



Merentutkimuslaitos  
Havsforskninginstitutet  
Finnish Institute of  
Marine Research

## MERIYMPÄRISTÖN KEMIAN PERUSTEET

Matti Perttilä



No. 31  
1997

# MERI

Report Series of the Finnish  
Institute of Marine Research



# MERIYMPÄRISTÖN KEMIAN PERUSTEET

Matti Perttilä

MERI – Report Series of the Finnish Institute of Marine Research No. 31, 1997

Publisher:  
Finnish Institute of Marine Research  
P.O. Box 33  
FIN-00931 Helsinki, Finland  
Tel: + 358 9 613941  
Fax: + 358 9 61394 494  
e-mail: surname@fimr.fi

Julkaisija:  
Merentutkimuslaitos  
PL 33  
00931 Helsinki  
Puh: 09-613941  
Telekopio: 09-61394 494  
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.

ISBN 951-53-1663-4

ISSN 1238-5328

Tummavuoren Kirjapaino Oy, Vantaa 1997

# SISÄLLYSLUETTELO

Alkulause.....	3
<b>1. VEDEN RAKENNE JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET.....</b>	<b>5</b>
1.1 Vesimolekyyli.....	5
1.2 Nestemäisen veden rakenne.....	8
<b>2. TERMODYNAMIKKAA .....</b>	<b>13</b>
2.1 Yleiskäsitteet.....	13
2.2 Tilafunktiot.....	15
2.3 Hyötysuhde.....	18
2.4 Lämpökapasiteetti.....	19
<b>3. KEMIALLINEN TASAPAINO JA LIUOSTEN OMINAISUUDET.....</b>	<b>21</b>
3.1 Kemiallisen reaktion vapaaenergia.....	21
3.2 Pitoisuusmitat.....	21
3.2.1 Aktiivisuus.....	21
3.2.2 Muut pitoisuusmitat.....	22
3.3 Kemiallinen tasapaino.....	22
3.4 Lämpötilan ja paineen vaikutus tasapainoon.....	23
3.5 Elektrolyyttikonsentraation vaikutus faasitasapainoon.....	25
3.5.1 Kiehumispisteen kohoama.....	25
3.5.2 Jäätymispisteen alenema.....	26
3.6 Tasapainovakiot.....	28
3.7 Liukoisuustasapainot.....	28
<b>4. HAPOT JA EMÄKSET .....</b>	<b>35</b>
4.1 Happo-emäsluonne.....	35
4.2 Veden happo-emäsluonne, pH-asteikko.....	35
4.3 Vahvat ja heikot hapot ja emäkset.....	36
4.4 Moniprotoniset hapot.....	38
4.5 Suolaliuosten happo-emäsluonne.....	40
4.5.1 Puskuriliuokset.....	40
<b>5. KEMIALLISET REAKTIOT.....</b>	<b>43</b>
5.1 Yleiskäsitteet.....	43
5.2 Reaktioopeusvakiot.....	43
5.3 Reaktioopeuden riippuvuus lämpötilasta.....	44
<b>6. HAPETUS - PELKISTYSTAPAHTUMAT .....</b>	<b>47</b>
6.1 Hapetus-pelkistysreaktiot ja tasapainot.....	47
6.2 Redox-reaktioiden kirjoittaminen.....	51
6.3 Redox-potentiaali ja reaktion vapaaenergian muutos.....	53
6.4 $E_h$ - pH - (pe-pH -) diagrammit.....	57
6.5 Raudan olomuodot luonnossa.....	59
6.6 Ruostuminen.....	64
6.7 Hapetus-pelkistystasojen muodostuminen luonnonvesissä.....	65
6.7.1 Yleisimmät redox-parit.....	65
6.7.2 Hengitys ja hajoaminen.....	67
6.7.3 Redox-puskurointi.....	69
6.7.4 Redox pienissä altaissa (järvivedet, Itämeri).....	69
6.7.5 Valtameret.....	71

<b>7. MERIVEDEN KEMIALLINEN KOOSTUMUS.....</b>	<b>73</b>
7.1 Yleistä.....	73
7.2 Meriveden pääionit.....	74
7.3 Ravinteet.....	77
7.3.1 Typpi.....	78
7.3.2 Fosfori.....	80
7.3.3 Pii.....	81
7.4 Hivenalkuaineet.....	82
7.5 Klooratut hiilivedyt.....	85
7.6 PAH-yhdisteet.....	86
7.7 Humusaineet.....	87
<b>8. HIILIDIOKSIDITASAPAINOT JA ALKALITEETTI.....</b>	<b>89</b>
8.1 Hiilen kiertokulku.....	89
8.2 Hiilidioksidireaktiot.....	91
8.3 CaCO <sub>3</sub> - CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O - tasapainot luonnossa.....	94
8.4 Alkaliteetti.....	99
<b>9. SEDIMENTAATIO.....</b>	<b>105</b>
9.1 Aineiden poistuminen sedimenttiin.....	105
9.2 Sedimentaationopeus.....	106
9.3 Sedimenttien luokittelu.....	108
9.4 Sedimenteissä tapahtuvat prosessit.....	110
9.5 Bakteerien välittämät sedimenttireaktiot.....	111
<b>10. AINETASEET.....</b>	<b>115</b>
10.1 Yleistä.....	115
10.2 Hydrologinen kiertokulku.....	116
10.3 Liuenneiden aineiden kulkeutuminen valtamerissä.....	118
10.4 Meriveden suolaisuuden muodostuminen ja säilyminen.....	119
10.5 Ainetaseet.....	120
10.5.1 Osittain suljetun altaan ainetase.....	122
10.5.2 Itämeren vesi- ja suolataseet, kerrostuneisuuden vaikutus.....	124
10.5.3 Valtamerten ainetaseet.....	128
10.5.4 Liuenneiden aineiden ainetaseet — kuormituksen vaikutus pitoisuuksiin.....	129
10.6 Ainetaseet ja kriittinen kuormitus.....	131
10.7 Hiilen, fosforin ja typen ainetaseet.....	134

# Meriympäristön kemian perusteet

Matti Perttilä

## Alkulause

Tämä opastus merikemiaan perustuu Helsingin yliopistossa pidettyyn vesikemiaa käsittelevään luentokurssiin. Se käsittelee vesiympäristön kemiallisia prosesseja, keskittyen erityisesti meriympäristön kemiaan. Siinä käsitellään varsinaisen vesiympäristön kemian lisäksi useita fysikaalisen kemian perusteisiin liittyviä seikkoja, kuten termodynamiikkaa, happo-emästasapainoja, sähkökemiamia ja reaktiokinetiikkaa, sillä näiden osuus vesiympäristön kemiassa - ja ympäristökemiassa yleensä - on se, että ne antavat puitteet, joissa elämää voi esiintyä. Näiden tekijöiden painoarvosta huolimatta tarkoitus ei kuitenkaan ole, että ne muodostaisivat ympäristökemiaa käsittelevien luentojen keskeisimmän osuuden, vaan ne on käsiteltävä perustaksi, joka on (tavalla tai toisella riittävässä määrin) omaksuttava ympäristökemian ymmärtämiseksi. Ilman teoreettista taustaa ympäristökemiaa kuivuu vain luetteloksi myrkyjen pitoisuuksista ja vaikutuksista.

Mitään yksittäistä kirjaa ei ole käytetty luentojen pohjana, vaan aiheiden käsittely perustuu useihin teoksiin. Näistä ehkä tärkeimmät ovat seuraavat:

- |  |  |
|--|--|
| P. O'Neill                             | Environmental Chemistry, 2nd ed. Chapman & Hall, 1994              |
| T. Beer                                | Environmental Oceanography, 1983                                   |
| D. L. DeAngelis                        | Dynamics of nutrient cycling and food webs, Chapman & Hall, 1992   |
| The Open University<br>1989            | Ocean chemistry and deep-sea sediments, Pergamon,                  |
| K. Pye (editor)                        | Sediment transport and depositional processes, Blackwell, 1994     |
| J. I. Drever                           | Geochemistry of Natural Waters, Prentice-Hall, 1982                |
| W. Stumm, J. J. Morgan                 | Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, 1979                        |
| W.S. Broecker, T.H. Peng               | Tracers in the Sea, Columbia University, 1982                      |
| R.M. Garrels, F.T. Mackenzie & C. Hunt | Chemical cycles and the global environment, William Kaufmann, 1975 |
| F.M.M. Morel                           | Principles of aquatic chemistry, Wiley & Sons, 1983                |

Edellä oleva lista toimii myös suositeltavana lisälukemistona yksityiskohtaisemmasta tiedosta kiinnostuneille.

Olen kiitollinen oppilailleni ja työtovereilleni niistä monista merikemiaa koskevista kysymyksistä ja huomautuksista, joilla he ovat pakottaneet minut arvioimaan ja ajattelemaan uudelleen kemiallisia ilmiöitä niiden ympäristövaikutusten kannalta. Erityisesti haluan kiittää Eila Lahdesta hyvistä neuvoista.

Helsingissä heinäkuussa 1997

Matti Perttilä



# 1. VEDEN RAKENNE JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET

## 1.1 Vesimolekyyli

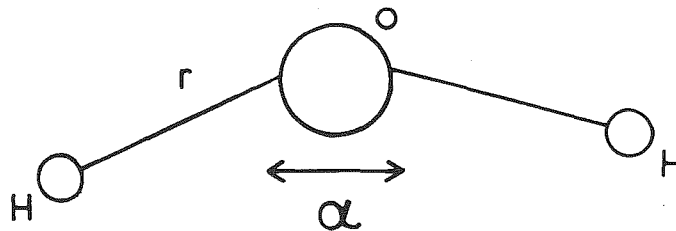
Veden muista nesteistä merkittävästi poikkeavat ominaisuudet, kuten korkea sulamis- ja höyrystymislämpö, nestemäisen veden laaja lämpötila-alue, tiheysanomalia, korkea pintajännitys ja hyvä liuotuskyky, ovat pohjimmaltaan seurausta vesimolekyylin rakenteesta. Vesimolekyyli muodostuu yhdestä happi- ja kahdesta vetyatomista:

$$r_g = 0.09568 \text{ nm}$$

$$r_l = 0.099 \text{ nm}$$

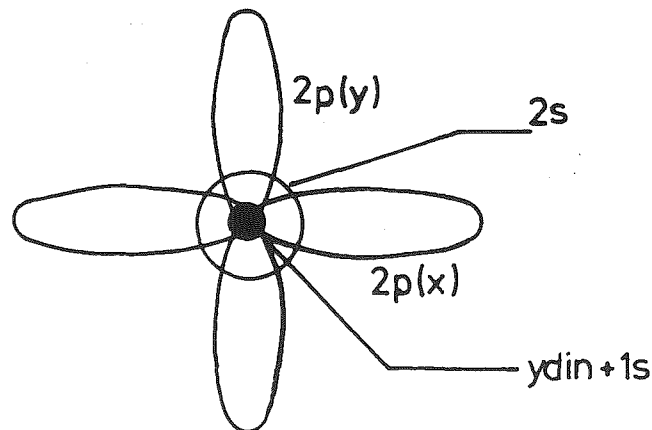
$$\alpha = 104.5^\circ$$

$$M = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$$



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.

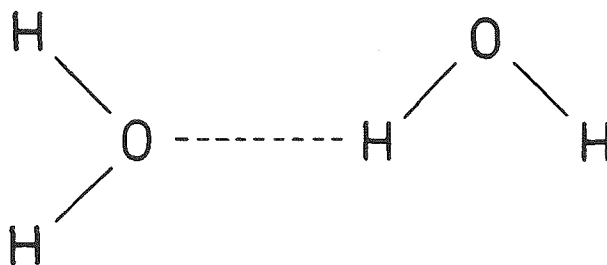
Vetyatomin elektronirakenne on  $1S^1$  (ydin (protoni) ja yksi elektroni).

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. Samanmerkkiset varaukset pyrkivät karkottamaan toisiaan. Suurin etäisyys niiden välille saavutettaisiin, jos ne muodostaisivat tetraedrimaisen rakenteen.

Orbitaalien välinen kulma olisi tällöin  $109.5$ . Sitoutumattoman elektroniparin orbitaalin 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 maksimaalista pienempi,  $104.5$ .

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 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.

Vesimolekyylin varausjakauman, siis poolisuuden, ansiosta vesimolekyylit ovat löyhästi toisiinsa kiinnittyneitä. Koska negatiivisia varauskeskuksia on kaksi (happiatomin sitoutumatonta orbitaalia), voi happiatomi sitoutua tällaisen löyhän sidoksen avulla kahteen ylimääräiseen vesimolekyyliin niiden vetyatomien kautta. Nämä vetysidokset ovat osittain sähköstaattisia (coulombisia), osittain dipooli-dipooli (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.



Kuva 1.3. Vetysidos.

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.  $100 \text{ kJ/mooli}$ .

Vetysidoksen ansiosta veden sulamis- ja kiehumispisteet ovat hyvin korkeat. Kun termistä energiaa siirretään aineeseen, sen molekyylin kineettinen energia (etenemis-, värähdys- ja pyörimisenergia) kasvaa. Veden sulamislämpö (eli siis energiamäärä, joka tarvitaan

rikkomaan riittävästi vetysidoksia kiteisen rakenteen muuttamiseksi nestemäiseksi) on  $320 \text{ Jg}^{-1}$ , energia lämpötilan kohottamiseksi sulamispisteestä kiehumispisteeseen on  $420 \text{ Jg}^{-1}$ , ja höyrystymislämpö on  $2260 \text{ Jg}^{-1}$ . Kaikkiin vaiheisiin liittyvät energiamäärät ovat huomattavasti suuremmat kuin useimmilla muilla yhdisteillä. Vesi on siis erinomainen väliaine hidastamaan lämpötilamuutoksia luonnossa. Elävissä organismeissa vesi toimii lämmönsäätelyjärjestelmän osana. Solujen aineenvaihdunnassa muodostuva lämpö absorboituu soluissa olevaan veteen kohottamatta solujen lämpötilaa liiaksi, ja pieninkin vesimäärän haihduttaminen organismin pinnalta viilentää tehokkaasti. Tietyn vesimäärän haihduttaminen sitoo lämpöä noin 500 kertaa enemmän kuin saman vesimäärän lämmitäminen yhden asteen verran.

Vesimolekyylien välinen vetovoima (elektrostaattiset voimat ja dipooli-dipoolivuorovaikutus) on hyvin suuri. 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 vaahtoutumattomuuden.

Löyhän polymeerirakenteen ansiosta nestemäisen ja kiteisen veden (jään) tiheys on anomaalinen. Veden tiheyden anomaalinen käyttäytyminen sulamis-jäätymisprosessissa on syy veden kykyyn rapauttaa voimakkaasti maaperää ja kalliota.

Poolisuuden ohella vetysidosten muodostuminen on syynä veden suureen liuotuskykyyn ja useisiin muihin nestemäisen veden poikkeuksellisiin ominaisuuksiin. Epäorgaaniset suolat, kuten natriumkloridi  $\text{NaCl}$ , esiintyvät vesiliuoksissa ioneina. Kiinteässä olomuodossa ionien välinen vetovoima (ionisidos) pitää molekyylin koossa, mutta vesiliuoksessa dissoioituneita 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 pysyvät siis liuenneina (coulombinen vetovoimahan ionien välillä heikkenee nopeasti etäisyyden kasvaessa;  $F_{\text{coul}} \sim 1/r^2$ ).

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 (ks. kpl 7.6) 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.

## 1.2 Nestemäisen veden rakenne

Nestemäisen veden rakennetta ei voi kuvata tarkasti, sillä vesi muodostuu joukosta eräänlaisia löyhiä polymeerimolekyylejä. Näiden ja monomeeristen molekyylien välillä vallitsee lämpötilasta riippuva tasapaino.

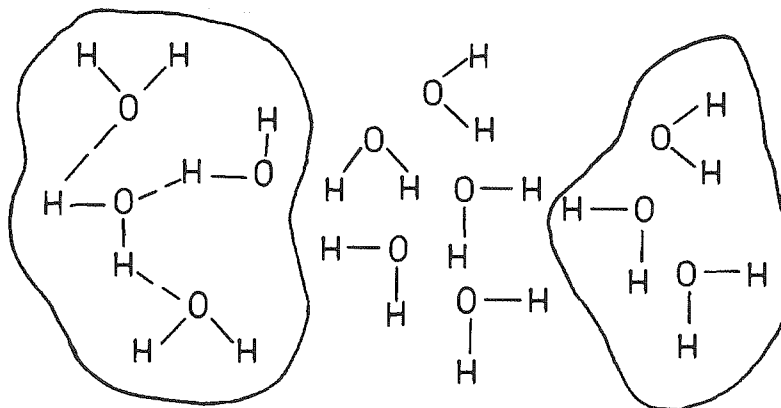
Alkuaineiden jaksollisen järjestelmän VIA-ryhmän alkuaineilla happi (O), rikki (S), seleeni (Se) ja telluuri (Te) on kaikilla uloimmalla elektroniorbitaalillaan 6 elektronia, joista kaksi on pallosymmetrisellä S-orbitaalilla, ja loput neljä avaruudellisesti suuntautuneilla P-orbitaaleilla. Ne voivat 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 molekyyliaino. Rikki-, seleeni- ja telluurivedyn sulamis- ja kiehumislämpötilat ovat kuitenkin, suuremmasta molekyyliainosta huolimatta, huomattavasti alemmat kuin vedellä. Lisäksi nestemäisten yhdisteiden lämpötila-alue (elämän kehittymisen kannalta oleellinen) on tavallisesti hyvin kapea.

Yhdiste	M	sp	kp
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 1.4. Vedenkaltaisten hydriidien sp-, kp-riippuvuus molekyyliainosta.

Mono- ja oligomeerisen rakenteen omaavan veden tiheys on suurempi kuin molekyyliarven keskimääräinen tiheys. Tällaisen rakenteen avulla voidaan selittää ainakin seuraavat nestemäisen veden anomaaliset ominaisuudet:

- tiheysmaksimi lämpötilassa 4 °C
- suuri sulamis- ja höyrystymislämpö
- korkea lämpökapasiteetti



Kuva 1.5. Nestemäisen veden rakenne.

Tavallisesti aineet lämmitessään laajenevat, mikä aiheutuu molekyylien värähdysliikkeen epäharmonisista termeistä ( $V=kx^2/2+kx^3/6+\dots$ ). Mikäli värähdysliikkeessä olisi vain har-

monisia 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. Vetysidoksista 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°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. Vetysidosten purkautuminen kuitenkin edelleen sitoo paljon energiaa, ja tästä syystä on vedellä suhteellisen korkea lämpökapasiteetti.

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

Koska vetysidosten ansiosta vesimolekyylien välinen vuorovaikutus, koheesiovoima, on suuri, on myös pintajännitys korkea. Tämä puolestaan vaikuttaa kapillaari-ilmiiöön ja veden vaahtoutumattomuuteen. Samoin veden korkea höyrystymislämpö ja korkea kiehumispiste ovat tästä seurausta. Näistä syistä höyrystymislämmön ansiosta vesi haihtuu suhteellisen hitaasti, ja nestemäisen veden lämpötila-alue on suuri.

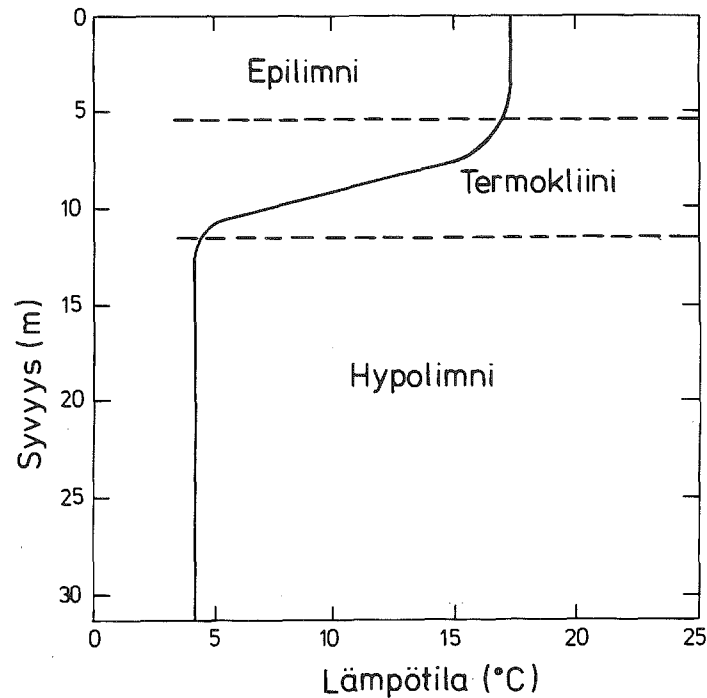
Meriveden tiheysmaksimin paikka riippuu suolapitoisuudesta, ja lähestyy jäätymispistettä saliniteetin kasvaessa. Murtovedessä suolaisuuden ollessa n. 25 tiheysmaksimi saavutetaan jo sulamispisteessä (kuva 1.8). Sulamispiste ei tällöin tietenkään ole 0°C, vaan sen alapuolella. Tämä liuenneiden aineiden aiheuttama jäätymispisteen alenema käsitellään tarkemmin tuonnempana kappaleessa 3.

Veden ominaisuuksista on seurauksena, että jäätymiseen ja höyrystymiseen liittyy suuria energiamääriä. Syksyllä veden jäätyessä vapautuu runsaasti lämpöenergiaa, joka hidastaa jäähtymisprosessia. Keväällä sulamiseen sitoutuu vastaavasti energiaa, mikä puolestaan hidastaa lämpenemistä. Makean veden tiheysmaksimin lämpötila +4 aiheuttaa kerrostumisen järvivesissä niiden lämmitessä. Vastaavasti syksyllä järvi 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 sekoittua läpikotaisin +4-asteiseksi, kun tuulet aiheuttavat vesimassan täyskierron. Vesimassa voi tällöin jäähtyä huomattavastikin alle 4°C:n. Vasta jääpeite eristää vesimassat ilmakehästä ja siis keskeyttää täyskierron, ja pienet tiheyserot säilyvät talven yli.

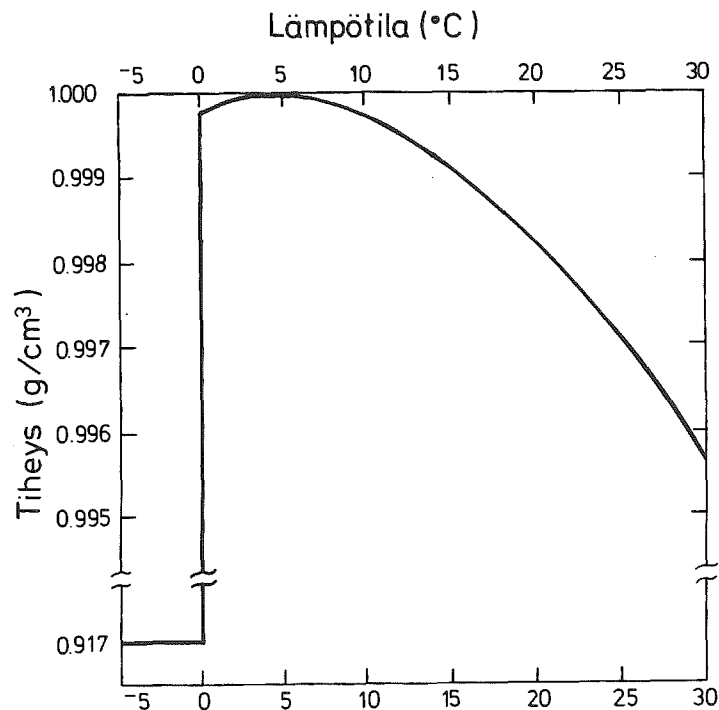
Edelläkuvatusta aiheutuu, että vastaavasti leutoina talvina, jolloin jääpeite muodostuu myöhään, koko järven lämpövarasto on pienempi kuin kovina talvina jään muodostuessa nopeasti. Keski-Euroopan järvien talvilämpötila onkin usein paradoksaalisesti alhaisempi

kuin Suomen järvien talvilämpötila. Tällä seikalla on ekologisesti tärkeä merkitys esim. lämpötilasta riippuvien orgaanisen materiaalin hajotusprosessien nopeudessa.



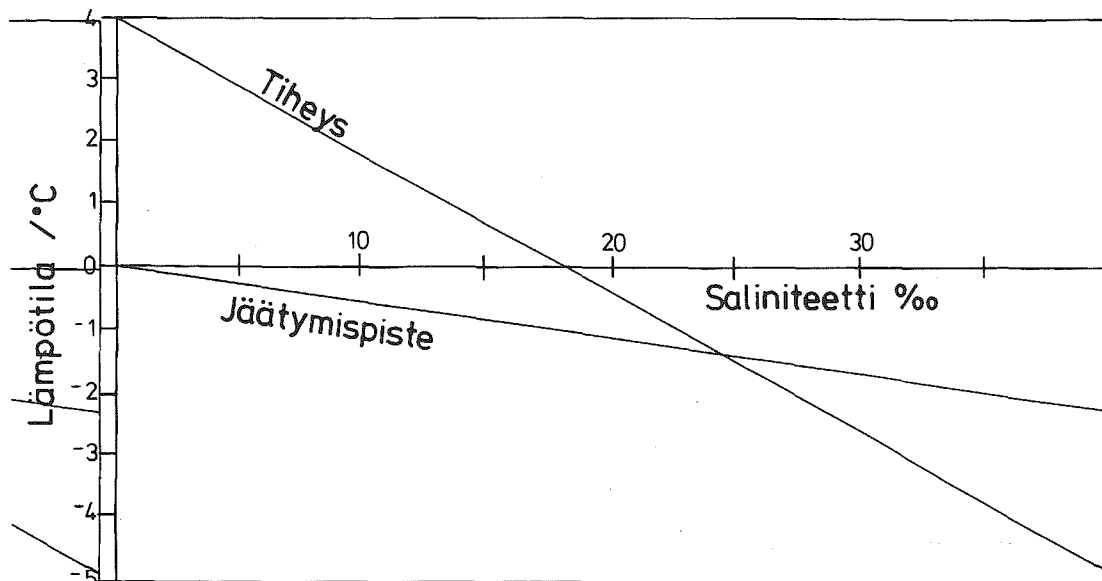
Kuva 1.6. Lämpötilakerrostuneisuuden muodostuminen järvissä.

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



Kuva 1.7. Veden tiheyden lämpötilariippuvuus.

Veden suolapitoisuus vaikuttaa voimakkaasti veden tiheysanomaliaan. Tiheysmaksimin lämpötila laskee lineaarisesti suolapitoisuuden funktiona (kuva 1.8). Samalla suolan lisäys alentaa veden jäätymispistettä (kuva 1.8, kappale 3.5.2).



Kuva 1.8. Veden tiheysmaksimin ja jäätymispisteen riippuvuus suolapitoisuudesta.

Suorat leikkaavat toisensa pisteessä  $S = 24.695$ ,  $t = -1.33$  °C, millä on merkittävät seuraukset erityyppisten vesien jäätymisprosesseissa.

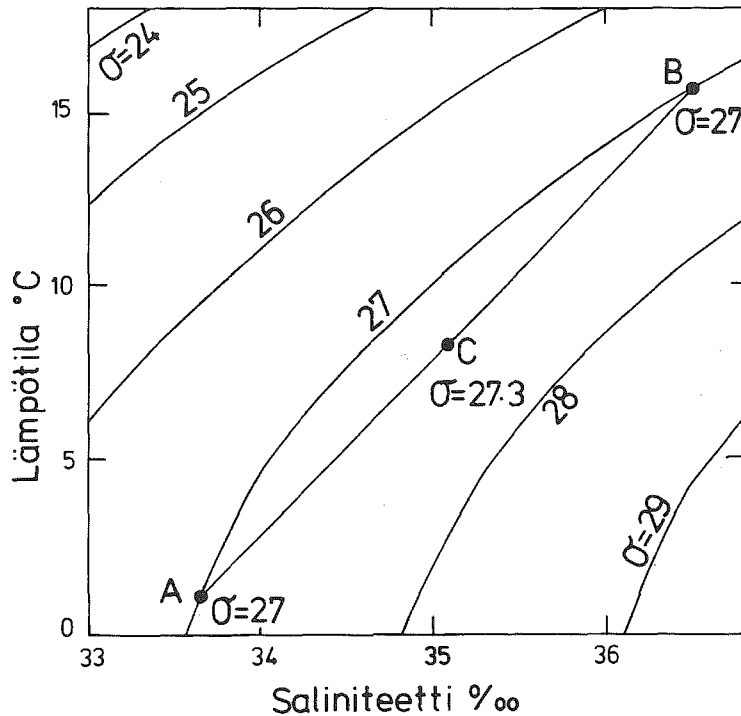
a) Vähäsuolaiset vesimassat ( $S < 25$ ) (järvet, Itämeri): Ilmakehän jäähdyttäessä pintaveden alle tiheysmaksimin lämpötilan, muodostuu vertikaalikierto pintaveden sukeltaessa pohjalle. Kierto jatkuu kunnes koko vesimassan lämpötila vastaa tiheysmaksimia. Sen jälkeen pintakerroksen edelleen jäähtyminen alentaa päällysveden tiheyttä, joten vertikaalikierto päättyy ja pinta jäätyy, mutta koska jää on kevyempää kuin vesi, sekin jää pintaan eikä jäähdytä enempää alusvettä. Vesimassa ei siis jäädy läpikotaisin. Poikkeuksen muodostavat tietysti pienet ja matalat lammet.

b) Voimakassuolaiset vesimassat ( $S > 25$ ) (valtameret): Koska jäätyminen tapahtuu ennen tiheysmaksimin saavuttamista, vertikaalivirtaus jatkuu ja vesimassa jäähtyy tasaisesti kunnes se voi jäätymään kokonaan. Valtamerien 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. 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 vahvimmissaan elokuussa 15-20 m, ja järvissä 1-5 m. Päällyskerroksen alla lämpötila muuttuu hyvin nopeasti syvyyden kasvaessa. Tätä muutosaluetta kutsutaan termokliiniksi. Valtamerissä lämpötila tämän jälkeen laskee hitaasti. Itämeressä päällyskerroksen alle jää ns. vanha talvivesi syvyyteen 20-60 m (1-2 °C), mitä syvemmälle mentäessä lämpötila alkaa nousta halokliinin estäessä sekoittumisen. Lämpötila lähellä pohjaa on aina lähellä +4° C alueilla, joilla vallitsee pysyvä halokliini.

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 empirisillä kaavoilla kuvattavissa. Saman tiheyden omaavat kuvaajat (isopykniitit) TS-diagrammissa eivät ole suoria.



Kuva 1.9. Tiheyden tasa-arvokäyrät TS-diagrammissa.

Jos kaksi samatiheyksistä vesimassaa (pisteet A ja B kuvassa 1.9) sekoittuu, on muodostuvan seoksen tiheys niiden välisellä suoralla viivalla (piste C). Pisteessä C tiheys on kuitenkin hienvien suurempi kuin kummankaan sekoittuvan vesimassan alkuperäinen tiheys oli, joten vesimassojen kohdatessa seos vajoaa (cabbeling), 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.

## 2. TERMODYNAMIKKAA

### 2.1 Yleiskäsitteet

Termodynamiikka on tieteenhaara, joka selvittää erilaisten systeemien tiloihin ja tilojen muutoksiin liittyviä energiamuutoksia. Erityisesti tutkitaan makroskooppisten systeemien lämpö- ja työenergiaa. Termodynamiikkaa hallitsevat kokeellisesti johdetut *pääsäännöt*, jotka ovat luonnonlakien asemassa.

Termodynamiikkaa voidaan myös kuvata ns. tilastollisen fysiikan avulla, sillä makroskooppisen systeemin muodostaa suuri hiukkasjoukko (esim. moolissa ainetta on  $6.023 \cdot 10^{23}$  molekyyliä (Avogadron luku)), joiden käyttäytyminen ja energiajakauma voidaan laskea.

Termodynamiikka tarkastelee systeemien tiloja. Se siis kertoo esim. mitkä tilat on mahdollista saavuttaa, mutta ei mitään siitä nopeudesta, jolla prosessit tapahtuvat. Reaktiionopeuksia ja reaktiomekanismeja tarkasteleva tieteenhaara on reaktiokinetiikka, joka myös voidaan kuvata tilastollisen fysiikan avulla.

*Termodynaaminen systeemi* = tutkimuksen kohteena oleva osa-alue

*Ympäristö* = systeemin ulkopuolinen alue

*Homogeenisessa systeemissä* jokaisella havaintosuureella on sama arvo systeemin jokaisessa osassa.

*Heterogeeninen systeemi* muodostuu kahdesta tai useammasta homogeenisestä osasysteemistä, faasista, joiden välillä on rajapinta. Rajapinnalla havaintosuureiden arvot voivat muuttua hyppäksenomaisesti.

Systeemit ovat *eristettyjä*, *adiabaattisia*, *suljettuja tai avoimia*, riippuen vaikutussuhteesta systeemi-ympäristö:

Systeemi	Vaikutussuhde (vaihtomahdollisuudet)		
	Aine	Lämpö	Työ
Eristetty	ei	ei	ei
Adiabaattinen	ei	ei	kyllä
Suljettu	ei	kyllä	kyllä
Avoin	kyllä	kyllä	kyllä

*Prosessi* tarkoittaa systeemin jonkin ominaisuuden muutosta. Prosessit voivat olla *spontaaneja tai pakotettuja*. Spontaaneja prosesseja sanotaan myös luonnollisiksi tai irreversiibeiksi prosesseiksi.

Systeemin tilanmuutos määritellään alku- ja lopputiloja kuvaavien tilasuureiden, *tilafunktioiden* avulla. Nämä suureet ovat riippumattomia siitä reitistä, jota on käytetty tilasta toiseen siirryttäessä. Tilasuureiden muutoksen ovat siis periaatteessa tarkkoja differentiaaleja (esim.  $dT$ ,  $dV$ ,  $dP$ ). Käytännössä tarkka differentiaali pätee vain infinitesimaalisen pienessä muutoksessa, ja niiden tilalla käytetään tavallisesti havaittavalle muutokselle lyhenteitä  $\Delta T$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta P$  jne.

Systeemin *termodynaaminen tasapainon* edellytyksenä on

- lämpötasapaino (kaikkialla sama lämpötila),
- kemiallinen tasapaino (nettokoostumus ei muutu)
- mekaaninen tasapaino (ei makroskooppista liikettä)

Systeemin tilaa kuvaavat termodynaamiset ominaisuudet ovat systeemin tilafunktioita. Niitä on kahta laatua:

- ekstensiiviset (riippuvat ainemäärästä; esim. tilavuus)
- intensiiviset suureet (eivät riipu ainemäärästä; esim. lämpötila)

Tavallisesti käytettäviä tilafunktioita ovat lämpötila, paine, tilavuus, tiheys, massa, kemiallinen koostumus, kemiallinen potentiaali, entropia, entalpia, sisäenergia ja vapaa energia. Systeemin termodynaamisen tilan täydelliseksi määrittämiseksi ei kuitenkaan tarvita kaikkia tilasuureita, sillä nämä eivät ole kokonaan toisistaan riippumattomia.

### Termodynamiikan pääsäännöt:

**0. pääsääntö:** lämpötasapainossa olevilla systeemeillä on sama lämpötila. Tämä sääntö oikeastaan vain määrittelee, että on olemassa ilmiö "lämpötila".

**1. pääsääntö:** sisäisen energian muutos ( $\Delta E$ ) on systeemiin tuodun lämmön ( $q$ ) ja siihen tehdyn työn ( $w$ ) summa.

$$\Delta E = q + w$$

Tämä on samalla energian häviämättömyyden laki. Systeemin "sisäinen energia"  $E$  tarkoittaa kaikkien systeemiin kuuluvien osien kineettisten energioiden ja potentiaalienergioiden summaa.

Kaikki energialajit (mm. lämpöenergia, eri liike-energiat, massa, säteilyenergia) voivat muuntua toisikseen, mutta energialajien spontaanit muuntumiset edellyttävät tilan "todennäköisyyden" kasvua. Tämä rajoitus johtaa käytettävissä olevan hyödyllisen energian pienenemiseen, mitä kuvaa 2. pääsääntö.

Systeemin sisältämien kaikkien eri energialajien summaa sanotaan systeemin sisäiseksi energiaksi ( $E$ ). Sen absoluuttiarvo ei ole mitattavissa, ja siksi termodynamiikassa tarkastellaan vain sen muutoksia ( $dE$ ,  $\Delta E$ ), jotka ovat mitattavissa. Sama pätee myös systeemin energiaa kuvaaviin tilafunktioihin.

**2. pääsäännön** mukaan systeemi siirtyy kaikissa spontaaneissa (ilman pakkoa tapahtuvissa) prosesseissa kohti tasapainotilaa. Systeemin siirtyessä kohti tasapainotilaa se luovuttaa ympäristöönsä työtä. Luovutetun työn määrä pienenee jatkuvasti lähestyttäessä tasapainotilaa. Tätä systeemin kykyä suorittaa hyödyllistä työtä kuvaa entropia.

Entropia kuvaa systeemin pyrkimystä siirtyä tasapainotilaan, joka samalla on sen energiajakauman todennäköinen tila. Tämä tarkoittaa, että spontaanissa muutoksessa systeemin epäjärjestys kasvaa, sillä järjestäytyneen tilan todennäköisyys on pienempi kuin epäjärjestyksessä olevan tilan esiintymistodennäköisyys. Esimerkiksi pallolla on tietyllä korkeudella

lattian pinnasta potentiaalienergiaa, jota voidaan käyttää hyväksi. Lattiaa kohti pudotessaan pallon potentiaalienergia muuntuu liike-energiaksi, joka muutaman pomppauksen jälkeen on muuntunut lämpö- ja muodonmuutosenergiaksi. Energia ei ole siis hävinnyt minnekään, vaikka pallo on lakannut liikkumasta. Energia on vain muuntunut vähemmän käyttökelpoiseen muotoon, eli entropia on noussut. Päinvastaista tapahtumaa, jossa pallo spontaanisti alkaisi kerätä lattian lämpöenergiaa omaksi liike-energiakseen, ja alkaisi pomppia itsekseen, ei tiettävästi ole todettu.

Eristetyssä systeemissä energian vaihtoa ei tapahdu, joten ainoastaan spontaanit prosessit ovat mahdollisia, joten siis sellaisen systeemin entropia kasvaa jatkuvasti tasapainotilan saavuttamiseen saakka (jolloin siis systeemi on menettänyt kykynsä tehdä spontaanisti työtä). Ei-eristetyssä systeemissä (suljettu tai avoin) entropia voi kasvaa tai pienetä.

Entropiaa voidaan myös kuvata toteamalla, että systeemin makroskooppinen tila on verrannollinen systeemin muodostavien kappaleiden (esim. atomien) mahdollisten tilojen todennäköisyyteen. Prosessin spontaanisuus tarkoittaa silloin, että mikä tahansa systeemi voi ilman ulkopuolista vaikutusta siirtyä vain kohti sellaista tilaa, jonka tilastollinen todennäköisyys on suurin. Tätä kuvaa Boltzmannin laki:

$$S = k \ln \Omega ,$$

missä  $k$  = Boltzmannin vakio ja  $\Omega$  on tilan todennäköisyys.

**3. pääsääntö:** virheettömässä kideatilassa olevan puhtaan aineen entropia absoluuttisessa nollapisteessä on nolla. Tämä vain tarkoittaa, että absoluuttista nollapistettä voidaan rajata lähestyä, mutta sitä ei voida koskaan saavuttaa.

