

2100106

SISTEMA OCEANO – Poli Naval

Composição química da água do mar



<https://br.freepik.com>



<https://pt.dreamstime.com>

*Profa. Rosalinda Carmela Montone
IOU SP*



Quais elementos estão presentes na água do mar? 18 grupos – 118 elementos

Quais elementos estão presentes na água do mar?

Elementos naturais: $z < 92$ (U)

Elementos artificiais: $z > 92$ (U)

Elementos transférermios: $z > 100$ (Fm)

Tabela Periódica dos Elementos																	
1	H	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18
1	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar							
2	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar							
3	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar							
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ta	Hf	Ta	Ru	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Xe
6	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Actinídeos														
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Element	Atomic weight	ppm	Element	Atomic weight	ppm
Hydrogen H2O	1.0079	110,000	Molybdenum Mo	95.94	0.01
Oxygen H2O	15.999	883,000	Ruthenium Ru	101.07	0.0000007
Sodium NaCl	22.989	10,800	Rhodium Rh	102.905	.
Chlorine NaCl	35.453	19,400	Palladium Pd	106.4	.
Magnesium Mg	24.312	1,290	Argentum (silver) Ag	107.870	0.00028
Sulfur S	32.064	904	Cadmium Cd	112.4	0.00011
Potassium K	39.102	392	Indium In	114.82	.
Calcium Ca	40.080	411	Stannum (tin) Sn	118.69	0.00081
Bromine Br	79.909	67.3	Antimony Sb	121.75	0.00033
Helium He	4.0026	0.0000072	Tellurium Te	127.6	.
Lithium Li	6.94	0.170	Iodine I	166.904	0.064
Beryllium Be	9.0133	0.000006	Xenon Xe	131.30	0.000047
Boron B	10.811	4.450	Cesium Cs	132.905	0.0003
Carbon C	12.011	28.0	Barium Ba	137.34	0.021
Nitrogen ion	14.007	15.5	Lanthanum La	138.91	0.0000029
Fluorine F	18.998	13	Cerium Ce	140.12	0.0000012
Neon Ne	20.183	0.00012	Praesodymium Pr	140.907	0.0000064
Aluminum Al	26.982	0.001	Neodymium Nd	144.24	0.0000028
Silicon Si	28.086	2.9	Samarium Sm	150.35	0.0000045
Phosphorus P	30.974	0.088	Europium Eu	151.96	0.0000013
Argon Ar	39.948	0.450	Gadolinium Gd	157.25	0.0000007
Scandium Sc	44.956	<0.000004	Terbium Tb	158.924	0.0000014
Titanium Ti	47.900	0.001	Dysprosium Dy	162.50	0.0000091
Vanadium V	50.942	0.0019	Holmium Ho	164.930	0.0000022
Chromium Cr	51.996	0.0002	Erbium Er	167.26	0.0000087
Manganese Mn	54.938	0.0004	Thulium Tm	168.934	0.0000017
Ferrum (Iron) Fe	55.847	0.0034	Ytterbium Yb	173.04	0.0000082
Cobalt Co	58.933	0.00039	Lutetium Lu	174.97	0.0000015
Nickel Ni	58.710	0.0066	Hafnium Hf	178.49	<0.000008
Copper Cu	63.54	0.0009	Tantalum Ta	180.948	<0.0000025
Zinc Zn	65.37	0.005	Tungsten W	183.85	<0.000001
Gallium Ga	69.72	0.00003	Rhenium Re	186.2	0.0000084
Germanium Ge	72.59	0.00006	Osmium Os	190.2	.
Arsenic As	74.922	0.0026	Iridium Ir	192.2	.
Selenium Se	78.96	0.0009			
Krypton Kr	83.80	0.00021	Aurum (gold) Au	196.967	0.000011
Rubidium Rb	85.47	0.120	Mercurio Hg	200.59	0.00015
Strontium Sr	87.62	8.1			
Yttrium Y	88.905	0.000013	Thalíum Tl	204.37	.
Zirconium Zr	91.22	0.000026	Lead Pb	207.19	0.00003
Niobium Nb	92.906	0.000015	Bismuth Bi	208.980	0.00002
			Thorium Th	232.04	0.0000004
			Uranium U	238.03	0.0033
			Plutoniu Pu	(244)	.

