksi muitakin heikkojen happojen anioneja jotka voivat sitoa protoniteita, mutta boraattia lukuunottamatta niiden pitoisuudet ovat häviävän pieniä bikarbonaattiin ja karbonaattiin verrattuina. Meriympäristön pH-alueella käytännössä tärkein on bikarbonaatti (kuva 5.1). Noin 77 % alkaliniteetista muodostuu bikarbonaatista, 19 % karbonaatista, 3,7 % boraatista  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , 0,3 % hydroksyyli-ionista  $\text{OH}^-$ .

Vaikka ero karbonaattialkaliniteetin ja kokonaisalkaliniteetin välillä on siis pieni, sillä on vaikutus laskennalliseen fugasiteettiin ja hiilidioksidin osapaineeseen. Mikäli kuitenkin alkaliniteettia käytetään lähinnä jäljittimenä ja ekologisten muutosten indikaattorina, merkitään tavallisesti käytännössä myös merentutkimuksessa  $TA \approx A_C$ .

Alkaliniteetti kuvaa siis veden puskurikykyä happolisäyksiä vastaan. Luonnonvesissä alkaliniteetti vastustaa esim. happosateiden vaikutusta. Merivesissä, myös Itämeressä, alkaliniteetti on niin suuri, ettei happosateilla ole mitään vaikutusta. Fennoskandian alueella kallioperä on graniittia, joten täällä järvi- vesissä on hyvin vähän mitään ioneja. Alkaliniteetti on siis lähes olematon, ja hapan laskeuma voi vaikuttaa hyvin voimakkaasti järvien pH-arvoon. Keski-Euroopan kallioperä on pääasiassa kalsiittia, joten järvi- vesiin on liuenneena runsaasti kalsiumkarbonaattia. Dissosioitunut karbonaatti puskuroi järvi- vedet happomuutoksia vastaan.

### *Meriveden hiilidioksidisysteemin muuttujat ja yhtälöt*

Edellä todettiin että makeiden vesien  $\text{CO}_2$ -järjestelmässä on 6 muuttujaa joita sitoo vastaavasti 4 yhtälöä, ja siis kahden muuttujan kokeellinen määrittäminen riittää systeemin hallitsemiseksi. Meriveden hiilidioksidisysteemin muuttujina lisäksi  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3]$  (boorihappo) ja  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$  (boorihappoanioni), sekä  $B_T$  (kokonaisboorihappo). Lisäyhtälöt ovat kalsiumkarbonaatin liukoisuustulo, boorihapon dissosioitumisvakio, sekä kokonaisboorihapon määritelmä:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp}$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-][\text{H}^+]/[\text{B}(\text{OH})_3] = K_B$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{B}(\text{OH})_3] = B_T$$

Lisäksi on huomattava että nyt

$$TA = TA_{sw} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Yhtälöitä on siis kymmenen, ja muuttujia 12, joten periaatteessa tarvitaan edelleen vain kahden muuttujan kokeellinen määrittäminen systeemin ratkaisemiseksi. Käyttötarkoituksesta riippuen usein kuitenkin mitataan kokeellisesti kaikki hiilidioksidisysteemin mitattavissa olevat suureet: pH,  $p\text{CO}_2(\text{atm})$ ,  $p(\text{CO}_2)(\text{aq})$ ,  $TA_{sw}$ , DIC. Saatavilla on tietokoneohjelmia, joiden avulla voidaan laskea kahden vapaasti valittavan muuttujan avulla muut muuttujat, ja näin selvittää kokeellisten mittausten ja laskennallisten tulosten luotettavuutta.

**Esimerkki.** (Zeebe & Wolf-Gladrow 2001). Meriveden hiilidioksidikemiaan liittyvissä tutkimuksissa mitataan tavallisesti ainakin DIC ja TA. Oletetaan, että mittaustulokset ovat  $TA = 2300 \mu\text{mol/l}$  ja  $DIC = 2000 \mu\text{mol/l}$ . Käyttäen aluksi makean veden approksimaatiota  $TA \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$  ja  $DIC \approx [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$  saadaan  $[\text{CO}_3^{2-}] \approx TA - DIC = 300 \mu\text{mol/l}$ , ja siis  $[\text{HCO}_3^-] \approx 1700 \mu\text{mol/l}$ .

Käytettäessä TA:n ja DIC:n tarkkoja yhtälöitä

$$TA_{sw} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$DIC = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$



saadaan yhtälö joka on  $[H^+]$ :n suhteen 5. kertalukua, ja ratkaistavissa numeerisesti. Tulokseksi saadaan  $[CO_3^{2-}] = 220 \mu\text{mol/l}$ ,  $[HCO_3^-] = 1786 \mu\text{mol/l}$ ,  $[H_2CO_3^*] = [CO_2] = 12 \mu\text{mol/l}$  ( $T = 24^\circ\text{C}$ ,  $S = 35$ ). Ero yksinkertaistuksella saatavaan tulokseen nähden aiheutuu boorihapon huomioon ottamisesta tarkassa laskussa.

### Alkaliniteetin konservatiivisuus merivedessä

Alkaliniteetti on merivedessä osittain konservatiivinen suure, osa saliniteettia. Meriveden pääkationien ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$ ) varausten summa on hiukan suurempi kuin pääanionien ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) varausten summa. Varaustasapaino saavutetaan karbonaatin ja bikarbonaatin avulla. Liuoksen elektro-neutraalisuusehto merkitsee, että bikarbonaatin ja karbonaatin varausten summan tulee olla yhtä suuri kuin kationiylimäärän varaus, eli siis yhtä suuri kuin alkaliniteetti:

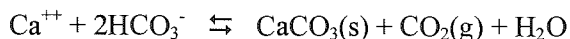
$$\begin{aligned} A_C &= [OH^-] - [H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \approx [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \\ &= [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] - [Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] \end{aligned}$$

Bikarbonaatin ja karbonaatin konsentraatiot siis riippuvat meriveden pääionien pitoisuuseroista. Koska suolapitoisuus ja suolapitoisuuden aiheuttavien pääionien pitoisuussuhteet ovat vakiot, on myös meriveden alkaliniteetti varsin pitkälle konservatiivinen suure, ts. sen pitoisuudet muuttuvat vain fyysikaalisten prosessien, kuten vesimassojen sekoittumisen myötä. Merivesi on siis erittäin hyvin pusku-roitu happo-emäsmuutoksia vastaan, sillä alkaliniteetin perussy merivedessä on pääionien varaus-epätasapaino. Makeissa vesissä konservatiivisten ionien pitoisuudet ovat vähäiset, joten makeat vedet ovat yleensä heikosti pusku-roituja.

Merivedessäkin ei kuitenkaan alkaliniteettia voi pitää aivan tarkkaan konservatiivisena, sillä kalsium-karbonaatin liukeneminen/saostuminen muuttaa alkaliniteettia erityisesti syvävedessä pieneliöiden hajotessa, ja samoin sulfaatin pelkistyminen sulfidiksi esim. varsinaisen Itämeren halokliinin alaisessa vesikerroksessa lisää tuntuvasti alkaliniteettia. Lisäksi alkaliniteettiin vaikuttaa merialueille purkautu-vien jokivesien luonne. Esimerkiksi Itämeren pohjoisosiin purkautuvat joet tulevat graniittikallioperän kautta, joten niihin on liuenut vain hyvin vähän suoloja. Sensijaan keski-Euroopan kalsiittimaiden läpi tulleissa jokivesissä on liuenneena runsaasti karbonaattia, mikä nostaa niiden alkaliniteettia huomatta-vasti. Tämä seikka toisaalta lisää alkaliniteetin käytettävyyttä jäljittimenä.

Meriveden alkaliniteetti muodostuu siis osana saliniteettia. Kuitenkin valtamerissä pintakerroksen vesi on lähes kyllästettyä kalsiumkarbonaatin suhteen, mistä aiheutuu poikkeamia  $TA - Sal$  suhteeseen. Syvävedessä suuri paine lisää kalsiumkarbonaatin liukoisuutta.

Ainoan merkittävän alkaliniteetin poistumisten muodostavat kalsiumin ja magnesiumin karbonaatti-reaktiot olosuhteissa joissa kalsiumkarbonaatin ionitulo ylittyy:



### Yhteys $TA - DIC$

Muiden heikkojen happojen ollessa käytännössä merkityksettömiä, luonnonvesien happo-emästasa-paino määräytyy pääasiassa karbonaatti/bikarbonaattisuhteesta. Nämä kaksi ionilajia ovat muodostuneet veteen liuenneesta hiilidioksidista, eli:

$$\begin{aligned} DIC &= \Sigma CO_2 = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \\ &\approx [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \end{aligned}$$

Aikaisemmin myös todettiin, että

$$\begin{aligned} TA &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \approx [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \\ &= DIC (\alpha_1 + 2\alpha_2) \end{aligned}$$

**Esimerkki.** Koska kokonaisalkaliniteetti ja DIC on suhteellisen helppo mitata kokeellisesti suurella tarkkuudella, niitä voidaan käyttää laskettaessa hiilidioksidikomponenttien pitoisuuksia merivedessä. Bikarbonaatin ja karbonaatin likimääräiset pitoisuudet saadaan helposti: Jos esim.  $TA = 1750 \mu\text{mol/l}$  ja  $DIC = 1660 \mu\text{mol/l}$ ,

$$TA \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{boorihapon osuus jätetään huomiotta})$$

$$DIC \approx [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{liuennan hiilidioksidin osuus jätetään huomiotta})$$

$$\text{siis: } [\text{CO}_3^{2-}] \approx TA - DIC \approx 90 \mu\text{mol/l ja } [\text{HCO}_3^-] \approx 1570 \mu\text{mol/l}$$

Liuennan hiilidioksidin likimääräisen pitoisuuden laskemiseksi voidaan käyttää hiilidioksidikomponenttien tasapainokaavoja ja likimääräisiä tasapainovakioita  $pK_1 \approx 6.3$  ja  $pK_2 \approx 10.2$ :

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{CO}_2] \quad \text{ja} \quad K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-], \text{ jotka yhdistämällä saadaan}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-]^2 K_2 / [\text{CO}_3^{2-}] K_1 \approx 3.5 \mu\text{mol/l (eli siis eo. oletus liuennan hiilidioksidin vähäisestä määrästä ei ollut aivan väärin).}$$

Tarkkojen tulosten saamiseksi on otettava huomioon boraatin vaikutus kokonaisalkaliniteettiin sekä ionivahvuuden ja lämpötilan vaikutus tasapainoihin.

**Esimerkki.** Meriveden pintakerroksen alkaliniteetti on  $2.5 \text{ mmol/l}$ . Mikä on pH?

Pintakerros on tasapainossa ilmakehän kanssa, joten

$$DIC = (1/\alpha_0) K_H p\text{CO}_2 = [TA]/(\alpha_1 + 2\alpha_2).$$

Yhtälö ei ole aivan helppo ratkaista, mistä syystä eo. esimerkin kaltaisiin tehtäviin sovelletaan usein graafista ratkaisua (ns. Deffeyes-diagrammia, joka antaa alkaliniteetin ja DIC:n välisen riippuvuuden erilaisissa tapauksissa). Tulokseksi tulee joka tapauksessa

$$\text{pH} \approx 8.1.$$

## 6.4 Meret hiilidioksidinieluna ja -lähteenä

Koska hiilidioksidi on biologisessa perustuotannossa keskeinen yhteyttämisreaktion lähtöaine ja koska hiilidioksiditasapaino on merkittävä myös meriveden kemian kannalta, on tärkeää ymmärtää tasapainoon osallistuvien ionien pitoisuuksien muodostuminen ja hiilidioksidin osapaineen muutokset erilaisissa olosuhteissa.

Monien aineiden liukoisuus ja olomuodot, sekä biologisten prosessien nopeus riippuvat veden happamuudesta. Hiilidioksidin liukeneminen ja hiilidioksidin dissosioitumisreaktiot muodostavat tärkeimmän luonnonvesien pH-arvoa säätelevän tekijän.

Noin puolet ihmisen toiminnan aikaansaamasta vuosittaisesta  $\text{CO}_2$ -päästöstä ilmakehään sitoutuu pysyvästi takaisin valtameriin. Pääosa maan pinnalle kasvustoon sitoutuvasta hiilidioksidista vapautuu vuosittain uudelleen ilmakehään.

Valtameret muodostavat hiilen kierrossa suurimman hiilidioksidivaraston. Meriveden rooli hiilidioksidinieluna tai -lähteenä riippuu hiilidioksidin osapaineesta ilmakehässä ja osapaineesta (fugasiteetista) merivedessä,

$$\Delta\text{CO}_2 = p\text{CO}_2(\text{atm}) - p(\text{CO}_2)_{\text{sw}}$$

Jos hiilidioksidin osapaine merivedessä (fugasiteetti) on pienempi kuin tasapainokonsentraatio, kaasua liukenee ilmakehästä veteen. Päinvastaisessa tapauksessa vesi toimii hiilidioksidilähteenä. Hiilidioksidin nettovuoto on suoraan verrannollinen tähän paine-eroon:

$$F = k_g \Delta p\text{CO}_2$$

Tavallisimmin mitattuja hiilidioksiditasapainoihin liittyviä suureita ovat pH ja (kokonais)alkaliniteetti TA. Kun saliniteetti, lämpötila ja hiilidioksidin osapaine tunnetaan, voidaan näistä tiedoista laskea liennut epäorgaaninen kokonaishiili DIC, hiilidioksidin osapaine vedessä (fugasiteetti) ja muut hiilidioksidikomponentit. Laskentaan on saatavissa useita valmiita ohjelmia kirjallisuudesta jotka ottavat myös huomioon lämpötilan ja saliniteetin vaikutuksen tasapainovakioihin. Internet-osoitteesta <http://www.awi-bremerhaven.de/Carbon/co2book.html> voi kopioida hyvän version.

Hiilidioksidin osapaine vedessä riippuu lämpötilasta ja liuenneena olevan hiilidioksidin pitoisuudesta, joka puolestaan riippuu epäorgaanisen hiilen kokonaismäärästä ja sen muotojen (hiilidioksidi, hiilihappo, bikarbonaatti- ja karbonaatti-ioni) keskinäisistä suhteista. Tämä liunneen epäorgaanisen hiilen kokonaispitoisuus, DIC (josta käytetään myös merkintöjä  $\Sigma\text{CO}_2$  ja  $C_T$ ), puolestaan riippuu useista prosesseista jotka yhdessä muodostavat hiilidioksidin luonnollisen kierron. Tärkeimmät ovat biologinen perustuotanto, kalsiumkarbonaatin liukoisuus ja hiilidioksidin liukeneminen.

**Perustuotanto (biologinen mekanismi eli “biological pump”).** Meriveden eliöstö toimii biologisena hiilipumppuna tuottamalla orgaanista materiaalia, joka sedimentoituu vähitellen syväveteen ja osittain hajoaa (hapettuu) takaisin hiilidioksidiksi. Prosessi lisää syväveden epäorgaanisen hiilen kokonaismäärää ( $\Delta\text{DIC} > 0$ ), ja pintakerrokseen muodostuu hiilidioksidivajaus. Planktonkasvu sitoo liennuttua hiilidioksidia niin nopeasti että osapaine  $p\text{CO}_2(\text{sw})$  saattaa pudota alle kolmasosaan tasapainoarvosta. Muodostuva nettovuoto F riippuu paljon tuulesta, aallokosta, vuodenajasta, lämpötilasta ja kasvun/hajoaamisen vaiheista (kerroin  $k_g$  yllä). Yhteyttämisprosessissa vapautuva happi liukenee veteen ja siksi voimakkaan tuotantajakson aikana usein pintaveden happikyllästysprosentti  $>100\%$ . Koska kuitenkin hiilidioksidilisäys ei tuo ylimääräisiä protoneita eikä vähennä niitä, on tuottavassa kerroksessa alkaliniteetin muutos  $\Delta A_T = 0$ . Kuoltuaan eliöstö vajoaa pohjalle. Kokonaisprosessi, biologinen pumppu, siis sitoo ilmakehän hiiltä merien pintakerrokseen ja siirtää sen syväveteen ja sedimentteihin. Sedimentaatioprosessi muodostaa tärkeän osan hiilen kiertoon liittyvissä tutkimuksissa.

Nykyisen käsityksen mukaan kuitenkin biologista tuotantoa rajoittavat ravinnepitoisuudet ja valon määrä. Hiilidioksidia liukenee ilmakehästä veteen niin nopeasti ettei sen saanti muodostu rajoittavaksi tekijäksi. Koska tuotanto riippuu ravinteiden saatavuudesta, ei tuotanto siis sido fossiilisten polttoaineiden ilmakehään tuottamaa antropogeenistä hiiltä. Biologinen tuotanto toimii valtamerissä edelleen taustaprosessina esiteollisen tilanteen tavoin. Valtamerten ohella myös rannikkomeret muodostavat merkittävän tekijän globaalissa mittakaavassa. Vaikka rannikkomeren (marginaalimerien) pinta-ala on vain noin 5 % merten kokonaispinta-alasta, niiden osuus valtamerien kokonaistuotannosta on noin 17 %. Erityisesti Itämeren kaltaisten lähes suljettujen merialueiden eutrofituminen lisää niiden biologista tuotantoa ja sitä kautta myös niiden kykyä sitoa hiiltä kasvaa.

Meriympäristössä toimivan biologisen pumpun tehokkuutta voidaan arvioida seuraavasti. Nitraattipitoisuus Itämeressä ennen perustuotantokauden alkua on keskimäärin noin  $12\ \mu\text{mol/l}$ . Tuotantokausi kuluttaa nitraatin lähes kokonaan (vrt. rajoittavat tekijät, **kpl 4**). Hiiltä kuluu silloin Redfieldin suhteen mukaisesti ( $C:N = 106:16 \approx 6.6$ ), eli hiiltä sitoutuu tällöin n.  $80\ \mu\text{mol/l}$ . Koska hiili kuluu hiilidioksidina, ei alkaliniteetti muutu ( $\Delta\text{DIC} < 0$  ja  $\Delta A_T = 0$ ).

Suurin osa sitoutuneesta hiilestä palaa takaisin ilmakehään hiilidioksidina kun orgaaninen aine hapettuu.

**Kalsiumkarbonaatin saostuminen ja liukeneminen (kemiallinen mekanismi; “CaCO<sub>3</sub> pump”).** Kalsiumkarbonaatin liukeneminen liittyy osittain biologisen pumpun toimintaan. Pintavedessä kalsium- ja bikarbonaatti-ioneista muodostuu kalsiumkarbonaattia eliöstön kuorien ja tukirungon rakennukseen.