## 2.2 Tilafunktiot

Termodynaamisen informaation avulla on mahdollista laskea mitkä reaktiot ovat mahdollisia, mitkä ovat aineiden koostumukset tasapainotilassa, mikä on prosessissa vapautuvan hyödyllisen työn määrä tai prosessin vaatima energiamäärä. Kemiallisia reaktioita käsitellään usein vain suljetun systeemin prosesseina. Koska reaktiot tapahtuvat tavallisesti myös vakioämpötilassa (isotermisesti) ja vakio-paineessa (isobaarisesti), on määritelty valmiiksi näihin prosesseihin soveltuvat energiefunktiot, entalpia ( $H$ ) (kokonaislämpösisältö vakio-paineessa) ja Gibbsin vapaaenergia ( $G$ ). Nimitys "vapaa" energia viittaa siihen osaan kokonaisenergiasta, joka on käytettävissä hyödylliseen työhön. Näiden tilafunktioiden muutoksia voidaan tarkastella kokeellisin mittauksin.

$$H = E + PV$$

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

Tilafunktioiden absoluuttiarvoja ei voi mitata, vaan ainoastaan niissä tapahtuvia muutoksia. Erityisen hyödyllisiä ovat entalpian muutos  $\Delta H$ , joka siis kuvaa systeemin kokonaisenergian muutosta vakio-paineessa tapahtuvassa prosessissa, ja Gibbsin vapaaenergian muutos  $\Delta G$ , joka siis kuvaa systeemin käytettävissä olevan, hyödyllisen, energian muutosta.

Koska sisäinen energia, paine ja tilavuus ovat systeemin tilafunktioita, myös entalpia on tällainen. Kemiallisiin reaktioihin ja olomuodonmuutoksiin liittyy lämmönmuutoksia. Jos

muutos tai reaktio tapahtuu vakioaineessa, on vastaava työ tilavuudenmuutostyötä, eli  $w = -P\Delta V$ , ja energianmuutos on:

$$\Delta E = q_p + w = q_p - P\Delta V, \text{ eli}$$

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

Toisaalta entalpiian määritelmä oli  $H = E + PV$ , joten  $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$ . Paineen ollessa vakio siis  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ , mistä seuraa, että entalpiian muutos  $\Delta H = q_p$  (systeemiin tuotu lämpömäärä vakioaineessa). Tavallisesti esim. kemiallisia reaktioita tutkitaan juuri vakioaineessa, jolloin siis mitattu reaktiolämpö on juuri entalpia. Entalpiian muutos reaktiossa on

$$\Delta H = H_{\text{tuotteet}} - H_{\text{lähtöaineet}}$$

Luonnossakin on useimmiten kysymys juuri vakioaineessa tapahtuvista muutoksista (ilmanpaine ympäristössä pysyy vakiona), tai ainakin paineen muutos on niin pieni, että se voidaan jättää huomiotta. Esimerkiksi sulaminen/jäätyminen on tällainen tapahtuma. erityisesti olomuodonmuutoksiin liittyvä energiamuoto on aina entalpia. Muutoksissa, jossa systeemin (lämpö)energiaa luovutetaan ympäristölle, entalpiian muutos on negatiivinen (eksotermiset prosessit). Vastaavasti endotermisissä muutoksissa systeemi saa energiaa ympäristöstä; entalpiian muutos on positiivinen.

Erilaisten, vaikeastikin mitattavien kemiallisten reaktioiden reaktiolämpöjen laskemiseksi on otettu käyttöön *perusmuodostumislämpö* ( $\Delta H_f^\circ$ ), jolla tarkoitetaan sitä entalpiamuutosta, joka liittyy yhden moolin muodostumiseen ko. ainetta sen muodostavista perustilaisista alkuaineista. Näitä yhdisteiden perusmuodostumislämpöjä on lueteltu erilaisissa kemian käsikirjoissa ja fysikaalisen kemian oppikirjoissa. Eräiden tyyppillisten aineiden perusmuodostumislämpöjä on seuraavassa:

metaani	$\text{CH}_4(\text{g})$	-75 kJ/ mol
happi	$\text{O}_2(\text{g})$	0
hiilidioksidi	$\text{CO}_2(\text{g})$	-394 kJ/mol
vesi(nestem.)	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286 kJ/mol
vesi(kaasum.)	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242 kJ/mol
vesi(kiinteä)	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-292 kJ/mol

Jos  $\Delta H < 0$ , systeemi luovuttaa lämpöä ympäristöön, eli reaktio on eksotermisen. Päinvastaisessa tapauksessa reaktio on endotermisen. Koska entalpia on tilafunktio, eikä siis tilan entalpia riipu siitä, miten tilaan on tultu, näillä tiedoilla voidaan laskea esim. metaanin palamislämpö, ts. lämpöenergia joka saadaan käyttöön metaania poltettaessa. Reaktio on



$$\Delta H = (-394) + 2(-286) - (-75) = -891 \text{ kJ/mol}$$

Vapautuva lämpömäärä on siis varsin suuri. Vetykaasun, jota myös käytetään polttoaineena mm. rakettimootoreissa, polttoarvo vedeksi on pienempi, -286 kJ/mol. Toisaalta vety on kevyttä, joten painoyksikköä kohti laskettuna se on tehokkaampaa poltto-

ainetta kuin hiilivedyt, mikä on syy vedyn käyttöön polttoaineena rakettimeoottoreissa. Taulukon perusteella todetaan myös, että veden kiehumislämpö (lämpöenergia, joka tarvitaan muuttamaan nestemäinen vesi höyryksi), on  $\Delta H_v = (-242) - (-286) = 44 \text{ kJ/mol}$ .

Prosessin aiheuttama entropian muutos on erilainen systeemissä ja sen ulkopuolella. Systeemin tilan todennäköisyys riippuu, paitsi lämpötilasta, myös sen tilastollisesta todennäköisyydestä, siis esim. olomuodosta ja reaktiossa tapahtuvasta molekyyliäärän muutoksesta. Systeemin ulkopuolisen maailman tilan todennäköisyydellä ei ole tällaista merkitystä, vaan ulkopuolisen maailman entropia riippuu vain lämpöenergiamäärästä, joka prosessissa vapautuu ympäristöön tai siirtyy ympäristöstä systeemiin:

$$\Delta S_{\text{ympäristö}} = -(\Delta H)/T.$$

Systeemissä tapahtuvia eri prosessien aiheuttamia perusentropiamuutoksia on lueteltu käsikirjoissa ja fysikaalisen kemian oppikirjoissa.

Prosessin kokonaisentropian muutos on systeemin ja sen ympäristön entropiamuutosten summa:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{systeemi}} + \Delta S_{\text{ympäristö}}$$

Tilafunktio  $G$  määritellään kaavana

$$G = H - TS$$

Gibbsin (vapaa)energia kuvaa sitä energiaa, joka systeemissä on vapaana työtä varten. Se on myös tilafunktio, joka sopii hyvin luonnossa tapahtuvien ilmiöiden tarkasteluun. Useimmissa tapauksissa sitä käytetään vakiopaineessa ja vakiolämpötilassa tapahtuvien prosessien energiamuutosten kuvaamiseen. Se ottaa huomioon entalpiamuutoksen lisäksi myös entropiamuutoksen. Vakiopaineessa ja -lämpötilassa eo. kaavan mukaan Gibbsin energian muutos on

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Jakamalla yhtälön molemmat puolet  $-T$ :llä saadaan

$$-(\Delta G)/T = -(\Delta H)/T + \Delta S, \text{ ja koska}$$

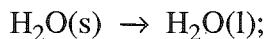
$$\Delta S_{\text{ympäristö}} = -\Delta H/T, \text{ on}$$

$$-(\Delta G)/T = -\Delta S_{\text{ympäristö}} + \Delta S = \Delta S_{\text{tot}}, \text{ eli}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = -(\Delta G)/T \quad (\text{vakiopaineessa ja vakiolämpötilassa})$$

Aikaisemmin todettiin, että prosessi on kokonaisuutena spontaani jos siinä kokonaisentropia kasvaa. Eo. tulos osoittaa, että prosessi on spontaani, jos  $\Delta G < 0$ . Koska sen lisäksi, että luonnon prosessit tavallisimmin tapahtuvat vakiopaineessa, ne usein tapahtuvat myös vakiolämpötiloissa, joten Gibbsin energiaan liittyvä eo. spontaanisuusehto on hyvin käytökelpoinen.

Esimerkkinä tarkastellaan veden jäätyminen/sulamisprosessin spontaanisuutta lämpötiloissa  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  (Zumdahl: Chemistry, 3. painos, s. 780).



$$\Delta H^\circ = 6.03 \times 10^3 \text{ J/mol}, \Delta S^\circ = 22.1 \text{ J/K mol};$$

$$\Delta S_{\text{ymp}} = -(\Delta H)/T,$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S^\circ + \Delta S_{\text{ymp}},$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

T (°C)	T (°K)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K mol)	$\Delta S_{\text{ymp}}$ (J/K mol)	$\Delta S_{\text{tot}}$ (J/K mol)	$T\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (J/mol)
-10	263	$6.03 \times 10^3$	22.1	-22.9	-0.8	$5.81 \times 10^3$	$+2.2 \times 10^2$
0	273	$6.03 \times 10^3$	22.1	-22.1	0	$6.03 \times 10^3$	0
+10	283	$6.03 \times 10^3$	22.1	-21.3	+0.8	$6.25 \times 10^3$	$-2.2 \times 10^2$

Koska siis lämpötilassa -10 °C jään sulamiseen liittyvä kokonaisentropian muutos on negatiivinen, ei sulaminen ole spontaani reaktio tässä lämpötilassa, vaan päinvastainen tapahtuma, jäätyminen. Lämpötilassa 0 °C jää ja vesi ovat tasapainossa, ja lämpötilassa +10 °C on sulaminen spontaani reaktio. Olomuodon muutokseen liittyvä entalpiamuutos on sama kaikissa lämpötiloissa. Se on varsin suuri, mikä hidastaa syksyisin jäätymisprosessin etenemistä (jäätyminen vapauttaa lämpöenergiaa ympäristöön), ja vastaavasti keväisin sulamisprosessia (sulaminen, siis jääkiteen vetysiltojen purkautuminen, sitoo ympäristöstä energiaa, eli siis jäähdyttää ympäristöä).

Gibbsin vapaaenergiafunktioon liittyy läheisesti kemian kannalta hyvin oleellinen tilafunktio, kemiallinen potentiaali  $\mu$ . Se määritellään seuraavasti:

$$\mu_i = (\delta G / \delta n_i)_{T,P}.$$

Kemiallinen potentiaali on siis erilainen systeemin eri komponenteille. Se ottaa huomioon, paitsi vapaaenergiassa tapahtuvat muutokset, myös aineiden moolimäärissä tapahtuvat muutokset  $n_i$ . Kemiallinen potentiaali tarkoittaa siis aineen  $i$  partiaalista moolista vapaaenergiaa, eli vapaaenergian muutosta moolia kohti, kun ko. komponenttia lisätään tai poistetaan infinitesimaalinen määrä. Se on siis intensiivisuure, kun taas tilafunktiot  $H$  ja  $G$  ovat ekstensiivisuureita. Tavallisesti  $\Delta H$  ja  $\Delta G$  taulukoissa myös ilmoitetaan moolia kohti, joten ero Gibbsin vapaaenergian ja kemiallisen potentiaalinvälillä häviää. On kuitenkin hyvä pitää mielessä, että  $\Delta H$  ja  $\Delta G$  viittaavat systeemin tilaan, kun taas kemiallinen potentiaali (josta myös käytetään termiä  $G$ ) viittaa systeemin komponentteihin.

## 2.3 Hyötysuhde

Mitä negatiivisempi Gibbsin tilafunktion muutos on, sitä enemmän energiaa systeemi luovuttaa, eli siis sitä enemmän se voi tehdä työtä, ja sitä stabiilimmat ovat reaktiotuotteet. Lämpöenergiaa muuttaessa mekaaniseksi energiaksi törmätään kuitenkin siihen, ettei kaikkea lämpöä koskaan saada talteen (3. pääsääntö), ja näin tullaan hyötysuhteen käsitteeseen:

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1,$$

missä  $T_1$  = lämpötila ennen energian konversiota ja  $T_2$  lämpötila konversion jälkeen. Jos esim. auton moottorin palotilassa palamiskaasujen lämpötila olisi 650K, ja pakoputkeen päästessään 350K, on moottorin hyötysuhde  $(650-350)/650 = 0,47 = 47 \%$ . Mitä korkeammassa lämpötilassa moottori käy, sitä parempi on hyötysuhde. Tästä päästään muuten hauskaasti siihen paradoksiin, että korkeapaineinen, lyijytetraetyylillä terästetty korkeita paineita ja siis korkeita lämpötiloja nakuttamatta sietävä bensiini on matalapaineista "ekobensiiniä" selvästi parempaa hyötysuhteeltaan, siis periaatteessa sitä tarvitaan vähemmän. Lyijy vain muodostaa harmillisen sivutuotteen.

Yleistäen: mikä tahansa energiamuoto, joka pystyy tuottamaan korkeita lämpötiloja, on muutettavissa tehokkaasti hyödylliseen muotoon ja siis omaa pienen entropian. Tällaisia ovat sähkö- ja öljyenergia sekä ydinenergia. Vastaavasti esim. maalämpö on hyötysuhteeltaan heikko. Energian hyödyt ja haitat lienevät jatkuvassa ristiriidassa kunnes ydinfuusion rauhanomainen käyttö opitaan hallitsemaan.

## 2.4 Lämpökapasiteetti

Aineen lämpökapasiteetti kuvaa sitä energiaa, joka täytyy tuoda kappaleeseen, että sen lämpötila nousisi yhden asteen. Se mitataan tavallisesti vakioaineessa, joten se määritellään entalpian avulla:

$$C_p = (\Delta H/\Delta T)_p = q_p/\Delta T$$

Veden lämpökapasiteetti on erittäin korkea, mikä aiheutuu vetysidosten purkamisen vaatimasta energiasta (kappale 1).



### 3. KEMIALLINEN TASAPAINO JA LIUOSTEN OMINAISUUDET

#### 3.1 Kemiallisen reaktion vapaaenergia

Kemiallinen reaktio etenee kohti energiaminimiä. Reaktiot eivät aina mene loppuun saakka, vaan useimmiten saavuttavat tasapainotilan, joka vastaa systeemin Gibbsin vapaaenergian minimiä.

Systeemeissä, joissa tapahtuu lämmön ja työn vaihdon lisäksi myös ainemäärien muutoksia, vaikuttaa energiatilaan ainemäärän suuruus ja laatu, sekä itse systeemin kokoonpano ja laatu.

Kemiallinen potentiaali määritellään seuraavasti:

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln(a_i),$$

missä

$G_i^\circ$  = aineen  $i$  peruspotentiaali (vakio)

$a_i$  = aineen  $i$  aktiivisuus (usein lähes sama kuin konsentraatio)

$R$  = yleinen kaasuvakio 8.314 J/mol/C

$T$  = absoluuttinen lämpötila

Samoin kuin määriteltiin yhdisteen perusentalpia, määritellään reaktion perusvapaaenergia (peruspotentiaali)  $\Delta G^\circ$ . Se tarkoittaa reaktion vapaaenergian muutosta silloin kun perustilaiset lähtöaineet muuttuvat perustilaisiksi reaktiotuotteiksi. Reaktion vapaaenergia ei ole suoraan mitattavissa, vaan se lasketaan esim. kaavan

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

avulla, mikäli reaktio tapahtuu vakiolämpötilassa. Toinen mahdollisuus on käyttää hyväksi reaktioiden taulukoituja peruspotentiaaleja hyväksi. Mikäli halutun reaktion peruspotentiaalia ei löydy, saadaan se usein muodostetuksi yhdistelemällä sopivasti tunnettuja reaktioita. Kolmas tapa on käyttää taulukoituja yhdisteiden perusmuodostumispotentiaaleja.

#### 3.2 Pitoisuusmitat

##### 3.2.1 Aktiivisuus

Aktiivisuuden perusmäärittely tapahtuu puhtaan aineen perustilan ja mooliosuuden kautta. Aineen  $i$  mooliosuus seoksessa on sen moolimäärän suhde seoksen kaikkien komponenttien moolimäärien summaan. Puhtaassa aineessa silloin  $x=1$ , ja puhtaan aineen ollessa perustilassaan määritellään vielä  $a=1$ . Aktiivisuus saadaan mooliosuudesta aktiivisuuskertoimen avulla. Yleisesti kuitenkin käytetään mooliosuuden sijasta pitoisuutta lausuttuna moolikonsentraationa  $c$  (mol/l tai mol/m<sup>3</sup>):

$$a_i = f_i c_i$$

Aktiivisuuskertoimen laskemiseksi käytetään Debye-Hückelin rajalakiä, joka antaa aktiivisuuskertoimen ionivahvuuden  $I$  funktiona:

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

Ionivahvuuden laskemiseksi käytetään kokeellisesti kehitettyä kaavaa

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

Summaus tapahtuu kaikkien seoksessa olevien ionilajien yli.

Yksittäisen ionilajin aktiivisuus tai aktiivisuuskerroin ei ole kokeellisesti mitattavissa. Sen sijaan voidaan mitata liuoksessa ionisoituvan elektrolyytin (esim. suola NaCl) keskiaktiivisuus, joka on ionilajien aktiivisuuksien geometrinen keskiarvo:

$$a_{+/-} = \sqrt{a_+ a_-}$$

Vastaavasti keskiaktiivisuuskerroin on

$$f_{+/-} = \sqrt{f_+ f_-}$$

Keskiaktiivisuuskerroin voidaan myös laskea Debye-Hückelin lain avulla:

$$\log f_{+/-} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

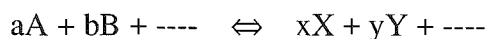
### 3.2.2 Muut pitoisuusmitat

Aktiivisuuden laskeminen voi olla hankalaa, ja laimeissa liuoksissa aineen pitoisuuden ja aktiivisuuden välinen ero on pieni. Useimmiten käytetäänkin muita pitoisuusmittoja kuin aktiivisuuksia. Tällaisia ovat

- g/l, g/kg
- prosenttisuus %
- promille
- Practical Salinity Scale (saliniteetille käytettävä asteikko)
- molaarisuus (moolisuus), mol/l, M (moolia litrassa liuosta)
- molaalisuus (painomoolisuus), mol/kg (moolia liuotinkiloa kohti)
- mooliosuus

## 3.3 Kemiallinen tasapaino

Kemiallisella tasapainolla tarkoitetaan dynaamista tasapainoa, jossa reaktiot ja vastakkaisreaktiot tapahtuvat samalla nopeudella siten, ettei ainemäärien nettomuutosta tapahdu:



Tasapainossa vapaaenergia (kemiallinen potentiaali) reaktioyhtälön molemmilla puolilla on sama, joten vapaaenergian muutos

$$\Delta G = G(\text{reaktiotuotteet}) - G(\text{lähtöaineet}) = 0$$

Määritelmän mukaan vapaaenergian muutos (kemiallinen potentiaali) on

$$\begin{aligned} \Delta G &= xG_x^\circ + xRT\ln a_x + yG_y^\circ + yRT\ln a_y + \dots \\ &- (aG_a^\circ + aRT\ln a_a + bG_b^\circ + bRT\ln a_b + \dots) \\ &= \Delta G^\circ + RT\ln((a_x^x a_y^y \dots)/(a_a^a a_b^b \dots)) \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln Q, \end{aligned}$$

Missä

$$Q = (a_x^x a_y^y \dots)/(a_a^a a_b^b \dots)$$

Tasapainotilassa  $Q = \text{tasapainovakio} = K$ , ja  $\Delta G = 0$ , joten tasapainovakio voidaan laskea reaktion tuotteiden ja lähtöaineiden peruspotentiaalien avulla:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Kemiallisen potentiaalin muutos reaktiossa voidaan siis laskea, kun tunnetaan tasapainovakio (tai peruspotentiaalit), ja aineiden konsentraatiot:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = RT \ln (Q/K).$$

Tavallisesti hetkellisen, ei-tasapainossa olevan reaktion vapaaenergian muutoksen laskeminen on tarpeen vain silloin, kun halutaan tietää, mihin suuntaan reaktio spontaanisti annetuissa olosuhteissa etenee (tutkitaan siis, onko  $\Delta G$  positiivinen tai negatiivinen (tai nolla)).

### 3.4 Lämpötilan ja paineen vaikutus tasapainoon

Seuraavassa tarkastellaan vakiopaineessa ja vakiolämpötilassa tapahtuvaa prosessia. Vakiopaineella ja vakiolämpötilalla tarkoitetaan siis, että prosessissa alku- ja lopputila ovat samassa lämpötilassa ja paineessa, siis tasapainossa. Lämpötila ja paine sinänsä voivat muuttua, ja tutkitaan näiden muutosten vaikutusta prosessiin, joka on tasapainossa ennen ja jälkeen muutoksen. Esimerkkinä on jäätyminen, siis jään ja veden tasapainotila, joka paineesta riippuen voidaan saavuttaa hieman eri lämpötiloissa, kuitenkin niin, että tasapainossa jää ja vesi ovat aina samassa lämpötilassa.

Sisäinen energia on tuodun lämpömäärän ja tehdyn työn summa:

$$dE = dq + dw$$

Jos kaikki työprosessissa on tilavuudenmuutostyötä, on

$$dw = -PdV, \text{ ja siis}$$

$$dE = TdS - PdV$$

Koska  $G = E + PV - TS$ , on sen kokonaismuutos

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

Sijoittamalla tilavuudenmuutostyöhön liittyvä  $dE$  saadaan

$$dG = -SdT + VdP, \text{ ja siis on}$$

$$(\delta G/\delta T)_p = -S, \quad (\delta G/\delta P)_v = V$$

Yhtälö  $dG = -SdT + VdP$  on tärkeä, sillä se osoittaa, miten kemiallinen potentiaali riippuu lämpötilan ja paineen muutoksista. Koska kemiallinen potentiaali on yhteydessä tasapainoihin (kappale 3.3), voidaan siis todeta, että lämpötilaa ja paineen muutokset vaikuttavat tasapainoihin. Seuraavassa jatketaan kaavojen kehittelyä tämän riippuvuuden selvittämiseksi, mutta tärkeintä on oivaltaa riippuvuuden olemassaolo. Jatko on suoraviivaista.

*Faasimuutoksiin sovellettuina:*

Faasit ' ja '' tasapainossa. Silloin  $G' = G''$ . Muutoksen (T,P) jälkeen tasapaino edelleen voimassa, joten  $G' + dG' = G'' + dG''$ , mistä siis seuraa, että  $dG' = dG''$ . Puhtaalla aineella  $G = G(P,T)$ , eli voidaan suorittaa kokonaisderivointi:

$$\begin{aligned} dG &= (\delta G/\delta T)_p dT + (\delta G/\delta P)_t dP \\ &= VdP - SdT. \end{aligned}$$

Koska tasapainossa

$$\begin{aligned} V'dP - S'dT &= V''dP - S''dT, \text{ ja siis} \\ (V''-V')dP &= (S''-S')dT, \text{ on} \\ dP/dT &= \Delta S/\Delta V = \Delta H/(T\Delta V) \end{aligned}$$

Tämä on ns. *Clapeyronin yhtälö*.  $\Delta H$  on faasimuutokseen liittyvä reaktiolämpö (esim. sulamislämpö).

Faasimuutoksissa, joissa toisena faasina on höyry ja toisena kiinteä aine tai neste, voidaan yhtälöä vielä yksinkertaistaa, sillä höyryn moolitilavuuden rinnalla kiinteän aineen ja nesteen moolitilavuudet ovat häviävän pieniä:

$$\begin{aligned} V_g \gg V_s, V_l, \text{ joten } \Delta V &= V_g = RT/P \\ dP/dT &= \Delta H/TV_g = P\Delta H/RT^2, \end{aligned}$$

eli integraalit separoituna

$$dP/P = (\Delta H/R)dt/T^2,$$

ja integroituna

$$\ln(P_2/P_1) = \Delta H/R(1/T_1 - 1/T_2).$$

Tämä on *Clausius-Clapeyronin yhtälö*. Se siis kuvaa höyrynpaineen muutosta lämpötilan funktiona.

### 3.5 Elektrolyyttikonsentraation vaikutus faasitasapainoon

Liuosten 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), osmoottinen paine, sähkönjohtokyky (osittain).

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

#### 3.5.1 Kiehumispisteen kohoama

Jos puhtaaseen veteen liuotetaan esim. suoloja, on selvää, että veden höyrynpaine alenee. Höyrynpainehan riippuu nesteen pinnalla olevien nestemolekyylien määrästä, ja tämä vähennee, 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 kiehumisen tapahtuu.

Nesteen kiehumispisteessä sen höyrynpaine on ulkoisen paineen suuruinen. Sovelletaan Clausius-Clapeyronin yhtälöä:

$$d \ln P_1 / dT_e = \Delta H_1 / RT_e^2$$

jolloin  $H_1$  on liuottimen partiaalinen moolinen höyrystymislämpö kiehumispisteessä. Laimeille liuksille voidaan tämän asemesta käyttää puhtaan liuottimen höyrystymislämpöä  $\Delta H_e$ , joka voidaan katsoa vakioksi puhtaan liuottimen kiehumispisteen  $T_e$  ja liuoksen kiehumispisteen  $T_e + \Delta T_e$  välillä. Integroimalla tällä välillä, ja ottamalla huomioon, että laimeille liuksille  $\Delta T_e$  on pieni  $T_e$ :n rinnalla, joten  $T_e(T_e + \Delta T_e) \approx T_e^2$ , saadaan:

$$\begin{aligned} \ln(P_1^\circ / P_1) &= -\Delta H_e / R [1/(T_e + \Delta T_e) - 1/T_e] \\ &= (\Delta H_e / RT_e^2) \Delta T_e \end{aligned}$$

Toisaalta liunneen aineen mooliosuus  $x_2$  on

$$\begin{aligned} x_2 &= n_2 / (n_1 + n_2) = (P_1^\circ - P_1) / P_1^\circ, \text{ eli} \\ P_1 &= (1 - x_2) P_1^\circ = x_1 P_1^\circ \end{aligned}$$

joten voidaan kirjoittaa

$$\ln(P_1 / P_1^\circ) = \ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 - x_2^2/2 - \dots$$

$$- x_2^n/n$$

Koska  $x_2$  on hyvin pieni, sarjasta tarvitsee ottaa huomioon vain ensimmäinen termi. Saadaan siis

$$\Delta T_e = (RT_e^2/\Delta H_e) x_2,$$

ja yleisemmin

$$\Delta T_e = (RT_e^2/\Delta H_e)\sum x_i \quad (i>1)$$

Laimessa liuoksissa pitoisuus ilmoitetaan usein moolisena tilavuus- tai painokonsentraationa. Lasketaan mooliosuuden ja moolisuuden (tilavuus-) välinen yhteys. Binäärisen liuoksen tiheys on:

$$\rho = (n_1M_1 + n_2M_2)/V, \text{ joten}$$

$$n_1 = (\rho V - n_2M_2)/M_1 = (\rho V - c_2VM_2)/M_1, \text{ ja siis}$$

$$\begin{aligned} x_2 &= n_2/(n_1 + n_2) = c_2V/[(\rho V - c_2VM_2)/M_1 + c_2V] \\ &= c_2M/[\rho + c_2(M_1 - M_2)] \end{aligned}$$

Laimessa vesiliuoksissa yleensä tiheys

$$\rho \approx 1000\text{g/l} \gg c(M_1 - M_2), \text{ joten}$$

$$x_2 \approx c_2M_1/r \approx c_2M_1/1000$$

Samoin saadaan mooliosuuden  $x_2$  ja painomoolisuuden  $m_2$  välinen yhteys

$$x_2 = n_2/(n_1 + n_2) \approx n_2/n_1 = M_1m_2/r$$

$$\approx M_1m_2/1000, \text{ joten}$$

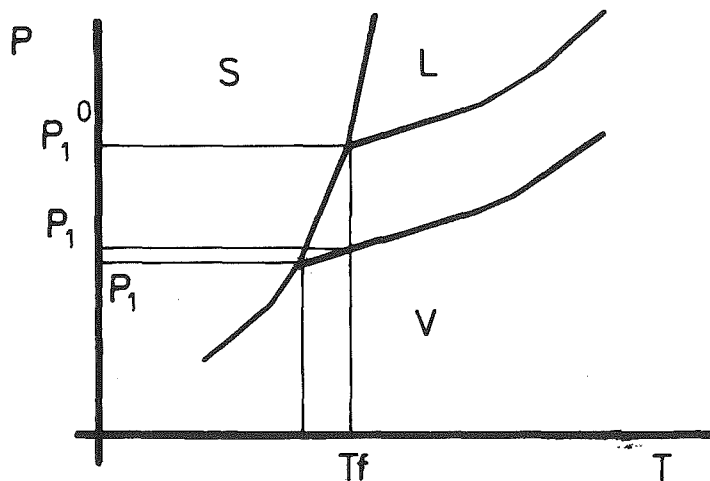
$$T_e = [RT_e^2/(1000 \Delta H_e/M_1)] m = K_e m$$

$K_e$  on ns. ebullioskoopinen vakio. Se kuvaa liuoksen kiehumispisteen nousua siihen liuotettujen aineiden pitoisuuden funktiona. Huom. että kaavaa johdettaessa ei tarvittu mitään oletuksia liuotetun aineen ominaisuuksista, 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 ominaisuutta sanotaan kolligatiiviseksi.

### 3.5.2 Jäätymispisteen alenema

Kuten edellä kiehumislämpötilan muutosta tarkasteltaessa, myös tässä tapauksessa voidaan yksinkertaisesti päättelämällä todeta, että jäätymispisteen täytyy laskea liuotettaessa puhtaaseen veteen vieraita ioneja. Tilannetta esittää kuva 3.1. Nesteen ja kiinteän aineen höyrynpainekuvaajien täytyy kohdata jäätymispisteessä, sillä veden ja jään on oltava tällöin tasapainossa. Kuten edellä, liuotettaessa veteen vieraita aineita täytyy nestemäisen veden höyrynpaineen laskea, kun taas jään höyrynpaineeseen 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 höyrynpaine olisi sama.



Kuva 3.1. Jäätymispisteen alenema.

Olkoon puhtaan liuottimen jäätymispisteessä  $T_f$  tämän höyrynpaine  $p_1^\circ$  ja liuoksen höyrynpaine  $p_1$ . Liuoksen jäätymispisteessä, joka on  $T_f - \Delta T_f$ , kiinteän faasin ja liuoksen höyrynpaineet ovat yhtä suuret,  $p_1'$ , koska olomuodot ovat tällöin tasapainossa keskenään. Integroimalla Clausius-Clapeyronin yhtälö välillä  $T_f - \Delta T_f$  ja  $T_f$ , saadaan liuokselle

$$\ln(p_1/p_1^\circ) = -(\Delta H_e/R)[1/T_f - 1/(T_f - \Delta T_f)]$$

ja kiinteälle liuottimelle

$$\ln(p_1^\circ/p_1') = -(\Delta H_s/R)[1/T_f - 1/(T_f - \Delta T_f)]$$

$\Delta H_e$  = nestemäisen liuottimen höyrystymislämpö,  $\Delta H_s$  = kiinteän liuottimen sublimoitumislämpö (moolia kohti). Vähentämällä yhtälöt puolittain ja ottamalla huomioon, että sublimoituminen prosessina on sama kuin sulaminen + höyrystyminen, eli  $\Delta H_s = \Delta H_e + \Delta H_f$  ( $\Delta H_f$  = sulamislämpö), ja että laimeilla liuoksilla

$T_f(T_f - \Delta T_f) \approx T_f^2$ , saadaan

$$\ln(p_1/p_1^\circ) = - (RT_f^2/\Delta H_f) x_2$$

ja jos pitoisuus ilmaistaan taas painomoolisuutena m:

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

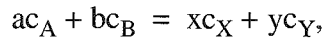
$K_f$  on kryoskooppinen vakio, se kuvaa jäätymispisteen alenemaa liuotettujen aineiden pitoisuuden funktiona. Se on myös kolligatiivinen ominaisuus.

**Esim. 3.1.** Laske  $K_e$  ja  $K_f$  vedelle.

**Esim. 3.2.** Laske 35PSU meriveden kiehumis- ja jäätymispisteet (katso pitoisuudet kappaleesta 7.2).

### 3.6 Tasapainovakiot

Tavallista on, ettei kemiallinen reaktio mene loppuun, vaan reaktiotuotteiden konsentraation kasvaessa reaktioyhtälössä käänteisen reaktion nopeus kasvaa, kunnes saavutetaan dynaaminen tasapainotilanne, jossa alkuperäisen reaktion ja sille vastakkaisen reaktion nopeudet ovat yhtä suuret. Esim. reaktiossa



tällöin

$$k_1 c_A c_B = k_2 c_X c_Y, \text{ eli}$$

$$c_X c_Y / c_A c_B = k_1 / k_2 = K,$$

missä  $K$  on tasapainovakio (vrt. termodynaamista määritelmää).

Kemialliset reaktiot siis harvoin menevät täydellisesti loppuun saakka, tavallisesti systeemin minimivapaaenergia (minimipotentiali) saavutetaan ennen tätä. Tasapainovakion avulla voidaan laskea, mitkä ovat tasapainopitoisuudet.

Tasapainotilaan voivat vaikuttavaa reaktio, konsentraatiot, paine ja lämpötila. Jos tasapainotilassa olevaan systeemiin kohdistuu jokin ulkoinen vaikutus, on seurauksena reaktio, joka pyrkii kumoamaan muutoksen aiheuttaman häiriön (le Chatelierin periaate).

#### **Esim. 3.3.**

Reaktion lähtöaineen konsentraation lisääminen kemiallisen tasapainon vallitessa siirtää reaktiota reaktiotuotteiden puolelle tasapainovakion pysyessä samana. Aineiden liukoisuus (kappale 3.7) on hyvä esimerkki tästä.

Paineen lisäys siirtää tasapainoa siihen suuntaan, missä tapahtuu moolien kokonaisuuden pienentämistä, tai missä tapahtuu moolitilavuuden pienentämistä. Esimerkiksi kalsiumkarbonaatin liukoisuus kasvaa syvyyden kasvaessa, sillä liuenneet kalsium- ja karbonaatti-ionit omaavat suuren varaustiheyden ja keräävät sen avulla ympärilleen tiiviin vesimolekyyli-verhon, joka pienentää tällaisen hydrataatiokompleksin moolitilavuutta.

Eksotermisen reaktion tasapainovakio pienenee lämpötilan kohotessa ja kasvaa lämpötilan laskiessa.

Endotermisen reaktion tasapainovakio kasvaa lämpötilan kohotessa ja laskee lämpötilan laskiessa.

### 3.7 Liukoisuustasapainot

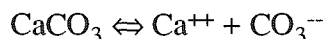
Kyllästetyssä liuoksessa kiinteä aine on tasapainossa liuoksensa kanssa, joten sen kemiallinen potentiaali on sama molemmissa faaseissa,  $\mu(1) = \mu(2)$ . Silloin vakio paineessa ja -lämpötilassa

$$\mu_2^\circ(2) + RT \ln a_2 = \mu_2(1) = \text{vakio, eli}$$

$$\ln a_2 = \text{vakio, eli siis } a_2 = \text{vakio.}$$

Liuenneen aineen aktiivisuus on siis vakio riippumatta faasien suuruudesta, kunhan kiinteää faasia ylipäänsä on läsnä.

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

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

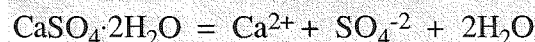
Tämä on ns. liukoisuustulo.

Seuraavassa on lueteltu eräiden suolojen liukoisuustuloja vedessä.

Kalsiumkarbonaatti	$\text{CaCO}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{-}$	$4.8 \times 10^{-9}$
Alumiinihydroksidi	$\text{Al(OH)}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^{-}$	$2.0 \times 10^{-33}$
rauta(III)hydroksidi	$\text{Fe(OH)}_3$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^{-}$	$6.0 \times 10^{-38}$
magnesiumhydroksidi	$\text{Mg(OH)}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^{-}$	$2.0 \times 10^{-11}$
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.

**Esim. 3.4.** Lasketaan kidevedellisen kalsiumsulfaatin (kipsin) liukoisuustulo 25 °C:ssä perus-vapaaenergioiden avulla (siis käyttäen hyväksi olemassa olevia taulukkoarvoja). Reaktio:



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

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

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

mikä on kipsin liukoisuustulo. Perus-vapaaenergiat saadaan taulukoista:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tarvittaessa voidaan tasapainovakion lämpötilariippuvuus laskea kaavasta

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

**Esim. 3.5.** Seuraavaksi lasketaan edellisen tuloksen perusteella kalsiumsulfaatin liukoisuus veteen. Jos approksimoidaan käyttäen aktiivisuuksien sijasta molaarisuuksia (niin kuin laimeissa vesiliuoksissa 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 (ks. 3.2.1), johon taas tarvitaan pitoisuuksia. Tavallaan laskussa käytetään niitä tietoja, joita ollaan laskemassa. Kuitenkin, vaikka näin tehdään, päästään tarkempaan tulokseen. Ionivahvuus on siis

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

$$= 1.98 \times 10^{-2}$$

Keskiaktiivisuuskertoimen on

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

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

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

Nyt voidaan soveltaa liukoisuustuloa aktiivisuuksia käyttäen:

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

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

Näin saatu tulos on siis noin kaksinkertainen verrattuna tulokseen, joka saatiin olettamalla että aktiivisuus = pitoisuus. Itse asiassa tämäkään 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 liuksissa 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. Kalsiumkarbonaatin liukoisuutta käsitellään perusteellisemmin myöhemmin (ks. kappale 8).

Sulfaatti ja karbonaatti ovat kumpikin anioneja, joiden suolojen 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 liuksessa saostumatta. Kompleksiyhdisteet ovat joko usein varsin labiileja hydrataatioverhon ympäröimiä ionipareja, tai erittäin pysyviä koordinaatiokomplekseja. Alumiini hapetusasteella +3 muodostaa hydroksyyli-ionin kanssa ioniparikomplekseja, kuten  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  ja  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , joiden pysyvyys riippuu voimakkaasti pH:sta. Kompleksit ovat liukoisia, mutta sitovat tehokkaasti alumiinin. Ympäristön happamoituessa kompleksi hajoaa, ja alumiini vapautuu liukseen. Myös kalsium muodostaa liukoisia kompleksiyhdisteitä luonnonvesissä esiintyvien anionien kanssa. Tällaisia ovat  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3^\circ$ , ja  $\text{CaSO}_4^\circ$ . Kaksi jälkimmäistä ovat esimerkkejä varauksettomista liuenneista epäorgaanisista yhdisteistä; kysymyksessä eivät siis ole kalsiumkarbonaatti ja kalsiumsulfaatti, vaan varauksettomat ioniparit.

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 (ethylenediaminetetra-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 myrky. Se saostaa useat metallit tehokkaasti (sen myrkyvaikutus perustuu paljolti siihen), ja se estää jopa useiden ligandien kompleksinmuodostusvaikutuksen. 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 (ks. kappale 6), jolloin sulfaatin sisältämä rikki pelkistyy sulfidiksi. Sulfidin erityisesti siirtymäalkuaineiden kanssa muodostamat suolat ovat erityisen niukkaliukoisia. Siirtymäalkuaineista tavallisesti runsaimpana ympäristössä esiintyvä rauta muodostaa erittäin niukkaliukoisien sulfidin, joka muuntuu sedimenteissä pyriitiksi  $\text{FeS}_2$ .

**Esim. 3.6.** Laske mitkä ioneista  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ja  $\text{Mn}^{2+}$  saostuvat, jos niiden pitoisuudet ovat 0.010M liuoksessa, joka on kyllästetty rikkivedyn  $\text{H}_2\text{S}$  suhteen.

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

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

**Esim. 3.7.** Raudan tasapainoja voidaan tarkastella tasapainovakioiden avulla silloin kun niihin ei liity hapetusta tai pelkistystä. Prosessille  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  tasapainovakio  $K_1 = 4.0 \times 10^{-3}$ . Mikä on korkein pH, missä vähintään 95 % raudasta on kompleksoitumattomassa ferrimuodossa?