Tem ouro na água do mar?

vários registros de pesquisas para extração de ouro na água do mar

Em 1918, Fritz Haber (inventor alemão) fez pesquisas sobre a extração de ouro da água do mar em um esforço para ajudar a pagar as indenizações da Alemanha após a Primeira Guerra Mundial.

Com base nos valores publicados de **2 a 64 ppb** de ouro na água do mar, uma extração comercialmente bem-sucedida parecia possível.

Após a análise de **4.000 amostras de água** produzindo uma média de **0,004 ppb**, ficou claro para Haber que a extração não seria possível, e ele interrompeu o projeto.



1	H	2
2	Li	3 Be
3	Na	4 Mg
4	K	5 Ca
5	Rb	6 Sr
6	Cs	7 Ba
7	Fr	
11	Li	12 Be
12	Na	13 Mg
13	K	14 Ca
14	Rb	15 Sr
15	Cs	16 Ba
16	Fr	
19	Sc	20 Ti
20	Ca	21 V
21	Y	22 Cr
22	Zr	23 Mn
23	Nb	24 Fe
24	Mo	25 Co
25	Tc	26 Ni
26	Ru	27 Cu
27	Rh	28 Zn
28	Pd	29 Ga
29	Ag	30 Ge
30	Cd	31 As
31	In	32 Se
32	Sn	33 Br
33	Sb	34 Kr
34	Te	35 Xe
35	I	
36		
37		
38		
39		
40		
41		
42		
43		
44		
45		
46		
47		
48		
49		
50		
51		
52		
53		
54		
55		
56		
57		
58		
59		
60		
61		
62		
63		
64		
65		
66		
67		
68		
69		
70		
71		
72		
73		
74		
75		
76		
77		
78		
79		
80		
81		
82		
83		
84		
85		
86		
87		
88		
89		
90		
91		
92		
93		
94		
95		
96		
97		
98		
99		
100		
101		
102		
103		
104		
105		
106		
107		
108		
109		
110		
111		
112		
113		
114		
115		
116		
117		
118		
119		
120		
121		
122		
123		
124		
125		
126		
127		
128		
129		
130		
131		
132		
133		
134		
135		
136		
137		
138		
139		
140		
141		
142		
143		
144		
145		
146		
147		
148		
149		
150		
151		
152		
153		
154		
155		
156		
157		
158		
159		
160		
161		
162		
163		
164		
165		
166		
167		
168		
169		
170		
171		
172		
173		
174		
175		
176		
177		
178		
179		
180		
181		
182		
183		
184		
185		
186		
187		
188		
189		
190		
191		
192		
193		
194		
195		
196		
197		
198		
199		
200		
201		
202		
203		
204		
205		
206		
207		
208		
209		
210		
211		
212		
213		
214		
215		
216		
217		
218		
219		
220		
221		
222		
223		
224		
225		
226		
227		
228		
229		
230		
231		
232		
233		
234		
235		
236		
237		
238		
239		
240		
241		
242		
243		
244		
245		
246		
247		
248		
249		
250		
251		
252		
253		
254		
255		
256		
257		
258		
259		
260		
261		
262		
263		
264		
265		
266		
267		
268		
269		
270		
271		
272		
273		
274		
275		
276		
277		
278		
279		
280		
281		
282		
283		
284		
285		
286		
287		
288		
289		
290		
291		
292		
293		
294		
295		
296		
297		
298		
299		
300		
301		
302		
303		
304		
305		
306		
307		
308		
309		
310		
311		
312		
313		
314		
315		
316		
317		
318		
319		
320		
321		
322		
323		
324		
325		
326		
327		
328		
329		
330		
331		
332		
333		
334		
335		
336		
337		
338		
339		
340		
341		
342		
343		
344		
345		
346		
347		
348		
349		
350		
351		
352		
353		
354		
355		
356		
357		
358		
359		
360		
361		
362		
363		
364		
365		
366		
367		
368		
369		
370		
371		
372		
373		
374		
375		
376		
377		
378		
379		
380		
381		
382		
383		
384		
385		
386		
387		
388		
389		
390		
391		
392		
393		
394		
395		
396		
397		
398		
399		
400		
401		
402		
403		
404		
405		
406		
407		
408		
409		
410		
411		
412		
413		
414		
415		
416		
417		
418		
419		
420		
421		
422		
423		
424		
425		
426		
427		
428		
429		
430		
431		
432		
433		
434		
435		
436		
437		
438		
439		
440		
441		
442		
443		
444		
445		
446		
447		
448		
449		
450		
451		
452		
453		
454		
455		
456		
457		
458		
459		
460		
461		
462		
463		
464		
465		
466		
467		
468		
469		
470		
471		
472		
473		
474		
475		
476		
477		
478		
479		
480		
481		
482		
483		
484		
485		
486		
487		
488		
489		
490		
491		
492		
493		
494		
495		
496		
497		
498		
499		
500		