Tukirunko muodostaa noin 25 % eliöstön painosta, joten kalsiumkarbonaattia muodostuu edellisen esi-merkin valossa noin  $20\ \mu\text{mol/l}$ . Vedessä on normaalissa pH:ssa aina epäorgaanisen hiilen pääkomponenttina  $\text{HCO}_3^-$ , jonka läsnä ollessa liukenemisreaktiossa muodostuu vapaata hiilidioksidia joka poistuu ilmakehään. Näin ollen pintakerroksessa  $\Delta\text{DIC} < 0$  ja  $\Delta A_T < 0$ . Tukirungon kalsiumkarbonaatti liukenee vedessä liukoisuustulonsa mukaisesti eliöstön hajotessa. Tämä tapahtuu erityisesti syvävedessä, sillä paine lisää kalsiumkarbonaatin liukoisuutta. Rajapintaa, jota syvemmällä kalsiumkarbonaatti alkaa liueta, kutsutaan lysokliiniksi. Syvävedessä  $\Delta\text{DIC} > 0$  ja  $\Delta A_T > 0$ .

**Liukoisuuden riippuvuus lämpötilasta (fysikaalis-kemiallinen mekanismi; “solubility pump”).** Liukoisuuspumpussa on kysymys kaasujen liukoisuudesta kylmiin pintavesiin. Henryn lain vakio  $K_H$  riippuu lämpötilasta siten, että kylmään veteen liukenee kaasuja enemmän kuin lämpimään veteen. Kylmillä leveysasteilla pohjoisen ja eteläisen Jäämeren veteen voi liueta enemmän hiilidioksidia kuin lämpimillä alueilla. Jäähtyvän pintaveden saliniteetti kasvaa, sillä jäätyvä vesi työntää suuren osan suolasta ulos jään hilarakenteesta. Kylmä ja raskas pintavesi sukeltaa Atlantin syväkerrokseen aloittaen valtameren globaalin kierron, työntyen Atlantilta vähitellen Intian Valtamerelle ja Tyynelle Valtamerelle. Tämän pumpun suunta ja tehokkuus vaihtelevat siis alueittain ja vuodenaajoittain, mutta kuitenkin niin että aina  $\Delta A_T = 0$ , sillä liuenneen hiilidioksidin (hiilihapon) ionisoituminen tuottaa meriveteen protoneja ja bikarbonaattia saman verran.

**Revelle-kerroin.** Valtameren kyky sitoa hiilidioksidia on ratkaiseva maapallon tulevaisuudelle. Hiilidioksidia poistuu ilmakehästä valtameriin pääasiassa edellä esitettyjen kolmen mekanismin, biologisen perustuotannon, kalsiumkarbonaatin muodostumisen ja hiilidioksidin liukoisuuserojen avulla. Esiteollisella ajalla maapallon hiilidioksidituotanto ja hiilidioksidin poistuminen olivat tasapainossa. Valtameret toimivat pääasiallisena hiilidioksidinieluna. Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden alkaessa kasvaa sitoutui valtameriin yhä enemmän hiiltä. Valtameren kykyyn sitoa hiilidioksidia vaikuttaa kuitenkin myös liuenneen hiilidioksidin ja hiilihapon ionien pH:sta riippuva tasapaino vedessä. Hiili siirtyy etupäässä hiilidioksidina rajapinnan läpi, mutta suurin osa liuenneesta epäorgaanisesta hiilestä DIC on ionimuodossa ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ), ja vain alle 1 % hiilidioksidina ( $\text{CO}_2$ ). Kun ilmakehän hiilidioksidipitoisuus kasvaa, liukenee Henryn lain mukaan veteen samassa suhteessa lisää hiilidioksidia, ja myös bikarbonaatin pitoisuus kasvaa. Samalla kuitenkin lisääntyvä hiilihappopitoisuus aiheuttaa sen että pH laskee, mikä pienentää karbonaattipitoisuutta. Kokonaisuutena liuenneen epäorgaanisen hiilen kokonaispitoisuus DIC nousee hiilidioksidin osapaineen kasvaessa, mutta ei samassa suhteessa. Seurauksena hiilihapon dissosioitumisesta ja pH:n laskusta kemiallinen tasapaino hiilen epäorgaanisten muotojen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  ja  $\text{CO}_3^{2-}$ ) välillä muuttuu siten, että hiilidioksidin osapaineen suhteellinen muutos on noin 10 kertaa suurempi kuin hiilen kokonaispitoisuuden suhteellinen muutos vedessä:

$$\begin{aligned} R &= [d(\text{pCO}_2) / \text{pCO}_2] / [d(\text{DIC}) / \text{DIC}] \\ &= [d(\ln \text{pCO}_2) / d(\ln \text{DIC})] \approx 10 \text{ (ns. Revelle-kerroin)} \end{aligned}$$

Revelle-kerroin on kokeellinen suure, jonka arvo vaihtelee merivesissä välillä 7-14, riippuen monesta tekijästä, kuten lämpötilasta, saliniteetista, kokonaisalkaliniteetista ja epäorgaanisesta kokonaishiilestä. Esimerkiksi Revelle-kerroin 10 tarkoittaa, että ilmakehän hiilidioksidin kaksinkertaistuesssa meriveden liuenneen epäorgaanisen hiilen (DIC) määrä kasvaisi kertaluokkaa vähemmän, vain 10 %. Suuri merkitys on sillä, tarkastellaanko Revelle-tekijää lyhyellä aikavälillä, jolloin valtamerien globaalia kiertoa ei oteta huomioon, ja tarkastellaan kokonaishiilen muutoksia vain meren pintakerroksessa, vai pitkällä aikavälillä, jolloin tarkastellaan muutoksia valtameren koko tilavuudessa.

Valtameret muodostavat siis voimakkaan puskuritekijän hiilidioksidin pitoisuuden kasvulle ilmakehässä. Revelle-kerroin kuvaa tätä puskurikykyä.

Meriveden  $\text{CO}_2$ -pitoisuuden tai osapaineen sijasta voidaan muutosten tarkastelussa käyttää myös kokonaismääriä ilmakehässä, sillä Henryn lain mukaan kaasun pitoisuus vedessä on suoraan verrannollinen osapaineeseen ilmakehässä, ja ilmakehän tilavuus  $\approx$  vakio. Koska ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden muutos on käytännössä kokonaan ihmisen aiheuttamaa, Revelle-kerrointa voidaan käyttää kuvaamaan meriveden antropogeenisen kokonaishiilipitoisuuden muutosta pintakerroksessa ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden lisäyksen suhteen.

Esimerkiksi esiteollisella ajalla hiilen kokonaismäärä hiilidioksidina ilmakehässä oli 600 Gt, valtamerissä liuenneena 39000 Gt, eli suhteessa 1:65. Revelle-kertoimen ollessa keskimäärin 10, on tasapainotilassa kokonaismäärien muutosten suhde ilmakehässä ja valtamerissä:

$$dM(\text{CO}_2) / dM(\text{DIC}) = R \times M(\text{CO}_2) / M(\text{DIC}) = 10 \times (1/65) = 1:6.5$$

Teollistumisen alkaessa siis noin 13 % ilmakehään vapautuvasta hiilidioksidilisäyksestä pysyi ilmakehässä ja 87 % siirtyi meriveteen. Tosin tämä valtameren kapasiteetti varastoida hiilidioksidia tulee kokonaisuudessaan käyttöön vasta valtameren globaalin kierron tasoitettua meriveden hiilidioksidipitoisuudet. Tähän kuluu noin 1000 vuotta. Hiilidioksidi liukenee ensin vain pintakerrokseen. Ilman sekoittumista syvempiin vesikerrokseen hiilidioksidin muutoksen jakautuminen ilmakehän ja valtameren pintakerrokseen olisi esiteollisella ajalla

$$dM(\text{CO}_2)/dM(\text{DIC}) = R \times M(\text{CO}_2)/M(\text{DIC}) = 10 \times (600/1000) = 6.0,$$

eli muutoksesta jäi ilmakehään 86 %. Todellisuudessa sekoittumista tapahtuu jonkin verran koko ajan, joten valtameret hidastavat voimakkaasti ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvua.

Revellen säännön mukaan valtameren kyky puskuroida ilmakehän  $\text{CO}_2$ -muutoksia kuitenkin muuttuu pitoisuuksien muuttuessa. Nykyisin ilmakehässä hiilidioksidina oleva hiilen määrä on noin 800 Gt. Kasvu on ollut teollistumisen aikana viimeisen sadan vuoden aikana noin 25 %, eli 3.4 Gt/y, eli keskimäärin 1.4 ppm/y. Kasvu on kuitenkin ollut kiihtyvää. Vastaavasti valtamerien sisältämän epäorgaanisen hiilen määrä on nykyisin noin 39100 Gt. Kokonaismäärien suhde on 1:48, ja valtameret pystyvät absorboimaan enää 4.8-kertaisesti ilmakehään jäävän hiilidioksidimäärän. Hiilidioksidimuutoksesta siis noin 17 % pysyy ilmakehässä ja 83 % voisi periaatteessa siirtyä valtameriin, mikäli valtameren tilavuus voitaisiin käyttää hyväksi. Mikäli tarkastellaan vain hiilen muutoksia pintakerroksessa, olisi suhde nykyisessä tilanteessa  $10 \times (790/1020) = 7.74$ , eli muutoksesta noin 88 % jäisi ilmakehään ja vain 12 % siirtyisi veteen. Koska pintakerros ja valtameren syvävesi hitaasti sekoittuvat toisiinsa, on todellinen siirtymä ilmakehästä valtameriin näiden kahden ääripään välillä. Nykyisten laskelmien mukaan antropogeeninen hiilidioksidipäästö ilmakehään on teollistumisen kahden vuosisadan aikana ollut noin 254 Gt, josta noin 118 Gt (48 %) on absorboitunut valtameriin.

## 6.5 Hiilidioksidin globaali kierto

Hiilen kierron pääkomponentit ovat siis orgaaninen biomateriaali  $(\text{CH}_2\text{O})_x$  ja hiilen epäorgaaniset muodot: hiilidioksidi  $\text{CO}_2$ , liennut hiilihappo, bikarbonaatti ja karbonaatti. Lisäksi ilmakehässä on metaania  $\text{CH}_4$ , joka on peräisin käymisreaktioista, joissa orgaaninen hiili disproportioituu (hapettuu ja pelkistyy samassa reaktiossa) metaaniksi ja hiilidioksidiksi, sekä hiilimonoksidia.

Orgaanista ainetta muodostava yhteyttämisreaktio, edellyttää ulkoista energialähdettä, auringon valoa, voidakseen tapahtua, sekä lisäksi sellaiset ympäristösuhteet, joissa elektroneja on saatavilla pelkistymisen toteutumiseksi. Nämä olosuhteet löytyvät klorofyllimolekyylissä. Vastakkainen reaktio, hiilen hapettumisreaktio ("orgaanisen" hiilen hengitys- ja hajoamisreaktio), on spontaani.

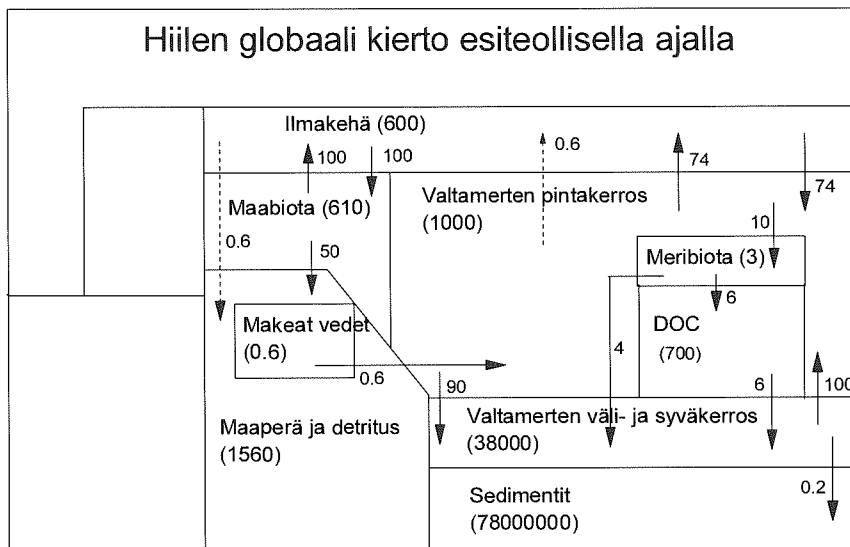
Maapallon alkuaikoina vallinneet pelkistävät olosuhteet ovat ylläpitäneet hiiltä metaanina ja muina hiilivetyinä, mutta happea yhteyttävien kasvien ilmaannuttua hiilidioksidia alkoi esiintyä enenevässä määrin. Metaani hapettuu ensin hiilimonoksidiksi, mikä edelleen hapettuu hiilidioksidiksi. Hiilen pääkomponentti ilmakehässä on hiilidioksidi, jota on nykyisin noin 380 ppm, eli ilmakehässä on kaikkiaan noin 800 Gt hiiltä,  $66000 \times 10^{12}$  moolia. Metaania ilmakehässä on vain noin 1.6 ppm ja hiilimonoksidia 0.1 ppm. Hiilidioksidin pelkistysreaktio (yhteyttäminen) sitoo ilmakehästä hiiltä vuosittain noin 192 Gt ( $16000 \times 10^{12}$  moolia hiilidioksidia), josta noin puolet sitoutuu valtamerien pintakerrokseen liuenneena planktonituotantoon, toinen puoli maan pinnalla olevien vihreiden kasvien yhteyttämisreaktiossa. Lähes vastaava määrä vapautuu vuosittain orgaanisen hiilen hapettuessa hengitys- ja hajoamisreaktioissa ( $15800 \times 10^{12}$  moolia vuodessa). Lisäksi pieniä määriä hiiltä vapautuu orgaanisen aineen käymisreaktioissa metaanina. Samoin pieniä määriä sitoutuu ja vapautuu kalsiumkarbonaattireaktioissa. Vain osa valtamerien pintakerrokseen liuenneesta hiilidioksidista kuluu kasviplanktonin yhteyttämisreaktiossa (10 Gt/v), suurin osa erityisesti valtameren korkeilla leveysasteilla arktisella ja antarktisella alueella pintavesikerrokseen liuenneesta hiilidioksidista siirtyy suoraan kylmien vesimassojen mukana syväkerrokseen. Tämän kylmän syvävesimassan muodostuminen aloittaa maapallon laajuisen veden kiertokulun jonka aikajakso on luokkaa 1000 v. Kiertokulun aikana tapahtuva vesimassojen lämpiäminen ja nousu pintaan vapauttaa merestä takaisin ilmakehään vastaavan hiilidioksidimäärän. Pinta- ja syväkerroksen välillä siirtyy vuosittain noin 100 Gt hiiltä,  $8300 \times 10^{12}$  moolia.

Hiilen merkittävin poistumistie maaperästä onkin fossiilisten polttoaineiden nopea käyttö, nykyisin noin 5.4 - 6.5 Gt hiiltä vuodessa. Merivedessä hiiltä on liuenneena hiilidioksidina n. 1020 Gt hiiltä, elollisena biomassana 3 Gt ja liuenneena orgaanisena aineksena (DOC) noin 700 Gt. Määrällisesti merkittävimmän hiilivaraston valtamerissä muodostavat kuitenkin syväveden liuenneen hiilidioksidin komponentit  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} = \text{C}_T$ . Tämän epäorgaanisen hiilen määrä valtamerien syvävedessä on noin 38000 Gt.

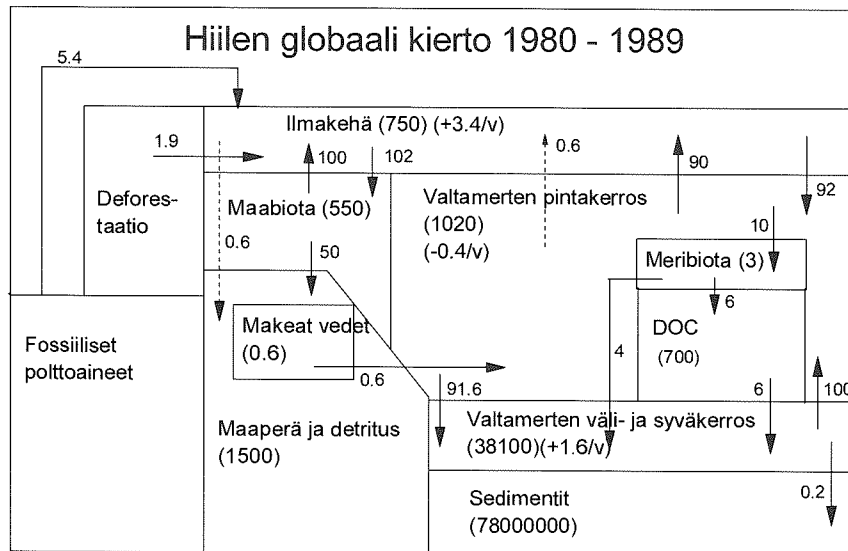
Arvioihin valtamerien roolista hiilidioksidin nieluina ja lähteinä liittyy edelleen paljon arvailuja. Valtameriin kuitenkin lasketaan absorboituvan vuodessa 2 Gt enemmän kuin sieltä poistuu. Hiilidioksidi liukenee veteen muodostaen bikarbonaattia ja karbonaattia. Paitsi yhteyttämisreaktiota, veden eliöstö käyttää kalsiumkarbonaattia  $\text{CaCO}_3$  kuorikerroksensa ja tukirunkonsa rakennusaineena. Kalsiumkarbonaatti liukenee eliöstön kuoltua takaisin veteen, ja tärkein hiiltä biogeokemiallisesta kierrosta poistava prosessi maapallon historiassa on ollut vuosimiljardeja tapahtuva karbonaatin saostuminen kalsiittina ja dolomiittina, vaikka vuosittain tässä sedimentaatioprosessissa hiilen nettosiirtymä on muissa prosesseissa vapautuvien tai sitoutuvien hiilimäärien rinnalla mitätön, vain noin 0.2 Gt. Valtaosa maapallon hiilestä onkin sitoutuneena pysyvinä karbonaattiyhdisteinä sedimenteissä ja kallioperässä; sedimenteissä arvioidaan olevan noin  $600 \times 10^5$  Gt hiiltä, ja orgaanisena hiilenä  $120 \times 10^5$  Gt hiiltä, josta 4000 Gt fossiilisinä polttoaineina. Käyttökelpoisen hiilen määrä maaperässä on suuri ilmakehässä hiilidioksidina olevan hiilen määrään nähden, joten ilmakehän hiilidioksidipitoisuus voi vielä nousta moninkertaiseksi nykyisestä.

