

O que existe na água do mar?

1. materiais sólidos ou particulados
2. colóides
3. materiais dissolvidos

1. materiais sólidos ou particulados

A definição de particulado é operacional.

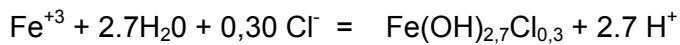
Todo material com $\varnothing > 0,45 \mu\text{m}$ e engloba

- os inorgânicos
(quartzo, feldspato, argila e CaCO_3)
- os orgânicos
(organismos vivos, detritos e produtos de excreção)

2. Colóides

São partículas que atravessam o filtro, mas não são dissolvidas

Alguns íons polivalentes como Fe^{+3} e Al^{+3} hidrolizados são convertidos em complexos coloidais de hidróxidos



3. materiais dissolvidos

- elementos maiores
- elementos menores
- gases

ELEMENTOS MAIORES

Concentração: > 1 mg/L

Representam ~99,98 % do total dissolvido na água do mar

A composição relativa dos macroconstituintes é constante

$$K = [X]/S$$

∴ são elementos conservativos

COMPOSIÇÃO MÉDIA DA ÁGUA DO MAR

íon	% relativa	mg/L
Cl ⁻	55,070	19.355
Na ⁺	30,610	10.760
SO ₄ ⁼	7,720	2.712
Mg ⁺²	3,680	1.294
Ca ⁺²	1,180	413
K ⁺	1,100	387
HCO ₃ ⁻	0,400	142
Br ⁻	0,190	67
Sr ⁺²	0,020	8
BO ₄ ⁻	0,010	4
F ⁻	0,003	1,3

99,983

CONDIÇÕES ONDE OS ELEMENTOS MAIORES NÃO SÃO CONSERVATIVOS

a) estuários e mares internos

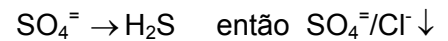
Influência das águas dos rios é considerável

Geralmente $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ K^+/Na^+ $\text{Mg}^{+2}/\text{Na}^+$ $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ são muito maiores nas águas dos rios que nas águas do mar

O balanço evaporação-precipitação também deve ser considerado

b) bacias anóxicas

A decomposição de matéria orgânica reduz a $[\text{O}_2]$ e pEH e favorece o desenvolvimento das bactérias redutoras de sulfato.



Composição da água de mares e rios

elemento	Água de mar moles/L	água de rio moles/L	<u>água de mar</u> <u>água de rio</u>
Na	$5,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4}$	5000,0
K	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-5}$	200,0
Mg	$5,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-5}$	1000,0
Ca	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-4}$	40,0
Cl	$5,0 \times 10^{-1}$	-	-
S	$3,0 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-4}$	50,0
O	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	6,7
N	$3,0 \times 10^{-5}$	-	-
P	$2,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-7}$	5,0
Si	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	0,5
U	$1,5 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-10}$	18,8
Br	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	0,5

(Broecker, 1974)

c) dissolução e precipitação de carbonatos

O cálcio pode ser retirado da água do mar em quantidades suficientes para alterar a relação $\text{Ca}^{++}/\text{Cl}^-$

(Temperatura $\uparrow$ solubilidade do $\text{CaCO}_3 \downarrow$)

águas quentes $\text{Ca}^{++}/\text{Cl}^- \downarrow$

águas frias $\text{Ca}^{++}/\text{Cl}^- \uparrow$

d) vulcanismo submarino

Tem pouco efeito nas proporções relativas dos elementos maiores, apesar de contribuir como aumento de sílica dissolvida.

Pode alterar a relação F^-/Cl^- devido a injeção de gases vulcânicos ricos em fluoretos

e) mistura com salmouras geológicas

Águas muito salinas e quentes pode ocorrer através de fissuras no solo oceânico.

f) congelamento da água do mar

A concentração dos sais aumenta devido ao congelamento da água do mar

g) processos de troca c/ a atmosfera e sedimentos

Liberação de íons para a atmosfera na forma de aerossol. Os principais são: Na^+ , Cl^- e $\text{SO}_4^{=}$

A $[\text{Mg}^{++}]$ em águas intersticiais de sedimento diminuí pela reação com o CaCO_3 formando a dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

A $[\text{K}^+]$ tende a aumentar um pouco com a hidrólise dos feldspatos ($3\text{KAlSi}_3\text{O}_8$)