**20 milhões toneladas ouro/
1,3 bilhão de quilômetros cúbicos água do mar.**

Classificação dos elementos na água do mar

existem várias classificações

definição operacional ($\varnothing \geq 0,45 \mu\text{m}$)

- Materiais sólidos ou particulados
- Materiais dissolvidos



Materiais sólidos ou particulados

Material $\varnothing \geq 0,45 \mu\text{m}$

inorgânicos
(quartzo, feldspato, argila e CaCO_3)

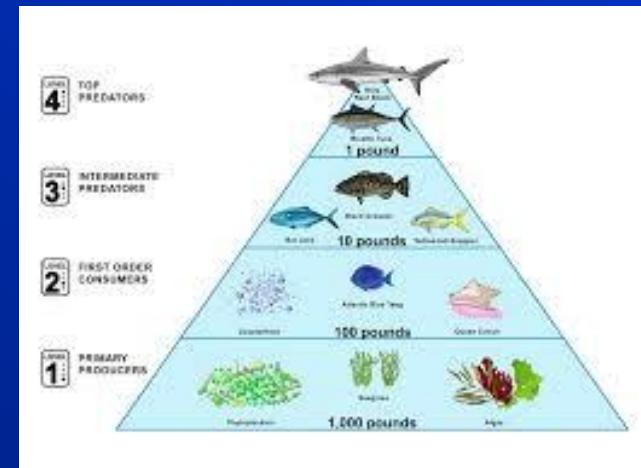
orgânicos
(plâncton, detritos e produtos de excreção)