Hiilidioksidin osapaine ilmakehässä on vaihdellut suuresti. Ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta on seurattu Mauna Loan observatoriossa Havaijilla ja Etelämantereella vuodesta 1958. Esiteollisen ajan ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta voidaan arvioida polaarijäähän jääneiden ilmakehien avulla.

Ennen teollistumista maapallon vuotuisen hiilitaseen voidaan ajatella olleen suurin piirtein tasapainossa. Hiilen lähteet ja poistumat olivat yhtäsuuret, joten kokonaismäärät pysyivät samoina.

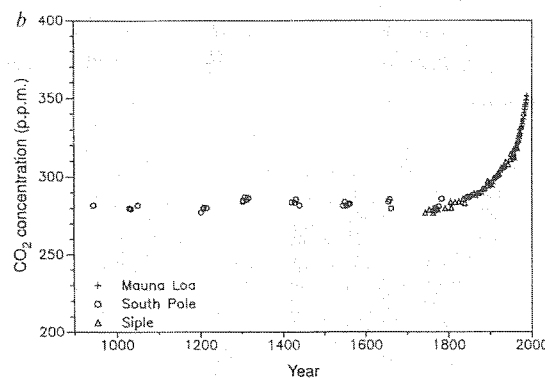


Kuva 6.2. Hiilen kierto esiteollisena aikana (lähde: Siegenthaler & Sarmiento 1993).



Kuva 6.3. Hiilen kierto 1990-luvulla (lähde: Siegenthaler & Sarmiento 1993).

Koska ihminen käyttää nyt lyhyessä ajassa hyväkseen miljardien vuosien aikana keräytyneet fossiilisten polttoaineiden varastot, hiilidioksidin pitoisuus ilmakehässä kasvaa vuosittain noin 1.4 ppm, eli hiilidioksidimäärä kasvaa vuosittain  $120 \times 10^{12}$  moolia (3.4 Gt hiiltä vuosittain) (kuva 6.4). Jääkausien aikana pitoisuudet ovat olleet pienimmillään, vain n. 190 ppm. Ennen teollistumisen ja fossiilisten polttoaineiden käyttöönottoa hiilidioksidin pitoisuus ilmakehässä oli n. 280 ppm. Hiilidioksidin määrä ilmakehässä lisääntyy teollistumisen ja fossiilisten polttoaineiden kulutuksen kasvaessa 1700-1800-lukujen taitteesta lähtien kiihtyvällä nopeudella. Ilmakehän CO<sub>2</sub>-pitoisuus 1950-luvulla oli noin 315 ppm, mutta 1990 luvulla jo luokkaa 370 ppm, nykyisin (2004) jo noin 380 ppm. Nousu on siis noin 1.4 ppm vuodessa.



Kuva 6.4. Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kehitys (lähde: Siegenthaler & Sarmiento 1993).

Hiilidioksidin molekyylivärähtelyt tapahtuvat infrapuna-alueella, eli se absorboi lämpösäteilyä. Maapallo vastaanottaa auringon energiaa näkyvällä alueella. Osa säteilyenergiasta heijastuu suoraan takaisin avaruuteen, mutta suuri osa maapallon elintoimintojen vapauttamasta energiasta säteilee takaisin avaruuteen lämpösäteilynä. Kun ilmakehä absorboi tätä säteilyä, lisääntyy maapallolle jäävä energiamäärä lämpöenergiana. Tähän perustuu ajatus maapallon keskilämpötilan noususta.

Ilmaston lämpeneminen aiheuttaa huomattavan rasitteen eliöstölle. Aikaisemmin todettiin, että hiilidioksidipitoisuuden kasvu ilmakehässä johtaa vesiympäristössä pH:n laskuun, mikä vaikeuttaa kalsiumkarbonaattiin perustuvan tukisolukon muodostumista. Sen lisäksi esimerkiksi korallieliöt ovat hyvin

herkkiä lämpötilan muutoksille; parin asteen lämpötilan nousu tuhoaa korallin symbioottiset levälajit, aiheuttaen korallin värin haalistumista (coral bleaching).

Ilmakehän hiilidioksidipitoisuus on siis nykyisin noin 25 % korkeampi kuin esiteollisena aikana. Samalla useat hiilivuot ovat muuttuneet. Nykyinen tilanne on toisaalta hiilen luonnollisen (esiteollisen ajan) kiertokulun ja toisaalta ihmisen aikaansaaman häiriön yhteisvaikutusta.

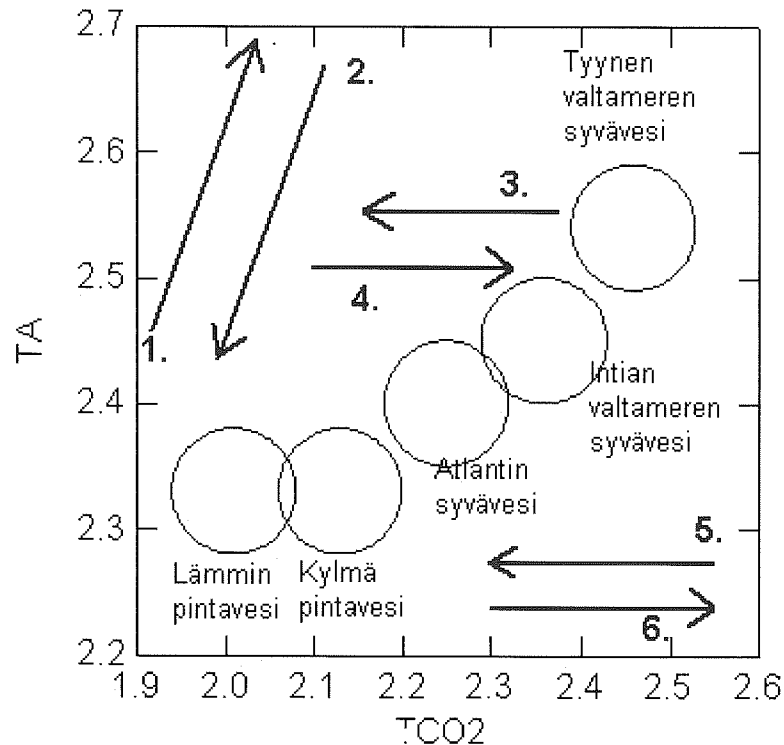
Maapallon pinta-alasta 71 % on valtameren peitossa. Valtamerillä on tärkeä osuus maapallon ilmaston säätelyssä. Vain noin puolet ihmisen aikaansaamasta hiilidioksidipäästöistä jää ilmakehään. Toinen puoli siirtyy joko valtameriin, joiden sisältämä hiilidioksidimäärä on yli 50-kertainen ilmakehään nähden, tai maaperään ja kasvustoon mantereilla. Hiilidioksidin imeytyminen meriveteen ja liuenneen hiilidioksidin reaktiot merivedessä, epäorgaanisen hiilen esiintymismuodot, hiilen samoin kuin alkaliniteetin pitoisuusjakauma ja muutokset muodostavat merkittävän tutkimuskentän jonka avulla pyritään ymmärtämään hiilen globaaliin kiertokulkuun liittyviä prosesseja.

Arvioita hiilen kiertoon liittyvistä prosesseista löytyy mm. internet-osoitteesta <http://www.pmel.noaa.gov/co2/frames/home.html>.

Kun tärkeimmät hiilivuot, yhteyttäminen/hengitys ja liukeneminen/vapautuminen ilmakehään, otetaan huomioon, saadaan siis hiilen keskimääräiseksi viipymääjäksi valtamerien pintakerroksessa noin 5.6 vuotta. On tietysti todettava, että tämä arvo on vain suuntaa-antava, se ei ota huomioon niitä reaktioita ja prosesseja, joihin hiili osallistuu vesifaasissa. Vastaavasti hiilen viipymäaika ilmakehässä on vain noin 4 vuotta. Kriittinen prosessi valtamerien hiilidioksidivarastoinnille on hiilen siirtyminen pintakerroksesta syväveteen vesimassojen sekoittumisen ja orgaanisen hiilen sedimentaation/hajoamisen kautta. Hiilen viipymäaika syvävedessä on  $38100 \text{ Gt} / 100 \text{ Gty}^{-1} \approx 400$  vuotta, mutta toisaalta valtameren globaali kierto on noin 1000 vuotta. Sedimenteissä ja kallioperässä hiilen viipymäaika on satoja miljoonia vuosia.

Maapallon mittakaavassa  $C_T$  ja  $A_T$  vaihtelevat riippuen syvyydestä ja alueesta. Niiden suhteelliset muutokset kuvaavat vallitsevia prosesseja. Kylmiin pintavesiin korkeilla leveysasteilla liukenee kaasuja, siis myös hiilidioksidia, enemmän kuin lämpimiin pintavesiin. Pohjoisella Jäämerellä ja Eteläisellä Valtamerellä siis pintaveden kokonaihiilidioksidin pitoisuus on suurempi kuin lämpimämmillä alueilla ("fysikaalinen  $\text{CO}_2$ -pumppu"). Hiilidioksidin liukeneminen tai poistuminen (prosessit 5 ja 6 kuvassa 6.5) eivät kuitenkaan vaikuta kokonaisalkaliniteettiin, joten  $\text{TA}$  ei riipu pintalämpötilasta. Kylmä syvävesi työntyy vähitellen Intian Valtamerelle ja Tyynelle Valtamerelle, ja samalla sekä  $A_T$  että epäorgaaninen kokonaihiili DIC kasvavat eliöstön kuori- ja tukirakenteiden liuessa. Valtameren kokonaiskierron mukaisesti (kuva 6.5) pitoisuudet kasvavat järjestyksessä Atlantin valtamereltä Intian valtameren kautta Tyynelle Valtamerelle.





Kuva 6.5. Tyypilliset TA- ja kokonaishiili ( $\text{TCO}_2 = \text{DIC}$ )-pitoisuudet valtamerissä.

**Esimerkki.** Ilmakehästä hiilidioksidia poistavien prosessien perusteella voidaan laskea, että hiilen viipymisaika (ks. luku 5) ilmakehässä

$$\tau_c = M / (dM/dt) \quad (M = \text{kokonaismassa}, dM/dt = \text{siirtymisnopeus})$$

$$= 750 \text{ Gt} / 192 \text{ Gt/y}$$

$$\approx 4 \text{ vuotta.}$$

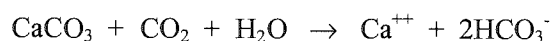
Kun yhteyttäminen/hengitys ja siirtyminen syväveeteen otetaan huomioon, saadaan vastaavasti hiilen keskimääräiseksi viipymäajaksi valtamerien pintakerroksessa noin 5 vuotta. Syvävedessä hiilen viipymäaika on noin 400 vuotta.

Elollisessa luonnossa hiilen viipymisaika on paljon lyhyempi;

$$\tau = 550 / 100 = 5.5 \text{ vuotta (maan pinnalla), sekä}$$

$$\tau = 3 / 10 = 4 \text{ kk (meressä).}$$

Veteen liennut hiilidioksidi edistää kalsium- ja magnesiumkarbonaatin liukoisuutta.



Esim. kalkkikivialueilla sijaitsevilla luonnonvedet ovat "kovia", eli niissä on korkeat kalsium- ja magnesiumpitoisuudet. Veden kovuushan tuntuu mm. tavallisen saippuan tehottomuutena pesussa. Tavallinen saippua on tyypillisesti jonkin pitkäketjuisen rasvahapon natriumsuola. Saippuan puhdistusteho perustuu pintajännityksen pienentämisen ohella siihen, että molekyylissä on orgaaninen osa, joka liuottaa rasvoja, ja vesiliukoinen karboksyyli-ryhmä, josta natriumioni on vedessä dissosioitunut. "Kovassa" vedessä karboksyyli-ryhmään kuitenkin sitoutuu kalsium- tai magnesiumioni, jolloin saippua-molekyylit saostuu. Luonnollisia saippuuita käytettäessä tämä efekti estää toisaalta myös saippuan haittavaikutukset luonnossa, sillä jätevesien joutuessa maaperään, maaperän kalsium- ja magnesium-

suolat saostavat saippuan, eikä saippua pääse vesistöihin. Sama ilmiö tapahtuu merivedessä. Lisäksi luonnollisten saippuoiden orgaaninen osa muodostuu pitkäketjuisesta, helposti biodegradoituvasta hiilivetyketjusta. Keinotekoisien pesuaineiden pesuteho kovissakin vesissä perustuu karboksyyliyhymien tilalla käytettävistä sulfoniryhmistä, jotka eivät sido kalsium- ja magnesiumioneja. Tästä syystä nämä aineet eivät poistu luonnon kiertokulusta niin tehokkaasti kuin tavalliset saippuat. Kun vielä orgaaninen osa muodostui vaikeasti biodegradoituvista aromaattisista tai voimakkaasti haaroittuvista hiilivedyistä, oli ympäristöongelma ilmeinen. Nykyisissä keinotekoisissa pesuaineissa käytetään helposti biodegradoituvia hiilivetyjä.

Kalsium- ja magnesiumionien suuri liukoisuus runsaasti hiilidioksidia sisältäviin vesiin ilmenee erityisesti kalsiumkarbonaattipitoisen maaperän pohjavesissä, jotka eivät ole tasapainossa ilmakehän kanssa. Maaperän orgaaninen aines muodostaa hajotessaan hiilidioksidia, joka liukenee pohjaveteen. Koska yhteys ilmakehään puuttuu, hiilidioksidipitoisuus ei pääse tasoittumaan. Maaperästä liukenee tällöin runsaasti kalsium- ja magnesiumkarbonaattia veteen. Kun tällainen vesi sitten joutuu tekemisiin ilmakehän kanssa, esim. maanpinnalle noustuaan, haihtuu ylimääräinen hiilidioksidi, pH nousee, ja kalsium- ja magnesiumkarbonaatti saostuu. Sopivissa tilanteissa (maanalaiset luolat) saattaa tällaisissa tapauksissa seurauksena olla näyttäviä tippukivimuodostumia.

#### *Lähteet:*

Zeebe, R.E. & Wolf-Gladrow, D. 2001: CO<sub>2</sub> in sea water: equilibrium, kinetics, isotopes. – Elsevier Oceanography Series, Vol. 65.

Siegenthaler, U. & Sarmiento, J.L. 1993: Atmospheric carbon dioxide and the ocean. – Nature 365:119-125.

#### *Lisälukemista:*

Broecker, W.S. and Peng, T.-H. Tracers in the Sea. – Eldigio Press 1982.

F. J. Millero: Physical Chemistry of Natural Waters. – Wiley 2001.

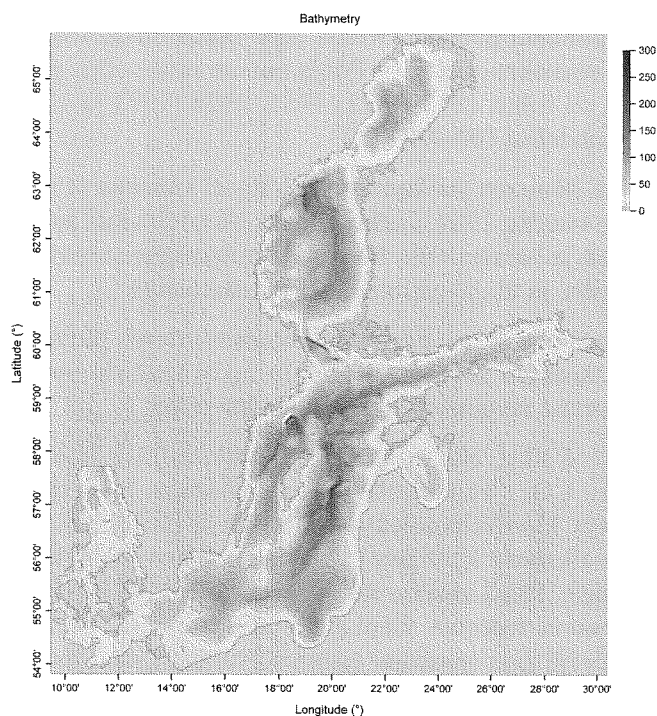
DOE 1994. Handbook for the methods for analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2. Dickson, A. G. and Goyet, C. (eds). –

Jacques, G. and Le Treut, H. Climate Change. – Unesco Publishing 2005.

## 7. ITÄMEREN ERITYISPIIRTEET

### 7.1 Itämeren vedenvaihto, kerrostuneisuus, suola- ja happivaihtelut

Itämeren valuma-alue on kooltaan noin kolme kertaa suurempi kuin itse Itämeri. Tästä suuresta alueesta aiheutuu runsas makean veden valuma (sadanta ja joet). Itämeren tilavuus on noin 22000 km<sup>3</sup>. Itämereen valuvan makean veden vuotuinen määrä on noin 600 km<sup>3</sup>.



Kuva 7.1 Itämeri (syvyyskartta).

Koska keskimäärin Itämeren vedenpinta pysyy vakiotasolla, vallitsee tasapaino vesilisäyksen ja veden poistuman suhteen:

$$V_f + V_p + V_{in} = V_e + V_{out}$$

Valuma-alueelta tulevan vesikuormituksen ( $V_f$ ), sadannan ( $V_p$ ) ja Tanskan salmien kautta sisääntulevan vesimäärän ( $V_{in}$ ) tulee siis olla yhtä suuri kuin haihtuman ( $V_e$ ) ja Pohjanmereen poistuvan vesimäärän ( $V_{out}$ ). Itämeren vesitase on positiivinen; siihen valuvan makean veden määrä on suurempi kuin haihtuma. Ylimäärä valuu Tanskan salmien kautta Pohjanmereen. Keskimääräinen vedenvaihto Itämeren ja Pohjanmeren välillä on vain noin 400 km<sup>3</sup> vuodessa; veden keskimääräinen viipymäaika Itämeressä (makean veden ja suolaisen veden lähteet yhteenlaskettuina) on siis 22 vuotta.