ELEMENTOS MENORES

Concentração: < 1 mg/L

Representam ~ 0,02% do total dissolvido na água do mar

a maior parte destes elementos não é conservativa, pois está envolvida nos processos biogeoquímicos

São divididos em duas classes:

a) nutrientes < 1 mg/L

constituídos pelos elementos: N, P e Si

b) traços < 0,1 mg/L

constituídos pelos metais de transição: Fe, Mn, Zn, Cu, Co e V

<i>Elemento</i>	<i>abundância (mg/L)</i>
<i>Si</i>	3,0000
<i>N</i>	0,5000
<i>P</i>	0,0700
<i>Fe</i>	0,0100
<i>Mn</i>	0,0020
<i>Zn</i>	0,0100
<i>Cu</i>	0,0030
<i>Co</i>	0,0005
<i>V</i>	0,0020

FATORES QUE ALTERAM A COMPOSIÇÃO DOS ELEMENTOS MENORES

a) Processos de introdução no oceano

lixiviação dos continentes
transporte pelos aerossóis atmosféricos
vulcanismo submarino
atividade humana

b) Interação entre elementos- traço e precipitados

adsorção em precipitados inorgânicos
Ex: Al, Fe, Cr, Ti e Be

b₁) ambiente oxidante

A formação dos nódulos de ferro-manganês remove o Fe e Mn dos oceanos

b₂) ambiente redutor

Há formação de H₂S devido a ausência de O₂
Metais estão nas suas valências inferiores

c) Interação entre elementos-traço e organismos marinhos

Os organismos marinhos podem concentrar 10⁶ vezes a concentração desses elementos na água do mar

- Na, Mg, Br, F e S⁻ fator de concentração ~1
- afinidade por cátions $Me^{+4} > Me^{+3} > Me^{+2} > Me^{+}$
Ex: Plâncton: $Fe^{+3} > Al > Ti > Cr$
alga marrom: $Fe^{+3} > La > Cr > Ga > Al$
- elementos mais pesados são mais assimilados que os menos pesados
- geralmente não concentram ânions
Exceções: $SO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-}$
 $Br^- < I^-$ e $F^- > Cl^-$ (é rejeitado)
 NO_3^- e PO_4^{3-} são concentrados

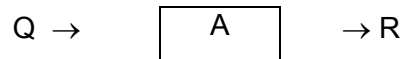
ordem de concentração: estômago>rim>fígado>coração>músculo>carapaça

MODELO ESTACIONÁRIO PARA O OCEANO

Sabendo-se que as proporções relativas dos elementos maiores no oceano é aproximadamente constante, ou seja, praticamente não variam no tempo e no espaço geológico, pode-se admitir um estado de equilíbrio para o oceano.

QUANTO TEMPO OS ELEMENTOS QUÍMICOS PERMANECEM NA ÁGUA DO MAR???

Barth (1952) considerou o oceano como um reservatório simples



A quantidade do elemento (A) permanecerá constante se o mesmo for adicionado ao mar (Q) com a mesma velocidade que é removido (R) pelos sedimentos, devolução à atmosfera ou incorporação biológica

O tempo médio (τ) que um elemento permanece na água do mar é definido por:

$$\tau = \frac{A}{d_A/d_t}$$

onde: A = massa total do elemento no mar

d_A/d_t = massa introduzida ou removida do mar
em 1 ano

Determina um balanço na concentração do elemento no oceano e depende principalmente da reatividade química deste elemento

τ_{alto} $\rightarrow$ baixa reatividade

τ_{baixo} $\rightarrow$ alta reatividade

O tempo de residência também está relacionado com o tempo de mistura completa da coluna de água. Em águas profundas é estimada em ~ 500-1000 anos

Tempo de residência dos elementos no oceano

elementos	tempo de residência (anos)
Na	$2,6 \times 10^8$
Mg	$4,5 \times 10^7$
Sr	$1,9 \times 10^7$
Li	$1,9 \times 10^7$
K	$1,1 \times 10^7$
Ca	$8,0 \times 10^6$
Zn	$1,8 \times 10^5$
Cu	$5,0 \times 10^4$
Co	$1,8 \times 10^4$
V	$1,0 \times 10^4$
Si	$8,0 \times 10^3$
Mn	$1,4 \times 10^3$
Cr	$3,5 \times 10^2$
Th	$3,4 \times 10^2$
Ti	$1,6 \times 10^2$
Fe	$1,4 \times 10^2$
Al	$1,0 \times 10^2$