**é formado por organismos
(maioria microscópica) que
flutuam com pouca
capacidade de locomoção
nos oceanos.**

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Pl%C3%A2ncton>

é a base da cadeia alimentar do ecossistema aquático



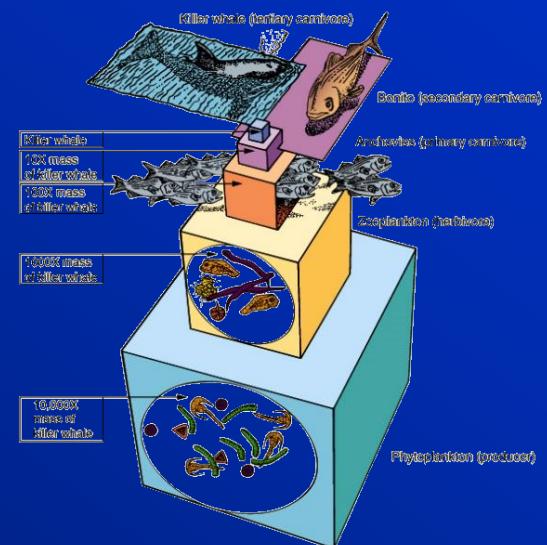
Materiais sólidos ou particulados

Material $\varnothing \geq 0,45 \mu\text{m}$

[particulado] é variável no oceano

Águas costeiras = 10 – 200 mg.L⁻¹

Águas oceânicas = 0,5 a 250 µg.L⁻¹



Fontes de materiais particulados para o oceano

rios

(carregam partículas em suspensão para o mar e depositadas como areias, siltes e argilas)

poeira

Transportado pelos ventos (ex: finas partículas de quartzo, minerais argilosos e óxido de ferro, material derivado de micrometeorito, etc.)

A maioria atinge o fundo oceânico rapidamente devido à densidade na faixa de $2\text{-}3 \text{ g.cm}^{-3}$

biogênico

Partículas resultantes da produção biológica (produtos de excreção, detritos, pelotas fecais)

A maioria tem $\varnothing \geq 100 \mu\text{m}$ e deposita com relativa rapidez.