Tavallaan tämä suuri makean veden määrä ”huuhtelee” jatkuvasti Itämerta”. Ilman ajoittaisia suolaisen valtameriveden ”pulsseja” Pohjanmereltä Itämereen muuttuisi Itämeren vesi vähitellen suolattomaksi. Vastakkaisen esimerkin muodostaa tässä suhteessa Välimeri; sen haihtuma kuumassa ilmanalassa ylittää siihen valuvan ja satavan makean veden määrän, vesitase on negatiivinen. Vesitaseen tasapainottamiseksi Välimeriin virtaa lisää suolaista Atlantin vettä. Välimeren suolapitoisuus on näin hieman suurempi kuin Atlantin valtameriveden suolapitoisuus.

Tanskan salmista sisään virtaava valtamerivesi on Itämeren veden suhteen voimakkaan suolaista ja siis raskasta. Noin neljännes vedenvaihdosta tapahtuu Öresundin kapean ja matalan salmen kautta, pääosa vaihdosta tapahtuu Belttien kautta. Nopeajaksoista edestakaista vedenvaihtoa tapahtuu jatkuvasti, mutta sillä ei ole juuri vaikutusta Itämeren veteen; sama vesi vain kulkee edestakaisin. Vain erittäin poikkeuksellisissa olosuhteissa virtaus sisään kestää niin kauan (yli kaksi viikkoa), että se ehtii riittävän

syvälle Itämereen ollakseen enää siirtymättä takaisin. Tällaisessa merkittävässä pulssissa Itämereen tulee muutamassa viikossa 200-400 km<sup>3</sup> suolaista valtamerivettä. Suolainen vesi sekoittuu vain hitaasti Itämeren veteen, ja vaeltaa Arkonan ja Bornholmin altaiden kautta noin puolessa vuodessa Itämeren keskusaltaalle, Gotlannin syvänteelle, työntäen siellä olleen vanhan, usein vähähappisen tai kokonaan hapettoman ja rikkivetyä sisältävän vesimassan tieltään.

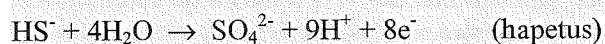
Runsaan makeanveden kuormituksen ja vähäisen vedenvaihdon takia Itämeren vesi on voimakkaasti kerrostunutta. Pintavesi on heikkosuolaista, syvän veden kerros voimakassuolaista ja siis raskaampaa. Näiden vesimassojen väliin muodostuu kerros, jossa suolaisuuden vertikaalimuutos on suhteellisen suuri. Kerrosta kutsutaan *halokliiniksi*. Kerrostuneisuus estää vertikaalisekoituksen varsinaisella Itämerellä, ja hapen siirtymisen pinnalta pohjaan. Ainoa tapa saada uutta, hapekasta vettä varsinaisen Itämeren pohjalle on riittävän voimakas suolaisen Pohjanmeren pintaveden pulssi Itämerelle. Tällä vuosisadalla merkittäviä pulsseja on tullut 1913, 1921, 1951, 1976, 1993 ja 1994, joissa Itämereen tulleen suolaisen veden määrä on vaihdellut 100-400 km<sup>3</sup>.

Suurten pulssien välikausina Itämeren suolapitoisuus hitaasti vähenee ja syvänveden happipitoisuus pienenee. Esimerkiksi ennen vuoden 1994 sisäänvirtausta oli edellisestä suuresta pulssista on jo kulunut lähes kolmekymmentä vuotta, ja varsinaisella Itämerellä pohjanläheisessä kerroksessa happi oli kulunut täysin loppuun laajoilla alueilla, ja tilalle on muodostunut rikkivetyä.

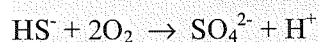
Edellytys rikkivedyn muodostumiselle on hapen loppuminen. Meren pintakerroksessa, jonne auringonvalo pystyy tunkeutumaan, tapahtuu keväisin ja osittain myös kesäisin voimakas planktonkukinta, kun talven aikana keräytyneet runsaat ravinnevarastot otetaan käyttöön.

Auringonvalo on edellytyksenä siksi, että maapallon pinnalla vallitseissa olosuhteissa hiili pyrkii aina hapettumaan hiilidioksidiksi CO<sub>2</sub>. Vain auringon voimakkaalla ultraviolettipommituksella saadaan aikaan pelkistävät olosuhteet klorofyllimolekyylissä, jolloin siellä voi tapahtua edelläoleva hiilen pelkistysreaktio. Planktonin aikana kuollessa se vajoaa pohjaan (halokliini ei sitä pidättele), ja alkaa hajota takaisin hiilidioksidiksi. Tämä reaktio kuluttaa Itämeren pohjanläheisestä vesimassasta hapen. Veteen liunneen happivaraston loputtua planktonin hiili hapettuu edelleen. Nyt vain hapettimena toimii hapen sijasta merivedessä aina runsaasti esiintyvä sulfaatti-ioni, josta pelkistyessään muodostuu rikkivetyä.

**Esimerkki.** Itämeren keskusaltaassa (Gotlannin syvänteellä), jonka tilavuus on n. 500 km<sup>3</sup>, oli ennen vuotta 1993 rikkivetyä keskimäärin 50 mmol H<sub>2</sub>S m<sup>-3</sup>, eli kaikkiaan noin 25 Gmol H<sub>2</sub>S. Vuoden 1993 tammikuussa Itämereen virtasi n. 200 km<sup>3</sup> Pohjanmeren vettä. Tästä määrästä noin puolet on jäänyt Gotlannin allasta edeltäviin altaisiin, ja sekoittuminen vanhoihin vesimassoihin on vähentänyt happipitoisuuden karkeasti arvioiden ehkä puoleen alkuperäisestä. Näin keskusaltaaseen saapui alkukesällä 1993 ehkä korkeintaan 100 km<sup>3</sup> vettä, jossa happea oli suurin piirtein 0.15 molO<sub>2</sub>m<sup>-3</sup>, eli yhteensä happea virtasi altaaseen noin 15 Gmol. Lähellä neutraalia pH:a liennut sulfidi on muodossa HS<sup>-</sup>, joten hapetus- ja pelkistysreaktiot ovat



ja yhteensä



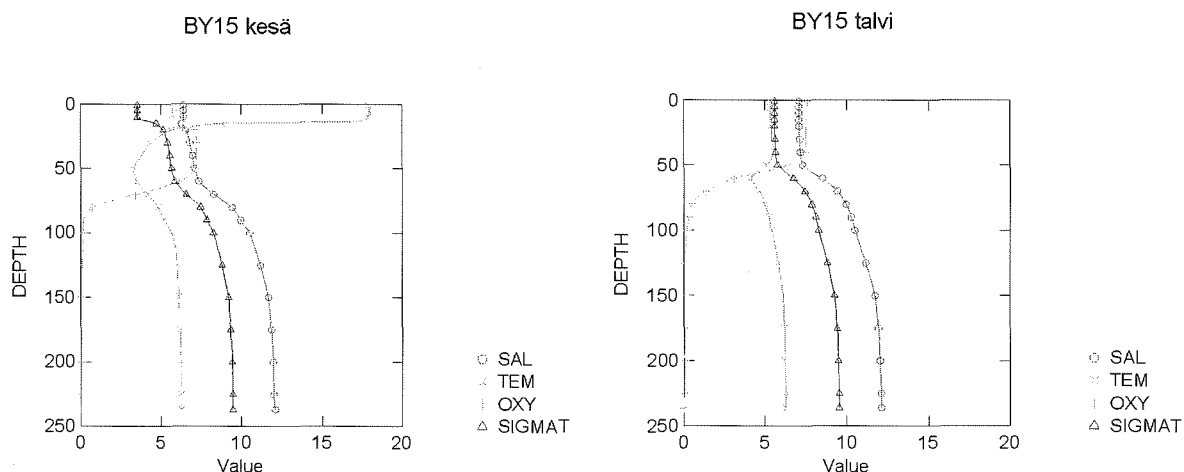
Yhden rikkivetyä hapettaminen sulfaatiksi kuluttaa siis 2 moolia happea, joten saapuneen vesimassan happi ei teoreettisesti laskien edes riittäisi jo altaassa olevan rikkivedyn hapettamiseen, saati sitten uuden sedimentoituvan hiukkasaineen hapettamiseen. Kesällä 1993 mitattiin keskusaltaan pohjalla happea 0.1 molm<sup>-3</sup>, ja jo loppusyksyllä 1993 se oli kokonaan kulunut loppuun.

Redox-potentiaali Itämeressä ja järvivesissä muodostuu prosessin yhteisvaikutuksesta; orgaanisen aineen hajoamisesta ja happivarannon riittävydestä fysikaalisen vertikaalikierron seurauksena.

Vertikaalikierto määräytyy pääasiassa vesimassojen tiheyserojen perusteella. Järvissä tärkein tiheyteen vaikuttava tekijä on lämpötila. Merivedessä myös suolapitoisuus vaikuttaa tiheyteen.

Kuvassa 7.2 esitetään tyypilliset lämpötilan, suolapitoisuuden, tiheyden ja happipitoisuuden vertikaali-profiilit Itämeressä kesällä ja talvella. Kesällä auringon säteilyn lämmittämä pintakerros on homogeeninen aaltojen vaikutussyvyydelle asti. Pintakerroksen alla on lämpötilan harppauskerros, termokliini. Sen alla on kylmä vesimassa, alus- eli syvävesi. Vesimassa on siis kerrostunut, stratifioitunut. Pintakerroksen ja alusveden välisestä tiheyserosta aiheutuen veden ja liuenneiden aineiden vaihto vesikerrosten välillä on pientä.

Pintakerros jäähtyy syksyllä. Kun se on saavuttanut syvän kerroksen lämpötilan (+4 °C), tuulen aiheuttama mekaaninen liike ulottuu läpi koko vesimassan, ja seurauksena on syksyinen täyskierto, ja happi pääsee sekoittumaan koko vesimassaan. Pintaveden edelleen jäähtyessä muodostuu stratifikaatio uudelleen, siten, että 0-asteinen vesi ja jää muodostavat pintakerroksen raskaamman 4-asteisen veden päälle. Tämä stratifikaatio purkautuu jälleen keväisen täyskierron aikana pintaveden lämmettyä 4-asteiseksi, minkä jälkeen pintakerros lämpenee edelleen, samalla kun sen keveneminen estää vesikerrosten sekoittumisen. Näin stratifikaatio muodostuu uudelleen.



Kuva 7.2. Kerrostuneisuus Itämerellä (Itäinen Gotlannin allas).

Täyskiertojen aikana järven ja Itämeressä halokliinin yläpuolisen vesimassan happipitoisuus on tasapainossa ilmakehän kanssa. Kerrostuneisuuskautena syväveden happipitoisuus laskee tasaisesti pintakerroksesta "satavan" orgaanisen aineen hajoamisen seurauksena. Hypolimninin muuttuminen anaerobiseksi riippuu vajoavan orgaanisen aineen kokonaismäärästä, joka puolestaan riippuu ravinteiden määrästä pintakerroksessa.

Anaerobinen tilanne vallitsee vain harvoilla alueilla, joissa syväveden kierto on estynyt, ja pintakerroksen tuotanto on korkea, sekä saliniteetin suhteen Itämeren kaltaisissa kerrostuneissa rannikkomerissä.

Anaerobisten altaiden sedimentit ovat tavallisesti mustaa, runsaasti orgaanista ainetta ja usein rautasulfidia sisältävää materiaalia. Niissä on toisinaan havaittavissa vuosilustot (aiheutuen maaltaperäisin olevan aineksen ja planktonaineuksen suhteen vaihteluista). Koska pohjaeläimistö puuttuu, sedimentin hienojakoinen kerrostuneisuus (laminaatio) säilyy häiriytymättä.

Varsinaisen Itämeren syvien altaiden pohjan lähellä stagnaatiojakso, veden uusiutumattomuus, on aina merkinnyt myös happikatoa ja samalla vedessä on esiintynyt rikkivetyä. Ennen 1993 ja 1994 pulseja vallinnut stagnaatiojakso oli ilmeisesti yksi pisimmistä. Varsinaisen Itämeren pohjanläheisessä vedessä rikkivedyn määrä kasvoi jatkuvasti. Rikkivetytitoisen syvävesialueen laajuus vaihteli kuitenkin, riippuen useista tekijöistä, kuten halokliinin heikkenemisestä, sekoittumisesta, vedenvaihdosta, makean veden virtaamasta jne. Tavallisesti rikkivetytitoisen vesimassa ulottuu varsinaisen Itämeren alueella n. 130 m syvyydestä pohjaan. Tällaisella alueella pohjaeläimistöä ei ole, ja kalastukselle aiheutuu haittoja. Erityisen selvästi tämä on nähtävissä turskan kutualueilla. Turskan mätimunat kelluvat siinä syvyydessä, missä suolapitoisuus on vähintään 11, ja niiden elintoiminnot vaativat happea ympäröivässä vedessä vähintään 2 ml/l. Pohjoisella Itämerellä riittävä suolapitoisuus on niin syvällä, että siellä

hapettomuus ja rikkivety tuhoavat turskan mätimunat. Turska pystyy lisääntymään nykyisin vain Gotlannin eteläpuolella, missä jo halokliinin yläpuolella on riittävä suolapitoisuus.

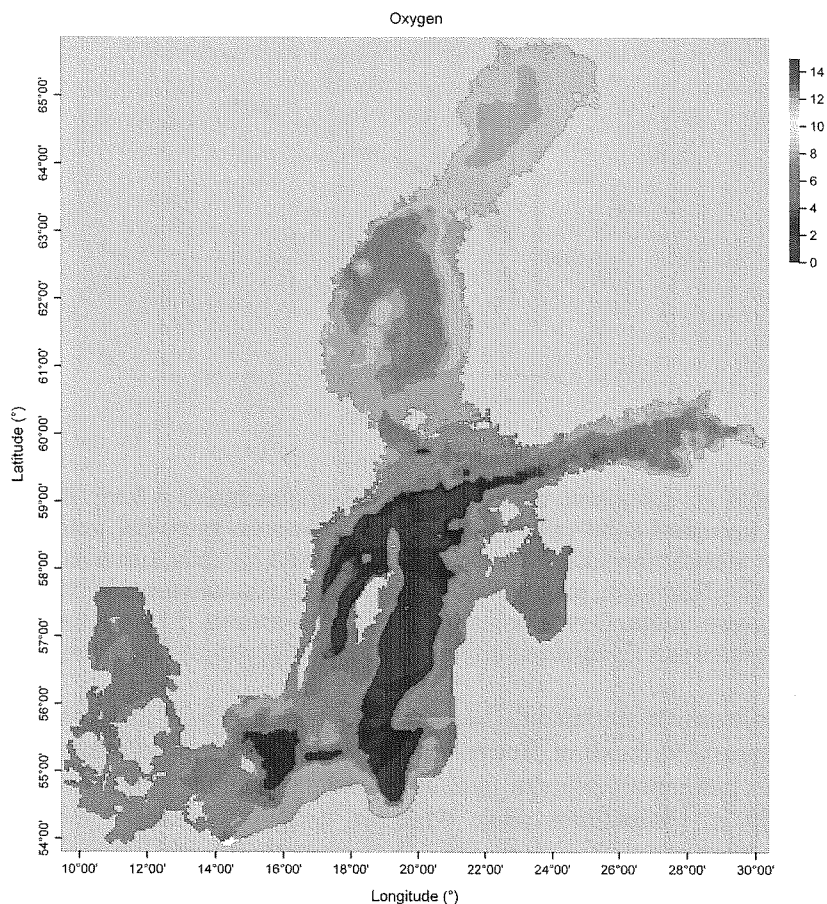
Tanskaa ympäröivillä merialueilla, samoin kuin eteläisen Itämeren suhteellisen matalilla rannikkoalueilla kesäisin ja syksyisin esiintyvä ajoittainen happikato on vaikuttanut pohjaeläimistöön. Kalastuksen kannalta tärkeimpien kalalajien, turskan ja kampelan, kutuaika on kuitenkin keväällä, joten happikato ei ole vaikuttanut näiden lajien kantoihin.

Koska varsinaisen Itämeren ja Pohjanlahden välillä on Salpausselkien jatkeiden muodostama kynnys, pääsee Pohjanlahdelle pääasiassa vain varsinaisen Itämeren heikkosuolaista pintavettä. Selkämeren veden suolapitoisuus on siis vähäisempää kuin varsinaisen Itämeren, ja myös kerrostuneisuus on heikompi. Happi pääsee siirtymään pohjalle lähes säännöllisten syys- ja kevätkiertojen ansiosta, eikä happikatoa esiinny. Happipitoisuus on kuitenkin laskemassa Selkämeren syvävedessä. Merenkurkun mataluus edelleen estää suolapitoisen veden virtausta Perämerelle, joten Perämeren happitilanne pysyy hyvänä. Talvisin muodostuu Perämerelle kuitenkin jääpeitteen alle kerrostuneisuusalue, jonka laajuus vaihtelee, aiheutuen jokivesien suuresta määrästä. Jääpeitteen alla makea vesi ei pääse sekoittumaan, ja näin muodostuu pintakerrokseen vähäsuolainen "linssi", joka sekoittuu muuhun vesimassaan vasta jäiden lähdettyä. Samoin erityisesti talven aikana Selkämereltä Merenkurkun yli tuleva suolainen vesi "sukeltaa" Perämeren pohjakerrokseen, aiheuttaen näin tilapäistä stratifikaatiota.

Varsinaisen Itämeren ja Suomenlahden välillä ei kynnystä ole, joten varsinaisen Itämeren ominaisuudet heijastuvat Suomenlahdella. Suomenlahden pohjanläheisessä vesikerroksessa happitilanne on pitkään ollut heikko, vaikkakin happikatotilanteita on vain harvoin tavattu. Nevan tuoman makean veden vaikutus näkyy selvästi Suomenlahden itäpäässä, missä suolapitoisuus on n. 10 m paksuisessa pintakerroksessa vain n. 1-2, kun se Helsingin kohdalla on nykyisin 5-6. Itäpäässä on meressä myös runsaasti makean veden planktonlajeja, joita ei enää tavata Suomenpuoleisella avomerialueella.

Happikato varsinaisella Itämerellä on suureksi osaksi luonnollinen seuraus Itämeren ominaisuuksista. Sedimenttejä tutkimalla sen on voitu todeta esiintyneen jo tuhansia vuosia. Ihmisen toiminnan seurauksena kuitenkin planktonkasvu erityisesti rannikkoalueilla on kiihtynyt, ja tämä lisää happikadon vaaraa, sillä kuollut orgaaninen aine hajotessaan kuluttaa hapen vedestä, minkä jälkeen muodostuu rikkivetyä.