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{H}^+] \times 0.05}{0.95}, \text{ joten}$$

$$[\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-2}, \text{ eli } \text{pH} = 1.1$$

Jos vetyionikonsentraatio pienenee, täytyy massavaikutuksen lain mukaisesti kompleksin pitoisuuden kasvaa ja vapaan ferri-ionin pitoisuuden pienetä. Voidaan siis päätellä, että vesistöissä rauta on aina hydratoitunutta (vrt. luku 6.5).

Liukoisuus riippuu myös muista liuoksessa olevista elektrolyyteistä.

-jos suolaa liuotetaan sellaisen suolan liukseen, jolla ei ole yhteistä ionia liuotettavan suolan kanssa, muuttuvat vain aktiivisuuskertoimet pienemmiksi, joten vastaavasti pitoisuudet kasvavat, ja tällaisessa tapauksessa siis liukoisuus kasvaa.

-jos suolaa liuotetaan sellaisen suolan liukseen, jolla on yhteinen ioni liuotettavan suolan kanssa, alenee liukoisuus

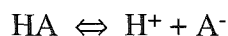
**Esim. 3.8.** Hopeakloridin  $\text{AgCl}$  liukoisuus puhtaaseen veteen on  $s_0$ , ja  $x$ -mooliseen  $\text{KCl}$ -liukseen  $s$ . Edellisessä liuksessa sekä hopea- että kloridi-ionien pitoisuus on  $s_0$ , mutta jälkimmäisessä  $[\text{Ag}^+] = s$  ja  $[\text{Cl}^-] = s + x$ , joten liukoisuusvakio  $K_s = s(s+x)$ . Toisaalta liukoisuusvakio on myös  $K_s = s_0^2$ , josta välttämättä seuraa, että  $s < s_0$ , eli liukoisuus alentuu.



## 4. HAPOT JA EMÄKSET

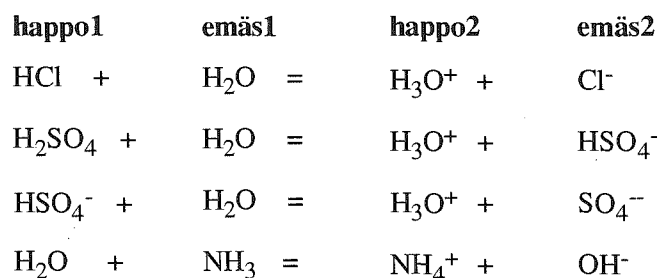
### 4.1 Happo-emäsluonne

Brönstedin happo-emästeoria: Hapoksi sanotaan ainetta, joka voi luovuttaa protonin. Emäs on aine, joka voi vastaanottaa protonin.



Ns. amfoteeriset aineet voivat toimia sekä happoina että emäksinä.

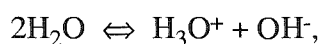
Hapon ja emäksen reagoidessa syntyy aina happoa vastaava emäs, ns. liittoemäs, ja emästä vastaava happo, ns. liittohappo:



Reaktiota, missä happo ja emäs reagoivat keskenään, sanotaan neutralointireaktioksi. Tavallisesti hapon ja emäksen reaktiossa happamet ja emäksiset ominaisuudet heikkenevät, ja muodostuu heikompia happoja 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.

### 4.2 Veden happo-emäsluonne, pH-asteikko

Veden ionisoitumisvakio  $K_w$ : Vesi on amfolyytti, joka dissosioituu seuraavasti:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.5 \text{ mol/l (vakio),}$$

$$K = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (25C:ssa).}$$

$K_w$  on veden ionisoitumisvakio l. veden ionitulo. Kun  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , on liuos neutraali. Tavallisesti käytetään merkintää pH (pondus hydrogenii)

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}^+],$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

T/°C	pK <sub>w</sub>
0	14.93
15	14.35
20	14.17
25	14.00
30	13.83
50	13.26

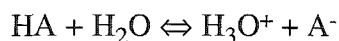
Neutraalissa liuoksessa siis pH = 7. Mikäli pH < 7, on liuos hapan. Jos pH > 7, on liuos emäksinen i. alkalinen.

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. 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 planktontuotanto sitoo veteen liuennutta hiilidioksidia, joten pH nousee pintakerroksessa. Syväveden pH on pienempi, mikä aiheutuu hajoavan orgaanisen aineen tuottamasta hiilidioksidista. Syksyllä järvissä tapahtuva vertikaalikierto tasoittaa tilanteen, ja pintakerroksen pH laskee.

### 4.3 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. etikka-happo 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.

Seuraavassa taulukossa on lueteltu eräiden tavallisten 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	$1.75 \times 10^{-5}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	fenoli	$1.20 \times 10^{-10}$
HCN	syaanivety	$7.24 \times 10^{-10}$
H <sub>2</sub> S	rikkivety	$6.30 \times 10^{-8}$
HS <sup>-</sup>	bisulfidi	$1.20 \times 10^{-12}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	hiilivety	$4.47 \times 10^{-7}$
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;

$$pK_a = -\log K_a,$$

$$pK_b = -\log K_b.$$

**Esim. 4.1.** 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 (kappale 4.4), mutta koska boorihapon peräkkäiset happovakiot poikkeavat toisistaan suuresti, 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 ns. elektroneutraalisuusehto (liuoksen täytyy pysyä neutraalina). Käytännössä tavallisesti kuitenkin approksimoidaan siten, että liuoksen vapaiden protonien katsotaan muodostuvan vain hapon ionisoitumisesta. Laskeaan seuraavassa sekä tarkka ratkaisu että approksimaatio.

a) Tarkka ratkaisu

Elektroneutraalisuusehto ja ionitulo:

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

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-]$$

saadaan:

$$[\text{H}^+] = K_w/([\text{H}^+] - [\text{H}_2\text{BO}_3^-]).$$

Tasapainossa  $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l} = [\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ , 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

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

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

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

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

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

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

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

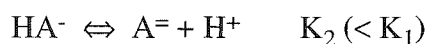
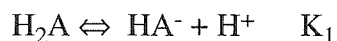
Tulos on siis lähes sama kuin tarkassa ratkaisussa.

Heikon hapon vesiliuoksen vetyionikonsentraatio saadaan kaavasta

$$[\text{H}^+] = K_a c.$$

#### 4.4 Moniprotoniset hapot

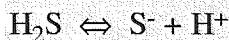
Moniprotoninen happo  $\text{H}_2\text{A}$ :



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

**Esim. 4.2.** Laske sulfidipitoisuus kyllästetyssä rikkivetyliuoksessa.

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

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

Sulfidipitoisuus on siis vakio.

**Esim. 4.3.** Itämeren syvänteissä stagnaatiokaudella saattaa rikkivetykonsentraatio olla jopa luokkaa  $100 \mu\text{mol/l}$ . Miten tämä vaikuttaa veden pH-arvoon? (Rikkivedylle  $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$  ja  $K_2 = 1.3 \times 10^{-13}$ ).

Koska  $K_1 \gg K_2$ , tuottaa reaktio  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$  suurimman osan protoneista, ja reaktio  $\text{HS}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$  voidaan jättää merkityksettömänä ottamatta huomioon.

Silloin  $[\text{HS}^-] \approx [\text{H}^+] = x$ , ja  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 - x$

Koska  $K_1$  on myös varsin pieni, on  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 - x \approx 0.10$ , ja siis

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \text{ joten } (x^2)/0.10 = K_1 = 1.0 \times 10^{-7}, \text{ ja } x = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

Tällä perusteella veden pH olisi siis 4. Järvivedessä happamuus saattaa näin voimakkaasti pudota, mutta ei merivesi, mikä on esimerkki meriveden puskuroinnista.

**Esim. 4.4.** Tyypillinen kasvukauden jälkeinen fosfaattipitoisuus Itämeren pinta-vedessä on  $0.1 \mu\text{mol/l}$ . Missä muodossa fosfaatti tällöin pääasiassa on? (Oletetaan  $\text{pH}=7$ ).  $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6.6 \times 10^{-8}$ , ja  $K_3 = 9.4 \times 10^{-13}$ .

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} = 1.3 \times 10^{-5},$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_2} = 1.5, \text{ ja}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_3} = 1.1 \times 10^5.$$

Koska  $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  on hyvin pieni ja  $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$  vastaavasti hyvin suuri, on suurin osa fosfaatista ilmeisesti muodoissa  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  ja  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ . Siis

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \approx 0.0001 \text{ mol/l, ja merkitään } [\text{HPO}_4^{2-}] = x \text{ ja } [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.0001 - x. \text{ Saadaan}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}] &= 1.5 = (0.0001-x)/x, \text{ joten } x = 4.0 \times 10^{-5}. \text{ Siis} \\
 [\text{HPO}_4^{2-}] &= 4.0 \times 10^{-5}, \\
 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= 6.0 \times 10^{-5}, \\
 [\text{H}_3\text{PO}_4] &= 1.3 \times 10^{-5} \times [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 8.0 \times 10^{-10}, \text{ ja} \\
 [\text{PO}_4^{3-}] &= [\text{HPO}_4^{2-}]/(1.1 \times 10^5) = 4.0 \times 10^{-10}.
 \end{aligned}$$

## 4.5 Suolaliuosten happo-emäsluonne

Suolat voivat muodostua joko heikoista tai vahvoista hapoista ja emäksistä. Tästä johtuen ne voivat reagoida vesiliuoksessa joko happamesti, emäksisesti tai neutraalisti:

Suolassa heikon hapon anioni:  $[\text{OH}^-] = cK_w/K_a$

Suolassa heikon emäksen kationi:  $[\text{H}^+] = cK_w/K_b$

missä  $c$  = on liuenneen suolan stökiometrinen konsentraatio.

Kun suolassa on sekä heikon hapon että heikon emäksen ionit, saadaan vetyionikonsentraatio kaavasta

$$[\text{H}^+] = K_w K_a / K_b$$

### 4.5.1 Puskuriliuokset

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

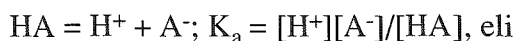
Heikon hapon HA vesiliuoksessa vallitsee tasapaino

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

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



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

Liuoksessa, jossa on hapon anionin suolaa, ovat dissosioitumattoman hapon HA ja anionin A<sup>-</sup> konsentraatiot:

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

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

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

Koska tämä on voimakkaasti dissosioitunut, siirtyy hapon dissosioitumistasapaino massa-vaikutuksen lain mukaisesti niin, että tällaisessa liuoksessa on anionien [A<sup>-</sup>] konsentraatio likimain sama kuin liuokseen lisätyn suolan konsentraatio, ja HA-molekyylien konsentraatio sama kuin lisätyn hapon konsentraatio, joten pH saadaan kaavasta

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

Nähdään, että pH:n muutos on pienimmillään, kun [suola] = [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.

**Esim. 4.5.** Lisättäessä puhtaaseen veteen (pH = 7) suolahappoa 0.01 mol/l, muuttuu pH arvoon 2 (muutos siis 5 yksikköä). Jos taas valmistetaan liuos, jossa on esim. etikkahappoa (HAc) ja sen suolaa natriumasetaattia (NaAc), molempia 0.1 mol/l, on liuoksen pH = pK<sub>a</sub> = -log(1.8×10<sup>-5</sup>) = 4.7. Kun tällaiseen liuokseen lisätään suolahappoa 0.01 mol/, 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 emästä happolisäyksen dc<sub>b</sub> tai dc<sub>a</sub> 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 puskurioituja. Puskurisysteeminä niissä toimii bikarbonaattisysteemi, sekä monet proteiinisysteemit. Terveen ihmisen veren 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. Vah-

vasti 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 alkaliteetti, käsitellään myöhemmin kappaleessa 8.

## 5. KEMIALLISET REAKTIOT

### 5.1 Yleiskäsitteet

Kemiallisessa reaktiossa yksi molekyyli hajoaa (unimolekulaariset reaktiot), tai sitten kaksi tai useampia molekyyliä törmää toisiinsa muodostaakseen uusia yhdisteitä tai hajoamistuotteita (bi- tai trimolekulaariset reaktiot). Koska esim. trimolekulaarinen reaktio vaatii tapahtuakseen kolmen molekyylin samanaikaisen törmäyksen toisiinsa, sen esiintyminen on paljon harvinaisempaa kuin bimolekulaarisen reaktion.

Reaktionopeuksia ja reaktiomekanismia tutkii erityinen fysikaalisen kemian osa, kemiallinen kinetiikka, eli reaktiokinetiikka.

Riippuen siitä, tapahtuuko reaktio vain yhdessä faasissa vai ottaako prosessiin osaa kaksi tai useampia faaseja, reaktioita sanotaan homogeenisiksi tai heterogeenisiksi.

Vakiolämpötilassa reaktion



nopeus voidaan yleensä ilmaista yhtälöllä

$$v = -dc_A/dt = k c_A^p c_B^q \quad ,$$

missä  $k$ ,  $p$ ,  $q$  ... ovat vakioita. Kerroin  $k$  = reaktionopeusvakio. Lukujen  $p$ ,  $q$ ... ei tarvitse olla samoja kuin  $a$ ,  $b$ ... Ne ilmoittavat reaktion kertaluvun kyseisten aineiden suhteen, ja niiden summa reaktion (kokonais)kertaluvun. Jos esim.

$$-dc_A/dt = k c_A c_B \quad \text{tai} \quad -dc_A/dt = k c_A^2,$$

on reaktion kertaluku kaksi; edellisessä tapauksessa se on ensimmäistä kertalukua sekä aineen A että aineen B suhteen, jälkimmäisessä tapauksessa toista kertalukua aineen A suhteen.

Edellisen kaavan mukaan siis reaktionopeus riippuu aineen tai aineiden konsentraatioista. Koska reaktiossa kuluu reagoivia aineita, reaktionopeus siis pienenee jatkuvasti.

### 5.2 Reaktionopeusvakiot

Ensimmäisen kertaluvun reaktiot noudattavat nopeuslakia

$$-dc/dt = k c,$$

jolloin  $c$  on muuttuvan aineen konsentraatio. Jos merkitään, että  $x$  = aikana  $t$  reaktiossa tapahtunut konsentraation pieneneminen, ja  $a$  = aineen alkuperäinen konsentraatio, on  $c = a - x$ , ja  $-dc = -d(a - x) = dx$ , joten

$$dx/dt = k(a - x).$$

Integroimalla saadaan

$$-\ln(a - x) = kt + C.$$

Vakio  $C$  saadaan sillä perusteella, että aikana  $t = 0$  on  $x = 0$ , mistä seuraa  $C = -\ln(a)$ . Näin siis

$$k = (1/t) \ln(a/(a-x)) = (2.303/t) \log(a/(a-x)).$$

Tutkittavan reaktion edistymistä voidaan seurata kokeellisesti määrittämällä hetkellisen konsentraation  $a-x$  arvo sopivien aikojen  $t$  päästä reaktion alusta. Mikäli nopeusvakioille  $k$  saadaan tällöin arvoja, jotka koevirheiden rajoissa voidaan katsoa yhtä suuriksi, on reaktio ensimmäistä kertalukua.

Paitsi reaktionopeusvakiota  $k$ , käytetään reaktion nopeuden kuvaamiseen usein puoliintumisaikaa, ts. aikaa, jonka kuluessa puolet aineesta on reagoanut. Sijoittamalla yhtälöön  $x = a/2$ , saadaan

$$t_2 = (2.303/k) \log 2 = 0.693/k.$$

Ensimmäisen kertaluvun reaktion puoliintumisaika on siis riippumaton lähtökonsentraatiosta.

Radioaktiivisten aineiden hajoaminen noudattaa 1. kertaluvun nopeuslakia. Samoin liuoksissa tapahtuvat reaktiot, joihin liuotin ottaa osaa (kuten vesiliuokset), ovat 1. kertalukua. Oikeastaan tällaiset reaktiot ovat vain näennäisesti 1. kertalukua, sillä vesi kyllä reagoi, mutta liuoksen laimeudesta aiheutuen veden konsentraatio säilyy kuitenkin käytännöllisesti katsoen muuttumattomana.

Toisen kertaluvun nopeuslaki on

$$-dc_A/dt = -dc_B/dt = k c_A c_B.$$

Kemiallisen reaktion kertalukua ei yleensä voi päätellä reaktion stökiometriasta, vaan se on selvitettävä kokeellisesti. Monimutkaisen reaktiomekanismin selvittäminen voi olla varsin vaikea tehtävä.

### 5.3 Reaktionopeuden riippuvuus lämpötilasta

Lämpötilan kohotessa reaktionopeus yleensä kasvaa voimakkaasti. Esim. jäädyttämällä hidastetaan prosesseja, jotka johtavat ravintoaineiden pilaantumiseen, ja täten pidennetään ravintoaineiden säilyvyyttä. Tavallinen nyrkkisääntö on, että lämpötilan nostaminen  $10\text{ }^\circ\text{C}$  nostaa reaktionopeuden kaksinkertaiseksi.

Reaktionopeuden riippuvuutta lämpötilasta kuvaa kokeellinen Arrheniuksen yhtälö:

$$\ln k = a - b/T^2,$$

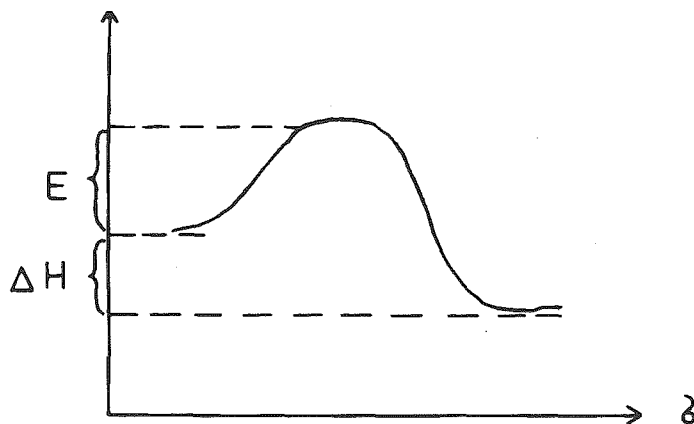
missä  $a$  ja  $b$  ovat kaksi kullekin reaktiolle ominaista vakiota.

Merkitsemällä  $a = \ln A$  ja  $b = E/R$ , saadaan yhtälölle muoto

$$K = A e^{-E/RT},$$

missä

- A = frekvenssitekijä, joka kuvaa reagoivien molekyylien törmäyslukua,  
 E = aktivoitumisenergia, eli kynnysenergia, joka on ylitettävä ennen reaktion käynnistymistä  
 R = yleinen kaasuvakio.



Kuva 5.1. Kynnysenergia.

Kemiallinen reaktio on spontaanisti mahdollinen vain, mikäli tuotteiden kokonaisenergia on pienempi kuin lähtöaineiden energia. Useimpiin kemiallisiin reaktioihin liittyy kemiallisten sidosten purkautuminen, ennen kuin reaktio voi jatkua ja uusien sidosten muodostuminen tapahtua. Tästä syystä reagoivien molekyylien on saatava ensin energiaa, eli niiden on ylitettävä tietty energiakynnys, jota siis kutsutaan aktivoitumisenergiaksi. Vastaavaa molekyylikokonaisuutta sanotaan siirtymäkompleksiksi. Kynnysenergia riippuu myös reaktion edellyttämästä reagoivien molekyylien stereokemiallisesta yhteensopivuudesta. Mitä korkeampi aktivoitumisenergia on, sitä hitaammin reaktio etenee. Energiakynnystä voidaan laskea sopivien aineiden avulla, joita sanotaan katalyyteiksi. Ne ovat yhdisteitä, jotka nopeuttavat kemiallisia reaktioita kuitenkin säilyen itse ennallaan. Katalyytit eivät myöskään vaikuta reaktion termodynaamiseen tasapainoon, ne vain nopeuttavat tasapainon saavuttamista.

Kynnysenergian avulla on myös helppo ymmärtää, miksi lämpötilan nousu tavallisesti lisää reaktionopeutta; koska siirtymäkompleksin energia on suurempi kuin lähtöaineiden energia, tarvitaan kynnysenergian ylittämiseen lisäenergiaa, joka siis on molekyylien lämpöliikettä. Mitä suurempi lämpöliike on, sitä helpommin kynnys ylittyy, ja reaktio siis nopeutuu. Nyrkkisäännöksi käy, että  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilan nousu kaksinkertaistaa reaktionopeuden.

Luonnossa tärkeän katalyyttiryhmän muodostavat entsyymit. Ne ovat proteiinimolekyyliä, joissa on hyvin spesifisiä aktiivisia kemiallisia rakenteita (active sites). Näiden ryhmien avulla ne osallistuvat tarkasti määrättyihin reaktioihin. Reaktioon osallistuva molekyyli (substraatti) kiinnittyy entsyymimolekyylin aktiiviseen rakenteeseen. Määräävänä tekijänä on usein substraatin ja entsyymin aktiivisen rakenneryhmän stereokemiallinen yhteensopivuus. Tämä yhteensopivuus määrää entsyymin spesifisyyden. Substraattimolekyyli sitoutuu entsyymiin sellaisessa asennossa, että reaktioon osallistuvat substraattimolekyylin atomit ovat edullisessa asemassa toiseen reaktioon osallistuvaan molekyyliin nähden. Reaktion kynnysenergia mataloituu ja reaktio nopeutuu. Esim. ilman eliöstöjen ruoansulatuskanavassa esiintyvää sellulaasientsyymiä selluloosan energiavaranto olisi hyödytön, sillä sen hajoaminen tapahtuisi luonnossa liian hitaasti.



## 6. HAPETUS - PELKISTYSTAPAHTUMAT

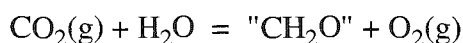
### 6.1 Hapetus-pelkistysreaktiot ja tasapainot

Happo-emäsreaktioissa tarkastellaan protonin siirtymistä. Happamuusaste (protonikonsentraatio) määrää paljolti luonnossa esiintyvien reaktioiden etenemisen. Toinen aineiden esiintymismuotoja ja reaktioita säätelevä tekijä on hapetus-pelkistystasapaino (redox). Redox-reaktioissa tarkastellaan elektronin siirtymistä.

Redox-reaktioissa 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.

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 katodilla elektronit siirtyvät liuokseen ja reagoivat veden kanssa tuottaen vetykaasua ja hydroksidi-ioneja. Liuoksessa olevat ionit kuljettavat sähkövirran liuoksen läpi. Positiivisen varauksen omaavalla anodilla elektronit siirtyvät 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; veden ionitulohan on vain  $10^{-14}$ . Anodireaktiota sanotaan hapetusreaktioksi ja katodireaktiota pelkistysreaktioksi. Hapettuessaan aine, yhdiste tai alkuaine, luovuttaa elektroneja, ja pelkistyessään vastaanottaa elektroneja.

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



$$\Delta G = +478 \text{ kJ/mol}$$

Termi "CH<sub>2</sub>O" viittaa siihen, että orgaanisessa aineessa esiintyvä hiilen, vedyn ja hapen moolisuhde on suurin piirtein 1:2:1.

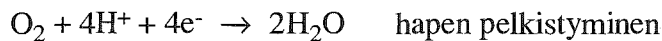
Vapaaenergian kasvu osoittaa, että reaktion eteneminen edellyttää energialähdettä. Luonnossa reaktio tapahtuukin vain auringonvalon avulla; esimerkiksi vesiekosysteemissä "perustuotanto", eli kasviplanktonin kasvu, tapahtuu ns. eufoottisessa kerroksessa, jonka syvyyden määrää auringon valon läpäisykyky. Jos vedessä on runsaasti lietettä tai planktonia ("itsepimennys"), ei auringonvalo pysty läpäisemään sitä, ja planktonikasvu heikkenee.

Edellä oleva energiaa sitova yhteyttämisreaktio on perustana kaikille redox-reaktioille maapallolla, sillä se ylläpitää tasapainoa hapen hapettavan voiman ja orgaanisen hiilen pelkistävän voiman välillä. Ilman yhteyttämisreaktiota ilmakehän happi kuluisi vähitellen loppuun hiilen hapettuessa 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 (hi-

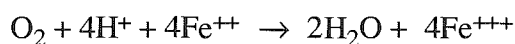
ven)alkuaineita, mm. metalleja. Hiiltä, vettä ja auringonvaloa luonnossa on riittämiin, joten kasvit ja vesiekosysteemissä kasviplankton kasvavat niin kauan kuin typpi- ja fosforiyhdisteitä on saatavilla. Näiden yhdisteiden rajallinen saatavuus muodostaa tavallisesti kriittisen kasvua rajoittavan tekijän.

Hiilen ja hapen lisäksi monet muut alkuaineet osallistuvat luonnon redox-reaktioihin. Näitä ovat typpi, rikki, ja useat metallit, mm. rauta ja mangaani. Näin siis myös epäorgaanisessa ympäristökemiassa hapetus-pelkistystasapainoilla on merkitystä. Mahdollista kompleksoitumista lukuunottamatta metalli-ionien pitoisuudet vesiliuoksessa määräytyvät yksinkertaisesti liukoisuustulon perusteella, mikäli liuennut ioni ja metalli kiinteässä metalliyhdisteessä esiintyvät molemmat samalla hapetusasteella, kuten edellisessä luvussa todettiin. Jos kuitenkin metallin hapetusaste vaihtuu, tulee laskuun mukaan myös elektronipotentiaalin 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) liunneen 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.

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



Rauta-atomi siis luovuttaa yhden elektronin ja hapettuu, kun taas happi ottaa vastaan elektronin ja pelkistyy. Kumpikaan osareaktio ei voi tapahtua yksinään. Näiden osareaktioiden tapahtuessa yhdessä kokonaisreaktio on siis



Koska hapetus- tai pelkistysreaktiot eivät voi tapahtua yksinään, vaan aina pareittain, puhutaan redox-reaktioista. Alkuaineen (ja yhdisteen) hapettumista tai pelkistymistä kuvataan sen hapetusasteen muutoksella. Tietyissä 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. Se aine, joka luovuttaa elektroneja, **hapettuu**, ja elektroneja vastaanottava aine **pelkistyy**. Hapettuvaa ainetta sanotaan pelkistimeksi, pelkistyvää ainetta sanotaan hapettimiksi. Luonnossa on sekä vahvoja että heikkoja hapettimia ja pelkistimiä. Hapetus- tai pelkistysreaktio ("puolireaktio") ei voi koskaan tapahtua yksin, vaan jonkin aineen hapettuessa täytyy aina jonkin toisen aineen pelkistyä, ja päinvastoin. Yhdessä kaksi tällaista puolireaktiota muodostavat *sähkökemiallisen kennon*, kun ne yhdistetään sähköisesti (usein ns. suolasillan avulla) toisiinsa. Puolireaktioissa vapautuvien tai sitoutuvien elektronien kuljettamiseksi sähkökemiallisessa kennossa on elektrodit, jotka ovat esimerkiksi inerttiä platinaa.

Hapetus-pelkistysprosessin ymmärtämiseksi täytyy siis tietää, mikä on aineiden suhteellinen hapetusvoima (tai pelkistysvoima). Jokaisella aineella on sille luonteenomainen hapetus-pelkistysvoima, redox-potentiaali. Redox-potentiaali kuvaa aineiden pyrkimystä luovuttaa tai vastaanottaa liuoksessa elektroneja, samaan tapaan kuin happo-emäsreaktioissa yhdisteet luovuttavat tai vastaanottavat protoneja.

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



Spontaani reaktiosuunta riippuu, paitsi perusmuodostumis energioista, myös ionien aktiivisuuksista. Mikäli reaktio etenee oikealle, liuokseen asetetun inertin elektrodin täytyy vastaanottaa elektroneja puolikennosta. Mikäli reaktio etenee vasemmalle, täytyy elektrodin luovuttaa elektroneja puolikennoon. Jos elektrodia ei ole kytketty toiseen puolikennoon, joka toimii elektronien vastaanottajana tai luovuttajana, ei mitään nettoreaktiota voi tapahtua, vaan elektrodiin muodostuu sähköinen potentiaali, joka kuvaa reaktion pyrkimystä edetä jompaan kumpaan suuntaan. Tästä käytetään nimitystä *elektroniaktiivisuus*. Elektroniaktiivisuutta ei vastaa mikään vapaa elektronikonsentraatio siihen tapaan kuin kemiallisten yhdisteiden ja alkuaineiden kohdalla, vaan se kuvaa systeemin pyrkimystä luovuttaa elektroneja jollekin siihen sähköisesti kytketylle elektroniakseptorille. Tätä pyrkimystä ei voi mitata ilman jotain vertailuelektrodia, ja tällaisena käytetään ns. normaali-vetyelektrodia, jossa on hienojakoisella platinapölyllä päällystetty platinaelektrodi vetykaa-

sulla kyllästetyssä vedessä. Elektrodipotentiaalien vertailukohtaan kiinnittämiseksi on sovittu, että tällaisen *normaalivetyelektrodi* potentiaali = 0. Jos näiden kahden puolikennon väliin asetetaan vastus, virran kulku aiheuttaa vastuksen lämpenemisen. Jos vastuksen sijasta käytetään jännitemittaria, rekisteröi mittari puolikenttien välisen jännite-eron. Koska sopimuksen mukaan normaalivetyelektrodi potentiaali = 0, jännite-ero on siis sama kuin ferri/ferro-ioneja sisältävän puolikennon elektrodipotentiaali. Tällä tavoin mittaamalla erilaisten kenttien redox-potentiaaleja normaalivetyelektrodiin suhteen voidaan muodostaa ns. *jännitesarja*. Elektrodipotentiaali (jännite) on (sopimuksen mukaan) positiivinen, jos kenttien elektronikiitos 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 epäjaloiksi, ja vedyn jäljessä olevia metalleja jaloiksi metalleiksi. Metallit voi pelkistää jokaisen itseään jalomman liuoksen liuoksesta. Vastaavasti siis vain epäjalot metallit liukenevat happoihin vetyä pelkistäen.

Vesiympäristössä vaikuttavia redox-systeemejä ovat mm. seuraavat (Stumm & Morgan): (Huom. perusreaktiot kirjoitetaan aina pelkistysreaktioina. Kun kaksi reaktiota yhdistetään kokonaisreaktioksi, positiivisemmän peruspotentiaalilin omaava reaktio säilyttää suuntansa, negatiivisemmän reaktion suunta vaihtuu.)

$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23V
$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.89V
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.83V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77V
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34V
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13V
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40V
$\text{SO}_5^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.50V
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76V
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66V
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37V
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71V

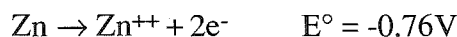
Eo. peruspotentiaalit saavat todellisissa vesiliuoksissa, kuten merivedessä, hieman erilaiset arvot. Lisäksi on otettava huomioon, että useat redox-reaktiot kulkevat kahden tai useamman osareaktion kautta. Eri osareaktioilla on erilaiset peruspotentiaalit, ja reaktionopeutta määrävällä hitaimmalla osareaktiolla 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.

Vaikka yllä peruspotentiaali liittyy yhteen osareaktioon, on huomattava, että hapetus- ja pelkistysreaktiot tapahtuvat aina yhdessä. Peruspotentiaalit merkitään aina pelkistysreaktiolle, kuten yllä olevassa taulukossakin, mutta kahdesta redox-reaktioon liittyvästä osareaktiosta pelkistymisreaktio on se, jonka potentiaali on korkeampi (positiivisempi). Alemman (negatiivisemmän) potentiaalin omaava osareaktio kirjoitetaan vastakkaiseen suuntaan, hapettumisreaktiona.

Edellä esitetyissä anodi- ja katodiprosesseissa käytettiin ulkoista jännitettä hajottamaan vettä. Elektrodireaktioita voidaan myös käyttää tuottamaan sähkövirtaa. Jos elektrolyyttiliuokseen, 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 saa negatiivisen varauksen ja toimii katodina pelkistäen pinnalleen liuoksen  $Cu^{++}$ -ioneja metalliseksi kupariksi.

Osareaktiot ovat:

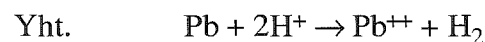
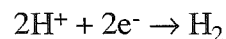
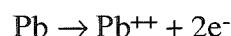


Yhteisreaktio



Jos asetetaan sinkki- ja kuparielektrodi samaan suolaliuokseen (suolaliuos siksi, että puhdas vesi ei johda sähköä), saa kuparielektrodi negatiivisen varauksen, ja toimii siis katodina, ja sinkki positiivisen varauksen, toimien anodina. Tähän perustuu esimerkiksi sinkin käyttö veneiden metalliosia suojaavana uhrausanodina.

Koska reaktion kennopotentiaali on positiivinen, on kemiallisen vapaaenergian muutos negatiivinen (Nernstin yhtälö, ks. kpl. 6.3), ja sis reaktio voi tapahtua spontaanisti.



Luonnossa on tietysti lukuisia muitakin hapetus-pelkistyspareja.

## 6.2 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:

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

**Esim. 6.1.** Tiosulfaatin  $S_2O_3^{2-}$  hapetus sulfaatiksi  $SO_4^{2-}$  jodin  $I_2$  avulla (jodi pelkistyy jodidiksi).

**Sääntö Sovellutus**

a: $S_2O_3^{2-}$ hapettuu:	$S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$
b: rikkiatomien tasoitus:	$S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$
c: happiatomien tasoitus:	$5H_2O + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$
d: vedyn tasoitus:	$5H_2O + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+$
e: varausten tasoitus:	$5H_2O + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$
f: pelkistymisreaktio:	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$
g: osareaktiot yhdessä:	$4I_2 + 5H_2O + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8I^-$

**Esim. 6.2.** Orgaanisen aineen hapettuminen (hajoaminen)

a) hapen avulla,

b) sulfaatti-ionin avulla

a) hapettuminen:	$CH_2O + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$
pelkistyminen:	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
osareaktiot yhdessä:	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
b) hapettuminen:	$CH_2O + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$
pelkistyminen:	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$
osareaktiot yhdessä:	$2CH_2O + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2CO_2 + 2H_2O$

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

### 6.3 Redox-potentiaali ja reaktion vapaaenergian muutos

Redox-reaktiossa vapautuva tai sitoutuva vapaaenergia (kemiallinen potentiaali) voidaan määrittellä niinkuin missä tahansa kemiallisessa reaktiossa:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left\{ \frac{[\text{tuotteet}]}{[\text{lähtöaineet}]} \right\}$$

$-\Delta G$  = reaktion tuottama maksimihyötytyö. Toisaalta Faradayn lain mukaan redox-reaktion tuottama sähkömäärä yksikköreaktiota kohti on  $nF$  coulombia ( $n$ =yksikköreaktioon osallistuvien elektronien määrä,  $F$ =Faradayn vakio = 96500 coul = yhden elektronimoolin varaus; 1 coul = 1 As). Maksimityö on siis  $nFE$  joulea, missä  $E$  = redox-parin potentiaali. Siten

$$\Delta G = -nFE \quad \text{ja} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Sähköiselle potentiaalille (redox-potentiaalille, jännitteelle) saadaan siis kaava

$$E_h = E_h^\circ - (RT/nF) \ln \left\{ \frac{[\text{tuotteet}]}{[\text{lähtöaineet}]} \right\}, \text{ ja}$$

$$E_h^\circ = (RT/nF) \ln K \quad (\text{Nernstin kaava})$$

$$= (1/n) (2.3RT/F) \log_{10} K$$

$$= (0.059/n) \log_{10} K \quad (= \text{jännite volteissa})$$

$$R = 8.314 \text{ J/K} \quad (J = Ws = AVs)$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$F = 96500 \text{ As} \quad (= \text{Faradayn vakio})$$

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

$$p_e = -\log (e^-)$$

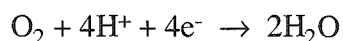
Todellisuudessa vapaita elektroneja ei esiinny, joten elektroniaktiivisuus kuvaa vain aineen taipumusta luovuttaa tai vastaanottaa elektroneita.

Redox-potentiaalilla  $E_h$  ja  $p_e$ :n välinen yhteys on

$$E_h = F/2.3RT, \text{ eli } 25 \text{ }^\circ\text{C:ssä}$$

$$E_h = 0.059 p_e$$

Esimerkkinä perusmuodostumispotentiaalien käytöstä redox-potentiaalilla laskemiseksi tarkastellaan hapen pelkistysreaktiota

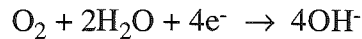


Tälle reaktiolle peruspotentiaali on Nernstin kaavan mukaan

$$E_h^\circ = -1/(n \times F)[2 \times \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{O}_2} - 4 \times \Delta G^\circ_{\text{H}^+}]$$

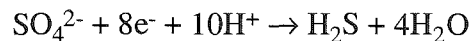
$$\begin{aligned} E_h^\circ &= -1/(4 \times 96500)[-2 \times 237 \times 10^3 - 0 - 0] \\ &= +1.23\text{V} \end{aligned}$$

Tämä hapen reaktio määrää lähes aina aerobisen tilan redox-potentiaalin arvon, sillä happi on klooria lukuunottamatta voimakkain luonnossa yleisesti esiintyvä hapetin. Mikäli protoneita ei ole käytettävissä, voidaan reaktio kirjoittaa muotoon



$$\begin{aligned} E_h^\circ &= -1/(4 \times 96500)[-4 \times 157 - 0 - 2 \times (-237)] \times 10^3 \\ &= +0.40\text{V} \end{aligned}$$

Hapen poissaollessa on sulfaatti-ioni seuraava merivedessä runsaana esiintyvä hapetin. Sen pelkistysreaktio on



Perusmuodostumispotentiaalien avulla lasketaan  $E_h^\circ$ :

$$\begin{aligned} E_h^\circ &= (-1/n \times F)[\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{S}} + 4 \times \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} - 10 \times \Delta G^\circ_{\text{H}^+}] \\ &= -1/(8 \times 96500)[-745 + 4 \times (-237) - (-34)] \times 10^3 \\ &= -0.30\text{V}. \end{aligned}$$

Tällainen redox-potentiaalin arvo on varsin tyypillinen hapettomissa oloissa, jolloin sulfaatti toimii hapettimena hapen sijasta, esimerkiksi Itämeren pohjanläheisessä vesikerroksessa, minne ilmakehän happi ei pääse vertikaalisekoittumisen ollessa estyneenä.

Luonnossa ollaan yleensä kuitenkin varsin kaukana tasapainoiloista, joten reaalisempi redox-potentiaali saadaan käyttämällä todellisia pitoisuuksia. Edellisen reaktion redox-potentiaali on silloin

$$E_h = E_h^\circ + (0.059/8) \log [(a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^{10})/a_{\text{H}_2\text{S}} a_{\text{H}_2\text{O}}^4]$$

Käytettäessä termiä pe 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 (normaalivetyelektrodi, 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 tietysti 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.

**Esim. 6.3.** 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.

Oletetaan, että näytteestä mitattu redox-potentiaali on +0.360V, ja pH = 7.00.

Redox-potentiaalin määräävä osareaktio on



Vesiympäristölle tyypillisessä ionivahvuudessa todellinen  $E \approx 1.00\text{V}$ . Tällöin siis

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

$$\Rightarrow 0.36 = 1.00 + (0.059/4) \log ([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2})$$

$$\Rightarrow -0.64 = (0.059/4) \log [\text{H}^+]^4 + (0.059/4) \log P_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow -0.64 = -0.059 \text{ pH} + 0.015 \log P_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow \log P_{\text{O}_2} = -(0.227/0.015) = -15.$$

$$\Rightarrow \text{Hapen osapaine on siis } 10^{-15} \text{ atm.}$$

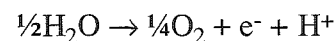
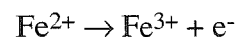
Henryn lain mukaan

$$[\text{O}_2(\text{aq})]/[\text{O}_2(\text{g})] = [\text{O}_2(\text{aq})]/P_{\text{O}_2} = K_H \approx 10^{-1},$$

joten liuenneen hapen pitoisuus on vain noin  $10^{-17} \text{ mol/l}$ .