Partículas $< 10 \mu\text{m}$ depositam devagar

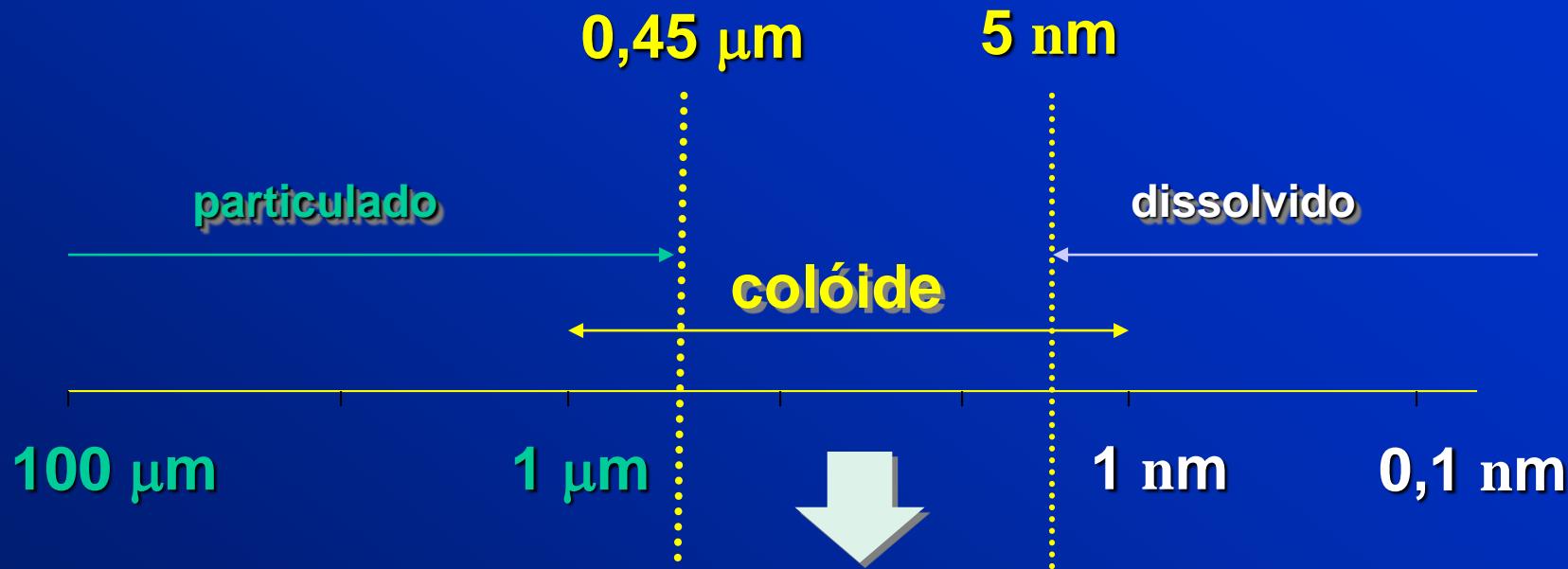
Materiais dissolvidos

Constituídos por quase todos os elementos da tabela periódica

Incluindo os gases como O₂, N₂, Ar, Xe, CO₂

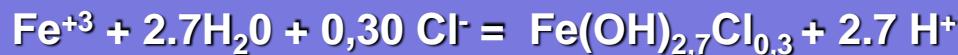
Também podem conter os colóides ($\varnothing = 0,001\text{ - }1 \mu\text{m}$)

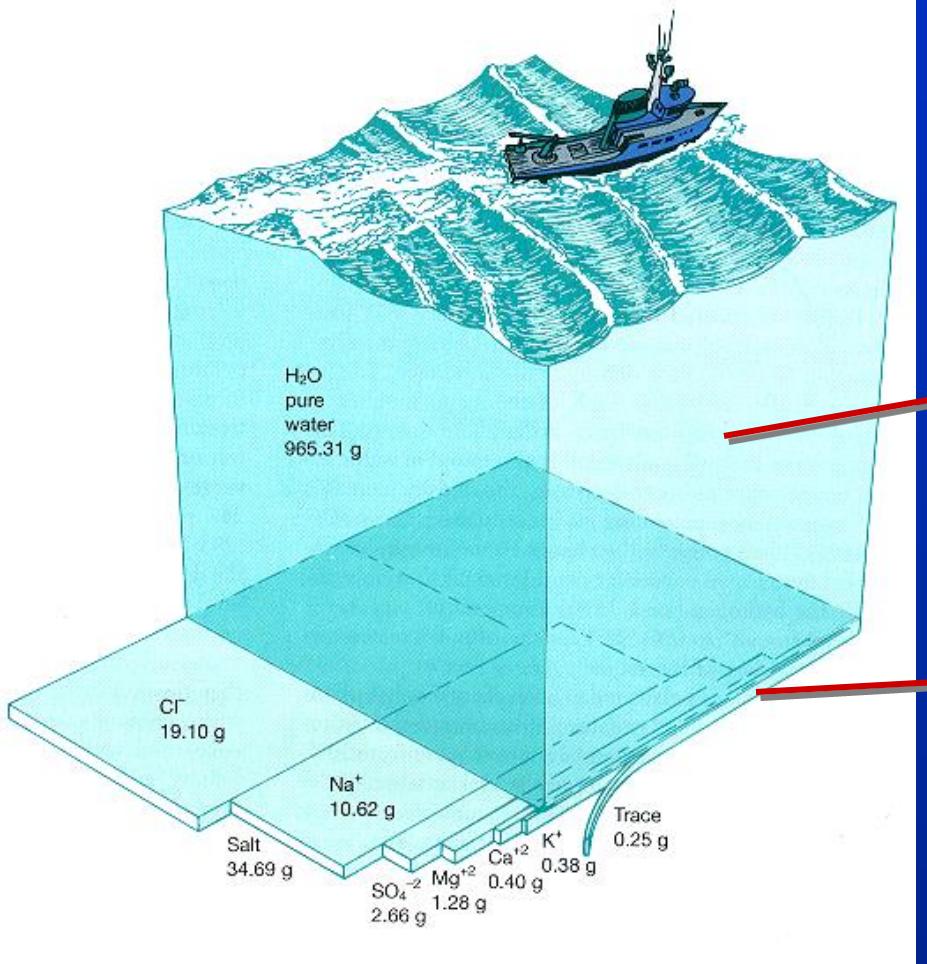
Colóides



São partículas que atravessam o filtro ($\varnothing = 0,45 \mu\text{m}$)
mas não são dissolvidas