Koska Itämeren kerrostuneisuus estää vesimassojen vertikaalikierron, vallitsee laajoilla alueilla pohjanläheisessä vesikerroksessa happikato, ja sedimentistä liukenee runsaasti fosfaattia syväveteen.

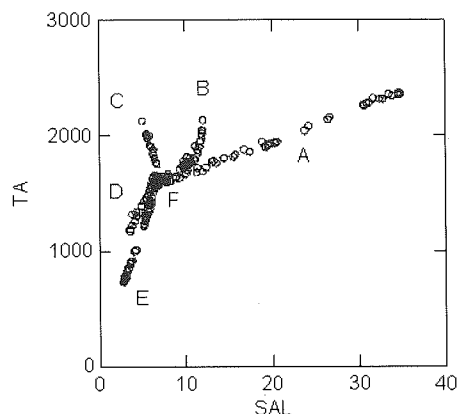


Kuva 7.3. Pohjanläheisen vesimassan happipitoisuus talvella 2004.

Itämeressä, missä kalsiumkarbonaatin liukoisuustulo ei ylity, pintakerroksen alkaliniteetti on hyvin tarkasti saliniteetin funktio. Alkaliniteetti onkin pintakerroksessa lähes saliniteettiin verrattavissa oleva konservatiivinen jäljitin. Itse asiassa varsinkin Itämeressä alkaliniteetilla on hydrodynaamisena jäljittimenä saliniteettiin nähden se etu, että eri makean veden lähteillä (sadevesi, jokivedet) on kullakin niille tyypillinen alkaliniteetti, kun taas saliniteetti on kaikilla makeilla vesillä nolla. Tätä eroa voidaan kuvata piirtämällä alkaliniteetti saliniteetin funktiona Itämeren pintakerroksessa.

Varsinaisen Itämeren alueella alkaliniteetti kasvaa suoraviivaisesti saliniteetin myötä (alue A kuvassa 7.4). Itämeren etelärannikolle laskevat joet (Oder, Veiksel, Niemen, Väinäjoki) virtaavat kalsiittimaa-perän läpi, joten niissä on liuenneena runsaasti karbonaattia ja siis korkea alkaliniteetti. Näin merivedessä niiden jokien vaikutusalueella alkaliniteetti käyttäytyy täysin toisin kuin yleensä merivesissä; se kasvaa saliniteetin pienetessä (alue C). Fennoskandian graniittikalliosta liukenee veteen vain vähän ioneja ja vastaavasti niiden läpi virtaavien jokien alkaliniteetti on hyvin pieni (alueet E, D).

Hajoavan orgaanisen aineksen liukeneva kalsiumkarbonaatti lisää syväveden alkaliniteettiä (alue B).



Kuva 7.4. Alkaliniteetti vs. saliniteetti Itämeressä pintakerroksessa ( $d = 5$  m). Alue A = varsinainen Itämeri, jossa TA ja S kasvavat kohti valtameriarvoja. B = Itämeren syvävesi, jossa alkaliniteetti kasvaa voimakkaasti eliöstön sisältämän kalsiumkarbonaatin liuetaessa samalla kun saliniteetti kasvaa pohjaa kohti vain hitaasti. C = Riiianlahti, jossa alkaliniteetti kasvaa voimakkaasti ja saliniteetti heikkenee lähestyttäessä Daugavan suuta. D = Suomenlahti ja E = Pohjanlahti. Eri alueiden kuvaajat yhdistyvät pisteessä F (varsinaisen Itämeren pohjoisosan pintakerros).

Kesällä muodostuu molemmille merialueille luonnollisesti lämmin 15-25 m syvyinen pintakerros, jonka erottaa muusta vesimassasta termokliini. Termokliini häviää syksyllä jäähtymisen ja täyskierron aikana. Selkämeren saliniteetin pitkäaikaisvaihtelut ovat varsin suuret, vuosina 1966-1988 vaihteluväli on ollut 6.0-7.3 syvyydellä 80 m (halokliinin alla). Alimmat arvot saavutetaan yleensä myöhäissyksyllä täyskierron jälkeen.

## 7.2 Ravinteet Itämeressä

### 7.2.1 Ravinteet ja rehevöityminen

Orgaanisen hiukkasaineen vajoaminen, sekä eläinplanktonin ja muiden eläinlajien liike kuljettaa ravinteita alaspäin tuottavasta pintakerroksesta. Tärkeimmät ravinteet ovat typpi nitraattimuodossa, fosfori fosfaattina, ja pii silikaattina. Niiden saatavuus pintakerroksessa saattaa muodostua kasvua rajoittavaksi tekijäksi. Kuolleen orgaanisen materiaalin hajoaminen aiheuttaa ravinteiden liukenemisen takaisin veteen. Tätä prosessia sanotaan ravinteiden remineralisaatioksi.

Ravinteiden kuluminen pintakerroksesta riippuu myös vesimassa kerrostuneisuudesta; voimakkaan termokliinin tai halokliinin vallitessa sekoittuminen estyy.

Hiilen ja pääravinteiden moolisuhte ( $C:N:P$ ) orgaanisessa aineksessa on suurin piirtein vakio 105:16:1. Kasviplanktonin perustuotanto kuluttaa ravinteita samassa suhteessa. Jos liuennut nitraatti loppuu ennen fosfaattia, ne levälajit saavat yliotteen, jotka pystyvät käyttämään hyväkseen liuennutta neutraalia tyyppiä. Tästä syystä fosforin poisto on tärkeä vaihe rehevöitymisen vastustamiseksi Itämerellä.

Ravinteiden pitoisuudet riippuvat voimakkaasti alueesta, syvyydestä ja vuodenajasta (kuvat 7.5 ja 7.6).

Pitkäaikainen ravinnekuormitus (kunnallis-, teollisuus- ja maanviljelyskuormitus) vaikuttaa Itämeren ja järvien happitasapainoon lisäämällä vesimassaan ravinteita (fosfaattia ja nitraattia), tai kemikaaleja, jotka voivat häiritä ekosysteemiä (raskasmetalleja, kloorattuja hiilivetyjä), sekä orgaanista ainesta (esim. puunjalostusteollisuudesta peräisin) joka hajotessaan kuluttaa järven happivarantoa.

Vesimassan rehevöityttyä on tilannetta vaikea palauttaa. Meri on tavallaan noidankehässä. Runsaat planktonkukinnat saavat aikaan voimakkaan sedimentaation, ja kun orgaanisessa muodossa oleva hiili alkaa syvävedessä ja sedimenteissä hapettua takaisin hiilidioksidiksi, kuluu veteen liuennutta happea. Mikäli pinta- ja syväveden sekoittuminen on estynyt voimakkaan kerrostumisen myötä, voi happi loppua syvävedestä kokonaan. Kun syvävedeen liuennut happi on käytetty kokonaan loppuun, alkavat hapettimena toimia muut aineet hapetus-pelkistyspotentiaalinsa mukaisessa järjestyksessä. Meriympä-



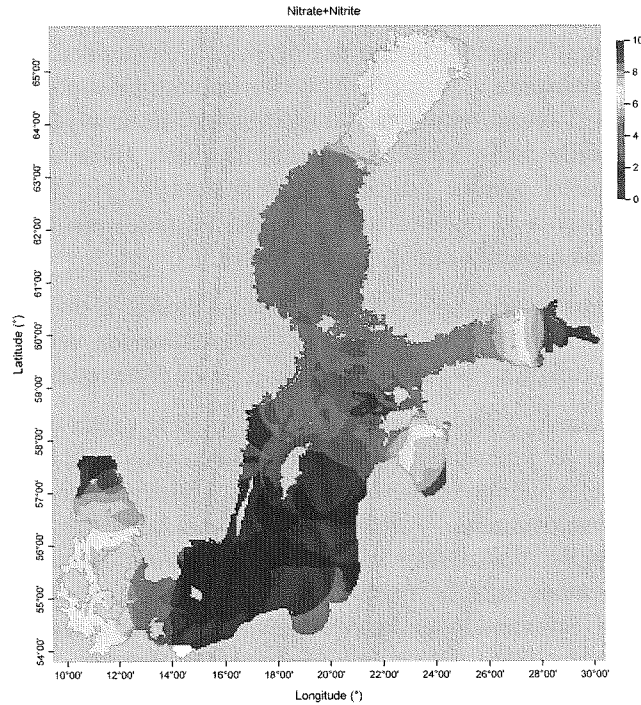
ristössä hapen jälkeen merkittävin hapetin on sulfaatti-ioni, joka on yksi suolaisuuden muodostavista meriveden pääioneista. Sulfaatti hapettaa orgaanista hiiltä hiilidioksidiksi, muodostaen samalla veteen rikkivetyä. Esimerkiksi varsinaisella Itämerellä pysyvän kerrostuneisuuden alueella vallitsee käytännössä jatkuva happikato, ja syvävesinäytteet sisältävät runsaasti rikkivetyä, minkä tunnistaa jo näytteen tuoksusta. Hapettomilla alueilla sedimenttiin sitoutunut fosfaatti alkaa uudelleen liueta. Vesimassan sekoittumisen tai kumpuamisen aikana suuria määriä fosfaattia voi siirtyä pintaveteen. Fosfaattipitoisuus pintakerroksessa kasvaa ja mahdollistaa voimakkaat sinileväkukinnat, mikä puolestaan taas lisää sedimentaatiota ja edistää hapen kulumista syvävedessä.

Vaikkakin pitkällä tähtäyksellä kuormituksella on määräävä merkitys ravinteiden pitoisuuksiin Itämeressä, on useilla alueilla, esimerkiksi Suomenlahdella, pohjanläheisen veden ja sedimenttien hapetus-pelkistys –muutoksilla suuri vaikutus ravinnepitoisuuksiin myös pintavedessä.

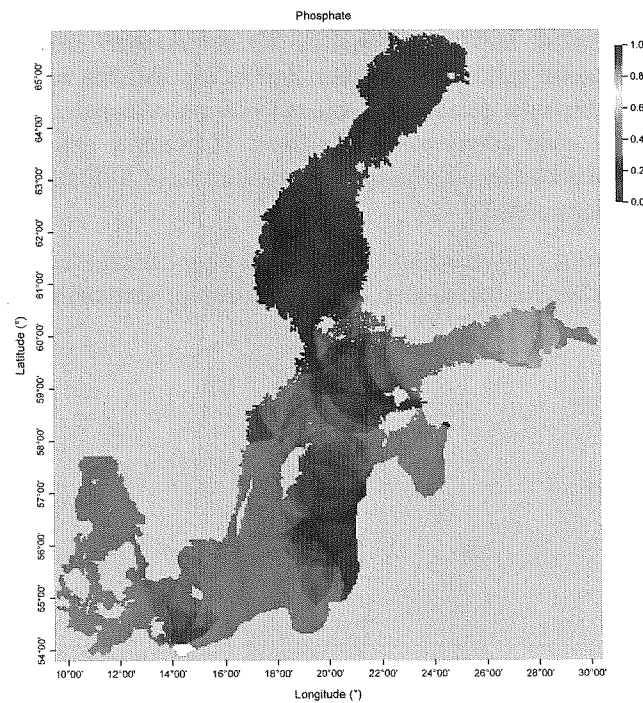
Mikäli kerrostuneisuus purkautuu, siirtyy fosfaattia suuret määrät tuottavaan pintakerrokseen. Kerrostuneisuuden muodostuminen ja purkautuminen on tavallista erityisesti Suomenlahdella ja Suomen lounaisrannikolla. Varsinaiselta Itämereltä peräisin oleva suolainen syvävesi liikehtii muuttaen melko lyhyessäkin ajassa suolaisuusolosuhteita. Voimakkaiden ja pitkäaikaisten pohjoistuulien aikana pintavettä ajautuu rannikolta ulapalle. Vastaavasti silloin kylmää, ravinteikasta syvävettä kumpuaa pintaan. Lisäksi Suomenlahti on verrattain matala, mistä syystä voimakkaat myrskyt saattavat sekoittaa koko vesimassan pinnasta pohjaan. Suomenlahden kerrostuneisuus purkautuu usein syys- ja talvimyrskyissä.

Keväisin julkaistava seuraavan kesän leväsiintymien voimakkuutta ja laajuutta käsittelevä ”leväennuste” perustuu meren pintakerrokseen talvikaudella muodostuneeseen liuenneeseen, epäorgaanisen typen (nitraatti+nitriitti+ammoniakki) ja fosforin (fosfaatin) molaariseen pitoisuussuhteeseen. Mikäli kerrostuneisuus on ollut poikkeuksellisen pitkäaikainen ja voimakas, syväveden fosfaattipitoisuus on noussut korkeaksi, ja kerrostuneisuuden purkautuessa pintakerroksen N:P suhde pienenee niin paljon, että liuenneiden tyyppiyhdisteiden pitoisuus muodostaa kasvua rajoittavan tekijän, eikä kevään piileväkukinta pysty käyttämään kaikkea fosfaattia. Kevätkukinnan jälkeen pintakerrokseen jäävän fosfaatin määrän voi siis ainakin summittain laskea Redfieldin suhteen avulla. Mikäli pintakerrokseen jää kevätkukinnan jälkeen runsaasti fosfaattia, voidaan olettaa että mahdollisuudet voimakkaalle sini-leväkukinnalle loppukesällä ovat olemassa. Lopullisesti kuitenkin aina kesän vallitseva säätyyppi ratkaisee leväkukinnan voimakkuuden. Kylmä, kovatuulinen kesä hillitsee kukintaa, kun taas lämmin, tyyni sää nostaa kukinnan huippuunsa.

Ravinnekuormituksella on suuri vaikutus Itämeren levä- ja happitilanteeseen pitkällä tähtäyksellä, mutta vuotuiset vaihtelut selittyvät kerrostuneisuuden, kumpuamisen ja vertikaalisekoituksen perusteella.



Kuva 7.5. Nitraatti-nitriittijakauma ( $\mu\text{mol/l}$ ) pintakerroksessa (0-10 m) talvella 2004.



Kuva 7.6. Fosfaattijakauma ( $\mu\text{mol/l}$ ) pintakerroksessa (0-10 m) talvella 2004.

Ravinteiden rehevöittävä vaikutus antaa aiheen miettiä erilaisia mahdollisuuksia vähentää vesistöihin kohdistuvaa ravinnekuormitusta. Koska ravinteet sinänsä eivät ole haitallisia, vaan jopa tarpeellisia orgaanisen materiaalin kasvuille, on selvää, että vesistöt ilmeisesti kestävät tietynsuuruisen ravinnekuormituksen. Tämän rajakuormituksen, kriittisen kuorman, arviointi on kuitenkin vaikeaa, sillä kuormituksen aiheuttamat muutokset tulevat usein näkyviin vasta pitkän ajan kuluessa. Yksinkertainen ajattelutapa tarkoittaa sitä, että "suljetaan hanat" kokonaan, ts. lähtökohtana on, että kaikki ihmisen aikaansaama muutos on pahasta. Toista äärimmäisyyttä edustaa ajatus, että ravinteet eivät ole myrkyllisiä ja ne

aikaansaavat vain lisää elollista materiaalia, joten ei ole mitään syytä rajoittaa niiden pääsyä luontoon. Totuus lienee jossakin äärimmäisyyksien välillä. On selvää, että jos ihmisen aikaansaama kuormitus on samaa suuruusluokkaa kuin luonnon oma kuormitus, kriittinen taso on ylitetty. Tällöin on otettava huomioon myös tarkasteltavan kohteen vuorovaikutukset laajemmassa mittakaavassa.

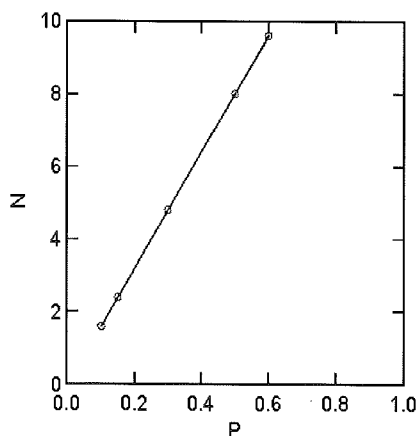
Edellä tarkasteltiin ravinteiden käyttäytymistä passiivisissa olosuhteissa; vastaanottavaa allasta ajateltiin vain inerttinä vesimassana, jossa tapahtuvilla prosesseilla ei olisi mitään vaikutusta ravinnepitoisuuksiin. Elävät organismit kuitenkin kasvavat sitoen itseensä energiaa ja ravinteita, ja sitten hengitys- ja hajoamisprosesseissa vapauttavat niitä. Ne saavat ravinteet joko suoraan abiottisesta ympäristöstä sitomalla epäorgaanisia liuennete ravinteita, tai käyttämällä hyväkseen toisia organismeja. Geokemiallisten prosessien lisäksi pitäisi siis ravinteiden kiertoa tarkasteltaessa ottaa huomioon myös biologiset prosessit. Varsinaiset ekosysteemimallit ottavat huomioon geokemiallisten prosessien lisäksi myös biologiset prosessit.

### 7.2.2 Kasvua rajoittavat tekijät

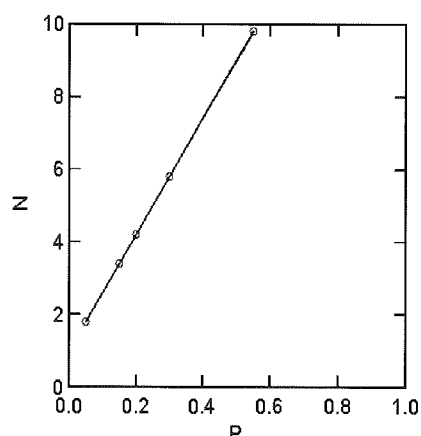
Paitsi ravinteiden määrä, myös niiden keskinäinen määräsuhde on tärkeä tekijä autotrofiin kasvuille. Kun jotain makroravinnetta on saatavilla vähemmän kuin mitä Redfieldin suhde edellyttäisi, alkaa sen saatavuus olla rajoittava tekijä biologiselle tuotannolle.