Todetaan siis, että vaikka redox-potentiaali näytteessä on selvästi positiivinen, ja suhteellisen korkea, ei happea ole näytteessä juuri lainkaan.

Hapettuneessa vesiympäristössä merkitseviä redox-pareja ovat ennen muuta ferri/ferro - tasapaino ja fotosynteesi/hengitysreaktio (eli vesi/happi - tasapaino):

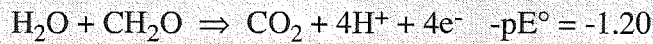


Nämä kaksi reaktiota vaikuttavat molemmat vertailuelektrodin avulla mitattuun redox-potentiaaliin. Tulos mittauksesta kyllä saadaan, mutta tuloksella ei ole merkitystä yksittäisen redox-parin arvioinnin kannalta. Merkittäviä ovat myös rikin ja hiilen redox-prosessit. pH määräytyy puolestaan hiilidioksidi- ja karbonaatti-bikarbonaattireaktioiden perusteella.

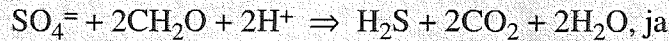
**Esim. 6.4.** Orgaaninen aines hajoaa (siis hapettuu) vesiympäristössä pääasiassa liuenneen hapen tai sulfaatti-ionin avulla. Sulfaatti toimii hapettimena anoksisissa

olosuhteissa, ja tällöin muodostuu myrkyllistä rikkivetyä. Reaktiot ovat puhtaasti kemiallisina hitaita, mutta nopeutuvat mikrobien välittämällä. Tutkitaan, onko jälkimmäinen reaktio termodynaamisesti mahdollinen luonnollisissa olosuhteissa.

Osareaktiot ovat



ja kokonaisreaktio



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

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

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

joten reaktio on periaatteessa mahdollinen peruspotentiaalilla kannalta. Tasapainovakio on  $\log K = npE^\circ = 8 \times 6.95 = 55.6$ .

Luonnollisissa pitoisuuksissa

$$pH \approx 8$$

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

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

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

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

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

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

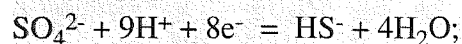
$$\Rightarrow \Delta G = 2.3RT (-55.6 + 22) < 0,$$

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

**Esim. 6.5.** Mikä on pienin hapen osapaine, missä sulfaatti ei vielä pelkisty sulfidiksi?

Luonnonvesissä tavallisesti  $6 \leq pH \leq 8.5$ . 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-potentiaalilla riippuvuutta sulfaatti-bisulfiditasapainosta.

Oletetaan pH-arvoksi 8.0 ja lämpötilaksi 25 °C:



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

Tasapainovakio  $K$  voidaan Nernstin lain mukaan arvioida perusmuodostumislämpöjen avulla:

$\Delta G^\circ(\text{SO}_4^{2-})$	-177.34 kcal/mol
$\Delta G^\circ(\text{HS}^-)$	3.01
$\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O})$	56.69;

eo. reaktiolle siis  $\Delta G^\circ = -46.41$  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

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

$p_e = 4.25 - 1.125 \text{ pH} + (1/8) \log [\text{SO}_4^{2-}] - (1/8) \log [\text{HS}^-]$ , ja pH:ssa 8:

$p_e = -4.74 + (1/8) \log [\text{SO}_4^{2-}] - (1/8) \log [\text{HS}^-]$ .

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

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

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

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

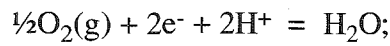
Voidaan tietysti kysyä onko näin pienellä luvulla mitään käytännön merkitystä (esimerkiksi maapallon paino on n.  $10^{27}$  g). Tulos siis tarkoittaa, että sulfaatti ei periaatteessa pelkisty sulfidiksi mikäli hapetta on hivenenkin jäljellä. Toinen asia on sitten, että ko. elektroninsiirtoprosessit 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.

## 6.4 $E_h$ - pH - ( $p_e$ -pH -) diagrammit

pH ja redox-potentiaali ovat 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 pysyvyysalueita happamuuden ja redox-potentiaalinsa 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-potentiaalilla 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



$$K_{\text{eq}} = a_{\text{H}_2\text{O}} / (\text{P}_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{e}^-}^2 a_{\text{H}^+}^2);$$

$$\log K_{\text{eq}} = -\frac{1}{2} \log \text{P}_{\text{O}_2} + 2\text{pe} + 2\text{pH};$$

$$\text{pe} = \frac{1}{2} \log K_{\text{eq}} + \frac{1}{4} \log \text{P}_{\text{O}_2} - \text{pH};$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -237.30$$

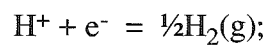
$$\log K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ / (2.303RT) = +41.56;$$

$$\text{Yläraja, kun } \text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ (} \log \text{P}_{\text{O}_2} = 0 \text{)}$$

$$\text{pe} = 20.78 - \text{pH}$$

Kuvaajana pe-pH - diagrammissa on siis suora viiva (kuva 6.1). Käyttämällä yhtälössä ha-  
pelle eri osapaineita saadaan vastaavia yhdensuuntaisia kuvaajia.

Veden pysyvyyden alarajan määrittelee reaktio



$$K_{\text{eq}} = \text{P}_{\text{H}_2}^{1/2} / (a_{\text{H}^+} a_{\text{e}^-});$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \log \text{P}_{\text{H}_2} + \text{pe} + \text{pH};$$

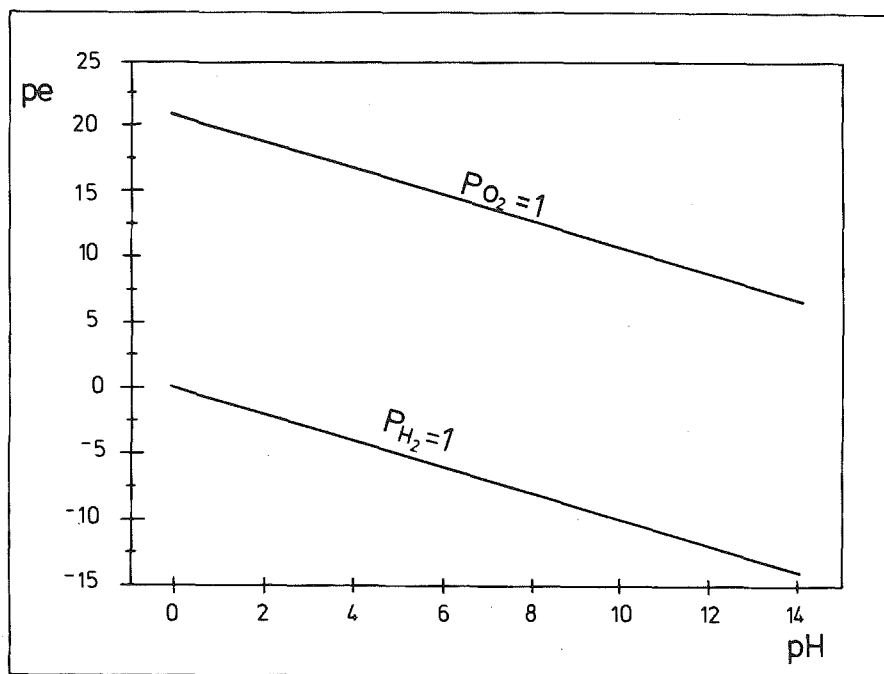
$$\Delta G^\circ = 0, \text{ joten } \log K_{\text{eq}} = 0$$

$$\text{pe} = \frac{1}{2} \log \text{P}_{\text{H}_2} - \text{pH};$$

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

$$\text{pe} = -\text{pH}$$

Mahdollisen pe-alueen rajaavat siis nämä kaksi kuvaajaa (kuva 6.1).

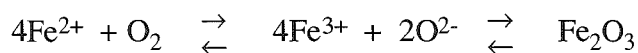
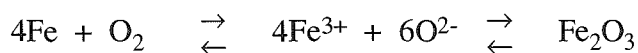


Kuva 6.1 Veden pysyvyysrajat.

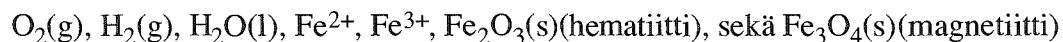
Käytännössä pH vaihtelee suurinpiirtein alueella  $4 < \text{pH} < 10$ .

### 6.5 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.

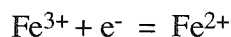


Redox-pH -diagrammin avulla voidaan nyt esimerkkinä tarkastella raudan olomuotojen esiintymistä erilaisissa olosuhteissa. Seuraavat aineet ovat ajateltavissa (kuva 6.2.):



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

a) Aloitetaan tasapainosta  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Siihen liittyvä pelkistysreaktio on



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

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

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - \Delta G_{\text{Fe}^{3+}}^\circ = -78.91 \text{ kJ/mol} - (-4.60 \text{ kJ/mol})$$

$$= -74.31 \text{ kJ/mol};$$

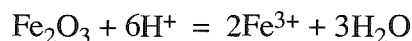
$$\log K_{\text{eq}} = -\Delta G^\circ / (2.303RT) = 13.02;$$

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

Tässä siis tarvitaan ferri- ja ferriraudan pitoisuussuhdetta voidaksemme laskea pe-arvon. Tämä pitäisi itse asiassa mitata tai laskea, mutta mittaus on em. syistä epävarma, ja lasku edellyttäisi periaatteessa vallitsevan redox-potentiaalin tuntemista. Jos hapen pelkistymisen määrää redoxin, on vallitseva  $\text{pe} = 13.6$ , mistä ferro/ferrisuhde voidaan laskea. Kuitenkin pe-pH -diagrammia varten kohtuullinen approksimaatio on 1, sillä normaalilla pH-alueella ferro- ja ferrimuotojen pitoisuudet ovat joka tapauksessa samaa suuruusluokkaa (ks. myöh. esimerkki). Redox-potentiaali ei siis riipu pH:sta, ja rajapinnaksi saadaan pH-akselin suuntainen suora (kuvassa 6.2):

$$\text{pe} = 13.02.$$

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), joten saadaan

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

$$\Delta G^\circ = 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2\Delta G_{\text{Fe}^{3+}} - \Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ$$

$$= 3(-237.30) + 2(-4.60) - (-745.78)$$

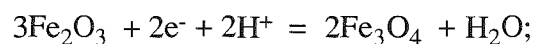
$$= 24.68 \text{ kJ/mol}$$

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

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

Kuvaajaksi saadaan siis pe-akselin suuntainen suora.

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



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

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

$$pe = \frac{1}{2} \log K_{eq} - pH$$

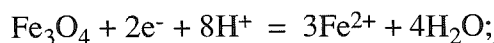
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2\Delta G^\circ_{Fe_3O_4} + \Delta G^\circ_{H_2O} - 3\Delta G^\circ_{Fe_2O_3} \\ &= 2(-1015.4) + (-237.30) - 3(-745.78) \\ &= -30.76 \text{ kJ/mol;} \end{aligned}$$

$$\log K_{eq} = 5.50$$

$$pe = 2.75 - pH.$$

Saadaan siis suora, jonka kulmakerroin on -1.

d) Seuraavaksi tarkastellaan tasapainoa  $Fe^{2+}/Fe_3O_4$ :



$$K_{eq} = a_{Fe^{2+}}^3 / (a_{e^-}^2 a_{H^+}^8)$$

$$pe = \frac{1}{2} \log K_{eq} - 3/2 \log a_{Fe^{2+}} - 4pH$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= 3\Delta G_{Fe^{2+}} + 4\Delta G_{H_2O} - \Delta G_{Fe_3O_4} \\ &= 3(-78.91) + 4(-237.30) - (-1015.4) \\ &= -170.51 \text{ kJ/mol;} \end{aligned}$$

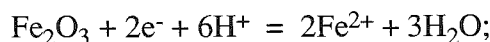
$$\log K_{eq} = 29.88;$$

$$a_{Fe^{2+}} = 10^{-6} \text{ (valitaan "luonnollinen" arvo);}$$

$$\begin{aligned} pe &= 14.94 + 9 - 4pH \\ &= 23.94 - 4pH \end{aligned}$$

Saadaan siis suora, jonka kulmakerroin on -4.

e) Tarkastellaan tasapainoa  $Fe_2O_3/Fe^{2+}$ :



$$K_{eq} = a_{Fe^{2+}}^2 / (a_{e^-}^2 a_{H^+}^6);$$

$$pe = \frac{1}{2} \log K_{eq} - \log a_{Fe^{2+}} - 3pH$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2\Delta G_{Fe^{2+}} + 3\Delta G_{H_2O} - \Delta G_{Fe_2O_3} \\ &= 2(-78.91) + 3(-237.30) - (-745.78) \\ &= -123.94 \text{ kJ/mol;} \end{aligned}$$

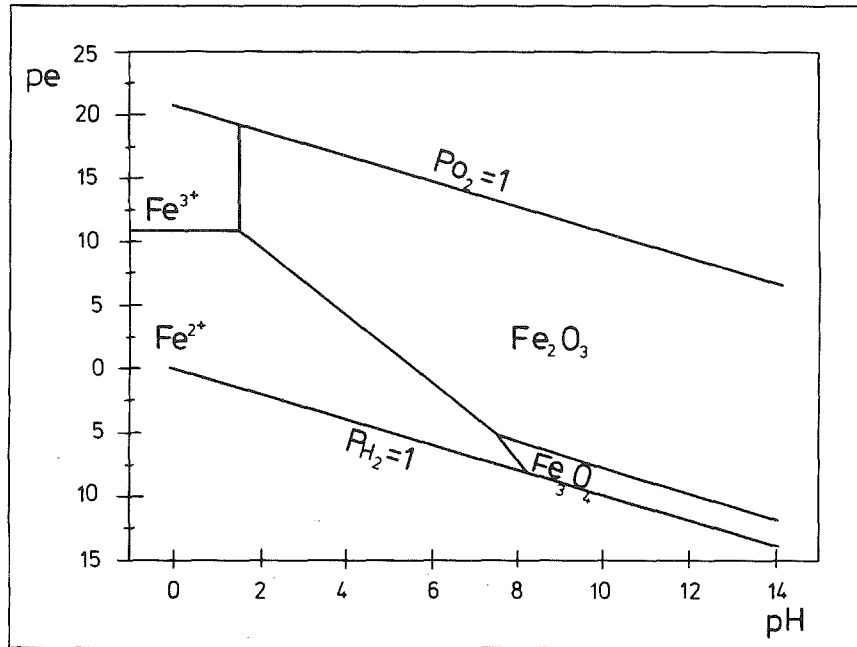
$$\log K_{eq} = 21.72;$$

$$a_{Fe^{2+}} = 10^{-6};$$

$$pe = 16.86 - 3pH.$$

Suoran kulmakerroin on siis -3.

Yhdistämällä veden stabiiliteettia kuvaavat redox-pH - suorat ja edellä johdetut ferri-ferrovesi-hematiitti-magnetiittisysteemin redox-pH - suorat saadaan kuvio 6.2, jonka avulla on mahdollista tarkastella eri rautakomponenttien pysyvyyttä erilaisissa luonnossa vallitsevissa olosuhteissa.



Kuva 6.2 Raudan komponenttien redox-pH - kuvaajat.

Ferri-ioni Fe<sup>3+</sup> on siis pysyvä vain hyvin happamissa ja hapettavissa olosuhteissa. Emäksisissä olosuhteissa rauta on liukenematon kaikissa luonnollisissa redox-potentiaaleissa. Neutraaleissa ja lievästi happamissa liuksissa rauta on pelkistävässä olosuhteissa liukoinen ferro-ionina, ja hapettavissa olosuhteissa liukenemattomana hematiittina. Emäksisissä ja voimakkaan alkalisissa olosuhteissa rauta on magnetiittina.

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. Samalla happea kuluu, ja pohjaveden redox-potentiaali laskee. Näissä olosuhteissa ferrorauta on liukoinen suurinakin pitoisuuksina. Pohjaveden tullessa maanpinnalle sen redox nousee nopeasti kun happea liukenee veteen. Ferroionit 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 ilmiöstä nimensä, samoin etelä-Euroopan kuivat tai vähävetiset joenuomat (Rioja Tinto). Fe(III) on hyvin niukkaliukoista, 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<sub>h</sub> saattaa hieman laskea; esim. pH = 4.5, E<sub>h</sub> = +0.5V 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. syvällä sedimenteissä kokoonpuristuminen syrjäyttää huokosveden, ja mikrobikäyminen kuluttaa nopeasti vähäiseen vesimäärään liuenneen hapen, ja redox-potentiaali laskee voimakkaasti. Jos esim.  $E_h = -0.1V$ , 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 niukkaliukoisin hydrokompleksin, jolloin veden toinen pääravinne, fosfaatti, saostuu ja näin veden fosfaattipitoisuus laskee. Itämeren, etenkin varsinaisen Itämeren, vesimassa on kuitenkin kerrostunut, päällysvesi n. 60-70m 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 epäorgaanisten suolojen avulla jo 60-luvulla, ja edelleen fosfaatin poisto on tärkein vedenpuhdistusmenetelmä, halpa ja yksinkertainen. (Toisen pääravinteiden, nitraatin, poisto edellyttää biologista puhdistusta. Prosessia on pidetty kalliina ja hankalana, mutta nykyisin on kehitetty siihenkin toimivia ja kohtuuhintaisia ratkaisuja.)

**Esim. 6.6.** 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  $Fe^{+++} + e^- \rightarrow Fe^{++}$   $p[e]^\circ = 13.0$

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

$$p[e]_1 = p[e]_2, \text{ joten}$$

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

**Esim. 6.7.** Kupari voi esiintyä kahdessa muodossa liukoisena;  $Cu^+$  (kupro-ioni) ja  $Cu^{2+}$  (kupri-ioni). Oletetaan, että vesimassan redox-potentiaaliksi on mitattu 0.520V. Mikä on kuparin hapetusasteiden pitoisuussuhde?

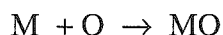
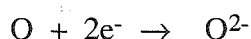
Pelkistysreaktiolle  $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$  peruspotentiaali  $E^\circ = +0.153\text{V}$ . Näin  
 $E = E^\circ - (0.059/n) \times \log([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]) = E^\circ + (0.059/n) \times \log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+])$   
 $0.520 = 0.153 + 0.059 \times \log([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]);$   
 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+] = 1.23 \times 10^6.$

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.

## 6.6 Ruostuminen

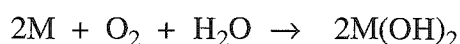
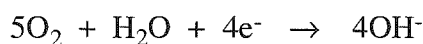
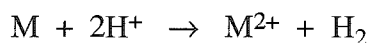
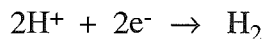
Kuvion 6.2 mukaan metallinen rauta ei ole pysyvä maapallon pinnalla vallitsevissa olosuhteissa. Käytännössä tämä ilmenee raudan ruostumisena.

Ruostuminen, eli yleisemmin ilmaistuna korroosio, tapahtuu kun metalli hapettuu. Ilmiön edellytyksenä on siis elektroniakseptori, yleensä happi. Useimmat metallit korrodoituvat nopeasti, muodostaen pinnalle hyvin kestävä ja tiiviin oksidikerroksen, joka suojaa metallia enemmältä korrodoitumiselta.



Veden läsnäolo kuitenkin muuttaa tilanteen, korroosio sekä nopeutuu että jatkuu läpi koko rautaesineen, pysähtymättä pelkästään pintaan:

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



- vedessä on usein suojoja, jolloin se toimii erinomaisena sähköjohtimena (merivedessä lähes kaikki metallit ruostuvat, talvella jäisille teille levitettävä suola korrodoi autojen alustat);

- vesi voi liuottaa pois sellaiset reaktiotuotteet, jotka muuten jäisivät suojaamaan metallin pintaa. Esim. kloridi muodostaa liukoisen kompleksin  $[\text{FeCl}_4]^-$ ;

- vesi voi muodostaa reaktiotuotteen kanssa löysärakenteisen hydraatin, joka ei estä korroosion jatkumista; ruoste on hydratoitunutta ferrioksidia,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , joka muodostaa huokoisen, suuren pinnan, kun taas ilman vettä ferrioksidi muodostaa hyvin tiukkarakenteisen kalvon raudan pinnalle.

Alumiinioksidilla esim. on tiivis, virheetön kiderakenne, joten alumiinin hapettuminen ei jatku pintaa syvemmälle.

Korroosiolla on erittäin suuri taloudellinen merkitys. Korroosiota pyritään estämään eristämällä metalli hapettavasta aineesta (maalamalla tai muuttamalla pinnan kemiallista rakennetta, esim. oksidoimalla se dikromaatilla tai muodostamalla ferrifosfaattikerros käsittelemällä rauta fosforihapolla), galvanoimalla metalli epäjalommalla (elektronegatiivisemmalla) metallilla (esim. rauta galvanoidaan sinkillä), yhdistämällä suojattava metalli sähköisesti epäjalompaan metalliin (uhrausanodi), ja muodostamalla suojattavasta metallista elektroneja pidättävä katodi käyttämällä heikkoa tasajännitettä metallin ja inertin anodin (esim. hiili) välillä. Erityisesti valtamerialuksissa käytetään katodisuojausta, missä siis aluksen runkoon sijoitetuilla elektrodeilla 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.

## 6.7 Hapetus-pelkistystasojen muodostuminen luonnonvesissä

### 6.7.1 Yleisimmät redox-parit

Luonnossa on lukuisia redox-pareja, ja vallitsevan hapetus-pelkistyspotentiaalilaskemiseksi olisi kyettävä ensin päättämään, mikä on redoxia määräävä reaktio. Ilmakehän kanssa tasapainossa olevassa systeemissä määräävä reaktio on hapen pelkistyminen vedeksi, sillä happi on eräs voimakkaimpia hapettimia luonnossa. Esim. kloorin redox-potentiaali (siis kloorin pelkistysreaktioon liittyvä  $pe$ ) 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 hapen pelkistysreaktiolle reaktiolle

$$pe = 20.78 + \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} - pH,$$

ja siis jos  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  ja  $pH = 8.5$ , on  $redox-pe = 12.1$ . Luonnossa redox on tavallisesti lähellä arvoa 13.6, eli  $E_h = 0.059pe = 0.77V$ , mikäli happea on läsnä pieniäkin määriä.

Redox-potentiaali on helppo mitata nestemäisistä näytteistä suoraan, mutta on muistettava, että mittaustulos on suuntaa-antava, sillä kaikki läsnäolevat redox-parit reagoivat käytetyn elektrodin kanssa hieman 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 yhdisteiden redox-potentiaaleja tasapainopitoisuuksissa ja luonnonvesissä esiintyvissä pitoisuuksissa (Stumm & Morgan):

Reaktio	pe°(w)
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+13.60
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+13.02
$Mn^{4+} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+8.50
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$	+7.15
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	+6.15
$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \rightarrow NH_4^+ + 2H_2O$	+5.82
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S(g) + 4H_2O$	-3.50
$N_2(g) + 8H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_4^+$	-4.68
$CO_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_2O + H_2O$	-8.20

Termodynaamisesta perusmuodostumisenergiasta laskettu  $pe^\circ$ , ja reaaliset pitoisuudet huomioon ottaen  $pe^\circ(w)$  eivät kuitenkaan käytännössä kerro koko totuutta vallitsevista tasapainoista, sillä elektronisiirtoreaktiot ovat tyypillisesti erittäin hitaita (päinvastoin siis kuin protonisiirtoreaktiot eli happo-emäsreaktiot). Koko orgaanisen luonnon olemassaolo perustuu itse asiassa hiilen hapetusreaktion (fotosynteesin) lisäksi tähän elektronisiirtoreaktioiden 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 kynysenergiaa. Koska ne siis voivat suosia tiettyjä redox-reaktioita, ne voivat nopeastikin muuttaa vallitsevaa hapetus-pelkistyspotentiaalia. 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.

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 glukoosiksi edellyttää  $pe^\circ$ -arvoa -0.2, ja luonnollisissa olosuhteissa  $pe$ -arvoa  $-7.2 = -425\text{mV}$ . Yleensäkin fotosynteesin osareaktiot edellyttävät tämänsuuruisia negatiivisia redox-potentiaaleja.

Suljetussa, orgaanista ainetta sisältävässä vesisysteemissä ensimmäisenä hapettimena toimii happi, jolla reaalinen  $p[e] \approx 13.6$ , eli  $E_H \approx 800\text{mV}$ . Seuraavat hapettimet ovat nitraatti  $NO_3^-$  ja nitriitti  $NO_2^-$ . Mangaanidioksidi  $MnO_2$  pelkistyy suunnilleen samassa vaiheessa

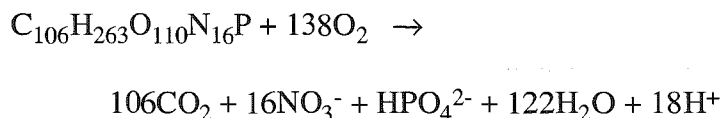
kuin nämä, ja sitten ferrirauta alkaa toimia hapettimena pelkistyen ferroraudaksi. Riittävän alhaisissa redox-potentiaaleissa alkavat sulfaatin pelkistyminen, ja lopulta käymisprosessit, joissa orgaaninen hiilikin pelkistyy metaaniksi. Tämä reaktiojärjestys näkyy eutrofoituneen järven tms. vesialueen ravinteiden vertikaalijakaumassa, kun happi on loppunut pohjanläheisestä kerroksesta. Tällöin kaikki edelläkuvatut redox-tilat voidaan löytää samanaikaisesti siten, että sedimentin sisällä vallitsee metaanikäyminen, vaikka sedimentin pintaa peittää ohut ferrihydroksidikerros.

Kun tunnetaan tärkeimpien maapallolla esiintyvien hapetus-pelkistysparien redox-potentiaalit ja pitoisuudet ("redox-kapasiteetti"), voidaan tarkastella maapallon olosuhteiden kehitystä. Lähtemällä nykyisestä tilanteesta (pe  $\approx$  13.6, pH  $\approx$  8) ja pelkistämällä redox-pareja ("titrataan" elektroneilla) päästään hapetus-pelkistystilanteeseen, joka vallitsi maapallon alkuaikoina. Titrauskäyrä osoittaa redox-potentiaalın 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, typen ja lopulta hiilen oksidien ja hapettuneiden muotojen pelkistyminen. Kun siis pelkistystä jatketaan, alkaa riittävän negatiivisella redox-potentiaalın arvoilla muodostua metaania ja vetyä, mikä siis edustaa ilmakehän koostumusta maapallon alkuaikoina. Negatiivinen redox-potentiaali, joka nykyisin saadaan aikaan vain klorofyllimolekyylissä auringon säteilyn voimalla, oli tällöin vallitseva, ja mahdollisti siis orgaanisten molekyylien, ja vähitellen kompleksisten biomolekyylien muodostumisen, jotka puolestaan mahdollistivat fotosynteesin aloittamisen ja redox-potentiaalın nousun atmosfäärissä ja hydrosfäärissä.

### 6.7.2 Hengitys ja hajoaminen

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.

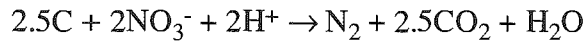
Hengitysyhtälön mukaan tarvitaan 106 moolia hiiltä käyttämään loppuun 138 moolia happea. Esim. Itämeressä saliniteetti on luokkaa 10 yksikköä PS-asteikolla (ks kpl 8.4), joten hapen liukoisuus on luokkaa 8 ml/l, eli  $0.36 \text{ mol O}_2\text{m}^{-3}$ . Orgaanista hiiltä palaa silloin

$$0.36 (106/138) = 0.28 \text{ molCm}^{-3} = 3.4 \text{ gCm}^{-3}$$

Pohjavesissä ja kerrostuneissa vesimassoissa (esim. Itämeri) syvävedessä ei ilmakehän happi pääse korvaamaan eo. reaktiossa kuluvaa happea, joten happi kuluu loppuun. Hajoaminen jatkuu kuitenkin muiden hapettimien avulla (kuva 6.4).

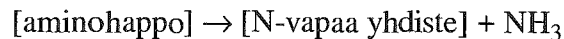
Tärkeimmät reaktiot ovat:

a) **Denitrifikaatio.** Bakteerit pelkistävät nitraatissa olevaa happea hapettaakseen orgaanisen hiilen hiilidioksidiksi. Stökiometrinen kaava:

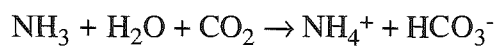


(Todellisuudessa prosessi tapahtuu useiden vaiheiden kautta). Prosessin ekologinen merkitys on se, että siinä nitraatti, joka on toinen pääraavinne, muuttuu inertiksi typpikaasuksi.

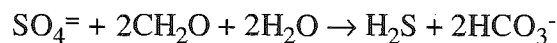
b) **Aminohappojen deaminaatio.** Aminohapot ovat proteiinien rakennusosasia, ja anaerobisissa olosuhteissa ne hajoavat seuraavasti:



Liennut ammoniakki muodostaa ammonium-ionin vedessä:



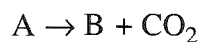
c) **Sulfaatin pelkistys.** Tämä on bakteerien välittämä reaktio:



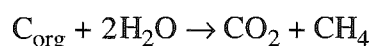
Vapautuvan rikkivedyn ionisaatio riippuu vallitsevasta pH-arvosta, samoin kuin hiilidioksidin jatkoreaktiotkin. Tavallisesti  $\text{pH} > 7$ , jolloin päämuoto on bisulfidi  $\text{HS}^-$ . Reaktiolla on ekologisia seurauksia. Rikkivety on erittäin myrkyllinen kaasu, joten eliöstö sulfaattibakteereja lukuunottamatta kuolee. Jos vesimassassa on liennuttua rautaa (ferroraudaksi  $\text{Fe}^{2+}$  pelkistyneenä), saostuu sulfidi rautasulfidina. Sedimentoitunut ferrioksidi pelkistyy ferrosulfidiksi. Ferrioksidiin adsorboitunut fosfaatti ja eräät raskasmetallit irtautuvat takaisin veteen. Toisaalta esim. raskasmetallit  $\text{Cu}^{2+}$  ja  $\text{Hg}^{2+}$ , jotka ovat liukoisessa muodossa kun redox-potentiaali on korkea, saostuvat tehokkaasti sulfideina.

Rikkivedyn voimakas myrkyllisyys jää usein huomaamatta, sillä ihminen on kehittänyt hajuain, 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.

d) **Käymisreaktiot.** Nämäkin ovat bakteerien välittämiä reaktioita:



A ja B ovat orgaanisia yhdisteitä (esim. A = glukoosi, B = etyylialkoholi). Reaktiot tapahtuvat erilaisissa redox-tiloissa, riippuen orgaanisista yhdisteistä. Luonnossa tavallisin on metaanikäyminen:



Anaerobiset reaktiot ovat yleensä bakteerien välittämiä, paitsi edellä kuvattuja metallisulfidien muodostumisreaktioita. Bakteerit eivät siis sinänsä tee termodynaamisesti mahdollista reaktiota mahdolliseksi, vaan reaktiossa täytyy olla  $\Delta G < 0$ , eli että reaktiossa täytyy vapautua energiaa. Bakteerit käyttävät tätä vapautuvaa energiaa. Jokaisen reaktion välittäjänä toimii sille reaktiolle ominainen bakteerikanta, ja reaktiot seuraavat toinen toistaan

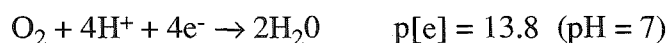
määrätyssä järjestyksessä alenevan redox-potentiaalin mukaan. Sulfaatin pelkistys ei periaatteessa ala ennenkuin kaikki happi on kokonaan kulunut loppuun, eikä metaanikäyminen ala ennenkuin sulfaatti on kulunut loppuun. Koska kuitenkin elektronisiirtoreaktiot ovat hitaita, saattaa todellisuudessa metaania ja sulfaattia esiintyä samassa sedimentinäytteessä, riippuen paikallisista eroista näytteessä ja sen bakteerikannassa.

### 6.7.3 Redox-puskurointi

Redox-potentiaalin lisäksi toinen tärkeä tekijä on redox-puskurointi (redox-kapasiteetti). Ympäristö on puskuroitu redox-muutoksia vastaan, mikäli läsnä on hapettuvia tai pelkistytviä yhdisteitä siinä määrin, että ne estävät ympäristön redox-potentiaalin muutokset lisättäessä pieniä määriä vahvoja hapettimia tai pelkistimiä.

Vesimassassa (esim. Itämeressä tai tavallisessa järvisedessä) joka on aluksi tasapainossa ilmakehän kanssa, mutta johon hapen pääsy estetään, samalla kun happea kuluu orgaanisen hiilen hapetukseen (esim. talvella jääkannen ala) putoaa redox-potentiaali hapen loputtua nopeasti.

Niin pitkään kuin liuennutta happea riittää, redox-potentiaali pysyy korkeana. Määräävä kokonaisreaktio on taas



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 liuenneen hapettavan tekijän vaikutuksesta. Puskurivaikutus riippuu pitoisuuksista. Esimerkiksi sedimentissä voi näytteenottohetkellä vallita pitkien aikojen kuluessa muodostunut tila, jossa redox-potentiaali voi lähellä toisiaan olevissa sedimenttikerroksissa muuttua jyrkästi. Tällaisesta muutoskohdasta käytetään nimitystä redoxkliini.

Pohjavesi ja sedimentin läheinen vesi ovat yhteydessä kiinteisiin redox-pareihin, joten muutkin redox-puskuroinnit ovat mahdollisia, eikä redox putoa välittömästi hapen loputtua.

### 6.7.4 Redox pienissä altaissa (järvivedet, Itämeri)

Redox-potentiaali järvivesissä muodostuu prosessin yhteisvaikutuksesta; orgaanisen aineen hajoamisesta ja happivarannon riittävydestä fyysikaalisen vertikaalikierron seurauksena.

Vertikaalikierto määräytyy pääasiassa vesimassojen tiheyserojen perusteella, ja järvissä tärkein tiheyteen vaikuttava tekijä on lämpötila (ks. kpl 1).

Kuviossa 1.6 on tyypillinen lämpötilan vertikaaliprofiili kesällä. Auringon säteilyn lämmittämä pintakerros (epilimni) on homogeeninen aaltojen vaikutussyvyydelle asti. Epilimnin alla on lämpötilan harppauskerros, termokliini. Sen alla on kylmä vesimassa,

hypolimni. Järvi on siis kerrostunut, stratifioitunut. 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 lämmentyä 4-asteiseksi, minkä jälkeen pintakerros lämpenee edelleen, samalla kun sen keveneminen estää vesikerrosten sekoittumisen. Näin stratifikaatio muodostuu uudelleen.

Täyskiertojen aikana järven happipitoisuus on kokonaan tasapainossa ilmakehän kanssa. Kerrostuneisuuskausina hypolimnin happipitoisuus laskee tasaisesti epilimnistä "satavan" orgaanisen aineen hajoamisen seurauksena. Hypolimnin muuttuminen anaerobiseksi riippuu vajoavan orgaanisen aineen kokonaismäärästä, joka puolestaan riippuu ravinteiden määrästä pintakerroksessa, erityisesti fosfaatin määrästä.

Oligotrofisessa järvessä ravinnevaranto on pieni, joten planktonituotanto jää vähäiseksi, ja vesimassa pysyy aerobisena ja p[e] korkeana. Eutrofituneessa altaassa, jossa on käytävissä suuret ravinnevarannot, fotosynteesi tuottaa runsaasti orgaanista materiaalia, ja hypolimni saattaa muuttua anaerobiseksi. p[e] laskee syvyyden ja ajan funktiona termokliinin asetuttua. Eutrofisen järven täyskierron aikana hypolimnissä mahdollisesti (stratifikaation kestettyä tarpeeksi kauan) muodostunut rikkivety voi päästä sekoittumaan pintaveteen, ja tämä saattaa aiheuttaa esim. pintavedessä esiintyvien kalalajien joukkokuolemia.

Kuormitus (kunnallis-, teollisuus- ja maa- ja metsätalouden kuormitus) vaikuttaa järven happitasapainoon lisäämällä vesimassaan ravinteita (fosforia ja typpeä), tai kemikaaleja, jotka voivat häiritä ekosysteemiä (raskasmetalleja, kloorattuja hiilivetyjä), sekä orgaanista ainesta (esim. puunjalostusteollisuudesta peräisin), joka hajotessaan kuluttaa järven happivarantoa. Jäteveden aiheuttamaa orgaanista kuormaa mitataan analysoimalla biologinen hapenkulutus BOD (biological oxygen demand) ja kemiallinen hapenkulutus COD (chemical oxygen demand). BOD mitataan lisäämällä näytteeseen hapetettua vettä, jonka jälkeen näytettä säilytetään pimeässä 20°C:ssa 5 tai 7 päivän ajan (BOD<sub>5</sub> tai BOD<sub>7</sub>). Säilytyksen jälkeen mitataan kuluneen hapen määrä. BOD kuvaa kuormituksen mukana tulevan hajoavan (biodegradoituvan) orgaanisen aineksen määrää. COD saadaan mittaamalla miten paljon näyte kuluttaa vahvaa kemiallista hapetinta (kaliumdikromaattia tai kaliumpermanganaattia). COD kuvaa orgaanisen aineen kokonaismäärää (hajoava + ei-hajoava). COD on nopeammin ja toistettavammin mitattavissa, mutta BOD kuvaa paremmin kuormituksen ympäristölle aiheuttamaa haittaa.

Oligotrofisen järven muututtua kuormituksen seurauksena eutrofiseksi, on tilannetta vaikea palauttaa. Hapen loputtua orgaaninen aines hajoaa enää vain vähän sopivien hapettimien puutteessa, ja silloin siihen sitoutuneet ravinteet (tosin) sedimentoituvat. Tässä prosessissa poistunut fosfaatti kuitenkin korvautuu runsain mitoin, kun sedimentin ferriyhdisteet pelkistyvät. Ferrioksidit adsorboivat tehokkaasti fosfaatteja, ja kun ferrirauta pelkistyy ferroraudaksi ( $\text{Fe}^{+++} + e^- = \text{Fe}^{++}$ ), jolloin vapautuu suuret määrät fosfaattia. Kun siis järvi eutrofituu, fosfaattia siirtyy sedimentistä hypolimniin, ja täyskierron aikana epilimniin. Fosfaatin kuormitus tuottavaan kerrokseen lisääntyy ja pahentaa edelleen eutrofiikaatiota.

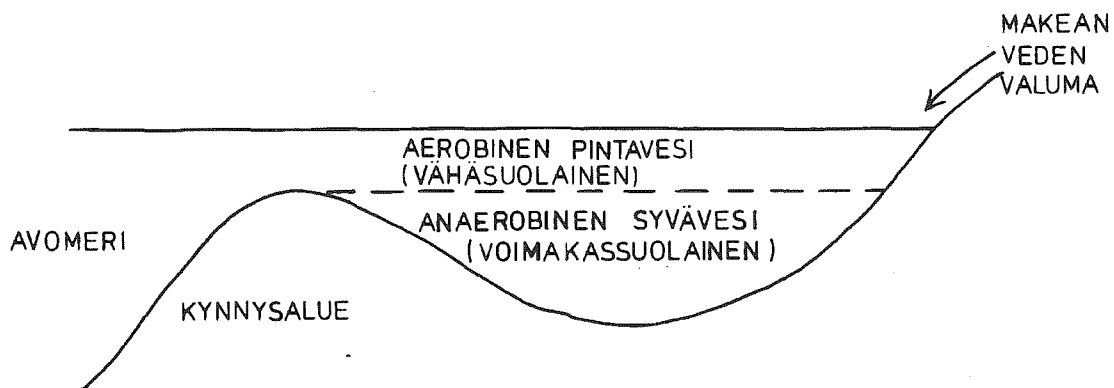
Kuormituksella on määräävä merkitys ravinteiden pitoisuuksiin Itämeressä ja järvivesissä, kun taas valtamerissä tasapaino määräytyy pääasiassa luonnollisten prosessien seurauksena (7.4).