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





96,5 % H₂O

3,5 % mat. dissolvidos

1 Kg { 965,31 g H₂O
34,69 g mat. dissolvidos

Materiais dissolvidos

Podem ser divididos em:

elementos maiores

$> 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ~ 99,98% do total dissolvido

elementos menores

$< 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ~ 0,02% do total dissolvido

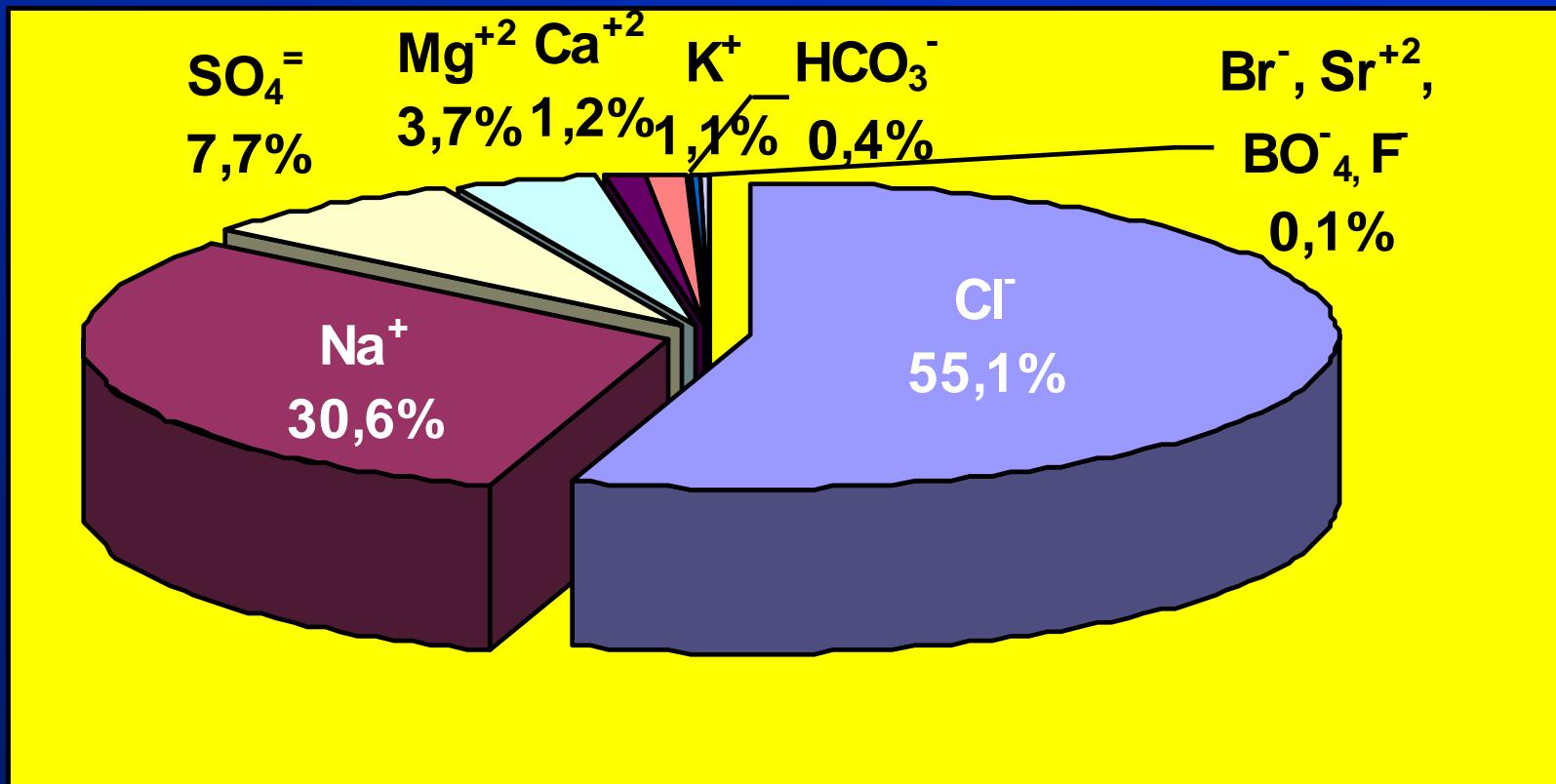
Quais são os elementos maiores?