Biologisen tuotannon välttämättömät edellytykset ovat siis auringon energia, vesi, hiilidioksidi, makroravinteet ja mikroravinteet – sekä tietysti kasvun vaatima fysikaalinen tila. Mikä tahansa näistä voi muodostua kasvua rajoittavaksi tekijäksi, mutta lähes aina rajoittavana tekijänä on typi tai fosfori (tai molemmat). Mikäli vain geokemialliset prosessit säätelisivät ravinnekiertoa, olisi yksinkertaista ratkaista ravinteiden riittävyys. Kuitenkin biologinen tuotanto luo geokemiallisen kierron sisään oman ravinnekiertonsa, joka jatkuvasti sitoo ravinteita ja sitten vapauttaa niitä uudestaan käyttöön.

Kriittisten kuormien arviointi ravinteille ei siis ole aivan yksikäsitteistä. Jonkinlainen käsitys voidaan saada tarkastelemalla pääravinteiden pitoisuussuhteita eri kasvukausina. Esim. kuvassa 7.7a funktio  $N = N(P)$  kulkee origon kautta, joten pääravinteiden voidaan olettaa olevan suurin piirtein tasapainossa.



Kuva 7.7a. Typpi-fosforisuhde (N:P-suhde) vastaa Redfieldin kaavaa



Kuva 7.7b. Typpi-fosforisuhde (fosfori kasvua rajoittava tekijä)

Kuvassa 7.7b taas liukoisen fosforin (fosfaatin) kuluessa loppuun jäljelle jää vielä epäorgaanista typpeä (nitraatti+nitriitti+ammoniakki), joten fosfori ilmeisesti on kasvua rajoittava tekijä. Voidaan siis olettaa, että tässä tapauksessa fosforikuorman kasvulla olisi vesialueelle välittömästi rehevöittävä vaikutus, ts. fosforin lisäys johtaisi planktonituotannon kasvun, kun taas typpikuormituksella ei olisi välittömiä vaikutuksia. Tässä päättelyssä on kuitenkin heikkouksia, sillä planktonin muodostuminen ja hajoaminen (hiilen kierron nopeus) aiheuttaa, että kasvua periaatteessa rajoittava tekijä saattaa olla käytettävissä useaan kertaan ennen lopullista vajoamistaan pohjaan, ja lisäksi paikalliset olosuhteet, kuten kuormitusta vastaanottavan vesialueen syvyys ja vedenvaihto, sekä happitilanteen (siis redox-poten-

tiaalin) vaihtelut sedimentissä saattavat mutkistaa tilannetta. Samoin olisi otettava huomioon, että pääravinteiden ohella muutkin tekijät voivat toimia kasvun esteinä. Pohjoisilla leveysasteilla valonsaanti määrää tehokkaasti tuotannon vuosirytmää; paljon lietettä sisältävillä vesialueilla veden hiukkasaine estää valonläpäisykyvyn. Toisinaan, erityisesti hyvin rehevöityneissä vesissä, kasviplanktonin suuri biomassa estää valon saannin (itsepimennys).

Typpi- ja fosforiravinteiden saatavuus vesistöissä aiheuttaa niiden rehevöitymistä, eutrofikaatiota. Nyrkkisääntönä, josta tosin on paljon poikkeuksia, voidaan sanoa, että järvissä fosfaatti on tavallisesti kasvua rajoittava tekijä (siis yhdiste, jonka lisääminen kiihdyttää planktonkasvua), meriekosysteemissä nitraatti. Itämerellä N:P suhde vaihtelee alueittain voimakkaasti. Aikaisemmin nitraattia on pidetty kasvua rajoittavana tekijänä, mutta tilanne on useilla alueilla muuttunut tai muuttumassa, sillä toisaalta fosforin poisto jätevesistä ja toisaalta hapettavat olosuhteet ovat aiheuttaneet joillakin alueilla fosfaattipitoisuuden vähenemistä. Oman lukunsa aiheuttaa pohjanläheisen vesikerroksen happitilanteen (redox-potentiaalin) vaihtelun aiheuttama ns. sisäinen kuormitus. Perämeri muodostaa poikkeuksen, siellä vallitsee jatkuvasti karun arktisen järven tapaan voimakas N:P epäsuhde typen hyväksi (kuvat 7.5-7.6).

Itämeren voimakas rehevöityminen on lisännyt painetta rajoittaa ravinnekuormitusta, mutta edelleen käydään kiistaa tehokkaimmista keinoista. Yleensä fosfaattikuormituksen vähentämisen on arvioitu antavan parhaan ja nopeimman tuloksen Itämeren tilan parantamiseksi, mutta on myös esitetty väitteitä typpikuormituksen lisäämisen hyödyistä. Ajatusrakennelma perustuu siihen että ihmisen kannalta tärkeintä olisi estää tai vähentää kesän sinilevä- eli syanobakteerikukintoja. Sensijaan että vähennettäisiin fosforikuormitusta, lisättäisiin typpikuormitusta, tavoitteena tehostaa kevätkukintaa joka poistaisi vedestä kaiken fosfaatin, ja siten estäisi kesän syanobakteerikukinnan. Ajatuksen toimivuus lienee kuitenkin kyseenalainen.

Voidaan tietysti hyvin perustein väittää, että luontoon ei pidä päästää mitään ihmisen aikaansaamaa saastetta, mutta toisaalta on otettava huomioon, että vaikka esim. lyijyllä ja elohopealla ei näytä olevan minkäänlaista käyttöä elolliselle luonnolle, ja ne ovat vahingollisia kaikissa pitoisuuksissa, niitä kuitenkin esiintyy luonnossa, ja luonto tulee toimeen tietyn "luonnollisen kuormituksen" kanssa. Useat muut hivenalkuaineet ovat välttämättömiä elollisen luonnon kierrossa pieninä pitoisuuksina, mutta niiden myrkyvaikutus ilmenee pitoisuuksien ylitettyä kriittiset rajat. Erään mahdollisuuden ympäristömyrkköjen kriittisten kuormien arviointiin antaa ainetaseiden määrittely. Ympäristömyrkköinä voidaan vesiekosysteemissä pitää aineita, jotka ensinnäkin tietysti ovat vahingollisia, mutta toinen kriteeri on se, että aineiden täytyy olla niin pysyviä, että ne ehtivät rikastua ekosysteemin ravintoverkossa riittävän pitkään muodostaakseen haitallisia pitoisuuksia. Pysyvät haitalliset aineet, kuten myrkylliset alkuaineet (esim. Pb, Hg, Cd), pysyvät klooratut hiilivedyt (esim. PCB- ja DDT-aineet, sekä monet muut pestisidit) ja polyaromaattiset hiilivedyt ovat siis hyvällä syyllä nimettävissä ympäristömyrkyiksi. Tosin suuri osa ihmisen syntetisoimista myrkyllisistä yhdisteistä kuitenkin hajoaa luonnossa niin nopeasti, ettei niistä ole vesiekosysteemissä vaaraa.

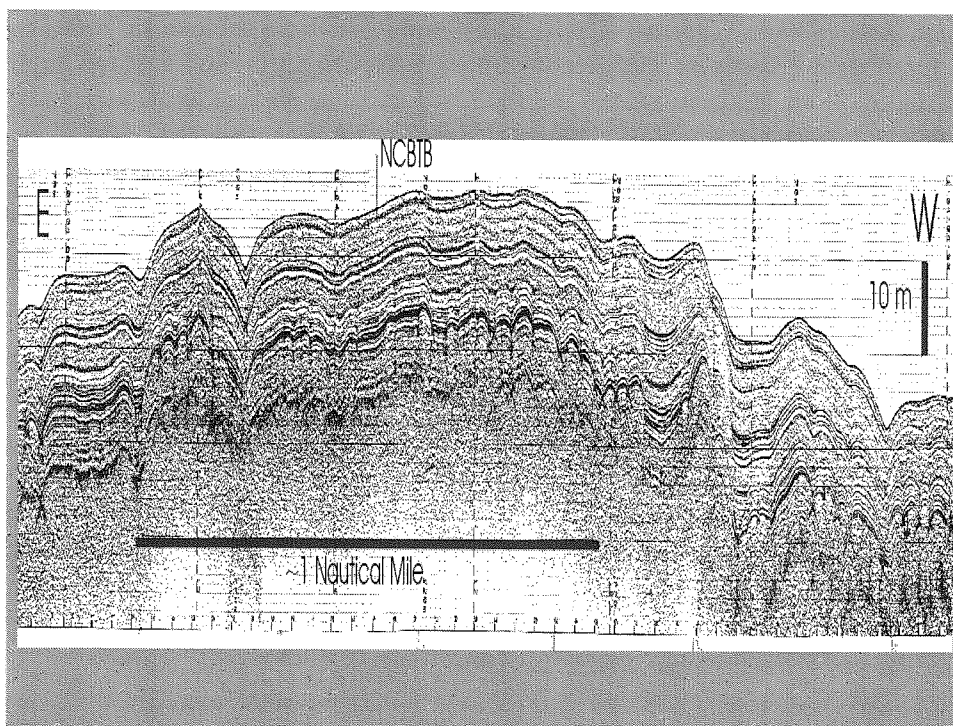
Esimerkiksi Itämeri muodostaa tässä suhteessa tutkimuksen kannalta erityisen kiitollisen altaan pysyville ympäristömyrkyille; vedenvaihto on niin pientä, että lähes kaikki Itämereen tuleva ympäristömyrkykuormitus jää Itämereen, jolloin ravintoverkossa rikastuvilla alkuaineilla ja pysyvillä yhdisteillä on aikaa muodostaa eliöstön kannalta kriittiset pitoisuudet, ts. pitoisuudet, joissa aineiden haitalliset vaikutukset alkavat. Ellei yhdiste hajoa luonnossa, lähes ainoaksi poistumistieksi jää sedimentaatio. Sedimentoituneet aineet voivat puolestaan uudestaan liueta vesimassaan esim. muuttuneiden hydrografisten olosuhteiden yhteydessä. Samoin muuttuneet hydrografiset olosuhteet saattavat tuoda joksikin ajaksi uuden pohjaeläinkannan asuttamaan sellaisia pohja-alueita, jotka ovat vuosikymmeniä olleet "kuolleita", ja joiden sedimentteihin on kertynyt runsaasti ympäristömyrkköjä. Pohjaeläinyhdyskunnat mobilisoivat silloin jo kierrosta poistuneita aineita, mikä voi heijastua pohjaeläimiä ravintonaan käyttäviin kaloihinkin. Kun otetaan huomioon se tosiasia, että Itämeri on hyvin nuori ekosysteemi, eikä sillä ole ollut aikaa muodostaa "omaa" laajaa biologista diversiteettiään, vaan siinä elävät eliölajit ovat harvoja valtameriolosuhteista tai makean veden olosuhteista murtoveteen sopeutuneita lajeja, on helppo ymmärtää, että Itämeri on erittäin haavoittuva vesiekosysteemi.

## 7.3 Sedimentit Itämeren tilan kuvaajina

### 7.3.1 Yleistä

Meriympäristössä tapahtuva orgaanisen materiaalin perustuotanto, planktonituotanto, tapahtuu vesiympäristössä vain pintakerroksessa, sillä reaktio ei ole spontaani, vaan edellyttää energiaa, joka saadaan auringonvalosta. Perustuotanto sitoo myös typpeä ja fosforia veteen liuenneista typpi- ja fosforyhdisteistä. Hiukkasmateriaali myös sitoo itseensä merivedestä muita aineita, myös raskasmetalleja ja orgaanisia yhdisteitä. Plankton vajoaa kuoltuaan vajoaa pohjaan. Tämä meressä muodostunut ns. *autoktoninen* aines, mukaanlukien eliöstön tukirakenteisiin sitoutunut silikaatti ja kalsiumkarbonaatti, muodostaa vaihtelevansuuruisen osuuden kokonaissedimentaatiosta. Toisen “lähteen” sedimentaatiolle muodostaa maanpinnalta sadevesien ja jokien mukana tuleva ja tuulten mukana ilmakehässä kulkeutuva muualla muodostunut *alloktoninen (terrigeeninen)* aines. Tämä on pääasiassa erilaisia mineraaleja ja niihin sitoutuneita alkuaineita ja yhdisteitä, koostuen antropogeenisestä osuudesta, sekä luonnollisen maa- ja kallioperän eroosioprosessin tuottamasta mineraaliaineksesta. Veden kiertokulku huuhtoo jatkuvasti maa- ja kallioperää, ja mineraalit huuhtoutuvat kallioperästä pieninä hiukkasina, joista sedimentoitua muodostuu savea.

Itämeren syvien altainen rauhallisilla pohjilla sedimentoituva aines kerrostuu vähitellen kuvastaen kulloinkin vallitsevia ympäristöolosuhteita. Sedimentin rakennetta voidaan tutkia kaikuluotauksen avulla (kuva 7.8). Laivasta lähetetty signaali heijastuu sedimentin pinnalta, mutta tunkeutuu myös sedimentin sisään heijastuen takaisin eri kerroksista. Kerrostuneisuuden selkeydestä voidaan tehdä johtopäätöksiä merialueen sedimentaation rauhallisuudesta ja siis pohjasedimenttien edustavuudesta esimerkiksi ympäristön tilan muutosten seurantaan tai käyttökelpoisuudesta prosessitutkimuksiin.



Kuva 7.8. Kaikuluotaukku varsinaiselta Itämereltä (Harri Kankaanpää, Merentutkimuslaitos).

Valtamereissä, joissa vajoaminen suuriin syvyyksiin vie pitkän ajan, suurin osa vajoavasta biomateriaalista ehtii “palaa”, ja pohjalle asettuva määrä on hyvin pieni, ja pääasiassa liukenemattomia silikaattimineraaleja. Vain muutama prosentti vajoavasta orgaanisesta aineesta ehtii valtamereissä pohjalle asti ennen hapettumistaan. Matalissa altaissa, kuten Itämeri, ja yleensä estuaareissa ja mannerjalustan merialueilla sedimentaatio pohjalle on huomattavan nopeaa, jopa useita millimetrejä vuodessa, ja eri-

tyisesti alueilla, joissa pohjanläheiset vesivirtaukset ovat hitaita, tavataan useita kymmeniäkin metrejä paksuja, pääasiassa orgaanista alkuperää olevia sedimenttikerroksia, jotka ovat asettuneet alapuolella olevan, jääkautisen glasiaalisaven päälle.

Toistuva sedimentaatio-resuspendaatio-resedimentaatio aiheuttaa, että sedimenttikerrostuman rakenne ja aineiden pitoisuudet siinä riippuvat kyseisen sedimentaatioaltaan syvyydestä; mitä matalampi allas, sen epätodennäköisempää on aineiden lopullinen hautautuminen. Ympäristömyrkkyjen kemiallisten yhdisteiden pysyvyys ja niiden sorptio sedimentin orgaaniseen ainekseen ja muihin epäorgaanisiin yhdisteisiin ovat oleellisia tekijöitä arvioitaessa esim. vesiympäristön kuormituksen ekologista merkitystä.

Kallioperä muodostuu suureksi osaksi silikaattimineraaleista. Nämä ovat polymeerirakenteita, joiden keskuksena on silikaattiryhmä, eli piiatomi jonka ympärillä on tetraedrimaisesti neljä happiatomia ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Jokainen happiatomi puolestaan muodostaa sidoksen naapuriryhmien piiatomeihin. Näin muodostuu laaja polymeeriverkosto. Silikaattimineraalien verkkorakenteessa on usein mukana myös alumiiniatomeja. Yksittäisen silikaattiryhmän kokonaisvaraus on siis -4, mutta polymeerirakenteen yhteisvaraus vaihtelee verkon rakenteesta riippuen. Silikaattiverkon yhteisvaraus on kuitenkin negatiivinen. Varaus tasoittuu kationien sitoutuessa silikaatteihin. Tämä sitoutuminen on kuitenkin kemiallinen tasapainoprosessi, joten veteen huuhtoutuneet negatiivisesti varautuneet savimineraalit voivat toimia kationinvaihtimina riippuen kationien pitoisuudesta ympäröivässä vedessä.

Epäorgaanisten savimineraalien lisäksi sedimentti sisältää myös vaihtelevassa määrin orgaanista alkuperää olevaa ainesta. Eloperäisen aineksen hitaasti hajoava osuus, joka on pääasiassa kasvien proteiini- ja ligniiniyhdisteitä, muodostavat ympäristössä löyhiä, veteen liukenemattomia polymeerirakenteita. Osittaisen hapettumisen seurauksena tässä muodostuvassa humusaineessa on karboksyyliiryhmiä – COOH. Lisäksi humusaineessa on vaihtelevassa määrin myös muitakin funktionaalisia ryhmiä, mm. hydroksyylejä. Humusaineesta käytetään nimityksiä humus- ja fulvohapot. Jako humus- ja fulvohappoihin riippuu liukoisuudesta happo- ja emäsluoksiin, mikä puolestaan riippuu erilaisten funktionaalisten ryhmien suhteellisista määristä; karboksyyliiryhmien ansiosta molemmat liukenevat emäksiin, mutta vain fulvohapot liukenevat niiden sisältämien hydroksyyliiryhmien ansiosta myös happoihin. Funktionaalisten ryhmien ansiosta humus- ja fulvohapot toimivat silikaattimineraalien tavoin kationinvaihtimina, riippuen veteen liuenneiden kationien pitoisuuksista.

Humuksen muodostava orgaaninen aines on osittain hapettunutta, eli osa hiiliatomeista on palanut hiilidioksidiksi ja irtautunut. Humuksen C:N:P-suhde on siis hieman pienempi kuin planktonissa.

Silikaattipolymeerit sitovat kationinvaihtimina lähinnä vain raskasmetalleja, kun taas humusmateriaali sitoo sekä raskasmetalleja että poolisia ja poolittomia orgaanisia yhdisteitä.

Perustuotanto ja sitä seuraava sedimentaatio poistavat hiiltä, typpeä ja fosforia vesimassasta. Samalla kun typpi ja fosfori poistuvat sitoutuneina biomateriaalin rakennusosana, biomateriaalihiukkasiin sitoutuu myös adsorption ja elektrostaattisten vuorovaikutusten kautta vedessä liuenneina esiintyviä metalli-ioneja, ja biomateriaalin sisältämiin lipideihin liuenneina orgaanisia yhdisteitä, kuten kloorattuja hiilivetyjä. Erityisesti hivenalkuaineet, raskasmetallit, saostuvat paitsi orgaaniseen materiaaliin sitoutuneina, myös suoraan epäorgaanisina hydroksideina, oksideina, karbonaateina, klorideina ja sulfideina, sekä keraaostumana esim. runsaasti esiintyvään ferrihydroksidiin tai mangaanihydroksiin ja mangaanikarbonaattiin, ja anaerobisissa olosuhteissa ferrosulfidiin adsorboituneena. Saostumistapah- tumaa ei siis voi aina arvioida suoraan liukoisuustulon perusteella, sillä lisäksi meriveden anionit, erityisesti kloridi, muodostavat myös liukoisia kompleksiyhdisteitä useiden raskasmetallien kanssa.