### 6.7.5 Valtameret

Valtamerissä täyskierto on jatkuvaa, joskin hidasta. Kylmä ja voimakassuolainen pintavesi vajoaa napa-alueilla pohjaan, kiertää maapallon kaikki valtameret ja nousee vähitellen pintaan, ja siirtyy pintavirtauksina takaisin napa-alueille. Täyskierto kestää 500-1000 vuotta. Ravinteiden pitoisuus (ja siis fotosynteesin voimakkuus) pintavedessä määräytyy pääasiassa niiden regeneraation ja valtamerien kiertoliikkeen vaikutuksesta, eikä kuormituksella ole juuri merkitystä.

Seuraavassa on tyypillinen happiprofiili. Pintakerros sisältää runsaasti happea, joka on peräisin sekä ilmakehästä että perustuotannosta. Syvyydellä 200-1000 m on hapen alikyllästyalue, jossa suurin osa vajoavasta orgaanisesta materiaalista hajoaa ja kuluttaa happea. Useimmilla valtamerialueilla kuitenkin vajoavan orgaanisen aineksen määrä ei riitä kuluttamaan loppuun vesimassan happea. Koko vesipatsas on siis aerobinen. Tämän kerroksen alapuolella ei enää tapahdu happea kuluttavia prosesseja. Happi tulee sinne pääasiassa napa-alueilla syvävedeksi vajoavan runsashappisen vesimassan kiertäessä maapallon valtameriä.

Anaerobinen tilanne vallitsee vain harvoilla alueilla, joissa syväveden kierto on estynyt, ja pintakerroksen tuotanto on korkea, sekä saliniteetin suhteen kerrostuneissa rannikko-merissä (Itämeri, vuonot).



Kuva 6.3. Anaerobisen syvävesikerroksen muodostuminen.

Anaerobisten altaiden sedimentit ovat tavallisesti mustaa, runsaasti orgaanista ainetta ja usein rautasulfidia sisältävää materiaalia. Niissä on toisinaan havaittavissa vuosilustot (aiheutuen maaltaperäisistä olevan aineksen ja planktonaineksen suhteen vaihteluista). Koska pohjaeläimistö puuttuu, sedimentin hienojakoinen kerrostuneisuus (laminaatio) säilyy häiriytymättä.



## 7. MERIVEDEN KEMIALLINEN KOOSTUMUS

### 7.1 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, polluutiota, esiintyessään haitallisen korkeina pitoisuuksina.

Eroosiossa veteen liukenevat aineet huuhtoutuvat mereen ionimuodossa. Niiden kiertokulku on kestänyt vuosimiljardeja, ja niiden pitoisuus merivedessä on saavuttanut tasapainotilan. Ne muodostavat meriveden suolapitoisuuden. Liunneina painovoima ei vaikuta niihin, joten ne eivät sedimentoidu elleivät biologisissa prosesseissa sitoudu elolliseen hiukkasmateriaaliin. Niitä aineita, jotka eivät osallistu biologisiin tai kemiallisiin prosesseihin merivedessä, kutsutaan konservatiivisiksi aineiksi. Niiden 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 aineet (kuten esimerkiksi kalsium, ja ravinneaineet typpi ja fosfori) 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 määräävimät 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. Ei-konservatiivisten aineiden osallistuminen biologisiin prosesseihin selittää niiden usein laajat pitoisuusvaihtelut. Pienillä merialueilla ja järvissä myös kuormitus on määräävä tekijä. Kasvit elävät enimmäkseen pintavedessä, josta ne käyttävät tiettyjä aineita solujen rakennusosiksi. Osan näin muodostuvasta materiaasta käyttää vesieläimistö 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.

## 7.2 Meriveden pääionit

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 myös vähäsuolaisissa murtovesissä, kuten Itämeressä. Tästä aiheutuen pääionien kokonaismäärä on hyvin käyttökelpoinen meriveden ominaisuus. Yhdessä vesimassan lämpötilan kanssa sen pieniä vaihteluja käytetään hyväksi esim. vesimassojen jäljittiminä. Vesimassojen tunnistaminen tapahtuu ns. TS-diagrammin avulla (ks. kuva 1.9), missä siis vesinäytteiden lämpötila piirretään koordinaatistoon suolapitoisuuden, saliniteetin, funktiona.

Saliniteetti on tärkein merivettä luonnehtiva ominaisuus. Koska ionien suhteet merivedessä ovat vakiot, saadaan saliniteetti mitatuksi mittaamalla vain yksi helposti mitattava ioni. Tähän tarkoitukseen käytettiin aikaisemmin kloridia, ja tässä ns. Mohrin titrauksessa kloridi saostettiin titraamalla hopeanitraatilla. 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, mikäli liuoksessa on sopivaa hopeaionien kanssa värillisen kompleksiyhdisteen muodostavaa indikaattoria, dikromaattia. Saliniteetti voitiin laskea kloridipitoisuudesta, koska kloridi on yksi meriveden pääioneista, ja sen suhde saliniteettiin on vakio. Muiden ionien pitoisuudet, ja niiden summa, josta perinteisesti käytetään nimitystä suolapitoisuus (saliniteetti, S), saadaan laskemalla suhteista. Liuenneiden suolojen kokonaismäärä on hyvin lähellä pitoisuutta 35 g/kg kaikkialla valtamerissä.

Nykyinen saliniteettimittaus perustuu johtokykymittaukseen. Itse asiassa kemiallisesta saliniteettimääritelmästäkin on käytännössä kokonaan luovuttu. Yhteys vanhaan määritelmään on vain siinä, että ns. standardimerivedeksi, jonka saliniteetiksi on valittu 35 PS-asteikolla (Practical Salinity Scale) lämpötilassa 15 °C ja paineessa 0 dbar (siis veden pinnalla), on valittu merivesi, jonka kloriniteetti on 19.3740 g/kg. Tällöin pätee yhteys  $S = 1.80655Cl$ . Paineesta (syvyydestä) ja lämpötilasta riippuvien kaavojen avulla muutetaan johtokyky laskennallisesti saliniteetiksi. Johtokykymittaus on nopea, ja se määrittää kokonaisionikoncentraation paremmin kuin kemialliseen kloridimittaukseen perustuva mittaus. Fysikaalisessa oseanografiassa tarvitaan paljon veden tiheyttä, joka puolestaan on kokonaisionikoncentraatiosta riippuva suure. Tästäkin syystä konduktiviteettiin perustuva suolapitoisuuden määrittäminen on syrjäyttänyt kemiallisen määrittämisen.

Saliniteetti nykyisin on siis dimensioton luku, vaikka usein näkeekin käytettävän lyhenteitä ppt (parts per thousand), promille, PSU (Practical Salinity Unit), ja jopa g/l. Valtamerivesissä saliniteetti on n. 35 PS-asteikolla. 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.

Poikkeuksen pääionien vakiosuhteisuudesta muodostaa kalsium. Kalsium poikkeaa tosin vain hyvin vähän konservatiivisesta käyttäytymisestä; suhde Ca/Sal on syvässä vedessä hiukan suurempi kuin pintavesissä. Syynä on kalsiumin suolojen (kalsiumkarbonaatti ja -sulfaatti) liukoisuustulojen riippuvuus paineesta (ks. luku 1). Suhde C/Sal vaihtelee enemmän, samaan suuntaan kuin Ca/Sal. Si/Sal vaihtelee voimakkaasti paikasta ja syvyydestä riippuen. Koska hiili ja pii (silikaattina) osallistuvat biologisiin ja kemiallisiin prosesseihin, niitä ei lasketa konservatiivisiksi aineiksi.

Natrium kuuluu pääainesosiin, mutta se on selvästi osallisena biologisessa materiaalissa. Silti se lasketaan konservatiivisiin aineisiin, sillä se ei sitoudu kemiallisesti kovin pysyvästi.

#### Pääainesosat

Anionit		g/kg	Kationit		g/kg
Kloridi	Cl <sup>-</sup>	19.350	Natrium	Na <sup>+</sup>	10.760
Sulfaatti	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.710	Magnesium	Mg <sup>2+</sup>	1.290
Bikarbonaatti	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.142	Kalsium	Ca <sup>2+</sup>	0.411
Bromidi	Br <sup>-</sup>	0.067	Kalium	K <sup>+</sup>	0.399

Nämä kahdeksan ionia muodostavat siis yli 99 % meriveden suolapitoisuudesta. Kaikki meriveden yleisimmät kationit kuuluvat myös maankuoressa yleisimpien kationien joukkoon.

Maankuoren kahdeksan yleisimmän alkuaineen keskimääräiset pitoisuudet maankuoressa (g/ton):

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

Esim. natriumin suhteellinen osuus merivedessä on 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 µg/kg → 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 alkaliteetin perusta (luku 8).

Liuenneita kaasuja ei lasketa pääainesosiksi. 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 suurempi:

	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

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.

**Esim. 7.1.** Valtameren kokonaisvesimassa on  $17000 \times 10^{20}$  g. Jos oletetaan vesimassan täyskierron ajaksi 1000 vuotta, merkitsee se että vuodessa  $17 \times 10^{20}$  g:n suuruinen 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 massaan 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-asteiseksi, jolloin suuri osa hiilidioksidista ( $0.31 \times 10^6$  tonnia vuodessa) vapautuu takaisin ilmakehään, mutta väliaikaisesti valtameret varastoivat siis hiilidioksidia. Määrää voi verrata biologisen kierton vuosittain pyörittämään hiilidioksidimäärään, joka on suuruusluokkaa  $100 \times 10^6$  tonnia vuodessa, ja fossiilisten polttoaineiden käytön tuottamaan hiilidioksiidiin, joka on suuruusluokkaa  $10 \times 10^6$  tonnia vuodessa.

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

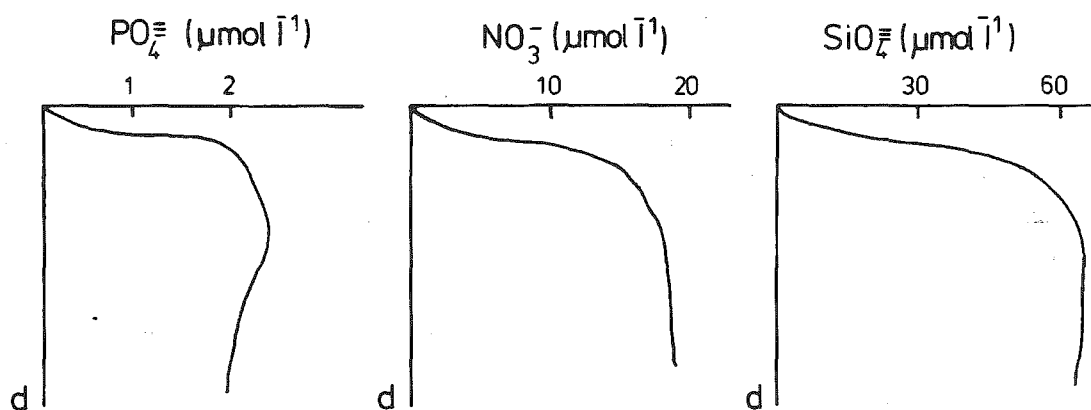
Kalsium ja magnesium kuuluvat meriveden pääioneihin. Niiden samankaltainen elektroni-rakenne (kaksi elektronia uloimmalla elektronikuorella) aiheuttaa niiden kemiallisen käyttäytymisen samankaltaisuuden. Ionisäteiden suuri ero (Mg<sup>++</sup>; 65 pm, Ca<sup>++</sup>; 100 pm) estää

kuitenkin niiden korvautumisen toisillaan. Magnesiumin voi pikemminkin korvata mineraaleissa  $\text{Fe}^{++}$  (ionisäde 61pm) 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  $15 \cdot 10^6$ , ja kalsiumin  $1 \cdot 10^6$  vuotta, mikä myös kuvaa kalsiumyhdisteiden niukempaa liukoisuutta.

### 7.3 Ravinteet

Orgaanisen hiukkasaineksen vajoaminen, sekä eläinplanktonin ja muiden eläinlajien liike kuljettaa ravinteita alaspäin tuottavasta pintakerroksesta. Tärkeimmät ravinteet ovat typpi (nitraatti-, nitriitti- ja ammoniakkimuodossa), 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. Planktonin kasvukaudella ravinteet sitoutuvat orgaaniseen materiaaliin ja jälleen mineralisoituvat useaan kertaan ennen lopullista siirtymistä syvävedeen ja sedimenttiin. Liuenneiden epäorgaanisessa muodossa olevien ravinteiden syvyysprofiilit ovat tyypillisesti allaolevan esimerkin mukaisia (kasvukauden jälkeen):

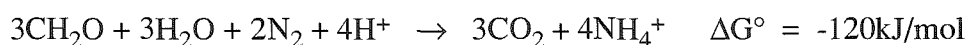


Kuva 7.1. Ravinteiden tyypilliset syvyysprofiilit (kasvukauden jälkeen).

Syvyysprofiilin ja jakauman määräävät kuormitus, kasviplanktonituotanto, hajoaminen (mineralisaatio), sekä vesimassojen liikkuminen (advektio ja konvektio). Ravinteiden kuluminen pintakerroksesta riippuu myös vesimassa kerrostuneisuudesta; voimakkaan termokliinin tai halokliinin vallitessa sekoittuminen estyy. Pysyvä halokliini aiheuttaa usein hapenpuutteen syvävedessä, ja seurauksena oleva redox-potentiaalilasku aiheuttaa voimakkaita muutoksia typen olomuotojen keskinäisissä suhteissa ja fosfaatin uudelleenliukenevista sedimentistä veteen.

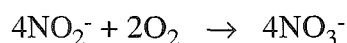
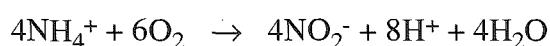
Liuenneiden epäorgaanisten ravinteiden ja hiukkasmuodossa olevan orgaanisen aineksen lisäksi luonnonvesissä on aina myös "liuennutta" orgaanista materiaalia, joka on muodostunut mikro-organismeista ja eliöstön aineenvaihduntatuotteista. Tällainen aines ei ole kokonaisuudessaan aidosti liuennutta, vaan osa on vain niin pienikokoista, että se läpäisee käytetyt suodattimet. Nämä yhdisteet sisältävät myös typpi- ja fosforiyhdisteitä, jotka saa-





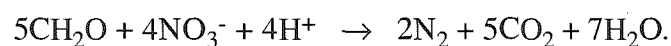
Vapaaenergian muutos on negatiivinen kokonaisreaktiolle, joten mikro-organismit saavat siitä energiaa. Tässä siis käytetään hyväksi jälleen kerran auringon energiaa, sillä hiilidioksidin pelkistys hiilihydraatiksi tapahtuu klorofyllimolekyylissä auringon energian avulla. Sinilevät, bakteerit ja muut 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 pelkistykseen. 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. Anaerobisissa olosuhteissa mikro-organismit voivat käyttää nitraattia korvaamaan hapen elektroniakseptorina hengitysprosessissa:



Kasvit ja mikro-organismit käyttävät typen epäorgaanisia muotoja, ammoniakkia, nitriittiä ja nitraattia, ravinteina (assimilaatio). Orgaanisen materiaalin muodostumiseen tarvitaan hiiltä, typpeä ja fosforia. Vaikka typpeä on runsaasti ilmakehässä, vain eräät mikro-organismit ja sinilevät kykenevät käyttämään sitä; valtaosa kasvikunnasta käyttää typpeä epäorgaanisissa muodoissa. Tästä syystä typpi usein meriekosysteemissä muodostaa kasvua rajoittavan tekijän.

Typen 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.

Sekä typpifiksaatio että denitrifikaatio ovat prosesseja, jotka on otettava huomioon tarkasteltaessa vesiekosysteemin ainetaseita. Kummankaan prosessin suuruudesta ei kuitenkaan ole tarkkoja tietoja, eikä myöskään prosessien vuotuisista vaihteluista. Esim. Suomenlahden ainetaseita varten on arvioitu seuraavat kuormitus- ja poistuma-arvot (Perttilä, Niemistö, Mäkelä; Estuarine, Coastal and Shelf Science 41(1996)245-360).

<i>Lähde/poisto</i>	<i>N(in)</i>	<i>N(out)</i>	<i>P(in)</i>	<i>P(out)</i>
<i>Joet</i>	109530		7642	
<i>Yhteiskunta-päästöt</i>	30045		4078	
<i>Teollisuus</i>	868		70	
<i>Sadevedet</i>	30000		0	
<i>Vedenvaihto</i>	351000	419000	38000	30000
<i>Sedimentaatio</i>		60000		20000
<i>Denitrifikaatio</i>		70000		
<i>N-fiksaatio</i>	28000			
<i>Yhteensä</i>	549443	549000	49790	50000

Denitrifikaatio on siis lähes samaa suuruusluokkaa kuin esim. jokivesien aiheuttama typpikuormitus, tai sedimentaatioissa poistuva ainemäärä. Prosessin merkityksestä huolimatta se tunnetaan huonosti.

Koska nitraatti edustaa termodynaamisesti stabiilia typen olomuotoa hapettavissa olosuhteissa, se on käytännössä yleensä vallitseva typpikomponentti vesistöjen pintakerroksissa. Kerrostuminen (stratifikaatio) saattaa aiheuttaa hapen loppumisen syvemmällä vesimassassa, ja tällöin nitraatti alkaa toimia hapettimena, pelkistyen nitriitiksi ja ammoniakiksi. Näiden läsnäolo pintavedessä viittaa usein kumpuamiseen.

Liuenneen orgaanisen materiaalin sisältämä typpi on aminoryhminä aminohapoissa, peptideissä ja proteiineissa, osaksi ureana ja humuaineissa. Tämän "totaalitypen" pitoisuus Itämeressä on huomattavasti korkeampi (30-35 µmol/l) kuin epäorgaanisten typen muotojen pitoisuudet. Totaalitypen syvyysprofiili on lähes vakio. Liuenneen orgaanisen typen (DON = dissolved organic nitrogen) määrä saadaan vähentämällä totaalitypestä epäorgaanisten typpiyhdisteiden (nitraatti, nitriitti ja ammoniakki) pitoisuudet.

### 7.3.2 Fosfori

Fosfori esiintyy luonnossa pääasiassa ortofosfaattina  $PO_4^{3-}$ , maaperässä useissa mineraaleissa niukkaliukoisina kalsiumfosfaattina (apatiitti), alumiini- ja rautafosfaatteina, sekä orgaanisina yhdisteinä (mm. ATP). Fosforin saanti ilmakehästä on vähäistä, sillä sitä on ilmakehässä vain pölyyn sitoutuneina fosfaatteina. Yleensäkin fosfori esiintyy luonnossa aina fosfaattina, eikä redox-potentiaali vaikuta sen esiintymismuotoihin, päinvastoin kuin typen olomuotoihin. Yleensä fosfaatit ovat niukkaliukoisia, mikä selittää sen, että makeissa vesissä 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 ollut myös 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.

Maaperän lisäksi merkittäviä fosfaattilähteitä vesistöissä ovat orgaanisen materiaalin hajoaminen, sekä adsorptio-desorptiotasapainot savi-ym. mineraalihiukkasten ja veden välillä.

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, vaikka fosfaatti itse ei osallistukaan hapetus-pelkistysprosesseihin (kuten kappaleessa 5 osoitettiin, valtaosa fosfaatista on aina muodossa  $\text{HPO}_4^{2-}$ ). Redox-potentiaalilaskiessa kuitenkin ferriyhdisteet pelkistyvät ferroyhdisteiksi, ja niiden fosfaatit muuttuvat liukoisiksi yhdisteiksi. Samoin pH:n vaikutus on merkittävä; fosfaatin adsorptio rauta- ja alumiinikomplekseihin on tehokkaimmillaan happamassa liuoksessa, kun taas vastaavasti desorptio kasvaa pH:n noustessa yli arvon 9.

Kasviplanktonissa typen ja fosforin moolisuhde on keskimäärin noin 16, mitä voidaan käyttää hyväksi arvioitaessa, kumpi pääraavinne muodostaa kasvua rajoittavan kriittisen tekijän. Jos esimerkiksi vedessä N:P suhde on 30:1, kuluu fosfori loppuun ennen typpeä, rajoittaen siis kasvua. Jos taas N:P suhde on esim. 6:1, rajoittaa nopeasti kuluva typpi kasvi tuotantoa. 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 tyyppistä. Laajat leväkukinnat ovat erityisesti voimakkaan kuormituksen alaisissa järvissä yleisiä, samoin kuin Itämeressä.

Typpi- ja fosforiravinteiden saatavuus vesistöissä aiheuttaa niiden rehevöitymistä, eutrofi kaatiota. Nyrkkisääntönä, josta tosin on paljon poikkeuksia, voidaan sanoa, että järvissä fosfaatti on tavallisesti kasvua rajoittava tekijä (siis yhdiste, jonka lisääminen kiihdyttää planktonkasvua), meriekosysteemeissä nitraatti. Itämeressä on aikaisemmin nitraatti ollut kasvua rajoittava tekijä, mutta tilanne on useilla alueilla muuttunut tai muuttumassa, sillä toisaalta fosforin poisto jätevesistä ja toisaalta hapettavat olosuhteet ovat aiheuttaneet fosfaattipitoisuuden vähenemistä. Perämeri muodostaa poikkeuksen, siellä vallitsee jatkuvasti karun arktisen järven tapaan voimakas N:P epäsuhde typen hyväksi.

Suurin osa pintakerroksen fosforista on sitoutuneena liuenneeseen orgaaniseen materiaaliin, joka saadaan lasketuksi vähentämällä "totaalifosforista" epäorgaanisen fosforin (fosfaatin) pitoisuus. Liuenneen orgaanisen fosforin pitoisuus pienenee syvyyden kasvaessa. Samalla epäorgaanisen fosforin pitoisuus kasvaa, siten, että totaalifosforin syvyysprofiili on lähes vakio. Syvävedessä lähes kaikki fosfori on epäorgaanisena fosfaattina.

### 7.3.3. Pii

Pii esiintyy vesiympäristössä pääasiassa muodossa  $\text{Si}(\text{OH})_4$  tai sen alkalisuolana  $\text{NaH}_3\text{SiO}_4$ . Piitä käytetään vesieliöstössä tukirakenteissa, josta se nopeasti liukenee takaisin veteen näiden hajoatessa, tullakseen taas uudelleen käytetyksi useita kertoja ennen lopullista poistumistaan sedimenttiin. Koska pii on eräs maapallon yleisimpiä alkuaineita, sitä huuhtoutuu maaperästä jatkuvasti vesistöihin, eikä sen puute yleensä koskaan ole eliöstön kasvua rajoittava tekijä. Tärkeimmän sedimentaationielun muodostaa hajoamaton orgaaninen jäte, sekä erityisesti adsorptio savi- ja muiden mineraalihiukkasten pinnalle.

Piin (silikaatin pitoisuudet vaihtelevat voimakkaasti, ei vain syvyysuunnassa (kuva 7.1), vaan myös alueittain.

Pääosa meriveden piistä on epäorgaanisessa muodossa, silikaattina.

## 7.4 Hivenalkuaineet

Raskasmetalleilla tarkoitetaan pääasiassa siirtymäalkuaineisiin lukeutuvia metallisia aineita, joskin esim. lyijy ja tina kuuluvat ryhmään IVB. Niille on yhteistä sisempien elektronitasojen epätäydellinen täyttyminen, mikä on myös syynä näiden alkuaineiden lukuisille hape-  
tusasteille ja usein värillisille yhdisteille.

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 myrkkyyvaikutuksia. Samaan jaksollisen järjestelmän ryhmään kuuluvien atomien samankaltainen elektronirakenne voi "erehdyttää" eliöstön käyttämään haitallista alkuainetta vaarattoman sijasta. Esimerkiksi kadmiumilla ei tiedetä olevan mitään käyttöä eliöstössä, mutta se kuuluu sanaa ryhmään jaksollisessa järjestelmässä kuin sinkki, minkä vuoksi se voi korvata sinkin mm. metallo-  
tioneeneissa. Nämä ovat tioliryhmän -SH omaavia entsyymejä. Tioliryhmä kompleksoi sinkin ja kadmiumin lisäksi myös elohopeaa.

Polluutiolla tarkoitetaan ihmisen aikaansaamia muutoksia ympäristössä. Muutosten havaitsemiseksi haitallisimpien aineiden pitoisuuksia ympäristössä seurataan. Useimpien metalli-ionien käyttäytyminen vesiympäristössä, varsinkin merivedessä, määräytyy varsin monimutkaisella tavalla redox-potentiaalin, happamuuden, suolapitoisuuden, erilaisten liukoisten kompleksien ja saostavien anionien yhteisvaikutuksen ansiosta. Hivenalkuaineiden, erityisesti raskasmetallien, kemialliset ja fysikokemialliset ominaisuudet ja niiden esiintymismuotojen ominaisuudet ja pysyvyys ovat myös ratkaisevia näiden aineiden biologisen saatavuuden suhteen, joten ne määräävät siis aineiden ekologisen merkityksen. 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. Tästä syystä pitoisuusseuranta ei ole aina syytä ylläpitää vedessä, vaan jossain muussa sopivammassa väliaineessa. Tällaisia ovat eliöstöt ja joissain tapauksissa sedimentit. Esimerkiksi kadmium rikastuu eliöstössä aineenvaihduntaelimiin, maksaan ja munuaisiin, jotka siis soveltuvat indikaattoriväliaineiksi kadmiumille. Raskasmetallien kertyminen eliöstöön on kuitenkin pienempää kuin orgaanisten ympäristömyrkköjen, ja riippuu metallin osuudesta aineenvaihdunnassa. Sedimenttien käyttöä muutosten havaitsemiseksi rajoittaa se, että sedimentaatio on useimmilla alueilla hidasta. Ympäristössä tapahtuvien muutosten näkyminen sedimenttien pitoisuuksissa kestää siis useita vuosia. Lisäksi sedimentin pinnan häiriytyminen mm. biologisen pohjaeläintoiminnan ("bioturbaatio") seurauksena heikentää mahdollisuuksia havaita muutoksia. Periaatteessa aivan toisenlaisen mahdollisuuden muodostaa ympäristömyrkköjen vaikutuksiin perustuva seuranta. Tällöin siis seurataan eliöstössä tapahtuvia fysiologisia muutoksia. Ympäristömyrkköjen yhteisvaikutus kuitenkin tunnetaan huonosti. Lisäksi tällaisen seurannan avulla ei voida havaita ympäristömuutoksia indikoivia pitoisuusvaihteluita ennen kuin ne aiheuttavat muutoksia eliöstössä, ja tällöin vahinko on jo tapahtunut. Mm. näistä syistä vain myrkkövaikutuksien havaitsemiseen eliöstössä perustuva ympäristön seuranta on riittämätön. Ilmeisesti

raskasmetallipitoisuuksien seurannassa ainakin vesiympäristössä on sovellettava erilaisia lähestymistapoja tilanteesta riippuen.

Varsinaisten ympäristömyrkkujen pääsyä ympäristöön on varsinkin Pohjoismaissa rajoitettu varsin tehokkaasti. Kuormituksen täydellinen estäminen on kuitenkin mahdotonta, koska suuri osa kuormituksesta tulee jo nykyisin kaukokuljetuksena eri puolilla maailmaa sijaitsevista lähteistä.

Tyypillisiä (suuntaa antavia) metallipitoisuuksia merivedessä, sekä näiden aineiden keskimääräiset pitoisuudet maankuoressa, on seuraavassa taulukossa:

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

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 keraasaostuminen, scavenging-efekti, jolla tarkoitetaan metalli-ionien kiinnittymistä sedimentoituvan materiaalin pinnalle joko kemiallisen kompleksoitumisen, suoranaisen kemiallisen sidoksen tai esim. humusmolekyylin funktionaalisten ryhmien varausjakautumasta aiheutuvan sähköstaattisen vetovoiman 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 mangaani(II) päinvastoin liukenevat sedimentistä takaisin veteen. Lisäksi liukoisuuteen vaikuttaa eräiden anionien kyky muodostaa erittäin liukoisia kompleksiyhdisteitä metalli-ionien kanssa. Useimpien metallien pitoisuuksia ja levinneisyyttä vesiekosysteemeissä 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 kulkeu-

tuvat lopullisille hautautumisalueilleen useiden peräkkäisten sedimentaatio-resuspendaatio-vaiheiden kautta.

Kadmium on eliöstölle erittäin myrkyllinen metalli pienissäkin pitoisuuksissa. Se kuuluu ryhmään IIB jaksollisessa järjestelmässä, esiintyen joko neutraalina metallina tai hapetusasteella +2. Merivedessä se esiintyy liuenneina kloridikompleksina ja ilmeisesti jossain määrin myös orgaanisina komplekseina. Anoksisissa olosuhteissa se saostuu tehokkaasti sulfidina.

Sinkki kuuluu myös ryhmään IIB, esiintyen luonnonvesissä vapaana ionina  $Zn^{+2}$  tai heikkoina hydrokso- ja karbonaattikomplekseina. Sinkillä ei ole havaittu myrkkövaikutuksia ainakaan meriympäristössä tavattavissa pitoisuuksissa.

Elohopea on myös sinkin ja kadmiumin sukulaisaine elektronirakenteeltaan, mutta sen sisäinen elektronirakenne kuitenkin poikkeaa näistä enemmän. Elohopean myrkkövaikutus on korostunut erityisesti siksi, että se ympäristössä nopeasti metyloittuu metyylielohopeaksi  $CH_3Hg^+$  tai dimetyylielohopeaksi  $(CH_3)_2Hg$ . Reaktio on mikro-organismien välittämä. Metyylielohopealla on korkea höyrynpaine (sen kiehumispiste on  $94\text{ }^\circ\text{C}$ ), 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. Meriympäristössä elohopea kompleksoituu kloridi-ionien kanssa polykloridiksi ( $HgCl_4^{2-}$ ,  $HgCl_3^-$ ), lisäksi se muodostaa myös hydroksidikomplekseja. Elohopean pitoisuudet ovat kuitenkin merivedessä erittäin pienet.

Lyijy kuuluu jaksollisen järjestelmän ryhmään IV. Hapetusluvun +4 lisäksi se esiintyy myös hapetusluvulla +2. Sen atomiluku (protonien lukumäärä ytimessä) on niin korkea (82), että atomiytimessä on huomattavasti enemmän neutroneita kuin protoneita. Tästä syystä lyijy esiintyy useana isotooppina. Paitsi neljää pysyvää isotooppia (keskimääräinen atomipaino  $M=217.19$ ), lyijy esiintyy myös neljänä radioaktiivisena isotooppina. Lyijy on elohopean ja kadmiumin tavoin alkuaine, jolla ei tunneta biologista käyttötarvetta. Se on myrkyllinen pienissäkin pitoisuuksissa. 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 niukkaliukoisuus. Merivedessä lyijy esiintyy myös liukoisina kloridikomplekseina. Jokilietteen mukana vastaanottaviin vesistöihin kertyy lyijyä, mutta tämä sedimentoituu nopeasti esim. karbonaattina  $PbCO_3$ . Happamissa olosuhteissa lyijy liukenee veteen määperästä, joten graniittiperäisiä alueita koskeva happamoituminen saattaa aiheuttaa lyijyn mobilisaatiota. Hapettomissa olosuhteissa lyijy saostuu liukenemattomana sulfidina. 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. Rauta on tyypillinen siirtymäalkuaine, esiintyen vapaana metallina, kahdenarvoisena ferroionina ja kolmenarvoisena ferri-ionina. Raudalla on suuri merkitys elollisessa luonnossa; vihreiden kasvien klorofyllimolekyyli sisältää rauta-ionin, ja hemoglobiinissa raudan hapetus-pelkistysominaisuuksia käytetään hapen sitomiseen ja kul-

jettamiseen soluihin. Raudan kemialla ja käyttäytymistä erilaisissa olosuhteissa on käsitelty luvussa 6.

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 (pH < 4.5) ja emäksisissä (pH > 10) olosuhteissa alumiinioksidi kuitenkin liukenee, jolloin alumiinin oksidoituminen jatkuu. Ympäristön happamoitumisen myötä aluminosilikaattimineraalien alumiini hydratoituu ja riittävän happamissa olosuhteissa (pH < 4) esiintyy +3 arvoisena alumiini-ionina, joka ilmeisesti vaikuttaa haitallisesti erityisesti kasvien aineenvaihduntaan.

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

Meriveden alumiinipitoisuudet ovat suuruusluokkaa 1 µg/l, eikä alumiinilla ole tällä pitoisuustasolla havaittu mitään toksisia vaikutuksia meriolosuhteissa.

## 7.5 Klooratut hiilivedyt

Synteettiset orgaaniset halogeeniyhdisteet muodostavat merkittävän ympäristömyrkkryhmän. Näitä yhdisteitä on käytössä tuhansittain. Niiden joukossa on useita erittäin myrkyllisiä. Osa yhdisteistä käytetään pestisideinä maan- ja metsänviljelyssä (insektisidit, fungisidit ja herbisidit), osa joutuu luontoon teollisuuspäästöjen mukana. Hyvin tunnetun ryhmän muodostavat DDT-yhdisteet. DDT:ä (1,1,1-trikloori-2,2-di(4-kloorifenyyl)etaani) on käytetty hyönteisten torjuntaan (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 veteen liukenemattomia ja samalla voimakkaasti rasvaliukoisia, mikä mahdollistaa voimakkaan biokertymän. Koska yhdisteet lisäksi ovat tavallisesti hyvin hitaasti luonnossa hajoavia, niillä 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.

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

Moniklooratut bifenyylit (PCB-yhdisteet) ovat samoin kemiallisesti erittäin pysyviä, rasvaliukoisia ja myrkyllisiä, joten nekin muodostavat merkittävän ympäristömyrkkryhmän. PCB-aineilla on suuri sähkövastus, ja ne kestävät korkeita lämpötiloja. Nämä ominaisuudet

det tekivät PCB-yhdisteistä erityisen sopivia eristinnesteitä sähkölaitteisiin, kuten muuntajiin ja kondensaattoreihin, ja myös voiteluöljyjen lisäaineiksi.

Sekä DDT- että PCB-yhdisteiden käyttö ja päästöt ympäristöön on Itämeren alueella 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.

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

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. Koska ne ovat lipidiliukoisia, on eläimistö (kalat ja pohjaeläimet) meriympäristössä sopiva seurantakohte.

Paperiteollisuudessa on valkaisuun käytetty klooria, joka luontoon päästessään muodostaa luonnollisten orgaanisten yhdisteiden, esim. humusaineiden kanssa pysyviä yhdisteitä. Yhdisteiden monimuotoisuuden vuoksi yksittäisten yhdisteiden pitoisuuksien määrittäminen ei ole mielekäästä, vaan niiden pitoisuuksia kuvataan summaparametrien avulla (EOCl; extractable organic chlorine, AOCl; adsorbed organic chlorine; nimitykset viittaavat analyttisiin erotusmenetelmiin). Yleinen käsitys on ollut, että paperiteollisuus tuottaa ylivoimaisesti suurimman osan ympäristöön pääsevistä EOCl-aineista, mutta on myös osoitettu, että näitä aineita voi syntetisoida ainakin merivedessä ja -sedimenteissä luonnollistakin tietä.

## 7.6 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 suoraketjuisia 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.

## 7.7 Humusaineet

Humusaineet muodostavat sekä maaperässä että vesistöissä oleellisen osan orgaanisen hiilen esiintymismuodoista. Suurin osa primaarituotannossa sitoutuneesta hiilestä palaa takaisin kiertoon, joko suoraan orgaanisen hiilen kemiallisen hapettumisen kautta, tai mikrobien välittämässä aineenvaihdunta- ja hapetusreaktioissa. Osa perustuotannossa muodostuneesta aineksesta, tai sen hajoamistuotteista, on kuitenkin sellaista, jota mikrobituotantokaan ei kykene käyttämään hyväkseen. Nimitystä humus käytetään väljästi kuvaamaan suuren molekyylipainon omaavia kompleksisia liukoisia tai liukenemattomia aineita, jotka ovat joko perustuotannon ja orgaanisen aineksen hajoamisen yhteydessä muodostuneita yhdisteitä tai niiden ja erilaisten luonnossa esiintyvien orgaanisten yhdisteiden, kuten aromaattisten hiilivetyjen, fenolien, kinonien, aminoyhdisteiden jne. polymerointi- ja kondensaatio tuotteita. Näistä mutkikkaista reaktioyhdistelmistä käytetään yleisnimitystä humifikaatio.

Humusmolekyyleillä ei ole kiinteää rakennetta, vaan ne ovat eräänlaisia löysiä polymeerejä, joita luonnehtivat suuri molekyylipaino (useita tuhansia tai jopa satoja tuhansia), ja erilaiset funktionaaliset ryhmät, kuten hydroksidi-, fenoli-, amino- ja karbonaattiryhmät. Humus- ja fulvoaineet määritellään sen mukaan, miten ne saadaan ekstrahoiduksi näytteestä. 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.

Erityisesti vesistöissä suuri osa liuenneesta "hiilestä" on humus- tai fulvohappoja, ja näissä aineissa on myös merkittävä osa liuenneesta typestä. Sedimenttiaineksen orgaaninen materiaali on myös suurelta osin humusta. Liuenneet humusaineet aggregoituvat erilaisissa olosuhteissa (mm. suolapitoisuuden vaihdellessa), ja adsorboituvat savimineraaleihin, lopulta vähitellen sedimentoituen. Humusaineiden tyyppi on pääasiassa peräisin kasviplanktonin proteiineista. Humusaineet sisältävät sitävästoin vain vähän fosforia. Alkuainesuhteita käytetäänkin humusaineiden alkuperän osoittamiseen. Koska humusaineet ovat muodostuneet suuresta joukosta erilaisia alifaattisia (suoraketjuisia) ja aromaattisia yhdisteitä (fenoleita, hiilihydraatteja, proteiineja jne.), joiden määrät vaihtelevat yhdisteiden alkuperän mukaan, myös humuksen alifaattisuutta/aromaattisuutta käytetään sen alkuperän osoittamiseen.

Alkuainesuhteiden lisäksi luonnollisten isotooppien, erityisesti hiilen ja typen isotooppien  $^{13}\text{C}$  ja  $^{15}\text{N}$ , suhteita käytetään hyväksi humusaineiden (ja myös yleensä sedimentoituvan materiaalin) alkuperän osoittamiseen. Planktonituotanto käyttää meriveden nitraattia ja liuennutta hiilidioksidia (siis bikarbonaattia). Mikäli sedimentin orgaaninen materiaali on peräisin pääasiassa planktonista, sen isotooppisuhteet olisivat lähellä meriveden liuenneen hiilen ja nitraatin isotooppisuhteita. Toisaalta, mikäli pääasiallinen lähde on sinilevä, joka käyttää suoraan ilmakehän typpeä, muistuttaa sedimenttihumuksen typen isotooppisuhteet ilmakehän typen isotooppisuhdetta.

Itämeressä humusaineet ovat merkittävä osa orgaanisen hiilen kiertokulkua. Niitä muodostuu orgaanisten 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 keller-täväksi, jopa ruskeaksi. Itämerellä Perämeren vesi, jossa on runsaasti suoperäistä humus-ainetta, on selvästi ruskeampaa kuin Merenkurkun eteläpuolella olevan Selkämeren vesi. Mahdollisesti veden humusaineet koaguloituvat ja saostuvat suolapitoisuuden noustessa eteläänpäin mentäessä, ja tästä syystä, mutta myös luonnollisesti laimenemisestä aiheutuen, veden väri muuttuu.