Cl – Na – S – Mg – Ca – K – C – Br – Sr – B - F

1 1,00794 1	Cl – Na – S – Mg – Ca – K – C – Br – Sr – B – F												18 4,0026 2				
1 H Hidrógeno	2 Li Litio	3 Be Berilio	4 B Boro	5 C Carbono	6 N Nitrogénio	7 O Óxigenio	8 F Flúor	9 Ne Nétrio	10 Ar Argônio	11 Mg Magnésio	12 Al Alumínio	13 Si Silício	14 P Fosforo	15 S Fósforo	16 Cl Cloro	17 Br Bromo	18 Kr Cloreto
11 Na Sódio	12 Mg Magnésio	3 Sc Esódio	4 Ti Titânio	5 V Vanádio	6 Cr Crômio	7 Mn Manganês	8 Fe Ferro	9 Co Cobalto	10 Ni Níquel	11 Cu Cobre	12 Zn Zinco	13 Al Alumínio	14 Si Silício	15 P Fosforo	16 S Fósforo	17 Cl Cloro	18 Ar Argônio
19 K Potássio	20 Ca Calcio	21 Sc Esódio	22 Ti Titânio	23 V Vanádio	24 Cr Crômio	25 Mn Manganês	26 Fe Ferro	27 Co Cobalto	28 Ni Níquel	29 Cu Cobre	30 Zn Zinco	31 Ga Gálio	32 Ge Germaníio	33 As Arsébio	34 Se Selênio	35 Br Bromo	36 Kr Cloreto
37 Rb Rubidio	38 Sr Estroncio	39 Y Ítrio	40 Zr Zirconio	41 Nb Níquel	42 Mo Molibdénio	43 Tc Tecnécio	44 Ru Ruténio	45 Rh Ródio	46 Pd Paládio	47 Ag Prata	48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Tellúrio	53 I Íodo	54 Xe Xenônio
55 Cs Césio	56 Ba Barílio	72 Hf Hafnio	73 Ta Tantalo	74 W Tungstênio	75 Re Rutenio	76 Os Ósmeio	77 Ir Írio	78 Pt Paládio	79 Au Ouro	80 Hg Mercurio	81 Tl Talio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Astato	86 Rn Radônio	
87 Fr Francio	88 Ra Radio	104 Rf Rutherfordio	105 Db Dibônio	106 Sg Sesbúrgio	107 Bh Bôrio	108 Hs Hassio	109 Mt Moscóbio	110 Ds Darmstadtio	111 Rg Roentgenio	112 Cn Copérnicio	113 Nh Nhálio	114 Fl Flóridio	115 Mc Moscovio	116 Lv Livermore	117 Ts Tessônio	118 Og Oganesson	
LANTANÍDEOS		57 La Lantâno	58 Ce Cerio	59 Pr Praseodímio	60 Nd Neodímio	61 Pm Prometônio	62 Sm Samarânia	63 Eu Europio	64 Gd Gadolinio	65 Tb Tribolio	66 Dy Disporio	67 Ho Héladio	68 Er Erbio	69 Tm Tito	70 Yb Ítrio	71 Lu Lutécio	
ACTINÍDEOS		89 Ac Actino	90 Th Tório	91 Pa Protactínio	92 U Urânia	93 Np Neptúnio	94 Pu Polônio	95 Am Americio	96 Cm Curio	97 Bk Berkelio	98 Cf Californio	99 Es Einstênia	100 Fm Fórmio	101 Md Merkúvio	102 No Nobélio	103 Lr Laurêncio	