Geokemialliset, sedimenteissä tapahtuvat reaktiot ovat joko epigeneettisiä (sedimentin pinnalla tapahtuvia) tai diageneettisiä (sedimentin sisällä tapahtuvia) prosesseja. Autigeenisiksi sanotaan sedimenteissä muodostuneita mineraaleja. Sedimentit sisältävät kiviainesten, liuenneiden kationien ja anionien ja orgaanisen materiaalin lisäksi siis myös raskasmetalleja. Metallit voivat olla sekä luonnollista alkuperää että ihmisen aiheuttamaa kuormitusta. Luonnollista alkuperää oleva metallipitoisuus on kemiallisesti sitoutunut sedimentin mineraalirakenteeseen, ja sen liukoisuus on hyvin pieni. Antropogeenistä alkuperää olevat metallit sen sijaan ovat tavallisesti varsin labiilisti sitoutuneet sedimentteihin, joten niiden merkitys on eliöstölle huomattavasti suurempi kuin mineraalirakenteeseen sitoutuneen metallin. Tästä syystä metallien pitoisuudet sedimenteissä usein normitetaan, ts. suhteutetaan sellaiseen parametriin joka kuvaa metallien luonnollisia pitoisuuksia ko. sedimenttimateriaalissa.

### 7.3.2 Sedimenttien luokittelu

Sedimentaatioprosessin tehokkuus vaihtelee riippuen mm. orgaanisen materiaalin tuotannosta pintakerroksessa, maalta peräisin olevasta aineksesta, redox-tasosta vesimassassa ja sedimentissä, vesimassan sekoittumisesta, pohjan syvyydestä sekä pohjaeliöstöstä. Eri sedimentaatioaltaiden vertailu on siksi vaikeaa, ja sedimenttien luonnehdintaa varten on kehitetty useitakin eri luokittelumenetelmiä. Meris sedimenttien luonnehdinnassa käytetään Itämerellä seuraavaa luokittelua (Seibold & Berger 1982), joka perustuu sedimentin alkuperän tunnistamiseen:

*Litogeeniset sedimentit.* Nämä muodostuvat pääasiassa aineksesta, joka kulkeutuu mereen hiukkasina jokivesien ja ilmakehän kautta, ja sedimentoituu muuntumatta. Näistä käytetään usein myöskin nimitystä *alloktoniset sedimentit*. Ne ovat peräisin maa- ja kallioperästä. Niiden rakenteen ja hiukkaskoon perusteella litogeeniset sedimentit jaetaan seuraaviin alaluokkiin (kokojaottelu vaihtelee kirjallisuudessa jonkin verran):

- savi (clay); hienojakoisia silikaattimineraaleja, mukana saattaa olla orgaanista materiaalia; hiukkaskoko yli 30 prosenttisesti alle 2 µm,
- siltti (silt); hiukkaskoko 2-60 µm (jaetaan hienoon, keski- ja karkeaan fraktioon), orgaanisen materiaalin osuus voi olla suuri,
- hiekka (sand); kvartsipohjainen, hiukkaskoko 60 µm - 2 mm,
- sora (gravel), hiukkaskoko 2-60 mm.

Sedimenttien luokitteluun käytetään myös erilaisia määritelmien yhdistelmiä ja tarkentavia värikuvauksia. Mikäli sedimentin humuspitoisuus on 2-6 %, käytetään etuliitettä "liejuinen".

*Biogeeniset sedimentit.* Nämä muodostuvat pääasiassa orgaanisesta materiaalista, liejusta (orgaanisen aineksen osuus yli 6 %). Niiden tarkemmassa kuvauksessa käytetään sedimentin rakennetta, väriä, hiukkaskokoa ja muita havaintoja sedimentin sisällöstä.

*Hydrogeeniset sedimentit.* Nämä ovat pääasiassa vesimassassa muodostuneita saostumia, autigeenisia (sedimenteissä syntyneitä primäärisiä tai sekundäärisiä) mineraaleja, tai ne ovat muodostuneet sedimentoituneen aineksen muuntuessa diageenisissä prosesseissa (sedimentin kerrostumisen jälkeen tapahtuvissa kemiallisissa, fysikaalisissa tai biologisissa sedimenttiä muuntavissa prosesseissa). Tarkempi jaottelu perustuu alkuperän tunnistamiseen, kemialliseen koostumukseen, väriin, rakenteeseen sekä muihin havaintoihin sedimentin sisällöstä.

Sedimenttiaineoksen hiukkaskoko ei kuitenkaan ole yksikäsitteinen, vaan se muodostaa aina suhteellisen laajan jakauman, ja tarkassa luokittelussa olisi otettava huomioon jakauman laajuus ja muoto. Lisäksi kaikkia edelläkuvattuja sedimenttityyppejä voi esiintyä samanaikaisesti.

Sedimentit jaetaan tarpeen mukaan eri luokkiin myös niiden paleontologisen tai maantieteellisen alkuperän mukaan (esim. glasiaalisavi, fluviaalinen savi, postglasiaalisedimentti jne.). Myöskin käytetään erilaisia yhdistelmiä eri luokitteluista, lisäksi voidaan käyttää sedimentin redox-tasoa ja sen sulfidipitoisuutta. Kaiken kaikkiaan sedimenttien luotettava luonnehdinta edellyttää suuresta määrin kokeista.

Merenpohjien laatu voidaan luokitella monin tavoin. Tavallisesti pyritään tunnistamaan ainakin ns. *kovat pohjat* (*hard bottoms*) jotka ovat kallioperää tai erikokoista kiveä ja Itämeressä usein moreenia, *hiekkapohjat* (*sandy bottoms*), ja *pehmeät pohjat* (*fine sediments, soft bottoms*). Kovat pohjat ja hiekkapohjat eivät siis juurikaan sisällä sedimentoitunutta hienolajitteista orgaanista materiaalia, joka on niistä huuhtoutunut pois (orgaanista materiaaliahan sedimentoituu kaikkialla altaassa), näistä pohjista käytetään myös nimitystä *eroosiopohjat*.

### 7.3.3 Sedimentin mineraalikoostumus

Pääosa meren pohjalle kerrostuneesta aineksesta on mineraalikoostumukseltaan vaihtelevaa. Yleisimmät, kaikkialla esiintyvät mineraalit Itämeren sedimenteissä ovat kvartsi, maasälpä, illiitti ja kloriitti. Meris sedimenteissä esiintyy tyypillisesti myös pyriittiä (rikkikiisu, FeS<sub>2</sub>), sekä muita sulfidimineraaleja.

Kvartsi on silikaattia, piidioksidia, ja se on erittäin niukkaliukoista. Maasälpä (feldspar) on yleisnimitys alumiinisilikaateille, joissa vaihteleva määrä alumiini-ioneja on korvautunut suunnilleen vastaavankokoisilla kationeilla (Ca,Na)  $(Al,Si)AlSi_2O_8$ . Illiitti on yleisnimitys kalium-alumiinisavimineraaleille joiden keskimääräinen kaava on  $K_{0-2}Al_4(Si_{8-6}Al_{10-12})O_{20}(OH)_4$ . Kloriitti ( $Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ ) muodostuu savimineraalien absorboidessa magnesiumia ja niiden kiderakenteen muuttuessa vastaavasti. Mineraalien alkuperän selvittäminen on hankalaa. Apuna voidaan jossain määrin käyttää hiukkaskokojakaumaa mineraalijakauman yhteydessä; pienimmät ja helpoimmin resuspendoituvat hiukkaset kulkeutuvat kauimmaksi. Kerrostuman alkuperä on kuitenkin määräävä tekijä kerrostuman mineraalijakautumalle, hiukkaskokoon vaikuttavat myös paikalliset, sedimentissä tapahtuviin prosesseihin vaikuttavat olosuhteet sedimentaatioaltaissa. Savimineraalit sisältävät alumiinia, mistä syystä alumiinia käytetään sedimenttiin sitoutuneiden raskasmetallien pitoisuuksien suhteuttamiseen, sillä aiheutuen savimineraalien rakenteesta niillä on usein heikko negatiivinen varaus sopivilla kidealueilla, joten ne sitovat ympäristöstään hivenmetallikationeja. Tästä suhteuttamisesta käytetään nimitystä normalisointi. Samoin litiumia on käytetty tähän tarkoitukseen, sillä savimineraaleissa alumiinin ja litiumin suhde on suhteellisen vakio, kun taas maasälpäen hilarakenteet eivät yleensä sisällä litiumia. Litium on pääosin lähtöisin tuliperäisistä kiviaineksista, silikaateista ja alumiinisilikaateista, joista se siirtyy eroosion avulla muodostuviin hienojakoisiin savimineraaleihin. Koska maasälvät eivät myöskään sido raskasmetalleja savimineraalien tavoin, on litiumin korrelaatio raskasmetalleihin yleensä voimakkaampi kuin alumiinin. Metallipitoisuuksien korkea korrelaatio alumiini- tai litiumpitoisuuksien kanssa saattaa viitata siis siihen, että metallipitoisuudet ovat ”luonnollista” alkuperää, kun taas heikko korrelaatio antaa viitteitä ihmisen aikaansaamasta ympäristön kuormituksesta. Korrelaation tulkinta luonnollisesti riippuu eroosio-olosuhteista, savimineraalien alkuperästä ja muusta kuormituksesta alueelle; eräissä tapauksissa maaperä happamoituminen on aiheuttanut voimakasta alumiinin liukenemistä. Sen sijaan litium ei ole ympäristöä kuormittava aine, joten sen käyttäminen pitoisuuksien suhteuttamiseen antaa ehkä luotettavimmat tulokset kuin alumiinin käyttö.

Sedimentin hiukkaskoko on myös yhteydessä mineraalien ja orgaanisen aineksen suhteisiin. Pieni raekoko merkitsee suurempaa adsorboivaa pintaa, joten yleensä pienempi raekoko merkitsee suurempia metallipitoisuuksia. Maasälvän, savimineraalien, kvartsin ja orgaanisen aineksen suhde puolestaan vaikuttaa sedimentin kemialliseen koostumukseen, mihin myös vaikuttaa pH, joka puolestaan riippuu orgaanisen aineksen määrästä ja karbonaattipitoisuudesta. Geokemiallinen normalisointi (suhteuttaminen alumiini- tai litiumpitoisuuksiin) antaa kuitenkin usein hyödyllisiä vihjeitä mahdollisen ”luonnollisen” pitoisuuden ylittävistä arvoista, jotka voivat viitata ihmisen aikaan saamaan kontaminaatioon.

Orgaanisten pollutanttien ja useiden ns. raskasmetallien pitoisuus sedimentissä riippuu hyvin selvästi orgaanisen aineen määrästä. Näin on erityisesti Itämeren sedimenteissä, missä useilla alueilla orgaanisen aineksen määrä on suuri verrattuna valtamerisedimentteihin. Koska pitoisuuksia sedimenteissä käytetään usein osoittamaan merialueen ympäristömyrkykuormituksen vaikutusten laajuutta, käytetään sedimentin orgaanisen aineen (ns. orgaanisen hiilen) määrää myös hivenainepitoisuuksien normalisointiin.

#### 7.3.4 Sedimentit pollution kuvaajina

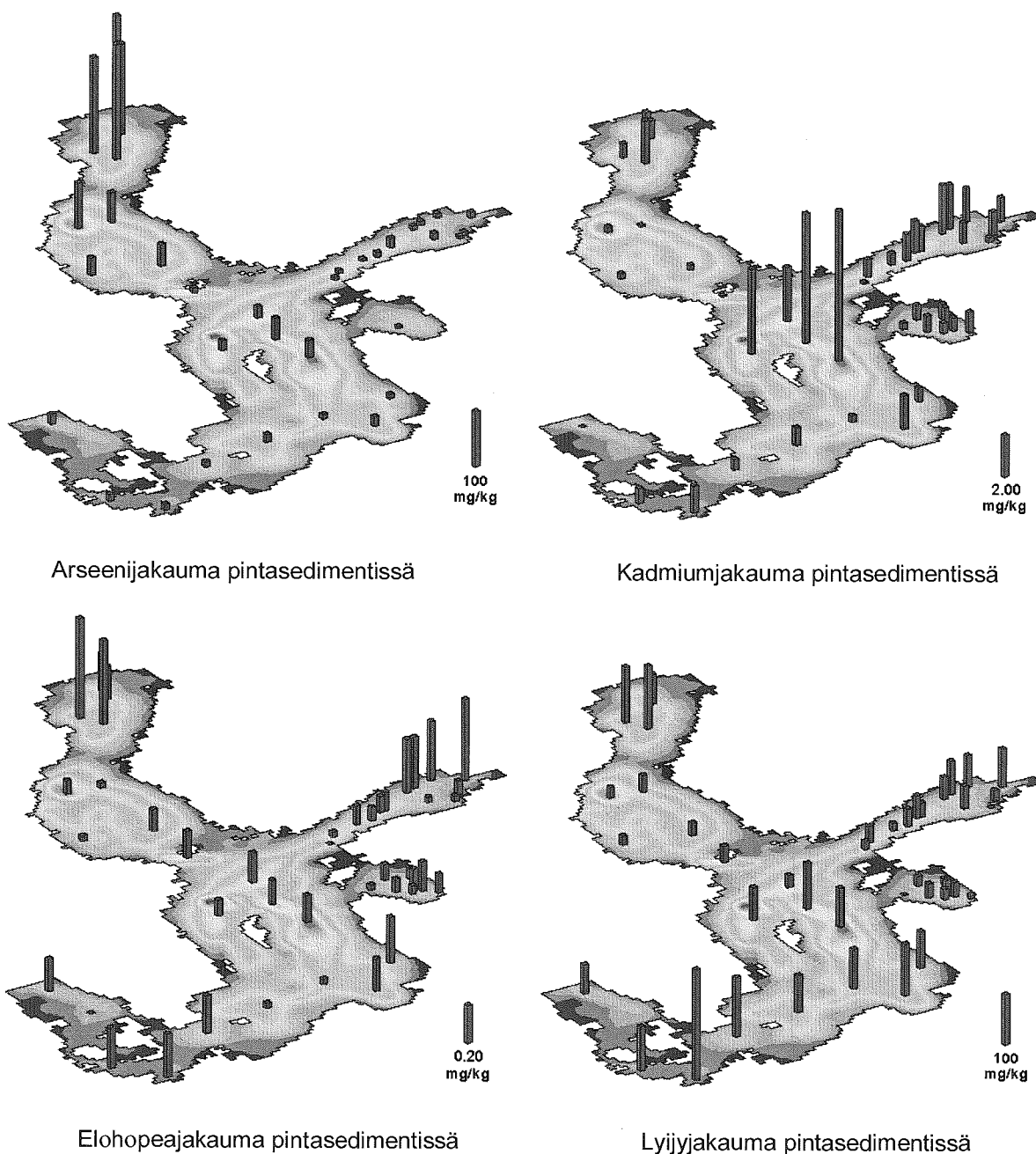
Itämeren vedenvaihto Pohjanmeren kanssa Tanskan salmien yli on erittäin vähäistä, joten esim. raskasmetallien ja pysyvien orgaanisten yhdisteiden lähes ainoa poistumistie vesiekosysteemistä on sedimentaatio. Tästä syystä Itämeren ympäristökemiassa sedimenttejä käytetään ennen kaikkea vesisysteemin tilan ja sen pitkäaikaisen muutoksen arviointiin. Sedimentinäytteen analyysi antaa usein tietoa sekä kuormituksen laaja-alaisista vaikutuksista että ajallisista muutoksista, kun taas vesianalyysi kertoo vain hetkellisestä tilanteesta. Koska sedimentaatio, siis aineiden vajoaminen pohjaan, on syvissä kerrostuneissa altaissa, kuten esim. varsinaisen Itämeren altaat, yleensä rauhallinen prosessi, voidaan tasaista sedimentaatiota käyttää lisäksi hyväksi myös ainetasemalleissa aineiden poistuman arviointiin.

Metalli-ionien sitoutuminen mineraalien kidehilaan ja kompleksoituminen humus- ja fulvohappojen kanssa selittää osaltaan, että luonnollinen raskasmetallipitoisuus merivesissä on hyvin pieni. Metallikationit voivat kertyä sedimentteihin myös saostumalla kemiallisina yhdisteinä. Esimerkiksi hepekkaisa olosuhteissa rauta on ferrimuodossa ja siis neutraalissa vesiliuoksessa niukkaliukoisena ferrihydrok-



sidina. Vastaavasti hapettomissa olosuhteissa muodostuva rikkivety saostaa monet raskasmetallit sulfideina.

Koska pohjalle vajoava orgaaninen ja epäorgaaninen hiukkasmateriaali sitoo mukanaan vedessä olevia alkuaineita ja yhdisteitä ("scavenging"), sedimenttikerrostumat voivat toimia eräänlaisina näytepankeina; ne kertovat olosuhteista jotka vallitsivat silloin kun ko. sedimenttikerros muodostui. Kun sedimenttikerroksen ikä voidaan eri keinoin määrittää, on mahdollista tutkia alkuaineiden ja pysyvien yhdisteiden kuormitushistoriaa hyvinkin pitkällä aikavälillä. Itämerellä päästään sedimenttien historiasa useilla alueilla aina viimeiseen jääkauteen asti. Tosin pollution historia alkaa toden teolla vasta teollistumisen päästessä Itämeren alueella vauhtiin viime vuosisadalla.



Kuva 7.9. Pb, Cd, Hg ja As pitoisuudet Itämeren pintasedimenteissä (0–2cm) (Mirja Leivuori, Merentutkimuslaitos) (HELCOM 2002).

Arseenin kohdalla todetaan voimakas paikallinen kontaminaatio Perämerellä, joka epäilemättä on peräisin Ruotsin Rönnskärsverketin menneistä päästöistä. Kadmium- ja elohopeajakaumat viittaavat Perämereen ja Suomenlahteen valuma-alueelta tulevaan kuormitukseen, ja erityisesti kadmiumin koh-

dalla tehokkaaseen kulkeutumiseen kuormitusalueilta lopullisille sedimentaatioalueille. Tämä selittyy luultavasti kadmiumin liukoisuudesta hapettavissa olosuhteissa. Hapettomissa olosuhteissa, jotka vallitsevat varsinaisen Itämeren syvävedessä nykyisin lähes jatkuvasti, kadmium saostuu tehokkaasti sulfidina. Lyijyn kohdalla merkittävä on myös ilmeisesti teollistumisen aikaansaama kontaminaatio eteläisellä Itämerellä.