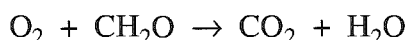
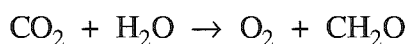
Humusmolekyylit sisältävät suuren joukon erilaisia funktionaalisia ryhmiä, kuten karboksyyli-, fenoli-, kinoni-, karbonyyli- ja aminoryhmiä, joiden tunnistaminen on oleellinen osa humusainetutkimuksia. Itse humusmolekyylin rakenteen tunteminen on yleensä toisarvoista, sillä humuspolymeerin monimuotoisuudesta ja suuresta koosta aiheutuen rakenteen selvittäminen on lähes mahdotonta. Lisäksi näytteiden käsittelymenetelmät useimmiten väistämättä osittain rikkovat humusmolekyylin rakennetta. Sensijaan funktionaaliset ryhmät määräävät humusmolekyylin kemiallisen käyttäytymisen. Funktionaalisten ryhmiensä kautta humusaineet kompleksoivat mm. meriveden raskasmetalleja. Ilmeisesti esim. Itämeren meriveden sisältämästä liuenneesta kuparista noin puolet on kompleksoituneena humusaineisiin. Samoin muut raskasmetallit, kuten elohopea ja vähäisemmässä määrin lyijy ja kadmium, ovat ilmeisesti sitoutuneet humukseen, mikä vaikuttaa näiden metallien myrkkyyvaikutukseen, eli niiden "biosaatavuuteen" (bioavailability). Tätä sitoutumista on kuitenkin vaikea määrittellä kvantitatiivisesti, sillä ligandi - metalli kompleksoituminen ei humusaineid- den kohdalla ole voimakas. Merikemiallisessa kirjallisuudessa julkaistut metalli - humus- tasapainovakiot ovat siis mitä suurimmassa määrin "ehdollisia" (conditional stability constants", sillä ne riippuvat aina monesta seikasta, kuten käytetystä analyttisestä mene- telmästä. Humusaineet myös pienentävät veden pintajännitystä, mikä saattaa lisätä orgaa- nisten pollutanttien liukoisuutta.

## 8. HIILIDIOKSIDITASAPAINOT JA ALKALITEETTI

### 8.1 Hiilen kiertokulku

Suurin osa maapallon hiilestä on sitoutunut karbonaatteina 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.

Hiilen kierron pääkomponentit ovat orgaaninen biomateriaali ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ja hiilidioksidi  $\text{CO}_2$ . 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. Hiilen biologinen kierto perustuu hiilidioksidin pelkistymiseen auringon säteilyenergian avulla orgaaniseksi hiileksi, ja tämän orgaanisen hiilen uudelleen hapettumiseen hengitys- ja hajoamisreaktioissa:



Jälkimmäinen reaktio, hiilen hapettumisreaktio ("orgaanisen" hiilen hengitys- ja hajoamisreaktio), on spontaani. Edellinen reaktio, yhteyttämisreaktio, edellyttää ulkoista energia-lähdettä, auringon valoa, voidakseen tapahtua, sekä lisäksi sellaiset ympäristösuhteet, joissa elektroneja on saatavilla pelkistymisen toteutumiseksi. Nämä olosuhteet löytyvät klorofyllimolekyylissä.

Metaani ( $\text{CH}_4$ ), hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ), hiilimonoksidi ( $\text{CO}$ ) ja "orgaaninen hiili" ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ovat hiilen globaalin biologisen kierron pääkomponentit. Maapallon alkuaikoina vallinneet pelkistävät olosuhteet ovat ylläpitäneet hiiltä metaanina ja muina hiilivetyinä, mutta happea yhteyttävien kasvien ilmaannuttua hiilidioksidia on alkanut esiintyä enenevässä määrin. Metaani hapettuu ensin hiilimonoksidiksi, mikä edelleen hapettuu hiilidioksidiksi. Hiilen pääkomponentti ilmakehässä on hiilidioksidi, jota on noin 320 ppm, eli suuruusluokkaa  $54000 \times 10^{12}$  moolia. Metaania ilmakehässä on vain noin 1.6 ppm ja hiilimonoksidia noin 0.1 ppm. Koska ihminen käyttää nyt lyhyessä ajassa hyväkseen miljardien vuosien aikana keräytyneet fossiilisten polttoaineiden varastot, hiilidioksidin määrä kasvaa vuosittain noin 0.9 ppm, eli hiilidioksidimäärä kasvaa vuosittain  $107 \times 10^{12}$  moolia. Hiilidioksidin pelkistysreaktio (yhteyttäminen) kuluttaa vuosittain suuruusluokkaa  $5000 \times 10^{12}$  moolia olevan määrän, josta noin puolet sitoutuu valtamerien planktonituotantoon, toinen puoli maan pinnalla olevien vihreiden kasvien yhteyttämisreaktiossa. Lähes vastaava määrä vapautuu vuosittain orgaanisen hiilen hapettuessa hengitys- ja hajoamisreaktioissa ( $4800 \times 10^{12}$  moolia vuodessa), sekä orgaanisen aineen käymisreaktioissa kautta metaanin kautta ( $145 \times 10^{12}$  moolia vuodessa). Lisäksi pieniä määriä sitoutuu ja vapautuu kalsiumkarbonaatti-reaktioissa. Määrällisesti yhteyttämis-hengitysreaktiotakin merkittävämpi prosessi hiilen kierrossa on hiilidioksidin liukeneminen valtamerien pintavesikerrokseen korkeilla leveysasteilla (kylmiin vesiin), ja vastaava vapautuminen merestä ilmakehään lämpimissä valtamerissä (ks. valtamerien kierto seuraavassa kappaleessa). Tässä prosessissa siirtyy vuosittain  $8300 \times 10^{12}$  moolia. Näiden merkittävimpien prosessien perusteella voidaan laskea, että hiilen viipymisaika (ks. kappale 10).

$$\tau = M/(dM/dt) \quad (M = \text{kokonaismassa, } dM/dt = \text{siirtymisnopeus})$$

ilmakehässä on suuruusluokkaa 4 vuotta (edellä otettiin huomioon vain määrällisesti merkittävimmät prosessit).

Hiilidioksidi liukenee veteen muodostaen bikarbonaattia ja karbonaattia (ks. myöh. tässä kappaleessa). 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 kalsium-magnesiumyhdisteinä, vaikka vuosittain tässä sedimentaatioprosessissa hiilen nettosiirtymä on vain noin  $12 \times 10^{12}$  moolia. Valtaosa maapallon hiilestä onkin sitoutuneena pysyvinä karbonaattiyhdisteinä sedimenteissä ja kallioperässä; sedimenteissä arvioidaan olevan noin  $50 \times 10^{20}$  moolia hiiltä, ja orgaanisena hiilenä (mm. fossiilisinä polttoaineina)  $10 \times 10^{20}$  moolia. Tärkein poistotie on nykyisin fossiilisten polttoaineiden nopea käyttö, noin  $400 \times 10^{12}$  moolia hiiltä vuodessa. Sedimenteissä ja kallioperässä oleva hiili ei siis nykyisin ole tasapainotilassa sitoutumisen ja vapautumisen suhteen, joten "viipymäajalla" ei tässä tapauksessa ole mieltä. Todellisessa tasapainotilanteessa hiilen viipymäaika sedimenteissä olisi satoja miljoonia vuosia.

Merivedessä hiiltä on sekä liuenneena hiilidioksidina (keskimäärin noin 0.5 ppm, eli  $5.8 \times 10^{16}$  moolia), hiukkasaineena ( $0.5 \times 10^{16}$  moolia) ja elollisena biomassana ( $580 \times 10^{12}$  moolia). Määrällisesti merkittävimmän varaston muodostaa kuitenkin liuenneen hiilidioksidin reagoitessa veden kanssa muodostuva bikarbonaatti, jonka määrä valtamerissä on  $3.2 \times 10^{18}$  moolia. Kun tärkeimmät hiilivuot, yhteyttäminen/hengitys ja liukeneminen/vapautuminen ilmakehään, otetaan huomioon, saadaan siis hiilen keskimääräiseksi viipymäajaksi valtamerissä noin 300 vuotta. On tietysti todettava, että tämä arvo on vain suuntaantava, se ei ota huomioon niitä reaktioita ja prosesseja, joihin hiili osallistuu vesifaasissa. Esimerkiksi elollisessa biomassassa hiilen viipymisaika on paljon lyhyempi;

$$\tau = 580 \times 10^{12} / 2500 \times 10^{12} = 0.23 \text{ vuotta.}$$

Tämä vastaa siis suunnilleen yhtä kasvukautta. Kemialliset tärkeimmät meriveden koostumusta säätelevät prosessit ovat redox-potentiaali, pH ja liukenemis-saostumistasapainot. Vesimassojen sekoittuminen on tärkeä fysikaalinen prosessi, joka myös säätelee meriveden koostumusta. Kuitenkin tärkein useimpien liuenneiden aineiden koostumusta säätelevä tekijä on biologinen kierto. Ns. perustuotannossa pintavedessä muodostunut orgaaninen hiukkasaines vajoaa pohjaan, ja osallistuu mennessään erilaisiin biogeokemiallisiin reaktioihin. Sedimentin pinta-aines poikkeaa usein huomattavasti pintakerroksessa muodostuneesta materiaasta.

Vesialtaan tuottava pintakerros on yleensä vain muutaman kymmenen metrin paksuinen, valtamerissäkin korkeintaan noin 100 metriä. Tuotannolle välttämätön auringonvalo ei pääse syvemmälle. Itämeren sameassa vedessä tuottava kerros on vain noin kymmenen metrin paksuinen. Perustuotannossa (primary production) muodostuva kasviplankton on ravintona eläinplanktonille (secondary production), joka poistaa jätteensä fekaalirakeina (fecal pellets). Fekaalirakeet ovat ravintona muille organismeille, mm. bakteereille. Suurin osa perustuotannossa sitoutuneesta orgaanisesta materiaasta kiertää siis yhä uudelleen ja uudelleen tuottavassa pintakerroksessa. Pieni osa orgaanisesta materiaasta vajoaa vain hitaasti muuttuen pohjaa kohti, ollen ravintoa muille eläinpopulaatioille, joiden eritteet puolestaan kiertävät vastaavasti vesimassassa tai vajoavat edelleen kohti pohjaa. Vajoavien

eliöiden pehmeät osat hajoavat ja liukenevat biologisissa prosesseissa nopeasti. Kovat osat liukenevat puolestaan pääasiassa vain kemiallisissa prosesseissa, jotka ovat paljon hitaampia. Näin vajoavan orgaanisen aineen kemiallinen koostumus muuttuu koko ajan.

Orgaaninen aines koostuu lähes kokonaan hiilestä, hapesta, vedystä, typestä ja fosforista. Lisäksi eläinlajien kovat osat (kuori, luusto) tarvitsevat kalsiumia ja hiukan piitä muodostukseen. Hiiltä, happea ja vetyä on runsaasti saatavilla, mutta typpeä ja fosforia on usein vain rajoitetusti saatavilla biologisesti käyttökelpoisessa muodossa. Tästä syystä nitraatti ja fosfaatti ovat kaksi tärkeintä kasviraavinnettä. Eräät levälajit tosin pystyvät käyttämään hyväkseen suoraan ilmakehästä liuenntua typpeä.

Korkeilla leveysasteilla, missä jääpeite estää tuotannon kylmänä vuodenaikana, edellä esitetyt seikat johtavat planktonkukinnan vuodenaikaisrytmiin, ja eri planktonlajien kukintahuippujen jaksoihin. Keväällä jäiden lähdettyä alkaa voimakas piileväkukinta, joka kuluttaa nopeasti loppuun talven aikana pintaveteen kertyneet nitraatti- ja fosfaattivarannot. Sen ja sitä seuraavan eläinplanktonin vajottua pohjaan alkaa syyskesällä usein voimakas sinilevä-tuotanto, joka kykenee käyttämään ilmakehästä liuenntua typpeä (nitrogen fixation).

Vesimassan hiukkasaine (seston) on kooltaan vaihtelevaa. Kokoluokka 1-10 µm käsittää bakteerit ja ns. pelagiaaliset levät, piilevät, ja epäorgaaniset savimineraalihiukkaset (K-, Al-, Ca-silikaatit) ja liukenemattomat hydroksidit, kuten Fe(OH)<sub>3</sub>. 10-100 µm kokoiset hiukkaset ovat usein fekaalituotteita ja muuta jätettä, sekä leviä. Levät, epäorgaaninen hiukkasmateriaali ja jätteet muodostavat lisäksi suuria, silmin nähtäviä aggregaatteja, joiden koko voi olla useita millimetrejä.

Orgaanisen hiukkasaineksen määrä vaihtelee vuodenaikojen, sekä valtamerissä myös alueittain. Runsaasti tuottavat eutrofiset alueet ovat yleensä valtamerien reuna-alueita ja erityisesti suuren valuma-alueen omaavia lähes suljettuja merialueita (Itämeri), kun taas vähän tuottavat oligotrofiset alueet ovat valtamerien keskellä.

Osa vesimassan orgaanisesta aineksesta on analyttiseltä kannalta liuenneessa muodossa. Tällaisia ovat pienten hiukkasten muodostamat suspensiot, sekä humusaineet.

## 8.2 Hiilidioksidireaktiot

Monien aineiden liukoisuus ja olomuodot, sekä biologisten prosessien nopeus riippuvat veden happamuudesta. Esimerkiksi ammoniakki on happamassa liuoksessa ammonium-ionina, mutta emäksisessä lähes kokonaan ammoniakkikaasuna. Samoin rikkivedyn ja hiilidioksidin olomuodot riippuvat kokonaan pH:sta.

Tärkein luonnonvesien pH-arvoa säätelevä tekijän muodostavat hiilidioksidin liukeneminen ja hiilidioksidin reaktiot.



Hiilidioksidin pitoisuus ilmakehässä on 0.03%. Se liukenee veteen Henryn lain mukaan, ja muodostaa hiilihappoa, joka dissosioituu bikarbonaatiksi ja karbonaatiksi, riippuen pH:sta. Toisaalta pH luonnonvesissä määräytyy suurelta osin hiilidioksidin reaktioista. Hiilidioksidia vapautuu erilaisten hajoamis- ja hengitysprosessien tuotteena, ja suljetuissa systeemeissä (esim. pohjavesissä) hiilidioksidipitoisuus voi olla paljon suurempi kuin ilma-

kehän kanssa tasapainossa olevassa vesimassassa. Hiilidioksidia sitoutuu yhteyttämisprosessissa, ja myös saostumalla karbonaateina.

Hiilidioksidireaktioiden komponentit ovat:

$\text{CO}_2(\text{g})$	ilmakehän hiilidioksidi
$\text{CO}_2(\text{aq})$	liuennut hiilidioksidi
$\text{H}_2\text{CO}_3$	dissosioitumaton hiilihappo
$\text{HCO}_3^-$	bikarbonaatti-ioni
$\text{CO}_3^{=}$	karbonaatti-ioni
$\text{H}^+$	vetyioni (protoni)
$\text{OH}^-$	hydroksyyli-ioni

Vesiliuoksissa liuennut hiilidioksidi ja dissosioitumaton hiilihappo ovat analyttisesti identtiset, joten merkitään

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

Hiilihappotasapainon reaktiot ovat seuraavat:

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2(\text{aq})$	$K_h$
$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$	$K_m$
$\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1$
$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{=} + \text{H}^+$	$K_2$
$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{=}$	$K_{sp}$
$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ = \text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^-$	$K_{sp}/K_2$
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w$

Tasapainovakioiden arvot riippuvat lämpötilasta ja suolapitoisuudesta:

Suolaton (makea) vesi:

T	$\text{p}K_h$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_{sp}$	$\text{p}K_m$
0	1.11	6.58	10.63		
10	1.27	6.46	10.49	8.15	
20	1.41	6.38	10.38	8.28	2.8

Merivesi (35 PS-asteikolla):

T	pK <sub>h</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
0	1.19	6.15	9.40
10	1.34	6.08	9.28
20	1.47	6.02	9.17

Merkitään eri lajien ioniosuudet seuraavasti:

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

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \alpha_0 C_T$$

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

$$[\text{CO}_3^{=}] = \alpha_2 C_T$$

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

$$1/\alpha_0 = C_T/[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

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

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

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

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

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:

$$C_i = K_i P_i,$$

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

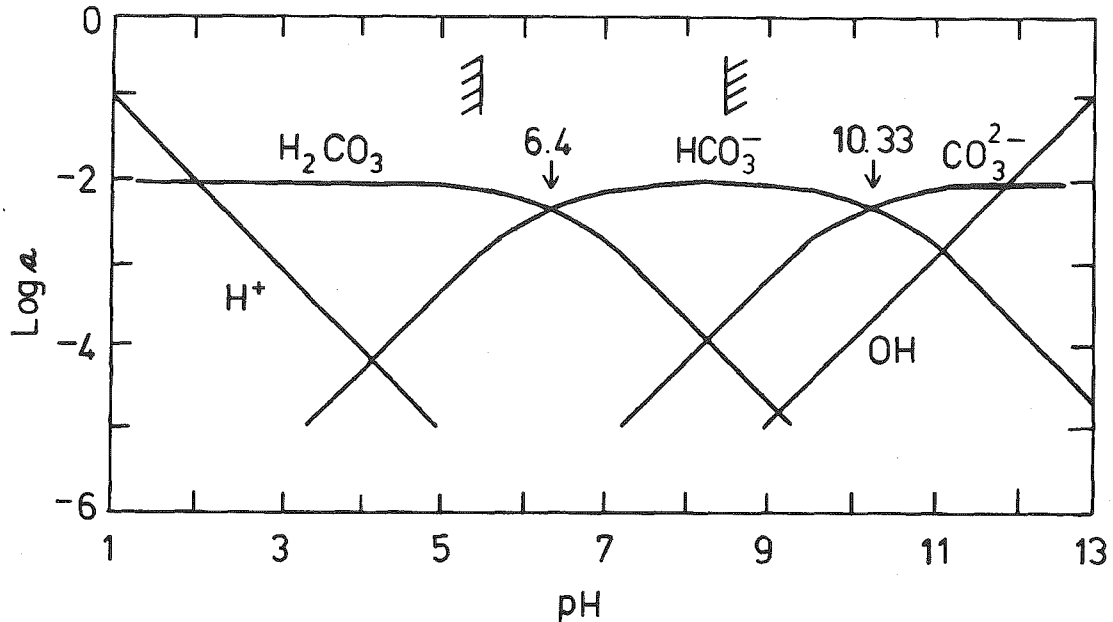
Hiilidioksidikomponenttien pitoisuudet ovat siis:

$$C_T = (1/\alpha_0)K_h P_{\text{CO}_2}$$

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

$$[\text{CO}_3^{2-}] = (\alpha_2/\alpha_0)K_1K_2P_{\text{CO}_2} = (K_1K_2/[\text{H}^+]^2)K_1P_{\text{CO}_2}$$

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

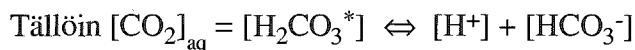


Kuva 8.1

### 8.3 CaCO<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - tasapainot luonnossa

Vesiympäristössä ja luonnossa yleensäkin hiilidioksidireaktiot ovat moninaiset, eikä tasapainojen asettumista ole aina yksinkertainen asia monien yhtäaikaan voimassa olevien reaktioiden vaikuttaessa. Otetaan sen vuoksi esimerkkejä eräistä yksinkertaistetuista tilanteista, jotka kuitenkin kuvaavat ainakin suuntaa-antavalla tarkkuudella tasapainon asettumista erilaisissa luonnossa esiintyvissä todellisissa olosuhteissa.

a) Puhdas CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O liuos, ei yhteyttä ilmakehään eikä CaCO<sub>3</sub>-faasiin.



Tasapainossa siis  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ , joten

$$x^2/C_T = K_1 \Rightarrow x = \sqrt{(C_T K_1)}$$

Esim. edellä olevassa kuviossa (kuva 7.4)  $C_T = 10^{-2}$ , jolloin  $x = [\text{H}^+] = 10^{-4.2}$  eli tasapaino asettuu pH-arvoon 4.2 (tämän tietysti näkee kuvioista suoraankin, protonipitoisuus = bikarbonaattipitoisuus pH-arvossa 4.2).

Yllä kuvattu systeemi on tietysti idealisoitu, mutta se toimii esimerkkinä pohjaveden ominaisuuksista maaperässä jossa ei ole kalsiumkarbonaattia. pH määräytyy suoraan hiilihaapon kokonaispitoisuudesta.

b) CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O - ilmakehä, ei yhteyttä CaCO<sub>3</sub>-faasiin.

Graniittikallioperän järvesisissä ionipitoisuudet ovat erittäin pienet, vesi on lähes tislattua, ellei kysymys ole kovin kuormitetusta vesialueesta. Tällöin periaatteessa hiilidioksidin liukeneminen ilmakehästä veteen määrää pH-arvon. Planktonkukinnan aikana veteen sitoutuu huomattavat määrät ilmakehän hiilidioksidia, joka nopeasti muuntuu orgaaniseksi hiileksi, eikä tilanne ole tasapainossa. Ratkaistaan tasapainotilanne käyttäen kahta tapaa, ensin approksimoiden siten, että jätetään huomiotta hiilihapon toinen happovakio, ja sitten katsotaan miten ratkaisu vaikeutuu jos pyritään tarkkaan ratkaisuun.

*1. tapa:* 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. Hiilidioksidin osapaine ilmakehässä on n.  $3 \times 10^{-4}$  atm.

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

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

$$\text{pH} = 0.5(6.38 + 1.41 + 3.5) = 5.65$$

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 (ks. kuva 7.3).

*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 lisäksi

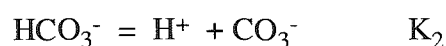
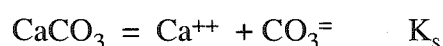
$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}^+] \text{ (varausehto)}$$

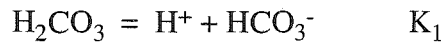
Tästä tulee 3. asteen yhtälö pH:n ratkaisemiseksi. Tavallisesti siis tyydytään approksimoi-  
viin laskutapoihin.

**c)  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , ei yhteyttä ilmakehään.**

Tätä muistuttava tilanne saattaa muodostua pohjaveteen syvällä kalsiittimaaperässä, missä orgaanisen materiaalin määrä on vähäinen (hiilidioksidia ei muodostu).

Tasapainoreaktiot:





$$[\text{Ca}^{++}] = C_T$$

Lisäksi varausehto:

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

Systeemissä on siis 6 tuntematonta,  $[\text{Ca}^{++}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{C}_2\text{CO}_3^*]$  ja  $[\text{OH}^-]$  ja 6 yhtälöä, joten se on ratkaistavissa.

$$[\text{Ca}^{++}] = K_s / [\text{CO}_3^{2-}] = K_s / (C_T \alpha_2)$$

Toisaalta myös  $[\text{Ca}^{++}] = C_T$ , joten

$$[\text{Ca}^{++}] = \sqrt{(K_s / \alpha_2)}$$

Elektroneutraalisuusehto voidaan myös kirjoittaa muotoon

$$C_T(2 - \alpha_1 - 2\alpha_2) + [\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+] = 0, \text{ eli}$$

$$\sqrt{(K_s / \alpha_2)}(2 - \alpha_1 - \alpha_2) + [\text{H}^+] - K_w / [\text{H}^+] = 0$$

Yhtälön ratkaisu on  $\text{pH} = 9.9$ .

Muodostuvan systeemin emäksisyys onkin odotettavissa, sillä kalsiumkarbonaatin liueteissa vapautuva  $\text{CO}_3^{2-}$ -ioni toimii emäksenä. Muut pitoisuudet ovat

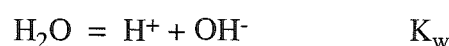
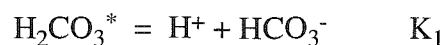
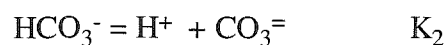
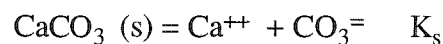
$$\text{pCa} = 3.9, \text{pHCO}_3 = 4.05, \text{pCO}_3 = 4.4$$

$$\text{alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4.05} + 2 \times 10^{-4.4} = 1.69 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{p(alk)} = 3.77.$$

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

$$(\text{P}_{\text{CO}_2} = 3 \times 10^{-4} \text{ atm} \Rightarrow \log \text{P}_{\text{CO}_2} = 3.5)$$

Reaktiot:



Lisäksi, koska on tasapainossa ilmakehän kanssa on voimassa

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H \text{P}_{\text{CO}_2} (= a_0 C_T)$$

ja elektroneutraalisuusehto

$$2[\text{Ca}^{++}] = [\text{H}^+] = C_p (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [\text{OH}^-]$$

⇒ 6 yhtälöä ja 6 tuntematonta

$$[\text{Ca}^{++}] = K_s / [\text{CO}_3^{2-}] = K_s / (C_T \alpha_2), \text{ ja}$$

$$C_T = K_H P_{\text{CO}_2} / \alpha_0, \text{ joten}$$

$$[\text{Ca}^{++}] = K_s \alpha_0 / (K_H P_{\text{CO}_2} \alpha_2)$$

Sijoittamalla  $[\text{Ca}^{++}]$  ja  $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$  elektroni neutraalisuusehtoon voidaan  $[\text{H}^+]$  ratkaista;  $\text{pH} = 8.4$ .

$\text{pH}$ :n pudotus e)-kohtaan verrattuna oli odotettavissa, koska systeemiin liukeni ilmakehästä hiilidioksidiä, joka muodosti vedessä hiilihappoa. Muut pitoisuudet ovat  $\text{pCa} = 3.3$ ,  $\text{pHCO}_3 = 3.0$ ,  $\text{pCO}_3 = 5.0$ ,  $\text{pH}_2\text{CO}_3 = 5.0$ ,  $\text{p(alk)} = \text{pHCO}_3 = 3.0$ .

Tuloksen perusteella todetaan, että elektroneutraalisuusehto olisi voitu kirjoittaa yksinkertaisemminkin:

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

sillä muut komponentit ovat vähintään 2 kertaluokkaa pienemmät. Lasku voidaan esittää seuraavasti:

Valtamerivedessä pääkationien pitoisuuksien summa on hieman suurempi kuin pääanionien pitoisuuksien summa. Erotus tasapainottuu hiilidioksiditasapainon avulla. Tästä aiheutuva bikarbonaattipitoisuus on valtamerivedessä n.  $2.3 \times 10^{-3}$  mol/l.

$$P_{\text{CO}_2} = 10^{-4.00+0.48} = 10^{-3.52}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3.00+0.36} = 10^{-2.64}, \text{ ja siis}$$

$$[\text{H}^+] = K_{a1} K_p P_{\text{CO}_2} / [\text{HCO}_3^-]$$

$$= 10^{-6.01-1.47-3.52+2.64} = 10^{-8.36}, \text{ eli puhtaalle valtamerivedelle}$$

$$\text{pH} = 8.36.$$

**Esim. 8.1.** Laske mikä vaikutus olisi ilmakehän hiilidioksidipitoisuuteen sillä, että valtameriveden  $\text{pH}$  muuttuisi 0.10 yksikköä pienemmäksi.

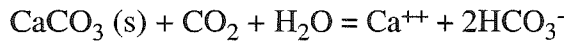
$$\text{pH} = 8.36 - 0.10 = 8.26,$$

$$P_{\text{CO}_2} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / (K_{a1} K_p)$$

$$= 10^{-8.26-1.47+6.01+2.64} = 3.8 \times 10^{-4.00}$$

Liuoskemian mittapuiden mukaan tällainen varsin vähäinen  $\text{pH}$ -muutos siis muuttaisi ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta selvästi enemmän kuin mitä nykyisestä fossiilisten polttoaineiden nopeasta kuluttamisesta aiheutuu.

Eo. kohtien c) ja d) tulosten mukaan hiilidioksidin liukeneminen veteen lisää kalsiumkarbonaatin liukoisuutta. Kokonaisreaktioyhtälö on



**Esim. 8.2.** Sovellutuksena voidaan laskea, miten nopeasti marmori liukenee sadeveteen, kun sademäärä on esimerkiksi 100 cm/v.

Kohdan d) mukaan tasapainotilanteessa (joka täytyy olettaa)

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}] &= 10^{-3.3} \approx 0.0005 \text{ mol/l} \\ &= 2 \times 10^{-2} \text{ g/l} = 20 \text{ g m}^{-3} \end{aligned}$$

Vesitilavuus, johon  $\text{CaCO}_3$  liukenee, on vuodessa  $100 \text{ cm} \times A$  ( $A = \text{pinta-ala}$ ) =  $1 \text{ m} \times A$ .

Vuodessa liuennut  $\text{Ca}^{++}$ -määrä on siis

$$20 \text{ g m}^{-3} \times 1 \text{ m A, eli } \text{CaCO}_3\text{:a } 50 \text{ g m}^{-3} \times A (\text{m})$$

Kiinteän marmorin tiheys  $\approx 2.7 \text{ g cm}^{-3}$ , joten jos sitä syöpyy vuodessa  $h \text{ cm}$ :

$$h \times 2.7 \times 10^6 = 50 \times (\text{m}), \text{ ja siis}$$

$$h = (50/2.7) \times 10^{-6} = 18.5 \text{ mm/vuosi.}$$

Marmoripatsaat siis voivat syöpyä tuhannessa vuodessa lähes pari senttiä pelkästään seisomalla sadevedessä. Luonnollisesti tämä on liioiteltu arvo, sillä todellisuudessa liukeneminen ei tapahdu niin nopeasti, että kalsiumkarbonaatti ehtisi muodostaa kyllästyspitoisuuden veteen.

Tässä laskussa käytettiin tuloksia, jotka perustuivat d)-kohdan tarkkaan ratkaisuun. Sitä voidaan verrata tulokseen, joka saadaan käyttämällä likimääräistä elektronegatiivisuusehtoa  $2[\text{Ca}^{++}] \simeq [\text{HCO}_3^-]$  ja olettamalla pH tunnetuksi ( $\approx 8.4$ ).



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

$$\text{sij. } 2 [\text{Ca}^{++}] = [\text{HCO}_3^-]$$

$$2[\text{Ca}^{++}]^2 = [\text{H}^+] K_s/K_2$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{++}] = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{10^{-8.3}}{10^{-10.4}} 10^{-8.4} = 10^{-3.3}$$

Saadaan siis sama tulos kuin edellä.

Sateet eivät kuitenkaan nykyaikana ole puhdasta vettä johon on liuennut vain hiilidioksidia, vaan niihin on liuennut myös vahvoja happoja.

**Esim. 8.3.** Jos esim. sadeveden  $\text{pH} = 4$ , liukenee marmorilla huomattavasti enemmän:

$$[\text{Ca}^{++}]^2 = \frac{1}{2} \frac{10^{-8.3}}{10^{-10.4}} \times 10^{-4} = 10^{-2.2}$$

$$[\text{Ca}^{++}] = 10^{-1.1} = 0.079 \text{ mol/l} = 3.2 \text{ g/l.}$$

Marmori syöpyy siis näissä olosuhteissa  $160 \times$  nopeammin kuin puhtaan sadeveden vaikutuksesta, eli sitä kuluu  $2960 \text{ mm}/1000\text{v} \sim 3 \text{ mm}/\text{vuosi}$ .

Tässäkin luonnollisesti esimerkki on sikäli vääristelty, ettei se ota huomioon kalsiumkarbonaatin liukenemisen kinetiikkaa. Reaalisessa tilanteessa ei sadeveteen ehdi tietenkään muodostua kalsiumkarbonaatin tasapaino- eli kyllästyspitoisuutta, ja näin marmorin todellinen liukeneminen ei ole aivan näin nopeaa. Kuten jokainen voi restauroimattomia antiikin patsaita katsellessaan todeta, happosateet kuitenkin selvästi ovat nopeuttaneet marmorin rapautumista. Samoin kannattaisi harkita tarkasti pitäisikö rakennusten ulkoverhoukseen käyttää marmori- vai graniittilevyjä.

## 8.4 Alkaliteetti

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 liunneen hiilidioksidin ansiosta, joten se kykenee tehokkaasti liuottamaan mineraaleja. Luonnonvesien pH muodostuu lähinnä liunneen hiilidioksidin ja liunneiden emäksisten mineraalien, aluminosilikaattien ja karbonaattien dissosiaatiosta ja tasapainoista. pH-arvo on lähellä neutraalia, joten ilman puskuroivaa mekanismia pienetkin happo- tai emäslisäyokset vaikuttaisivat voimakkaasti happamuuteen.

Jos lasketaan yhteen meriveden pääkationien ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ) pitoisuuksien summa, voidaan todeta, että se on hiukan suurempi kuin pääanionien ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ) pitoisuuksien summa.

Merivedessä olevien heikkojen happojen anionien täytyy tasapainottaa tämä positiivinen varaus. Tärkeimmät anionit ovat karbonaatti ja bikarbonaatti. Käytännössä tärkein on bikarbonaatti (kuva 8.1). Merivesissä on lisäksi boraattia ja silikaattia, mutta niiden pitoisuudet ovat häviävän pieniä bikarbonaattiin verrattuina. Tätä positiivisten kationien varausylimäärää kutsutaan alkaliteetiksi (alkalinity), koska sen tasapainottavat karbonaatti ja bikarbonaatti käyttäytyvät emäksisesti, eli ne neutraloivat happoja.

Alkaliteetti kuvaa siis veden puskurikykyä. Luonnonvesissä alkaliteetti vastustaa esim. happosateiden vaikutusta. Merivesissä, myös Itämeressä, alkaliteetti on niin suuri, ettei happosateilla ole mitään vaikutusta. Fennoskandian alueella kallioperä on graniittia, joten täällä järvivesissä on hyvin vähän mitään ioneja. Alkaliteetti on siis lähes olematon, ja hapan laskeuma voi vaikuttaa hyvin voimakkaasti järvien pH-arvoon. Keski-Euroopan kallioperä on pääasiassa kalsiittia, joten järvivesiin on liunneena runsaasti kalsiumkarbonaattia. Dissosioitunut karbonaatti puskuroi järvivedet happomuutoksia vastaan.

Alkaliteetti aiheutuu siis epäorgaanisten pääionien varausepätasapainosta. Tästä johtuen se on merivedessä suhteellisen konservatiivinen ja sitä voidaan näin ollen käyttää myös vesimassojen kuvaukseen. Biologiset prosessit vaikuttavat kuitenkin alkaliteettiin, joten tarkkaan ottaen alkaliteetti ei ole aivan konservatiivinen suure.

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

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

Toisaalta bikarbonaatin ja karbonaatin varausten summan tulee olla yhtä suuri kuin kationiylimäärän varaus, eli siis yhtä suuri kuin alkaliteetti:

$$\begin{aligned} \text{alk} &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ &= [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

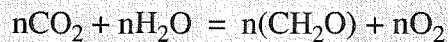
Koska  $[\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+]$ , on usemmissa tapauksissa voimassa

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

$$\text{alk} = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2)$$

Alkaliteetti on suhteellisen helppo mitata kokeellisesti. Makeissa vesissä ja Itämeressä alkaliteettia voidaan pitää lähinnä ekologisena muuttujana; se kuvaa vesimassan puskurikykyä pH-muutoksia (happosateita) vastaan. Lisäksi sen ja pH:n avulla voidaan laskea vesimassaan liunneen epäorgaanisen kokonaishiilen  $C_T$  (siis liunneen hiilidioksidin) määrissä tapahtuneita muutoksia.

**Esim. 8.4.** Fotosynteesissä sitoutuneen hiilen määrä voidaan laskea mittaamalla pH ajan funktiona, olettaen alkaliteetti konservatiiviseksi. Reaktioyhtälö on luonnollisesti:



Voimakkaan fotosynteesikauden aikana meriveden pH muuttui kolmessa tunnissa arvosta 9 arvoon 9.5. Alkaliteetti oli

$$8.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

$$\text{p}K_1 = 6.3$$

$$\text{p}K_2 = 10.2$$

$$\text{p}K_h = 1.5$$

$$(\alpha_1 + 2\alpha_2)_{\text{pH}=9} = 1.059$$

$$(\alpha_1 + 2\alpha_2)_{\text{pH}=9.5} = 1.165$$

$$C_T' (\alpha_1 + 2\alpha_2) = C_T' \times 1.059 = 8.5 \times 10^{-4} \Rightarrow C_T' = 8.026 \times 10^{-4}$$

$$C_T'' (\alpha_1 + 2\alpha_2) = C_T'' \times 1.165 \Rightarrow C_T'' = 7.296 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow \Delta C_T = 0.73 \times 10^{-4} \text{ mol/3h} = 0.876 \text{ mg/3h}$$

$$= 2.92 \text{ mg/h}$$

Erialaisten vesien sekoittuessa on konservatiivisten suureiden (kuten saliniteetin) muodostuminen laskettavissa yksinkertaisesti tilavuuksien suhteessa. Esimerkiksi happamuus pH ei kuitenkaan ole konservatiivinen, vaan sen laskemiseksi on otettava huomioon meriveden alkaliteetin muodostuminen ja hiilidioksiditasapainon asettumisen mahdollisesti edellyttämät  $\text{CO}_2$ -reaktiot meriveden ja ilmakehän välillä.

**Esim. 8.5.** Laske muodostuva pH ja alkaliteetti kahden vesityypin A ja B sekoituessa suhteessa  $A/B = 1$ , ja olettaen, ettei hiilidioksidivaihtoa meren ja ilmakehän välillä tapahdu. Vesityyppien ominaisuudet ovat:

	<i>pH</i>	<i>alk</i>
A	6.1	$10^{-3}$ mol/l
B	9.0	$2 \times 10^{-3}$ mol/l

Lasketaan ensin liuenneen hiilen kokonaismäärä. Vedelle A tekijä  $(\alpha_1 + 2\alpha_2)_A = (10^{0.2} + 1 + 10^{-4.2})^{-1} + 2 \times (10^{4.4} + 10^{4.2} + 1)^{-1}$ .

Jälkimäinen tekijä ilmeisestikin  $\approx 0$ , joten

$$(\alpha_1 + 2\alpha_2)_A \approx 0.344$$

Silloin

$$C_T(A) \times (\alpha_1 + 2\alpha_2)_A = \text{alk}(A) = 1 \times 10^{-3}, \text{ ja}$$

$$C_T(A) = 2.91 \times 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Vastaavasti saadaan

$$C_T(B) = 1.95 \times 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Koska alkaliteetti ja kokonaishiilipitoisuus ovat käytännössä konservatiivisia, on muodostuvan vesiseoksen alkaliteetti  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l ja  $C_T(\text{seos}) = 1.95 \times 10^{-3}$  mol/l.

pH ei ole konservatiivinen, joten sitä ei voi laskea suoraan sekoitussuhteista, vaan

$$C_T(\text{seos}) \times (\alpha_1 + 2\alpha_2)_{\text{seos}} = \text{alk}(\text{seos})$$

Koska kertoimet  $\alpha_1$  ja  $\alpha_2$  riippuvat vain pH:sta, voidaan pH ratkaista yhtälöstä.

Lasku ei ole välttämättä yksikertainen, mutta tulokseksi saadaan

$$\text{pH}(\text{seos}) = 6.6.$$

Molemmissa edelläolevissa esimerkeissä siis oletetaan, että merivesi on tasapainossa ilmakehän hiilidioksidin kanssa.

**Esim. 8.6.** Meriveden alkaliteetti on 2.5 mmol/l. Mikä on pH pintakerroksessa?

Pintakerros on tasapainossa ilmakehän kanssa, joten

$$C_T = (1/\alpha_0) K_H P_{\text{CO}_2} = [\text{alk}]/(\alpha_1 + 2\alpha_2).$$

Yhtälö ei ole aivan helppo ratkaista, mistä syystä eo. esimerkin kaltaisiin tehtäviin sovelletaan usein graafista ratkaisua (ns. Deffeyes-diagrammia, joka antaa

alkaliteetin ja  $C_T$ :n välisen riippuvuuden erilaisissa tapauksissa). Tulokseksi tulee joka tapauksessa  $\text{pH} \approx 8.1$ .

Meriveden ollessa tasapainossa sekä ilmakehän hiilidioksidin että sedimentoituvan kalsiumkarbonaatin kanssa saadaan meriveden alkaliteetti lasketuksi suoraan kalsiumpitoisuuden ja hiilidioksidin osapaineen avulla:

$$[\text{Ca}^{++}] * [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+] = K_s/K_{a_2} = 10^{3.2}$$

$$(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+) = K_{a_1}K_H P_{\text{CO}_2} = 10^{-7.4} P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$$

$$\text{pH} = 5.35 - 0.5 \log P_{\text{CO}_2} - 0.5 \log (\text{Ca}^{++})$$

$$\text{Alk} = (\text{HCO}_3^-) = 10^{-2.05} (P_{\text{CO}_2}/(\text{Ca}^{++}))^{0.5}$$

Murtovesialueilla, missä kalsiumkarbonaatin liukoisuustulo ei ylitä, alkaliteetti on hyvin tarkasti saliniteetin funktio. Valtameriveden alkaliteetti (suhteessa hiilidioksidin liukenevuuteen ja bikarbonaatin muodostumiseen) selittyy lähinnä kalsiumkarbonaatin niukkaliukoisuudella. Pintakerroksen vesi on kalsiumkarbonaatin suhteen kyllästettyä

**Esim. 8.7.** Teollisuuden (fiktiivinen) jätevesi sisältää rikkihappoa  $5 \times 10^{-3}$  mol/l. Ennen jäteveden päästöä ympäristöön se laimennetaan puhtaalla vedellä ( $\text{pH} = 6.5$ ,  $\text{alk} = 2 \times 10^{-3}$  mol/l). Millainen laimennus tarvitaan, että luontoon päästettävän seoksen  $\text{pH}$  saataisiin arvoon 4.3? (Jos laimennettaisiin tislattulla vedellä, tarvittaisiin n.  $200 \times$  laimennos.)

Jäteveden vetyionipitoisuus  $[\text{H}^+] = 2 \times 5 \times 10^{-3} \approx 10^{-2}$  mol/l.

$\text{pH}$ :ssa 6.5  $\text{alk} \approx [\text{HCO}_3^-] = 2 \times 10^{-3}$  mol/l.

Kun siis halutaan, että  $\text{pH}$  muuttuu arvosta 2 arvoon 4.3, neutraloidaan vapaat protonit bikarbonaatilla tasapainoon



$$V_1 M_1 = V_2 M_2 \text{ on}$$

$$M_1 = 10^{-2} \text{ mol/l, ja}$$

$$M_2 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

$$\text{Siis } V_2/V_1 = M_1/M_2 = 5.$$

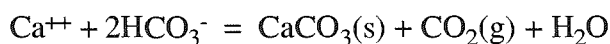
Tarvitaan siis viisinkertainen laimennus puhtaalla vedellä  $\text{pH}$ :n saamiseksi arvoon 4.3.

Alkaliteetti mittaa vedessä olevien heikkojen emästen määrää, ja siis veden puskurikykyä happolisäyksiä vastaan. Kuten edellä on esitetty, alkaliteetti voidaan teoreettisesti laskeakin, kun tunnetaan olosuhteet, esim. merivesinäytteen kalsiumpitoisuus (joka saadaan saliniteetista), mutta tavallisin tapa mitata alkaliteetti on titraus. Tärkeimmät emäkset ovat bikarbonaatti ja karbonaatti, joten periaatteessa alkaliteetti voitaisiin määrätä titraamalla vahvalla hapolla vesinäyte n.  $\text{pH}$ -bikarbonaatti-ionin ja hiilihapon ekvivalentipisteeseen,  $\text{pH}$ -arvoon 5.6 (jossa kaikki bikarbonaatti ja karbonaatti on hiilihapona). Käytännössä

tällaista titrausta on hyvin vaikea suorittaa tarkasti. Tavallinen tapa ja tarkempi kuin edellinen, on takaisintitraus emäksellä. Näyte tehdään ensin happameksi määrättyllä happoli-säyksellä, yleensä n. pH-arvoon 3, ja titrataan sitten takaisin ekvivalenttikohtaan emäksel-lä. Osa lisätystä protoneista kuluu hiilihapon muodostukseen. Hiilihapo hajoaa happa-massa liuoksessa hiilidioksidiksi ja vedeksi. Näytettä kuplitetaan samalla hiilidioksidiva-paalla kaasulla, jolloin hiilidioksidi poistuu.

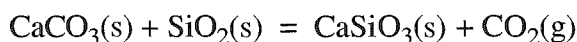
Kovuus on jossain määrin alkaliteettiin verrannollinen käsite. Kovuus on hyvin vanha vettä kuvaava termi; sitä on käytetty kuvaamaan veden käyttäytymistä keitettäessä tai kun siihen lisätään saippuaa. Kovuuden aiheuttaa kalsium- ja magnesiumionien läsnäolo liuoksessa. Saippuaa lisättäessä kovaan veteen saippuan pintajännitystä alentavat aineet, rasvahapot, saostuvat kalsium- ja magnesiumsuoloina, eikä saippua vaahtoudu, eikä pintajännitys ale-ne. Samoin keitettäessä kalsium- ja magnesiumkarbonaatit ja sulfaatit saostuvat ja muo-dostavat keitinkiveä kattiloiden pohjalle (ja nykyisin automaattisiin kahvinkeittimiin). Ta-vallinen tapa ilmoittaa kovuus on laskea yhteen mitatut kalsium- ja magnesiumpitoisuudet (tavallisesti milliekvivalentteina/l), kertoa tulos luvulla 50 (puolet kalsiumkarbonaatin mo-lekyylipainosta), jolloin saadaan tulos CaCO<sub>3</sub>-kovuutena mg/l. Kovuudella ei ole geoke-miallista merkitystä, mutta se on käyttökelpoinen arvioitaessa veden käytettävyyttä teolli-siin ja kotitalouden tarpeisiin.

Kalsiumin ja magnesiumin karbonaattireaktiot muodostavat alkaliteetin ainoan merkittä-vän poistumistien:



Murtovesialueilla, missä kalsiumkarbonaatin liukoisuustulo ei ylity, alkaliteetti seuraa hy-vin tarkasti saliniteettia. Valtameriveden alkaliteetti (suhteessa hiilidioksidin liukenevuu-teen ja bikarbonaatin muodostumiseen) selittyy lähinnä kalsiumkarbonaatin niukkaliukoi-suudella. Pintakerroksen vesi on kalsiumkarbonaatin suhteen kyllästettyä.

Hiilen kiertokulku valtamerissä ei ole aivan tarkkaan tunnettu: jokien tuotosta suurin osa, n.  $35.0 \cdot 10^{12}$  mol/y on peräisin ilmakehän hiilidioksidista, mutta valtameren karbonaatti-reaktion seurauksena olevasta poistumasta n. puolet,  $24.7 \cdot 10^{12}$  mol/y, siirtyy ilmakehään. Näin ollen täytyy olla muita mekanismeja hiilen kierron varmistamiseksi ilmakehä - valta-merisysteemissä. Tällainen on kalkkikiven muuntuminen silikaattikiveksi (ns. Urey'n reak-tio):



Hiilen kiertokulkukuvan perusteella todetaan, että ilmakehän hiilidioksidipitoisuudelle ovat biologiset prosessit määräävämpiä kuin geologiset prosessit, sillä edellisiin liittyvät vuot ovat selvästi suuremmat kuin jälkimmäisiin. Kuitenkin, vaikka fotosynteesiin ja hengitykseen liittyvät hiilivuot ovat suuret, niiden välinen tasapaino on herkkä, sillä vuo-denaikaisvaihtelut ilmakehän hiilidioksidipitoisuudessa ovat selvästi mitattavissa. Vuosit-ain sitoutuu fotosynteesissä n. 0.01 % enemmän hiiltä kuin mitä hengityksessä vapautuu. Tämän määrän kompensoi em. kalsiumin bikarbonaattireaktio.

Tärkeimmät magnesium- ja kalsiumlähteet luonnon kiertokulussa ovat tuliperäiset maa-lajit, sekä laattatektoniikan aiheuttama uuden merenpohjan muodostuminen valtamerissä. Joet kuljettavat maaperän magnesium- ja kalsiumionit meriin. Ennen elollisen luonnon ke-

hittymistä 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 valtameren reuna-alueille. Meren pintakerroksessa planktonin ja korkeampien eläinlajien tukiranka- ja kuorikerrokseen erittäin niukkaliukoisina yhdisteinä (karbonaatteina ja apatiittina) sitoutuneet kalsium ja magnesium sedimentoituvat ja poistuvat orgaanisesta kierrosta. Kuitenkin valtameren 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.

Veteen liuennut 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 saippuamolekyylit saostuu. Luonnollisia saippuota käytettäessä tämä efekti estää toisaalta myös saippuan haittavaikutukset luonnossa, sillä jätevesien joutuessa maaperään, maaperän kalsium- ja magnesiumsuolat saostavat saippuan, eikä saippua pääse vesistöihin. Sama ilmiö tapahtuu merivedessä. Lisäksi luonnollisten saippuoiden orgaaninen osa muodostuu pitkäketjuisesta, helposti hajoavista hiilivetyketjusta. Keinotekoisien pesuaineiden pesuteho kovissakin vesissä perustuu karboksyyli-ryhmien 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 aikaisemmin vaikeasti hajoavista aromaattisista tai voimakkaasti haaroittuvista hiilivedyistä, oli ympäristöongelma ilmeinen. Nykyisissä keinotekoisissa pesuaineissa käytetään kuitenkin jo helposti hajoavia 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.

## 9. SEDIMENTAATIO

### 9.1 Aineiden poistuminen sedimenttiin

Perustuotanto, siis hiilidioksidin pelkistyminen ns. orgaaniseksi hiileksi, tapahtuu vesiympäristössä pintakerroksessa, sillä reaktio ei ole spontaani, vaan edellyttää energiaa, joka saadaan auringonvalosta. Perustuotanto sitoo myös tyyppiä ja fosforia ympäristön typpi- ja fosforiyhdisteistä, syanobakteerit (sinilevät) sitovat suoraan ilmakehän tyyppiä). Planktonin kuollessa se vajoaa pohjaan, ja samalla alkaa orgaanisen hiilen hapettuminen takaisin hiilidioksidiksi. Tämä meressä muodostunut ns. *autoktoninen* aines, mukaanlukien eliöstön tukirakenteisiin sitoutunut silikaatti ja kalsiumkarbonaatti, muodostaa sedimentaatiolähteen, jonka osuus kokonaissedimentaatiosta vaihtelee olosuhteista riippuen laajoissa rajoissa. Maanpinnalta sadevesien ja jokien mukana, kosminen pöly, sekä tuulten mukana ilmakehässä kulkeutuva *terrigeeninen* aines, pääasiassa erilaisia mineraaleja ja niihin sitoutuneita alkuaineita ja yhdisteitä, muodostaa toisen "lähteen" sedimentaatiolle. Valtamerissä, joissa vajoaminen suuriin syvyyksiin vie pitkän ajan, suurin osa vajoavasta biomateriaalista ehtii "palaa", ja pohjalle asettuva määrä on hyvin pieni, ja pääasiassa liukenemattomia silikaattimineraaleja. Matalissa altaissa, kuten Itämeri, ja yleensä estuaareissa ja mannerjalustan merialueilla sedimentaatio pohjalle on huomattavan nopeaa, jopa useita millimetrejä vuodessa, ja erityisesti alueilla, joissa pohjanläheiset vesivirtaukset ovat hitaita, tavataan useita kymmeniäkin metrejä paksuja pääasiassa orgaanista alkuperää olevia sedimenttikerroksia, jotka ovat asettuneet alapuolella olevan, jääkautisen glasiaalisen päälle.

Vajoavan planktonaineksen lisäksi pääosa Itämeren, ja yleensä estuaaristen vesialueiden, sedimenteistä muodostuu vesialueille purkautuvien jokien tuomasta hiukkasaineksesta. Tämä taas puolestaan koostuu antropogeenisestä osuudesta, sekä luonnollisen maa- ja kallioperän eroosioprosessin tuottamasta mineraaliaineksesta. Veden kiertokulku huuhtoo jatkuvasti maa- ja kallioperää, ja veteen liunneet orgaanista alkuperää olevat hapot (hiilihappo, sekä humus- ja fulvohapot), lisäävät veden liuotuskykyä. Kallioperästä liukenee erityisesti näiden happojen ansiosta alkali- ja maa-alkalimetalleja, klorideja, sulfaatteja ja karbonaatteja, jotka vuosimiljardien aikana ovat muodostaneet maapallon valtamerien saliniteetin.

Sedimentit sisältävät kiviainesten, liunneiden kationien ja anionien ja orgaanisen materiaalin lisäksi raskasmetalleja. Metallit voivat olla sekä luonnollista alkuperää että ihmisen aiheuttamaa kuormitusta. Luonnollista alkuperää oleva metallipitoisuus on kemiallisesti sitoutunut sedimentin mineraaliainekseen, ja sen liukoisuus on hyvin pieni. Antropogeenistä alkuperää olevat metallit sensijaan ovat tavallisesti varsin labiilisti sitoutuneet sedimentteihin, joten niiden merkitys on eliöstölle huomattavasti suurempi kuin mineraaleihin sitoutuneen metallin. Metallionien sitoutuminen mineraalien kidehilaan merkitsee, että luonnollinen raskasmetallipitoisuus merivesissä on hyvin pieni. Toisaalta merivedessä olevat anionit saostavat tehokkaasti myös antropogeenistä alkuperää olevat raskasmetallikationit.

Koska pohjalle vajoava orgaaninen ja epäorgaaninen hiukkas materiaali sitoo mukanaan vedessä olevia alkuaineita ja yhdisteitä (scavenging-efekti), sedimenttikerrostumat voivat toimia eräänlaisina näytepankkeina; 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 historiassa useilla alueilla aina

viimeiseen jääkauteen asti. Tosin pollution historia alkaa toden teolla vasta teollistumisen päästessä Itämeren alueella vauhtiin viime vuosisadalla.

Sedimentit eivät kuitenkaan 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-potentiaalin laskiessa sedimentissä liukenee uudelleen, kun ferrirauta pelkistyy ferroraudaksi.

Sedimentaatio siis poistaa hiiltä, typpeä ja fosforia vesiekosysteemistä. 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 kersaostumana esim. runsaasti esiintyvään ferrihydroksidiin tai mangaanihydroksiin, ja anaerobisissa olosuhteissa ferrosulfidiin adsorboituneena. Saostumistapahtumaa ei siis voi aina arvioida suoraan liukoisuustulon perusteella, sillä lisäksi meriveden anionit, erityisesti kloridi, muodostavat myös liukoisia kompleksiyhdisteitä useiden raskasmetallien kanssa. Useiden metallien pitoisuudet sedimenttikerrostumissa riippuvat voimakkaasti sedimenttikerrostuman syvyydestä, ol- len korkeimpia sedimentin pinnalla. Tämä koskee erityisesti metalleja, jotka eivät kuulu sedimentoituneisiin mineraaleihin. Ilmiö osoittaa, että kiinnittyminen sedimentin hiukkas- ainekseen on kuitenkin varsin löyhää, ja sedimentin puristuessa kokoon huokosveden mu- kana siirtyy metalleja kohti sedimentin pintaa. Pollutantijakauma sedimenttipatsaassa saat- taan siis kuvastaa sekä luonnollisia prosesseja että ihmisen toiminnan aiheuttamia muutok- sia. Lisäksi merialueen pohjanläheiset virtaukset vaikuttavat sedimenttikerrostuman muo- dostumiseen ja rakenteeseen.

Sedimentaatioprosessi, joko epäorgaanisena saostumana tai kersaostumana, tahi orgaa- niseen ainekseen sitoutuneena, poistaa alkuaineita ja yhdisteitä vesiekosysteemistä. Saos- tuma on kuitenkin usein väliaikainen; erilaiset muutokset pohjanläheisessä vesimassassa saattavat aiheuttaa aineiden uudelleen liukenemistä. Tällaisia muutoksia voivat olla suo- laisuusvaihtelut, virtaukset, hapetus-pelkistysvaihtelut, sekä pH-vaihtelut. Tyypillinen il- miö on ferrihydroksidi-fosfaattikompleksin saostuminen hapen läsnäollessa, ja uudelleen- liukeneminen hapettomissa olosuhteissa. Samoin arseeni(V) keräytyy sedimenttiin tehok- kaasti ferrihydroksidin kanssa, mutta pelkistyy hapettavissa olosuhteissa arseeni(III):ksi ja liukenee uudelleen veteen. Toistuva sedimentaatio-resuspendaatio-resedimentaatio aiheut- taa, että sedimenttikerrostuman rakenne ja aineiden pitoisuudet siinä riippuvat kyseisen sedimentaatioaltaan syvyydestä; mitä matalampi allas, sen epätodennäköisempää on lo- pullinen hautautuminen. Ympäristömyrkköjen kemiallisten yhdisteiden pysyvyys ja niiden sorptio sedimentin orgaaniseen ainekseen ja muihin epäorgaanisiin yhdisteisiin on oleelli- nen tekijä arvioitaessa esim. vesiympäristön kuormituksen ekologista merkitystä.

## 9.2 Sedimentaationopeus

Sedimentaatio poistaa siis vesiekosysteemistä myös ympäristömyrkköjä ja muita aineita. Ainetaselaskelmissa sedimentaatio on useille aineille tärkein "nielu". Johdetaan seuraavas-

sa kaava aineiden poistumisnopeudelle sedimentaatioissa, siis pitoisuuksien muutosnopeus vesialtaassa:

$$V \frac{dC}{dt} = I_n - qC - vAC$$

$$\frac{dC}{dt} = (I_n/V) - [(q - vA)C]/V,$$

missä

$A$  = altaan pinta-ala ( $m^2$ )

$v$  = sedimentaationopeus ( $md^{-1}$ )

$I_n$  = ravinnekuormitus =  $qC_1$  ( $mgm^{-2}d^{-1}$ )

Yhtälön ratkaisu on seuraava:

$$C = [I_n/(q+vA)] \{ 1 - e^{-(q+vA)/V}t \} + C_0 e^{-(q+vA)/V}t$$

Tasapainotila (steady state) kun  $t \Rightarrow \infty$

$$C^* = I_n/(q + vA)$$

Sedimentaatio siis laskee tasapainotilan pitoisuuksia.

Sedimentaationopeus mitataan kuitenkin käytännössä usein sedimenteistä eräiden radioaktiivisten aineiden ( $^{210}Pb$  ja  $^{137}Cs$ ) avulla, jolloin saadaan suoraan (periaatteessa) netto-sedimentaationopeus.

Lyijyn isotooppi 210 (puoliintumisaika 22.3y) sedimenteissä on peräisin osaksi ilmakehästä tulleesta laskeumasta ("unsupported Pb") ja osaksi sedimentissä tapahtuvasta radonin isotoopin 222 hajoamisesta ("supported Pb"). Sekä  $^{210}Pb$  että  $^{222}Rn$  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  $^{210}Pb$  on kulunut loppuun, ja jäljellä on ainoastaan  $^{222}Rn$ :n hajoamisen tuloksena muodostunutta  $^{210}Pb$ :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.

### 9.3 Sedimenttien luokittelu

Ympäristökemiassa sedimenttejä käytetään ennen kaikkea vesisysteemin tilan ja sen pitkäaikaisen muutoksen arviointiin. Sedimenttinäytteen analyysi antaa usein tietoa 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. Itämeren vedenvaihto Pohjanmeren kanssa Tanskan salmien yli on erittäin vähäistä, joten esim. raskasmetallien ja pysyvien orgaanisten yhdisteiden lähes ainoa poistumistie vesiekosysteemistä on sedimentaatio.

Sedimentaatioprosessin tehokkuus vaihtelee riippuen mm. orgaanisen materiaalin tuotannosta pintakerroksessa, maalta peräisin olevasta aineksesta, redox-tasosta vesimassassa ja sedimentissä, vesimassan sekoittumisesta, pohjan syvyydestä, pohjaeliöstöstä. Eri sedimentaatioaltaiden vertailu on siksi vaikeaa, ja sedimenttien luonnehdintaa varten on kehitetty useitakin eri luokittelumenetelmiä. Merisedimenttien luonnehdinnassa käytetään Itämerellä seuraavaa luokittelua (Seibold ja 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 myös 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.

Sedimentologiassa käytetään myös määritelmien erilaisia yhdistelmiä ja 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.

Sedimenttiaineksen 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.). Myös käytetään erilaisia yhdistelmiä eri luokitteluista, lisäksi voidaan käyttää sedimentin redox-tasoa ja sen sulfidipitoisuutta. Kaiken kaikkiaan sedimenttien luotettava luonnehdinta edellyttää suuressa määrin kokemusta.

Merenpohjat voidaan myös 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*.

Pääosa meren pohjalle kerrostuneesta aineksesta on mineraalikoostumukseltaan vaihtelevaa. Yleisimmät, kaikkialla esiintyvät mineraalit Itämeren sedimenteissä ovat kvartsi, maasälpä, illiitti ja kloriitti. Merisedimenteissä esiintyy tyypillisesti myös pyriittiä (rikkikiisu,  $\text{FeS}_2$ ), 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)  $(\text{Al, Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$ . Illiitti on yleisnimitys kalium-alumiinisavimineraaleille joiden keskimääräinen kaava on  $\text{K}_{0-2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-6}\text{Al}_{10-12})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Kloriittia  $(\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$  muodostuu savimineraalien absorboidessa magnesiumia ja niiden kiderakenteen muuttuessa vastaavasti. Osa mineraaleista kulkeutuu jokiveden mukana merialueen valuma-alueelta, osa laskeutuu ilmakehästä, ja osa suorana huuhtoumana rannikolta ja merenpohjan eroosioalueilta. Mineraalien alkuperän selvittäminen on kuitenkin hyvin 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 maasälpäiden hilarakenteet eivät yleensä sisällä litiumia. Litium on pääosin lähtöisin tuliperäisistä silikaatti- ja aluminosilikaattikiviaineksista, 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 liukenemista. 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 karboonaattipitoisuudesta. Geokemiallinen normalisointi (suhteuttaminen alumiini- tai litiumpitoisuuksiin) antaa kuitenkin usein hyödyllisiä vihjeitä mahdollisen "luonnollisen" pitoisuuden ylittävistä arvoista, jotka voivat viitata ihmisen aikaan saamaan kontaminaatioon.

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 sedimenttinäytteen hajotusmenetelmiä, alkaen laimeasta etikkahaposta. Näiden menetelmien toistettavuus ja vertailtavuus ovat kuitenkin useimmiten osoittautuneet heikoiksi.

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 ympäristömyrkkynuormituksen vaikutusten laajuutta, käytetään sedimentin orgaanisen aineen (ns. orgaanisen hiilen) määrää myös hivenainepitoisuuksien normalisointiin.

#### 9.4 Sedimenteissä tapahtuvat prosessit

Autigeenisiksi sanotaan sedimenteissä muodostuneita mineraaleja. Geokemialliset, sedimenteissä tapahtuvat reaktiot ovat joko epigeneettisiä (sedimentin pinnalla tapahtuvia) tai diageneettisiä (sedimentin sisällä tapahtuvia) prosesseja.

Rauta-mangaanikonkreetioiden muodostuminen merenpohjalle on eräs tunnettu pääasiassa kemiallinen saostumisilmiö. Nämä ovat pääasiassa mangaani- ja rautaoksideoista 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. Mangaanikonkreetiot sisältävät raudan ja mangaanin ohella muitakin raskasmetalleja, erityisesti nikkeliä, kobolttia ja kuparia. Konkreetioesiintymiä on sekä valtamerillä että niiden mannerjalusta-alueilla.

Diageneettiset prosessit on yleisnimitys sedimenttimassassa tapahtuville reaktioille. 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. Tiivistymisprosessin lisäksi diageneettiset reaktiot ovat osittain jatkoa pinnalla alkaneille epigeneettisille reaktioille. 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 sedimentti-

kerroksessa 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, aiheutuen mm. orgaanisen hiilen palamisesta. Muutoskohta, redoxkliini, saattaa olla erittäin jyrkkä, vain muutaman millimetrin paksuinen. Redox-potentiaalın muutokset aiheuttavat raudan eri olomuotojen muuntumista. Yleisimmät rautapitoiset mineraalit Itämeren sedimenteissä ovat goetiitti ( $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ ), hematiitti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 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

Liuenutta happea sisältävissä luonnonvesissä ja sedimenteissä redox-potentiaali (pe) on tavallisesti alueella 5 - 8. Kuten kappaleessa 6 todettiin, teoreettinen arvo hapen läsnäollessa on noin 13. Poikkeama tästä aiheutuu mitä todennäköisimmin redox-prosessien hitaudesta; erityisesti sedimenteissä on useita redox-pareja toiminnassa, eikä tasapaino niiden välillä ole välttämättä asettunut. Hapen kuluttua loppuun redox-potentiaali laskee nopeasti. Nitraatin läsnäollessa ja toimiessa elektroniakseptorina redox on vielä positiivinen (>4). Sedimentin negatiivinen redox-potentiaali kertoo sekä hapen että nitraatin loppuneen. Seuraavan merkittävän elektroniakseptorin, sulfaatin, läsnäolo pitää potentiaalın välillä -2 ... -4. Vähän sulfaattia sisältävissä järvisedimenteissä ja Itämeren sedimenteissä pe arvo saattaa pudota vieläkin alemmaksi.

### 9.5 Bakteerien välittämät sedimenttireaktiot

Sedimenttiprosesseja välittävät bakteerit jaetaan eri tavoin funktionaalisiin ryhmiin 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 sulfaatile, nitraatile, orgaanisille yhdisteille jne. Jotkut bakteerilajit kykenevät hyödyntämään sekä happea että muita yhdisteitä lopullisina elektroniakseptoreina (*fakultatiiviset aerobit ja anaerobit*), 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 syntetisoimi-

seksi. Tämä *nitrifikaatioprosessi*, ammoniakkin hapettuminen nitraatiksi, edellyttää siis hapen läsnäoloa, mutta se tapahtuu jo hyvin pienissä hapen osapaineissa. Kappaleessa 6 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 molekulaariseksi typeksi. Denitrifioivat bakteerit (esim. *Pseudomonas*) käyttävät siis nitraattia elektroniakseptorina orgaanisen aineen hapetuksessa. 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 fakultatiivisia anaeroabeja, ja kykenevät hapettamaan mitä erilaisimpia orgaanisia yhdisteitä. Ne ovat siis erityisen hyvin sopeutuneita elämään Itämeren ja järviäntaiden muuttuvissa olosuhteissa, redox-potentiaalin vaihdellessa niissä eri syistä, sekä luonnollisista että ihmisen aiheuttamista.

Denitrifikaatio on varsinkin kokonaan tai osittain suljetuissa vesialtaissa tärkein tyyppi 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 resipientialueille, 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 rikkivetyä, 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 hyvin hitaasti ilman bakteerien väliintuloa. Tämä reaktio on merkittävä erityisesti rehevöityneissä järvissä ja kerrostuneessa Itämeressä, sillä se tuottaa rikkivetyä, joka on voimakas myrkky. Tällä on luonnollisesti suuria ympäristövaikutuksia.

Myös ferroionin 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 elektroni-

akseptorina 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 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 hengityshajoamisreaktio sitoo happea. Tämä aiheutuu siitä, että pieni osa syntetisoituneesta orgaanisesta materiaalista vuosittain hautautuu pysyvästi sedimentteihin. Meriympäristön biomassassa 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.



## 10. AINETASEET

### 10.1 Yleistä

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 globaalın 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 ainesieritymien 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 - Varsinaisen 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

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

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

**Esim. 10.1.** 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).

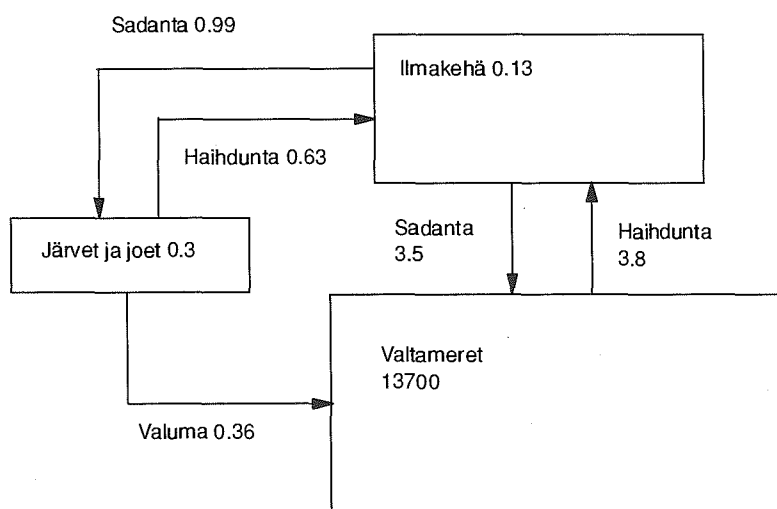
$$\begin{aligned} \tau &= (5.4 \times 10^{16} \text{ molC}) / (2.5 \times 10^{12} \text{ molC/y}) \\ &= 22000 \text{ vuotta.} \end{aligned}$$

Todellisuudessa tietysti fotosynteesireaktio hidastuisi huomattavasti ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden aletessa.

## 10.2 Hydrologinen kiertokulku

Valtamerten suolaisuusjakauma on varsin kapea; noin 33-37 PS-asteikolla (PSS = Practical Salinity Scale) (kpl 9.4). Lämpötilajakauma on suurempi, jäätympisteestä (noin  $-1^\circ\text{C}$ ) napa-alueilla aina trooppisten vesien pintalämpötilaan (n.  $+30^\circ\text{C}$ ). 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 globaali kiertokulku luonnossa, eli hydrologinen kierto, on oleellinen tekijä useimpien aineiden kiertokulkua ajatellen. Kiertokulkua ylläpitävä energia saadaan auringosta, jonka säteilyenergia höyrystää nestemäisen veden valtamerien 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 (määrät  $\times 10^{20}$ g) (Garrels et al.).



Kuva 10.1 Maapallon hydrologinen kiertokulku.

Veden viipymäaika ylläolevan kuvion lukujen perusteella olisi valtamerissä

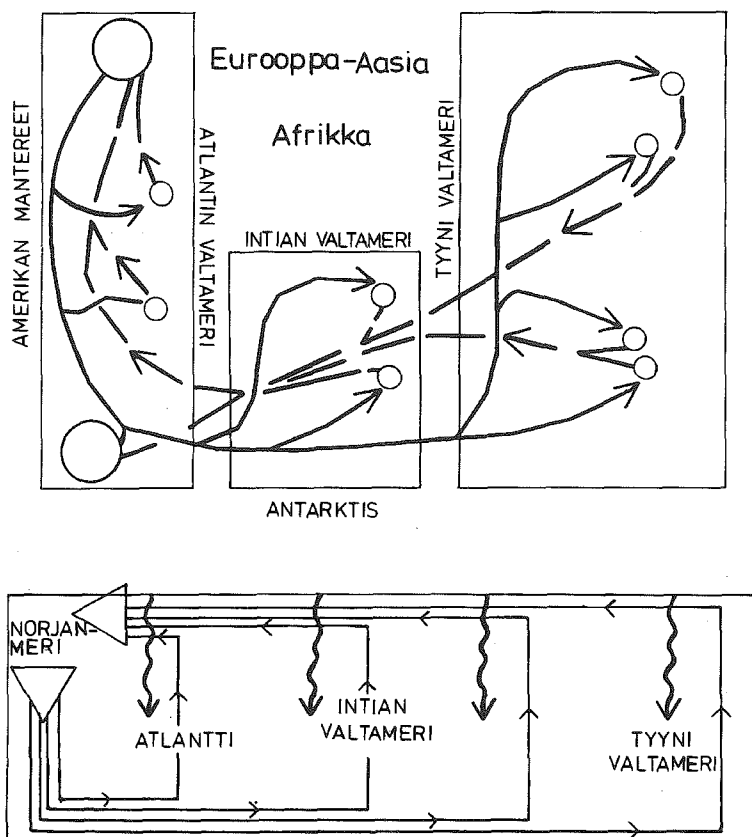
$$\frac{13700 \times 10^{20} \text{ g}}{(0.36 + 3.5) \times 10^{20} \text{ g/y}} = 3550 \text{ vuotta}$$

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 auringon säteilyn muodossa vastaanottama kokonaisenergia on noin  $5.4 \times 10^{21}$  KJ vuodessa (noin 6.7 KW neliömetrille auringonvalaisemalle pallonpuoliskolle keskimäärin). Suurin piirtein 30 % tästä heijastuu takaisin avaruuteen, lähes puolet (47 %) muuntuu lämpöenergiaksi, ja loput 23 % energiasta kuluu hydrologisen kierron ylläpitämiseen, siis veden höyrystämiseen. Ilmakehän dynamiikka, ja sen seurauksena ilmenevät merivirrat ja aallot kuluttavat vain noin 0.2 % maapallolle saapuvasta auringonenergiasta, ja vain noin 0.0023 % energiasta kuluu fotosynteesiin.

### 10.3 Liuenneiden aineiden kulkeutuminen valtamerissä



Kuva 10.2. Vesimassojen kiertokulku valtamerissä.

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 Weddellinmerellä 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, jäätömän antarktisen kesän aikana ehdi sitoutua kasviplanktoniin. Vesimassa kiertää Afrikan virraten Intian valtamerelle ja Tyynelle valtamerelle.

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 (Jesus-lapsi), sillä se esiintyy useimmiten juuri joulun aikaan.

Korkeilla leveysasteilla tapahtuva vesimassojen vajoaminen, advektio, on erittäin merkityksellinen. Se aloittaa valtamerien kiertoliikkeen, jonka täyskierto kestää noin 1000 vuotta. Kylmään pintaveteen liukenee suuret määrät happea 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. Lisäksi Golf-virta, joka siis tuo Pohjoiselle jäämerelle lämmintä pintavettä kylmän syvävirtauksen korvaukseksi, on oleellinen tekijä pohjoisen pallonpuoliskon ilmaston määrätymiselle.

Liuenneiden aineiden jakaumaan meriekosysteemeissä vaikuttaa siis kaksi päätekijää; vesimassojen globaali kierto ja biologinen kierto. Jälkimmäinen siirtää ravinteita pintakerroksesta syväveteen, edellinen kierrättää aineita ympäri maapallon.

#### 10.4 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 (Meybeck 1979, Garrels, Mackenzie 1971, Drever 1982) luetellaan jokiveden ja valtamerien keskimääräiset ionipitoisuudet, kokonaisainemäärät ja viipymäaika valtamerissä.

<i>Ioni</i>	<i>Keskipitoisuus jokivesissä (mg/kg)</i>	<i>Vuosittainen kuormitus (g/yr)×10<sup>14</sup></i>	<i>Keskipitoisuus merivedessä (mg/kg)</i>	<i>Kokonaismassa merivesissä (g)×10<sup>20</sup></i>	<i>Viipymäaika (y)×10<sup>6</sup></i>
Na <sup>+</sup>	5.15	1.93	10760	145	75
K <sup>+</sup>	1.3	0.49	399	5.4	11
Ca <sup>2+</sup>	13.4	5.01	412	5.6	14
Mg <sup>2+</sup>	3.35	1.25	1294	17.5	14
Cl <sup>-</sup>	5.75	2.15	19350	261	120
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.25	3.09	2712	37	12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	52	19.5	145	2.0	0.1
SiO <sub>2</sub>	10.4	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 moolisuhde natrium/kloridi 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.

Viipymääika on aika, jona valtameren ainemäärä korvautuu uudelleen jokivesien tuomalla kuormituksella. Viipymääjat 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. Viipymääikää voi toisaalta verrata myös valtameren vesimassan täyskiertoon kuluvaan aikaan, joka on suuruusluokkaa 1000 vuotta. Konservatiivisten aineiden viipymääjat ovat moninkertaiset, joten on ymmärrettävissä, että niiden pitoisuudet ovat hyvin tarkkaan vakiot kaikkialla. Niukkaliukoisia yhdisteitä muodostavien metalli-ionien viipymääjat 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. Viipymääjat 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 ainemääristä, 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.

Verrattuna vesimassan kokonaisekoittumisaikaan viipymääika ilmaisee aineiden konservatiivisuuden tai ei-konservatiivisuuden. Maapallon valtameren sekoittumisaika on luokkaa 1000 v. Useimpien aineiden viipymääjat ovat huomattavasti pidempiä (natriumilla jopa  $10^8$  v), joten ne ovat hyvin sekoittuneita valtameriin. Ei-konservatiivisten aineiden viipymääjat ovat useimmiten selvästi alle 100 v, joten niiden ei voi olettaa olevan tasaisesti sekoittuneina valtameriin.

**Esim. 10.2.** 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. Valtameren suolaisuus on ilmeisesti ollut satoja miljoonia vuosia melko lailla vakio, joten voidaan olettaa, että tasapainotila vallitsee. Natriumin viipymääika 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.

## 10.5 Ainetaseet

Erityisesti suljetuissa tai lähes suljetuissa järvissä ja Itämeressä kuormituksen voimakas kasvu aiheuttaa muutoksia vesiekosysteemeissä. Tällaisia muutoksia voidaan tutkia kokeellisesti pitkiä aikasarjoja hyväksi käyttäen. Näiden avulla selvitetään mm. riippuvuussuhteita talvisten 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 pitkäaikaismuutoksia.

Kun ainetasemalleihin yhdistetään fysikaaliset prosessit (esim. vedenvaihtoprosessit) ja tärkeimmät biologiset prosessit (esim. tuotannon riippuvuus pitoisuuksista), saadaan ns. ekosysteemimalli, jonka avulla voidaan kuvata pitoisuusmuutoksista aiheutuvia globaaleja ja lokaaleja biologisia seurauksia.

Ainetasemallia muodostettaessa systeemiä on tarkasteltava erillisenä kokonaisuutena. Altaat, "ainevärsä", on approksimoitava kokonaisuudeksi, joiden määrittäminen tapahtuu tutkittavien prosessien laajuuden perusteella, ja joiden väliset yhteydet kuvataan geokemiallisten ja biologisten prosessien avulla. Koska altaat erotetaan yksittäisiksi kokonaisuudeksi, ainetasemalleista käytetään myös nimitystä "laatikkomallit" (box models). Vesijärjestelmien ainetasemalleja rakennettaessa yksinkertaisimmassa muodossaan voidaan vesialue kuvata yhdeksi tai useammaksi homogeeniseksi altaaksi. Jako näihin homogeenisiin altaisiin tapahtuu eri tavoin, riippuen fysikaalisista altaista 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 ilmakehän tyypeä),  $S$  = 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 näkemysten" kautta varsin pienessä mittakaavassa tehtyjen kokeellisten tut-

kimusten 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.

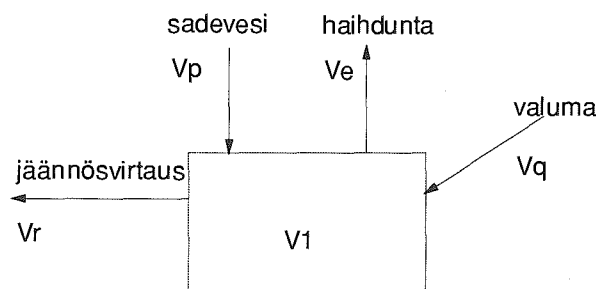
### 10.5.1 Osittain suljetun altaan ainetase

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 rakennusosinaan 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 ainesirtymien 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 keskiarvoismäärästä ja ainesirtymistä altaiden (ainevarastojen) välillä.

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



Kuva 10.3. Vesitaseen muodostaminen.

Termi "jäännösvirtaus" tarkoittaa systeemistä pois virtaava nettovuota. Useimmissa aine-  
taselaskelmissa voidaan olettaa systeemin tilavuuden pysyvän vakiona,  $V_r = 0$ . "Valuma"  
puolestaan voi sisältää muitakin tekijöitä kuin suorat jokivirtaukset systeemiin (esim. poh-  
javesi, pienissä altaissa jopa jäteveden määrä).