Useiden metallien pitoisuudet sedimenttikerrostumissa riippuvat voimakkaasti sedimenttikerrostuman syvyydestä, ollen korkeimpia sedimentin pinnalla. Tämä koskee erityisesti metalleja, jotka eivät ole kiinni sedimentoituneiden mineraalien kiderakenteessa. Havainto voi osoittaa pollution jatkuvuutta ja pollutiolähteen läheisyyttä, mutta voi myös osoittaa, että kiinnittyminen sedimentin hiukkasainekseen on kuitenkin varsin löyhää, ja sedimentin puristuessa kokoon huokosveden mukana siirtyy metalleja kohti sedimentin pintaa. Pollutanttijakauma sedimenttipatsaassa saattaa siis kuvastaa sekä luonnollisia prosesseja että ihmisen toiminnan aiheuttamia muutoksia. Lisäksi merialueen pohjanläheiset virtaukset vaikuttavat sedimenttikerrostuman muodostumiseen ja rakenteeseen.

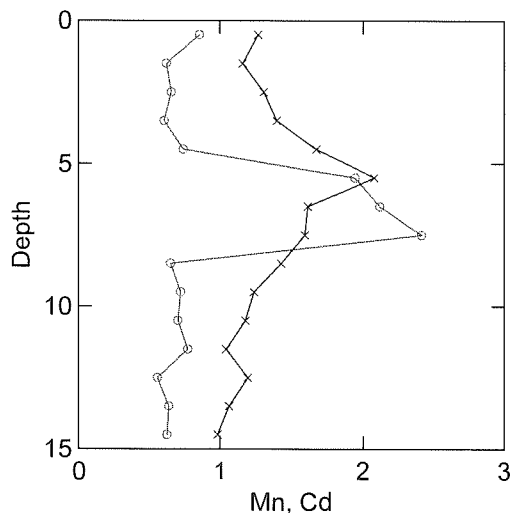
Hapetus-pelkistysolojen vaihtelu vaikuttaa voimakkaasti useiden metallien liukoisuuteen ja siis liikkuvuuteen, mikä on erityisesti Itämerellä otettava aina huomioon tulkittaessa metallien levinneisyyttä sedimenteissä. Vaikka sedimentin pinta olisi hapettunut, muuttuu redox-potentiaali pelkistäväksi tavallisesti jo muutaman senttimetrin syvyydessä. Pelkistävissä olosuhteissa sedimentin kiintoaineesta liukee siihen hapettavissa olosuhteissa sitoutunut mangaani Mn(II)-ionina ensin sedimentin huokosveteen, mistä se edelleen sekoittuu syväveteen. Samoin käyttäytyvät rauta, kromi ja arseeni, kun taas kuparin, kadmiumin, sinkin ja lyijyn pitoisuudet pienenevät vesimassassa olosuhteiden muuttuessa pelkistäviksi, sillä ne saostuvat sulfideina joilla on hyvin pienet liukoisuustulot. Vesimassan hapettuessa uudelleen rauta ja mangaani saostuvat hydroksideina. Hydroksidisaostuma sitoo mukaansa myös muita, hapettuneissa olosuhteissa liukoisiaakin metalleja.

#### **Esimerkki.** (Brüggmann & al. 1997)

Gotlannin syväne (syvyys >150 m) pohjoisella Itämerelle on tilavuudeltaan noin 110 km<sup>3</sup> ja ulottuu noin 6600 km<sup>2</sup> alueelle. Tämä alue on nykyisin lähes jatkuvasti hapetonta. Sedimentaationopeus on noin 1 mm/y. Pintasedimentin kuiva-ainepitoisuus on noin 0.1 g/cm<sup>3</sup>, kuiva-aineen kadmiumpitoisuus vaihtelee 2–10 µg/g. Syväveden korvautuessa hapekkaalla voimakas-suolaisella vedellä Pohjanmereltä tulleen merivesipulssin seurauksena pintasedimentti hapettuu. Oletetaan että hapetus ulottuu noin 1 cm syvyydelle. Suhteellisen lyhyessä ajassa saattaa tällöin meriveteen liueta 6.6–33 t kadmiumia. Jos tämä määrä sekoittuisi syvänteen koko vesimassaan (110 km<sup>3</sup>), muodostuisi veteen kadmiumpitoisuus 60–300 ng/l. Jos taas kadmium sekoittuisi vain sedimentin yläpuolella olevaan 1 m paksuiseen vesimassaan, muodostuisi tähän kadmiumpitoisuus 2–10 µg/l. (Yleensä kadmiumpitoisuus Itämeren vedessä on 10–20 ng/l). Toisaalta voidaan todeta että vesimassan hapettuminen saostaisi suuret määrät rautaa ja mangaania oksihydroksideina, ja nämä toimisivat tehokkaina kersaostajina useimpien muiden hivenmetallien, myös kadmiumin, hydroksideille.

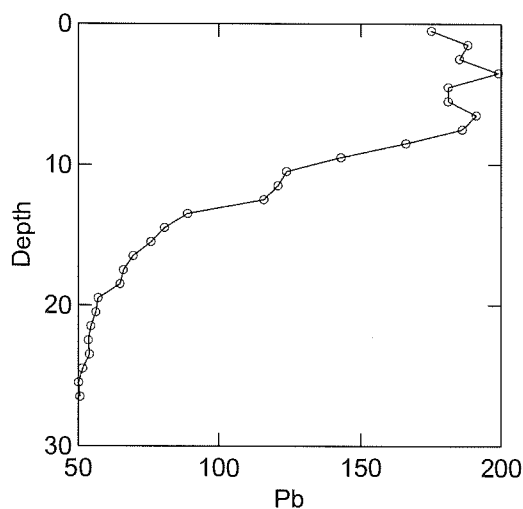
Pelkistyneinä liukoisessa muodossa olevat metalli-ionit mobilisoituvat huokosveteen ja diffundoituvat yleensä ylöspäin, kunnes saavuttavat redox-muutosvyöhyden jossa metalli hapettuu. Sedimenttipatsaaseen muodostuu usein varsin selvä mangaanin rikastumisvyöhyke sellaiselle syvyydelle, missä hapettavat olosuhteet alkavat heiketä. Kadmium pelkistyy hiukan mangaania helpommin, joten kadmiumin maksimisyvyys sedimentissä on usein hiukan mangaanimaksimin yläpuolella (Kuva 7.10). Raudan maksimisyvyys on puolestaan mangaanin alapuolella. Vaikeammin pelkistyvät metallit kertyvät syvemmälle sedimenttiin.

Hapetus-pelkistyspotentiaalilin muutoksiin perustuva sedimenttiprofiilin muodostuminen häiriytyy kuitenkin helposti kuormitus- ja sedimentaatiovaihtelujen, vesimassojen sekoittumisen, pohjaeläimistön, kersaostuman ja pohjan laadun vaikutuksesta. Raskasmetallipitoisuuksien syvyysprofiili sedimentissä voi olla siis hyvinkin monimutkainen ja useiden prosessien aikaansaama, ja tämä voi vaikuttaa myös raskasmetallien jakaumaan pintasedimenteissä.



Kuva 7.10. Cd(x)- and Mn(o)-profiilit (mg/kg) Suomenlahdella (GF-5).

Tästä huolimatta sekä raskasmetallien alueellinen jakauma pintasedimentissä että sedimentin syvyyysprofiili kuvaavat usein kuormitusmuutoksia, erityisesti alueilla missä kuormitus on ollut huomattavan suurta. Tällaisista ovat esimerkkeinä eteläinen Itämeri, jossa lyijykontaminaatio on jatkuvasti kasvanut teollistumisen alettua aina 1970-luvulle asti (kuva 7.11).



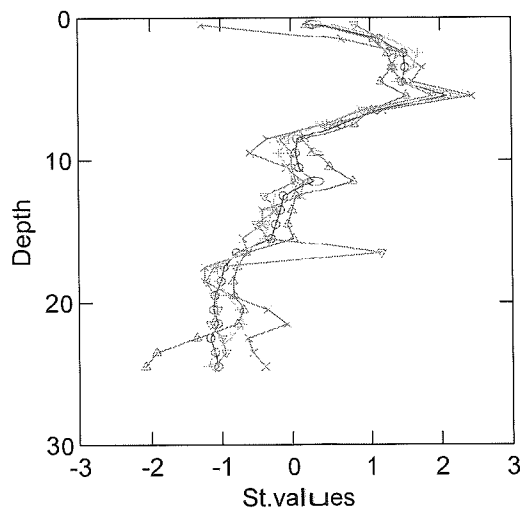
Kuva 7.11. Pb-profiili (mg/kg) Lyypekinlahdella.

Kaukana kuormituslähteistä on kuitenkin pitoisuusprofiileihin suhtauduttava varauksella. Itämeren suuret keskeiset sedimentaatioalueet keräävät sedimentoituvaa materiaalia niin laajalta alueelta ja erilaisista lähteistä että kuormitukseen liittyvien johtopäätösten teko on niiden perusteella vaikeaa. Lisäksi kuormitusalueilta lopullisille sedimentaatioaltille saapuva materiaali on jo osallistunut useisiin sedimentaatio-resuspendaatio-resedimentaatio-sykleihin joissa niiden käyttäytyminen on riippunut kulloinkin vallitsevista virtaus-, redox- ja sekoittumisolosuhteista. Lopputuloksena muodostuva sedimenttiprofiili koostuu siis monen tekijän yhteisvaikutuksesta. Eri metallien profiilien yhdenmukaisuus viittaa tällaiseen. Metallien pitoisuudet sedimenteissä vaihtelevat muutta muuntamalla ne. standardipitoisuuksiksi

$$C_{st}^i = (C^i - C_m^i) / s^i,$$

$C^i$  = metallin i mitattu pitoisuus,  $C_m^i$  = keskipitoisuus sedimenttipatsaassa,  $s^i$  = pitoisuuden keskihajonta sedimenttipatsaassa

Esimerkiksi eräällä eteläisen Itämeren havaintoasemalla saatiin seuraavat standardoidut profiilit eri metalleille (kuva 7.12):



Kuva 7.12. Hg ( $\nabla$ ), Cd (+), Pb ( $\Delta$ ), Zn ( $\circ$ ) ja Cu ( $\times$ ) standardoidut profiilit.

On vaikea olettaa, että näiden metallien kuormitushistoria olisi lähes identtinen, joten johtopäätöksenä on, että kyseisellä alueella sedimentaatio ja sedimenttiprosessit määräytyvät myös muiden mekanismien kautta.

Polluutiohistoriaa on vaikea arvioida tarkastelemalla pitoisuusjakaumaa vain sedimentin pintakerroksessa. Pitoisuuksien syvyysprofiileissa redox-vaihtelut aiheuttavat pitoisuuksiin joko välillisesti tai suoraan suuriakin muutoksia. Eräs tapa on tutkia metallien kertymistä pintakerrokseen vertaamalla pintakerroksen keskimääräisiä pitoisuuksia syvemmällä sedimentissä, oletettavasti kontaminoitumatonta ajanjaksoa vastaavan kerroksen taustapitoisuuksiin.

Itämeren sedimentteihin on varastoituneena suuret määrät pollutanteja eri tavoin sitoutuneina. Usein halutaan tuntea sedimenteissä oleva helposti irtoava metallipitoisuus, joka siis kuvaa sedimentin vaikutuksia biomateriaalissa paremmin kuin sedimentin kokonaismetallipitoisuudet. Tätä varten on kehitetty useita eri voimakkuuden omaavia kemiallisia sedimentinäytteen hajotusmenetelmiä, alkaen laimeasta etikkahaposta. Näiden menetelmien toistettavuus ja vertailtavuus ovat kuitenkin useimmiten osoittautuneet heikoiksi.

## YHTEENVETO

Luonnon kestävyys arvioitaessa eräs lähtökohta on aineiden taseiden ja vaihdon arviointi; ns. aine-tasearviointi. Tällaisessa arvioinnissa selvitetään jonkin luonnollisen kokonaisuuden ravinnebudjetin ainelähteet ja -nielut. Samalla kun saadaan hyvä yleiskäsitys tilanteesta, analyysi antaa myös viitteitä siitä, mihin suuntaan tutkimusresurssit olisi kohdennettava lisätietojen saamiseksi. Useimmiten ei ole saatavilla riittävästi luotettavaa kokeellista tietoa kaikkien budjettiin liittyvien prosessien kvantifiointiseksi; esimerkiksi typpitaseen laskennassa merkittävät prosessit kuten typpifiksaatio ja denitrifikaatio ovat varsin heikosti tunnettuja, sedimentaation osuus on vain karkeasti mitattavissa. Ravinnekkuormitus aiheuttaa lisää biologista tuotantoa, joka puolestaan lisää sedimentaation mukana poistuvia aineita, sekä ravinteita että ympäristömyrkyjä, mutta samalla sedimentteihin kertyvä orgaaninen hiili palaessaan kuluttaa happea. Jos hapen pääsy sedimenttiin estyy jostain syystä, on seurauksena happikato, redox-potentiaalilasku, ja ravinteiden uudelleen liukeneminen. Hyvin usein kaikki tuntemattomat termit arvioidaan jäännöstermeinä, joiden suuruus määrätään pakottamalla systeemi noudattamaan tasapaino-approksimaatiota. Lyhyellä tähtäyksellä tasapaino tavallisesti pitääkin paikkansa, mutta vuosikymmenten päähän ulottuvat ennusteet esim. ympäristötoimenpiteiden vaikutuksista edellyttävät huomattavasti tarkempaa tietoa prosessien tehokkuudesta, ja erilaisten tekijöiden (fysikaaliset ja

kemialliset prosessit, kemiallisten ainepitoisuuksien vaikutus biologisten prosessien nopeuteen jne) keskinäisistä vaikutuksista. Lisäksi on todettava, että ainebudjetin tavoin voimakkaasti keskiarvoistava laskelma ei suinkaan kuvaa luotettavasti kuormituksen kohteena olevaa aluetta kokonaisuudessaan, vaan eri syistä muutokset saattavat keskittyä tiettyihin paikkoihin ja tietyille ajankohdille, vaikka keskimäärin muutoksia ei pitäisi tulla. Ainetaselaskelmaa ei pitäisikään ottaa muuna kuin korkeintaan suuntaa-antavana pitkän ajanjakson keskimääräisenä arviona. Edellä esitettyjä fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia prosesseja voidaan kuitenkin yhdistää matemaattiseksi ekosysteemimalliksi, jonka avulla voidaan arvioida ympäristöön vaikuttavien toimenpiteiden ajallisia ja paikallisia seurauksia. Ekosysteemimalli edellyttää, että kaikki kriittiset prosessit tunnetaan ja voidaan mallittaa sopivalla tarkkuudella.

Paras ja laajin tiedonlähde Itämeren ominaisuuksien ja biogeokemiallisten prosessien, tilan ja muutosten tarkasteluun on Merentutkimuslaitoksen ylläpitämä Itämeriportaali.

Nettiosoitteita:

Merentutkimuslaitos	<a href="http://www.fimr.fi">www.fimr.fi</a>
Itämeriportaalin suora osoite	<a href="http://www.fimr.fi/fi/itamerialueita.html">www.fimr.fi/fi/itamerialueita.html</a>
Itämeren suojelukomissio, HELCOM	<a href="http://www.helcom.fi">www.helcom.fi</a>
Suomen ympäristökeskus	<a href="http://www.ymparisto.fi">www.ymparisto.fi</a>

*Lähteet:*

Brüggmann, L., Hallberg, R., Larsson, C. & Löffler, A. 1997: Changing redox conditions in the Baltic Sea deep basins: impacts on the concentration and speciation of trace metals. – *Ambio* 26(2):107-112.

Seibold, E. & Berger, W.H. 1982: *The Sea Floor. An introduction to marine geology.* – Berlin.

*Lisälukemista:*

HELCOM 2004: The 4<sup>th</sup> Pollution Load Compilation (PLC-4). – *Baltic Sea Environment Proceedings* 93. (Löytyy myös HELCOMin kotisivuilta.)

HELCOM 2002: Fourth Periodic Assessment of the State of the Marine Environment of the Baltic Sea Area, 1994-1998; Background Document. – *Baltic Sea Environment Proceedings* 82B. (Löytyy myös HELCOMin kotisivuilta.)

Haahti, H. & Kangas, P. (ed.) 2004: *State of the Gulf of Finland in 2003.* – *Meri* 51:1-20.

Haahti, H. & Kangas, P. (ed.) 2006: *State of the Gulf of Finland in 2004.* – *Meri* 55.

Leivuori, M. 2004: Raskasmetallit pohjasedimentissä. – In: Pitkänen, H. (toim.). *Rannikko- ja avomerialueiden tila vuosituhannen vaihteessa.* – *Suomen Ympäristö* 669:42-43.

Perttilä, M (ed.) 2003: *Contaminants in the Baltic Sea sediments – Results of the 1993 ICES/HELCOM Sediment Baseline Study.* – *Meri* 50: 1-69.

Perttilä, M. (ed.) 2003: *State of the Gulf of Finland 2002.* – *Meri* 49: 33 - 41.

Vallius, H. & Leivuori, M. 2003: *Classification of heavy metal contaminated sediments in the Gulf of Finland.* – *Baltica* 16: 2-12.







**Merentutkimuslaitos**  
Erik Palménin aukio 1, PL 2, 00561 Helsinki  
puh. (09) 613 941 faksi (09) 323 2970  
etunimi.sukunimi@fimr.fi  
www.merentutkimuslaitos.fi

**Havsforskningsinstitutet**  
Erik Palméns plats 1, PB 2, 00561 Helsingfors  
telefon (09) 613 941 fax (09) 323 2970  
fornamn.efternamn@fimr.fi  
www.havsforskningsinstitutet.fi

**Finnish Institute of Marine Research**  
Erik Palménin aukio 1, PO Box 2,  
FI-00561 Helsinki, Finland  
tel. +358 (0)9 613 941 fax +358 (0)9 323 2970  
firstname.lastname@fimr.fi  
www.fimr.fi