Tilavuuden muutos systeemissä on

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

Termit  $V_{in}$  ja  $V_{out}$  kuvaavat vesialtaan sekoittumista tutkittavan systeemin ulkopuolisen  
altaan kanssa. Useissa tapauksissa joudutaan tilanteeseen, missä esim. jokivirtaama  $V_q$ , sa-  
devesilaskeuma  $V_p$  ja haihtuma  $V_e$  tunnetaan, tai ainakin voidaan arvioida riittävällä tark-  
kuudella. Tuntemattomiksi jäävät vedenvaihtoa kuvaavat  $V_{in}$  ja  $V_{out}$ . Näiden virtausmää-  
rien arvioimiseksi tarvitaan systeemin suolatasetta.

Suolataselaskelman lähtökohtana on taas massan häviämättömyyden laki:

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

$S_1$  = suolapitoisuus tutkittavassa systeemissä

$S_2$  = suolapitoisuus ulkopuolisessa altaassa

Tavallinen approksimaatio on, että oletetaan systeemin (altaan) vesitilavuuden pysyvän  
riittävän pitkällä aikavälillä vakiona. Tällöin eo. yhtälöt tulevat muotoon

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

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

$S_1$  ja  $S_2$  ovat kokeellisesti mitattavissa, joten tuntemattomina ovat edelleen  $V_{in}$  ja  $V_{out}$ .

Yhtälöstä (3) saadaan ratkaistuksi  $V_{in}$ . Sijoittamalla se yhtälöön (4) saadaan

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

$$(6) \quad V_{in} = [1/(S_2 - S_1)][V_1 d(S_1)/dt - S_1(V_e - V_q - V_p)].$$

Vedenvaihtoa kuvaavat tekijät saadaan siis ratkaistuksi vesi- ja suolataseet yhdistämällä.  
Kannattaa huomata, että tutkittavan systeemin ja sen ulkopuolisen vesimassan suolapitoi-  
suuksien ero on ratkaiseva approksimaation onnistumiselle; virhe voi muodostua valtavak-  
si mikäli suolapitoisuudet ovat lähellä toisiaan.

Mille tahansa ei-konservatiiviselle aineelle budjetti muodostetaan samoin kuin konservatii-  
visten aineiden budjetti, mutta mukaan on nyt otettava ei-konservatiivisia prosesseja ku-  
vaava termi:

$$(7) \quad d(V C^i)/dt = V dC^i/dt = V_p C_p^i + V_q C_q^i + V_{in} C_2^i - V_{out} C_1^i + \Delta M^i,$$

missä siis  $\Delta M^i$  kuvaa ei-konservatiivisten prosessien yhteisvaikutusta aineen  $i$  kokonais-  
määrään. Tällaisia ei-konservatiivisia prosesseja ovat sedimentaatio, ainevuot ja liukenemi-  
nen sedimenteistä vesimassaan, typen sitoutuminen ilmasta (typpifiksaatio) ja typen pelkis-

tyminen 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 suolataseen 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 sedimentaatio-nopeuksista, 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 aineaset kytetään sopivin yksinkertaistuksin niihin kemiallisiin (brutto)reaktioyhtälöihin, jotka kuvaavat näitä prosesseja. Tämä edellyttää hieman lisää kemiaa ja muita tietoja, ja aiheeseen palataan luvussa 10.7.

### 10.5.2 Itämeren vesi- ja suolataseet, kerrostuneisuuden vaikutus

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>.

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 ajoitaisia 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 suo-

laista 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 edestakaisista 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 syväneveden 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.

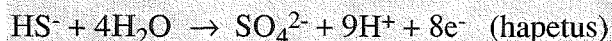
Edellytys rikkivedyn muodostumiselle on hapen loppuminen. Meren pintakerroksessa, jonne auringonvalo pystyy tunkeutumaan, tapahtuu keväisin ja osittain myös kesäisin voimakas planktonkukinta, kun talven aikana keräytyneet runsaat ravinnevarastot otetaan käyttöön.

Auringonvalo on edellytyksenä siksi, että maapallon pinnalla vallitsevissa 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 aikanaan kuollessa se vajoaa pohjaan (halokliini ei sitä pidätele), 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.

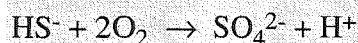
**Esim. 10.3.** Vuosittainen perustuotanto Itämeressä on keskimäärin suuruusluokkaa 100 g Cm<sup>-2</sup> (perustuotanto ilmaistaan tavallisesti grammoina hiiltä vesipintaan pinta-alaa kohti. (Huom. tuotanto tietysti vaihtelee alueittain.) Itämeren pinta-ala on n. 424000 km<sup>2</sup>, joten hiiltä sitoutuu yhteensä noin  $4.2 \times 10^{13}$  g vuodessa, eli  $3.8 \times 10^{12}$  moolia hiiltä. Itämeren kokonaistilavuus on 22000 km<sup>3</sup>. Jos

tämä vesimassa olisi täysin kyllästetty hapella (n. 8 ml/l  $\approx$  0.36 mmol/l), liuenneena olisi kaikkiaan  $7.8 \times 10^{12}$  moolia happea. Ilman ilmakehästä liukenevaa happea liuenneena oleva happi siis kuluisi loppuun parissa vuodessa (vrt. kpl 6.7.2). Ilmakehän happi ei kuitenkaan pääse pysyvän halokliinin alle, sillä halokliini estää vesimassan täyskierron Itämeressä. Tästä syystä varsinaisella Itämerellä happikato on tavallinen ilmiö pohjanläheisessä vesimassassa.

**Esim. 10.4.** Itämeren keskusaltaassa (Gotlannin syvänteellä), jonka tilavuus on n.  $500 \text{ km}^3$ , oli ennen vuotta 1993 rikkivetyä keskimäärin  $50 \text{ mmol H}_2\text{S m}^{-3}$ , eli kaikkiaan noin  $25 \text{ Gmol H}_2\text{S}$ . Vuoden 1993 tammikuussa Itämereen virtasi n.  $200 \text{ km}^3$  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  $100 \text{ km}^3$  vettä, jossa happea oli suurin piirtein  $0.15 \text{ mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ , eli yhteensä happea virtasi altaaseen noin  $15 \text{ Gmol}$ . Lähellä neutraalia pH:a liuennut sulfidi on muodossa  $\text{HS}^-$ , joten hapetus- ja pelkistysreaktiot ovat



ja yhteensä



Yhden rikkivetymoolin 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  $0.1 \text{ mol m}^{-3}$ , ja jo loppusyksyllä 1993 se oli kokonaan kulunut loppuun.

Varsinaisen Itämeren syvien altaiden pohjan lähellä stagnaatiojakso, veden uusiutumattomuus, on aina merkinnyt myös happikatoa ja samalla vedessä on esiintynyt rikkivetyä. Ennen 1993 ja 1994 pulsseja vallinnut stagnaatiojakso oli ilmeisesti yksi pisimmistä. Varsinaisen Itämeren pohjanläheisessä vedessä rikkivedyn määrä kasvoi jatkuvasti. Rikkivetypitoinen syvävesialueen laajuus vaihteli kuitenkin, riippuen useista tekijöistä, kuten halokliinin heikkenemisestä, sekoittumisesta, vedenvaihdosta, makean veden virtaamasta jne. Tavallisesti rikkivetypitoinen 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 pohja-

eläimistöön. 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.

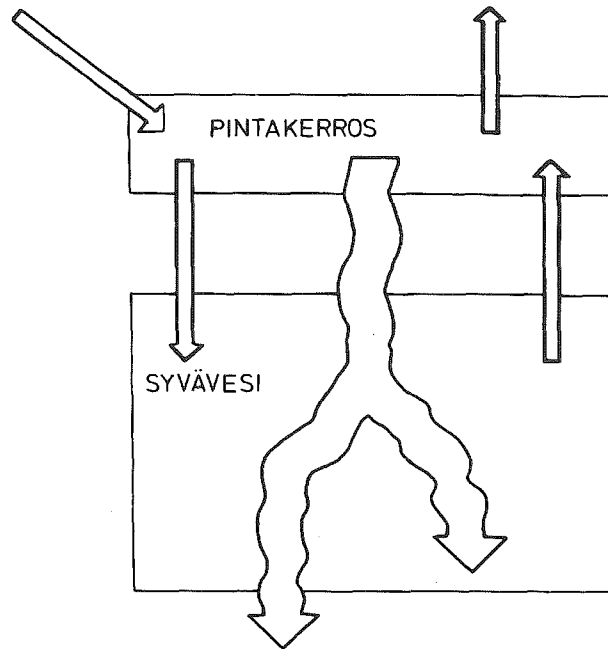
Varsinaisen Itämeren ja Suomenlahden välillä ei kynnystä ole, joten varsinaisen Itämeren ominaisuudet heijastuvat Suomenlahdella. Suomenlahden pohjanläheisessä vesikerroksessa happitilanne on pitkään ollut heikko, vaikkakin happikatotilanteita on vain harvoin tavattu. Nevan tuoman makean veden vaikutus 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 planktonikasvu erityisesti rannikkoalueilla on kiihtynyt, ja tämä lisää happikadon vaaraa, sillä kuollut orgaaninen aines hajotessaan kuluttaa hapen vedestä, minkä jälkeen muodostuu rikkivetyä.

Suolainen vesi saapuu Pohjanlahteen matalien kynnysten kautta (Salpausselän vedenalaiset jatkeet). Selkämerelle tuleva suolainen vesi on peräisin Varsinaisen Itämeren pintakerroksesta, joten sen saliniteetti on pieni, vain n. 6-7. Kerrostuneisuus Selkämerellä on siis myös heikko, ja vastaavasti happitilanne hyvä, sillä vesimassan vertikaalikierto tapahtuu pohjaan saakka, ja lisäksi heikko halokliini ei estä happea diffundoitumasta pinnasta pohjaan. Perämerelle saapuva suolainen vesi on peräisin puolestaan Selkämeren pintakerroksesta, joten Perämeren stratifikaatio on lähes olematon. 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.

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.

### 10.5.3 Valtamerten ainetaseet



Kuva 10.4. Valtamerten 2-kerrosmalli.

Valtameren ainetasemallissa voidaan yksinkertaisimmillaan unohtaa horisontaaliset erot. Tärkein vesimassoja erottava tekijä on lämpötilaerosta aiheutuva tiheysero ohuen pinta-kerroksen ja kylmän syvänveden 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. Eo. kuvio esittää yksinkertaista valtameriainetasemallia.

Tätä ajattelumallia voidaan harjoitella soveltamalla sitä valtameren fosfaattitaseeseen.

a) **Kuormitus.** Pääkuormituslähteen muodostavat joet. Niiden yhteiseksi virtaamaksi on arvioitu noin  $3.75 \cdot 10^{16}$  kg/vuosi. Keskimääräinen fosfaattipitoisuus jokivedessä on luokkaa  $0.5 \mu\text{mol/l}$ , 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) Hiukkasaineen vajoaminen.** Koska sekä pintavedessä että syvävedessä fosfaattipitoisuus on vakio, täytyy hiukkasaineen vajoamisen mukana kulkeutuvan fosfaattimäärän tasapainottaa kuormituksessa ja advektioprosesseissa siirtyvien ainemäärien ero.

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

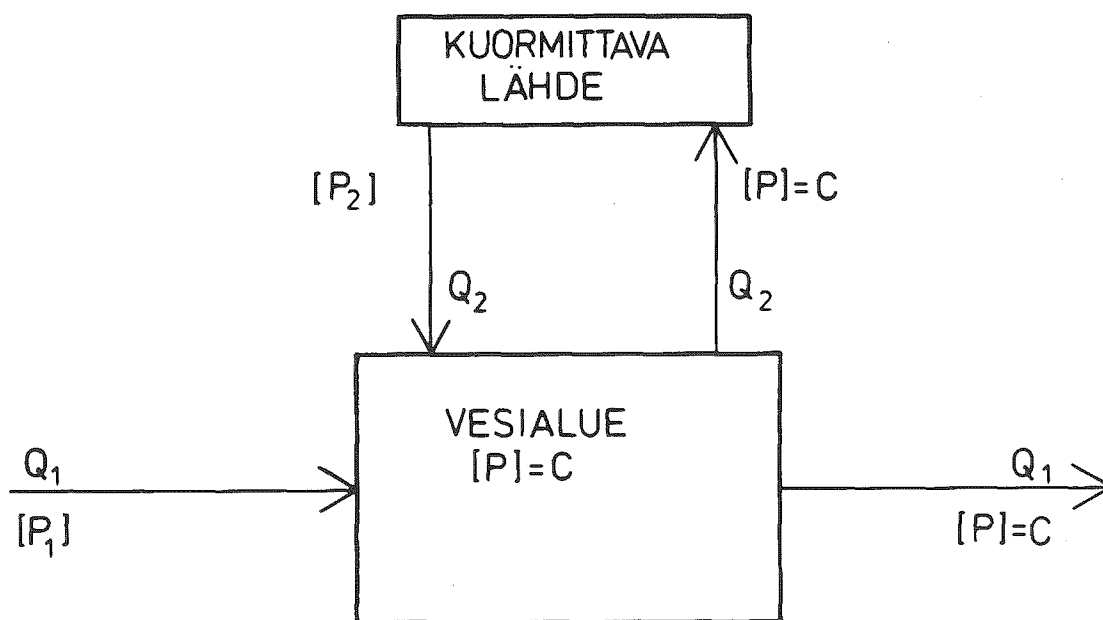
**e) Syvävedessä kiertoon vapautuva fosfaatti.** Vajoavasta orgaanisesta hiukasmateriaalista suuri osa hajoaa ennen lopullista sedimentoitumista, jolloin siinä oleva fosfaatti vapautuu uudestaan kiertoon. Kiertoon tuleva fosfaattimäärä on siis

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

Kokonaan sedimentoituu pois käytöstä vain noin 1 % vajoavan hiukkasaineen syväveeseen 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.)

#### 10.5.4 Liuenneiden aineiden ainetaseet — kuormituksen vaikutus pitoisuuksiin

Yksinkertaisimmassa ainetasemallissa vesimassa approksimoidaan homogeeniseksi altaaksi (box-model). Vesitaseen oletetaan olevan tasapainossa ja kuormitus tunnetaan.



Kuva 10.5. Tasapaino (steady-state) -malli.

$$d(CV)/dt = C_1q - Cq$$

$V$  = vastaanottavan altaan tilavuus,  $q$  = jokivirtaama.  $C$  on aineen pitoisuus altaassa ja poisvirtaavassa vedessä ajanhetkellä  $t$ ,  $C_1$  = kuormittava pitoisuus.  $V$ ,  $q$  vakioita, joten

$$VdC/dt = q(C_1 - C), \text{ ja siis}$$

$$C = C_1(1 - e^{-(q/V)t}) + C^0 e^{-(q/V)t}$$

$C^0$  kuvaa vastaanottavan altaan pitoisuutta kuormituksen alkuhetkellä. Steady-state -kuormituksessa altaan pitoisuus  $C$  lähestyy asymptoottisesti kuormittavaa pitoisuutta  $C_1$ , joka on systeemin "steady-state" -pitoisuus (tasapainoisuus). Eksponentissa oleva ajan kerroin,  $q/V$ , määrää muuttumisnopeuden.

Esim. Suomenlahden tilavuus on noin  $1100 \text{ km}^3$ , ja siihen laskevien jokien kokonaisvirtaama on noin  $100 \text{ km}^3/\text{v}$ . Vesimolekyylin viipymäaika 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.

Usein on kiinnostava määritellä ns. suhteellinen viipymäaika  $\tau_{\text{rel}}$ :

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

Ei-reaktiivisilla (konservatiivisilla) aineilla  $\tau_{\text{rel}} = 1$ . Näillä aineilla vedenvaihto määrää viipymisajan. Esim. murtovesialueilla, kuten Itämeri, jossa on voimakas suolaisuusgradientti, konservatiiviset aineet muuttuvat suolapitoisuuden funktiona. Helposti sedimentoituvilla aineilla, 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 ferroionina. Tämän kiertokulun ansiosta raudan suhteellinen viipymisaika  $> 1$ . Samoin biokemiallisiin prosesseihin osallistuvilla aineilla (ravinteet) suhteellinen viipymisaika  $> 1$ .

Esimerkiksi fosfaatin tyypillinen suhteellinen viipymisaika järvissä on n. 10. Kiertonsa aikana fosfaatti osallistuu sekä biologisiin että kemiallisiin reaktioihin siinä määrin, että se viipyy vesistössä keskimäärin kymmenen kertaa kauemmin kuin sitä kuljettava vesi.

**Esim. 10.5.** Fosfaattipitoisuuden kehitys joki- ja jätevesikuormituksen alaisessa altaassa.

Eo. kuviossa  $V = 10^{12} \text{ l}$ ,  $q_1 = 10^{10} \text{ l/d}$ . Vettä käytetään  $4 \times 10^6 \text{ l/d}$  ( $=q_2$ ). Kuormittavan joen fosforipitoisuus  $C_1 = 0.02 \text{ mg/l}$ , jäteveden fosforipitoisuus  $C_2 = 10 \text{ mg/l}$ . Lasketaan, mikä on vastaanottavan altaan (järvi) fosforipitoisuus tasapainotilanteessa. Oletetaan, että a)  $\tau_{\text{rel}} = 1$ , b)  $\tau_{\text{rel}} = 10$ . Sedimentaatio ja resuspensio sedimentistä jätetään huomioonottamatta.

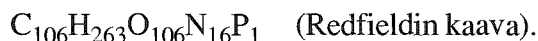
$$dC/dt = 0 = (q_1 C_1 + q_2 C_2)/V - (q_1 + q_2)C/V$$

Jos fosfori olisi konservatiivinen (ei-reagoiva), eli kun  $\tau = 1$ , olisi tasapainopitoisuus  $C = 0.024$  mgP/l. Kun fosfori kiertää tuotannon ja hajoamisen kautta 10 kertaa ennen poistumistaan, eli kun  $\tau = 10$ , on tasapainopitoisuus  $0.24$  mgP/l.

## 10.6 Ainetaseet ja kriittinen kuormitus

Ravinteiden rehevöittävä vaikutus antaa aiheen miettiä erilaisia mahdollisuuksia vähentää vesistöihin kohdistuvaa ravinnekuormitusta. Koska ravinteet sinänsä eivät ole haitallisia, vaan jopa tarpeellisia orgaanisen materiaalin kasvulle, 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 alasta ajateltiin vain inerttinä vesimassana, jossa tapahtuvilla prosesseilla ei olisi mitään vaikutusta ravinnepitoisuuksiin. Orgaaniseen aineeseen sisältyy hiilen, hapen ja vedyn lisäksi myös typpeä ja fosforia (sekä runsas joukko muita alkuaineita), ja keskimääräinen kaava on



Luonnossa organismit kuitenkin kasvavat sitoen itseensä energiaa ja ravinteita, ja sitten hengitys- ja hajoamisprosesseissa vapauttavat niitä. Ne saavat ravinteet joko suoraan abioottisesta ympäristöstä sitomalla epäorgaanisia liuenneita ravinteita, tai käyttämällä hyväkseen toisia organismeja. Geokemiallisten prosessien lisäksi pitäisi siis ravinteiden kiertoa tarkasteltaessa ottaa huomioon myös biologiset prosessit. Varsinaiset ekosysteemi-mallit ottavat huomioon geokemiallisten prosessien lisäksi myös biologiset prosessit.

Autotrofit, eli primaarituottajat, saavat suurimman osan ravinteista abioottisesta ympäristöstä. Kasviplanktonsolu uivat vedessä, jossa ravinteet ovat liuenneina ioneina, kuten nitraatti ( $\text{NO}_3^-$ ), ammoniakki ( $\text{NH}_4^+$ ), fosfaatti (pH:stä riippuen  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  tai  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Ravinteet siirtyvät suoraan solukalvon läpi permeaasientsyymien kuljettamina.

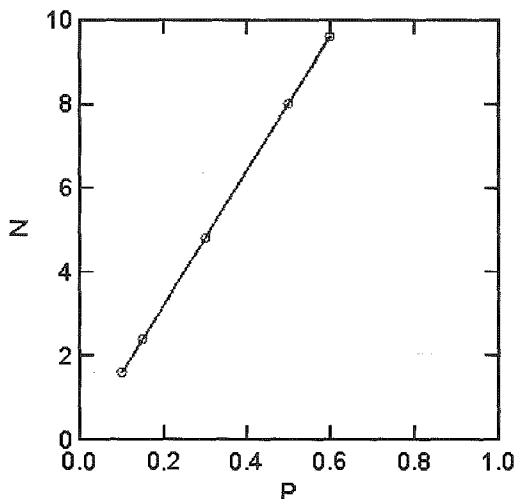
Kasvuun liittyvät biologiset prosessit riippuvat siis saatavilla olevasta ravinnemäärästä, ja nämä prosessit puolestaan itse vaikuttavat ravinnemääriin. Biomassa tärkeimmät alkuaineet ovat hiili (C), happi (O), vety (H), typpi (N), fosfori (P), rikki (S), kalsium (Ca), kalium (K) ja magnesium (Mg). Hiili, happi ja vety ovat perusrakenneyksiköt hiilihydraateissa, jotka muodostavat suurimman osan kasvisolujen kuivapainosta. Näitä aineita on ympäristössä runsaasti saatavilla ilmakehässä (hiili hiilidioksidina), joten niitä ei erityisesti pidetä ravinteina. Muita aineita tarvitaan pienemmissä määrin, mutta kuitenkin verrattain suurina pitoisuuksina, joten niistä käytetään nimitystä makroravinteet. Typpi on tärkeä komponentti proteiineissa, nukleiinihapoissa ja klorofyllissä, fosforia tarvitaan erityisesti ATP:ssä (adenosiinitrifosfaatti), nukleiinihapoissa ja solumembraaneissa, proteiinit sisäl-

tävät myös rikkiä, kalium käynnistää joidenkin entsyymien toiminnan ja sitä tarvitaan kasvien nestetasapainossa, magnesiumia on klorofyllissä. Lisäksi elävät solut sisältävät natriumia (Na) ja klooria (Cl). Mikroravinteiksi kutsuttuja aineita tarvitaan vain hyvin vähäisessä määrin, vaikka niiden merkitys onkin oleellinen. Tällaisia ovat rauta (Fe), mangaani (Mn), sinkki (Zn), jodi (I), boori (B), pii (Si), kupari (Cu), molybdeeni (Mo) ja koboltti (Co).

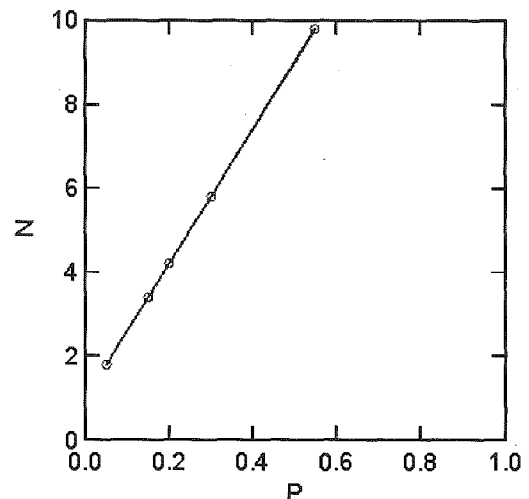
Paitsi siis ravinteiden määrä, myös niiden keskinäinen määräsuhde on tärkeä tekijä autotrofien kasvulle. Kun jotain makroravinetta on saatavilla vähemmän kuin mitä Redfieldin suhde edellyttäisi, alkaa sen saatavuus olla rajoittava tekijä biologiselle tuotannolle.

Biologisen tuotannon välttämättömät edellytykset ovat siis auringon energia, vesi, hiilidioksidi, makroravinteet ja mikroravinteet - sekä tietysti kasvun vaatima fyysinen tila. Mikä tahansa näistä voi muodostua kasvua rajoittavaksi tekijäksi, mutta lähes aina rajoittavana tekijänä on typpi 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. kuviossa 10.6a funktio  $N = N(P)$  kulkee origon kautta, joten pääravinteiden voidaan olettaa olevan suurin piirtein tasapainossa.



Kuva 10.6a.



Kuva 10.6b.

Kuviossa 10.6b taas fosforin kuluessa loppuun jäljelle jää vielä typpeä, 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-potentiaalin) vaihtelut sedimentissä saattavat mutkistaa tilannetta.

Samoin olisi otettava huomioon, että pääravinteiden ohella muutkin tekijät voivat toimia kasvun esteinä. Pohjoisilla leveysasteilla valonsaanti määrää tehokkaasti tuotannon vuosi-rytmiä; paljon lietettä sisältävillä vesialueilla veden hiukkasaine estää valonläpäisykyvyn. Toisinaan, erityisesti hyvin rehevöityneissä vesissä, kasviplanktonin suuri biomassa estää valon saannin (itsepimennys).

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 ympäristömyrkyjen kriittisten kuormien arviointiin antaa ainetaseiden määrittely. Ympäristömyrkyinä 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 ympäristömyrkyjä. 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 "omaan" 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.

Luonnon kestokykyä arvioitaessa eräs lähtökohta on aineiden taseiden ja vaihdon arviointi; ns. ainetasearviointi. Tällaisessa arvioinnissa selvitetään jonkin luonnollisen kokonaisuuden ravinnebudjetin ainelähteet ja -nielut. Samalla kun saadaan hyvä yleiskäsitys tilanteesta, analyysi antaa myös viitteitä siitä, mihin suuntaan tutkimusresursseja olisi kohdennettava lisätietojen saamiseksi. Useimmiten ei ole saatavilla riittävästi luotettavaa kokeellista tietoa kaikkien budjettiin liittyvien prosessien kvantifioimiseksi; esimerkiksi typpitaseen laskennassa merkittävät prosessit kuten typpifiksaatio ja denitrifikaatio ovat varsin heikosti tunnettuja, sedimentaation osuus on vain karkeasti mitattavissa. Ravinnekuormitus aiheuttaa lisää biologista tuotantoa, joka puolestaan lisää sedimentaation mukana poistuvia aineita, sekä ravinteita että ympäristömyrkyjä, mutta samalla sedimentteihin kertyvä

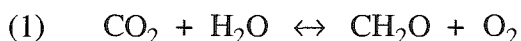
orgaaninen hiili palaessaan kuluttaa happea. Jos hapen pääsy sedimenttiin estyy jostain syystä, on seurauksena happikato, redox-potentiaalilasku, ja ravinteiden uudelleen liukeneminen. Hyvin usein kaikki tuntemattomat termit arvioidaan jäännöstermeinä, joiden suuruus määrätään pakottamalla systeemi noudattamaan 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.

### 10.7 Hiilen, fosforin ja typen ainetaseet

Luvussa 10.5 käsiteltiin ainetaseiden muodostamista erilaisissa meriekosysteemeissä. Useimmiten ainetaselaskelman tavoitteena on arvioida systeemin ei-konservatiivisten prosessien yhteydessä tapahtuvia ainevirtoja, olettaen että muut tekijät, kuten kuormitus ja konservatiiviset prosessit (vesi- ja suolataseet sekä vesimassojen sekoittuminen) voidaan joko mitata tai laskea. Ainetaselaskelman heikkoutena on, että se todellakin antaa vain kokonaisbudjetin kertomatta periaatteessa mitään itse prosesseista tai edes niiden määräsuhteista. Jäännöstermi  $\Delta M^i$  (luku 10.4.2) sisältää siis kaikkien niiden systeemissä tapahtuvien ei-konservatiivisten prosessien yhteydessä tapahtuvan aineen  $i$  kokonaismäärän nettomuutoksen, joihin aine  $i$  osallistuu. Esimerkiksi typen tärkeät ei-konservatiiviset ainevuot liittyvät sedimentaatioon, denitrifikaatioon ja fiksaatioon. Fosforin kohdalla reaktioihin kuuluu sedimentoituminen ferrihydroksidikompleksina ja liukeneminen takaisin veteen redox-potentiaalilaskiessa. Prosessien keskinäistä suhdetta ei saada suoraan selville budjettimallilla, vain niiden kokonaisvaikutus.

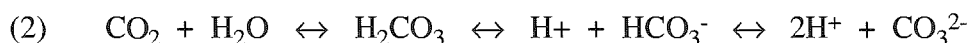
Meriekosysteemin prosesseja voidaan kuitenkin jossain määrin kvantifioida ainetaseidenkin avulla. Edellytyksenä on, että prosesseja voidaan kuvata kemiallisina reaktioina, jolloin reaktioyhtälön stökiometriaa ja yleisiä kemiallisia periaatteita hyväksi käyttämällä voidaan huomattavasti yksinkertaistaa mallia.

Ekosysteemiä kuvaavissa malleissa avainasemassa on hiilen kierto. Hiili osallistuu vesiekosysteemeissä lukuisiin orgaanisiin ja epäorgaanisiin biogeokemiallisiin prosesseihin. Valitseva orgaaninen prosessi on tietysti perustuotanto, sekä sille vastakkainen (aerobinen) hengitysreaktio:



Nettotuotantoa siis vastaa tietty hiilidioksidimäärän nettomuutos.

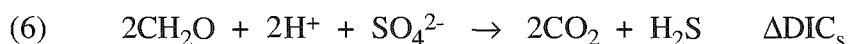
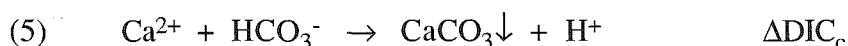
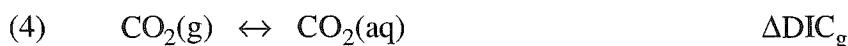
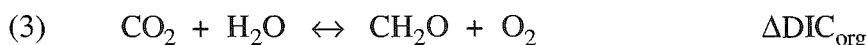
Vedessä liuennut hiilidioksidi muodostaa nopeasti ionitasapainon:



Epäorgaanisten hiilidioksidikomponenttien kokonaismäärästä käytetään nimitystä DIC (dissolved inorganic carbon). Sen määrässä tapahtuvaa muutosta  $\Delta\text{DIC}$  voidaan siis käyttää kuvaamaan perustuotannon - hengityksen aikana tapahtuvaa hiilen nettomuutosta. Negatiivinen  $\Delta\text{DIC}$  liittyy perustuotantoon, positiivinen taas hengitysreaktioon.

DIC on analyttisesti määritettävissä, mutta kuten luvussa 8 todettiin, riittää hiilidioksidijärjestelmän täydelliseen kuvaukseen mitkä tahansa kaksi muuttujaa seuraavista: pH, kokonaisalkaliteetti TA,  $p\text{CO}_2$  (hiilidioksidin osapaine), DIC, ja lisäksi on periaatteessa tunnettava lämpötila ja saliniteetti. Tavalliseen merikemialliseen analyysiohjelmaan kuuluvat S, T, pH ja usein alkaliteetti, ja näistä tiedoista voidaan laskea muut hiilidioksidikomponentit, ja siis DIC.

Merkitään perustuotantoon/hengitykseen liittyvää epäorgaanisen hiilen muutosta termillä  $\Delta\text{DIC}_{\text{org}}$ . Perustuotannon ohella on vesiekosysteemissä kuitenkin muitakin prosesseja, jotka voivat aiheuttaa muutoksia epäorgaanisen hiilen kokonaismäärään. Tällaisia ovat hiilidioksidin liukeneminen ilmakehästä tai poistuminen ilmakehään, riippuen kaasun osapaineesta vesifaasissa ja ilmakehässä, sekä bikarbonaatin saostuminen kalsiumsuolana mikäli liukoisuustulo ylittyy. Lisäksi sulfaatin anaerobisessa pelkistymisessä sulfidiksi orgaanista ainetta hapettuu hiilidioksidiksi:



Näiden prosessien lisäksi on luonnossa useita muitakin prosesseja, jotka aiheuttavat muutoksia liuenneen epäorgaanisen hiilin määrässä. Niiden vaikutus on kuitenkin merkittävästi edelläesitettyjä vähäisempi.

Aikaisemmin on todettu (luku 8), että hiilidioksidin lisääminen tai poistaminen ei muuta systeemin alkaliteettia, sillä reaktion (2) mukaisesti hiilidioksidi muodostaa hiilihappoa joka dissosioituu muodostaen yhtä paljon protoneita ja protoneja neutraloivia emäksiä. Näin siis reaktioissa (3) ja (4) alkaliteetin muutos  $\Delta\text{TA} = 0$ .

Reaktion (5) stökiometriian perusteella huomataan, että kun epäorgaaninen hiili vähenee yhdellä moolilla, vähenee yhtälön vasemmalla puolella TA yhdellä ja kasvaa oikealla puolella yhdellä moolilla. Kokonaisalkaliteetin muutos on siis

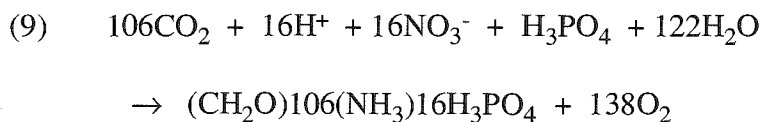
$$(7) \quad \Delta\text{TA}_{\text{c}} = 2 \Delta\text{DIC}_{\text{c}}$$

Reaktion (6) kohdalla taas alkaliteetin muutos vastaa epäorgaanisen hiilen muutosta, sillä reaktiossa muodostuu kaksi moolia epäorgaanista hiiltä samalla kun alkaliteetti kasvaa kaksi moolia, joten

$$(8) \quad \Delta\text{TA}_{\text{s}} = \Delta\text{DIC}_{\text{s}}$$

Reaktioiden (5) ja (6) vaikutus voidaan siis erottaa reaktioista (3) ja (4) mittaamalla TA:n muutos DIC:n mittauksesta (tai laskennasta) riippumattomalla tavalla. Alkaliteetin muutos siis kuvaa kahta reaktiota; kalsiumkarbonaattisaostusta (kalsifikaatiota) ja sulfaattipelkistystä. Tilanne selkiytyy edelleen, kun otetaan huomioon, että kalsiumkarbonaattia muodostuu pääasiassa alueilla, joissa redox-potentiaali on riittävän korkealla sulfaatin pelkistymisen estämiseksi. Luvussa 6 todettiin happikadon olevan tyypillisesti kerrostuneiden vesialueiden, kuten Itämeren, sekä voimakkaasti rehevöityneiden järvien ongelma. Tällaisissa altaissa myös kalsiumpitoisuus on liian pieni, että kalsiumkarbonaatin liukoisuustulo ylittyisi. Keskimäärin myös tällaiset vesialueet ovat voimakkaasti kuormitettuja, joten niissä on runsaasti rautaa ja muita polluutiota indikoivia siirtymäalkuaineita (kadmiumia, lyijyä jne), jotka tehokkaasti saostavat muodostuneen sulfidin, estäen sitä hapettumasta uudelleen sulfaatiksi vaikka redox välillä kohoaisikin. Valtamerten mannerjalusta-alueilla, missä orgaaninen tuotanto ja kalsiumkarbonaatin muodostuminen on voimakkainta, ei happikatoa esiinny, ja myös metallikuormitus on lievempää kuin osittain suljetuilla meri- ja järviolueilla.

Voidaan todeta, että alkaliteetin muutos kuvaa siis pääasiassa joko kalsiumkarbonaatin saostumista tai sulfaatin pelkistymistä. Sensijaan DIC-TA - budjetin avulla ei saada erilleen perustuotanto-hengitysprosessia ja hiilidioksidin liukenemista. Näiden budjettia varten on otettava avuksi perustuotanto-hengitysprosessin täydellinen kemiallinen kuvaus reaktion bruttokaavan muodossa:



Riippuen typen olomuodosta voidaan reaktio kirjoittaa hieman eri tavoin, mutta joka tapauksessa hiilen, typen ja fosforin moolisuhteet orgaanisessa materiaalissa ovat  $(\text{C:N:P})_{\text{org}} = 106:16:1$ .

Koska orgaanisen materian muodostuminen noudattaa tätä Redfieldin suhdetta, voidaan orgaanisen hiilen muodostumista kuvaava muutos epäorgaanisessa hiilessä korvata esimerkiksi fosforibudjetilla:

$$(10) \quad \Delta\text{DIC}_{\text{org}} = \Delta\text{DIP} \times (\text{C:P})_{\text{org}}$$

Muutos epäorgaanisen fosforin määrässä kuvaa siis systeemin perustuotantoa. Muutos liunneen epäorgaanisen hiilen pitoisuudessa olosuhteissa, missä ei tapahdu sulfaatti/sulfidi redox-reaktiota voidaan siis kirjoittaa:

$$(11) \quad \Delta\text{DIC}_t = \Delta\text{DIC}_{\text{org}} + \Delta\text{DIC}_g + \Delta\text{DIC}_c = \Delta\text{DIP} \times (\text{C:P})_{\text{org}} + \Delta\text{DIC}_g + \Delta\text{TA}/2.$$

Hiilidioksidin liukenemisesta/poistumisesta aiheutuva termi on siis

$$(12) \quad \Delta\text{DIC}_g = \Delta\text{DIC}_t - \Delta\text{DIP} \times (\text{C:P})_{\text{org}} - \Delta\text{TA}/2.$$

Vesiekosysteemin hiilibudjetti voidaan siis laskea mittaamalla epäorgaanisen hiilen kokonaismuutos, epäorgaanisen fosforin muutos, ja kokonaisalkaliteetin muutos. Mikäli kal-

siumkarbonaatin saostumista/liukenemistä ei tapahdu, kuvaa  $\Delta TA$  sulfaatti/sulfidi-redox-reaktiosta aiheutuvaa alkaliteetin muutosta, ja yhtälö tulee muotoon

$$(13) \quad \Delta DIC_g = \Delta DIC_t - \Delta DIP \times (C:P)_{org} - \Delta TA.$$

Typen budjetissa on otettava huomioon se, että, päinvastoin kuin fosfori, epäorgaaninen typpi voi esiintyä useilla hapetusasteilla:  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  ja  $NH_4^+$ . Lisäksi typpeä on aina suuri määrä läsnä ilmakehästä liuenneena neutraalina typpenä  $N_2$  ja liuenneena orgaanisena typpenä DON.  $N_2$ -typpeä on paljon, ja se tasapainottuu nopeasti ilmakehän kanssa, joten sen määrä pysyy analyyttisesti vakiona eikä sitä kannata mitata.  $N_2$ -typen muuntumisesta orgaaniseksi typeksi käytetään nimitystä typpifiksaatio (nitrogen fixation), ja epäorgaanisen typen DIN muuntumisesta neutraaliksi  $N_2$ -typeksi käytetään nimitystä denitrifikaatio. Molemmat reaktiot ovat mikrobien välittämiä. Typen budjetin kannalta oleellista on pystyä laskemaan näissä vastakkaisissa tapahtumissa siirtyvä typen nettomäärä (nfix-denit) kaasumaisen typen  $N_2$  ja liuenneeseen ja orgaaniseen materiaaliin (DIN + DON + PN) sitoutuneen typen välillä.

Koska neutraalin typen pitoisuudessa tapahtuvia muutoksia voidaan käytännössä mitata, käytetään hyväksi hiukkasmateriaalin N:P - suhteen vakioisuutta:

$$(14) \quad (\text{nfix-denit}) = \Delta N - \Delta P \times (N:P)_{org}$$

$\Delta P$  tarkoittaa liuenneen fosforin kokonaismuutosta:

$$(15) \quad \Delta P = \Delta DIP + \Delta DOP$$

Hiilen, typen ja fosforin budjettien laskemiseksi tarvitaan siis varsin täydellinen kemiallinen data.







**Merentutkimuslaitos**  
Lyypekinkuja 3 A  
PL 33  
00931 Helsinki

**Havsforskningsinstitutet**  
PB 33  
00931 Helsingfors

**Finnish Institute of  
Marine Research**  
P.O. Box 33  
FIN-00931 Helsinki, Finland

ISBN 951-53-1663-4

ISSN 1238-5328