Quais são os elementos maiores? 11/118

elementos maiores



99,98%

Composição média da água do mar

elementos maiores

íon	% relativa	mg.L ⁻¹
Cl-	55,07	19.355
Na ⁺	30,61	10.760
SO ₄ ⁼	7,72	2.712
Mg ⁺²	3,68	1.294
Ca ⁺²	1,18	413
K ⁺	1,10	387
HCO ₃ ⁻	0,40	142
Br-	0,19	67
Sr ⁺²	0,02	8
BO ₄ ⁻	0,01	4
F ⁻	0,003	1,3

99,983 %

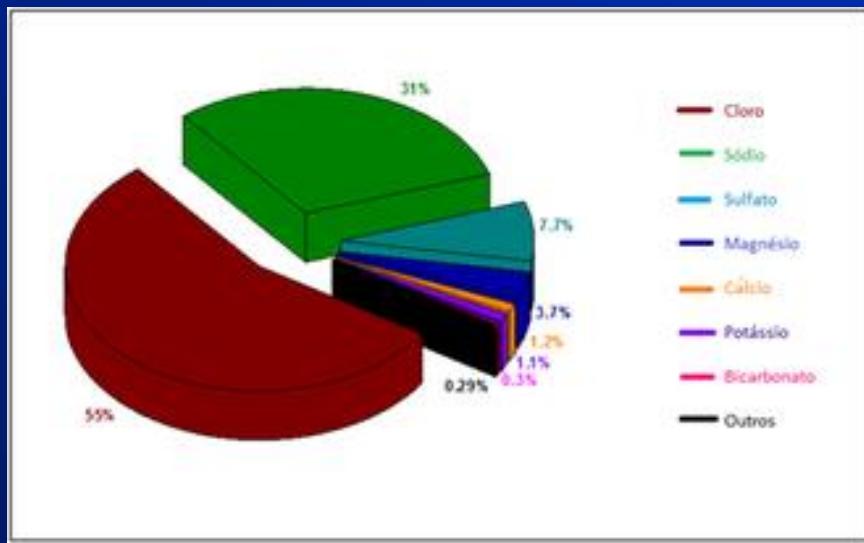
35.143

~ 35 g (salinidade)

elementos maiores

Ocorrem em concentrações maiores que um miligrama por litro (1 mg/L) mantendo suas proporções constantes

são elementos conservativos



elementos maiores

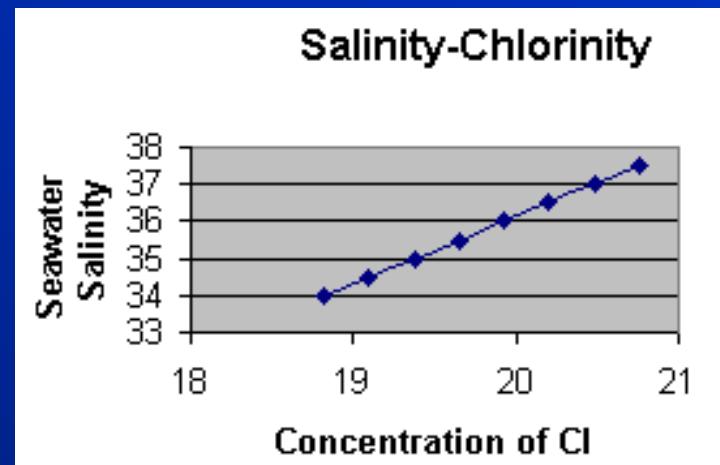
A composição relativa dos constituintes é constante

$$K_{Cl} = \frac{35}{19,353} = \frac{34}{18,800} = 1,8085$$

Princípio de Marçet

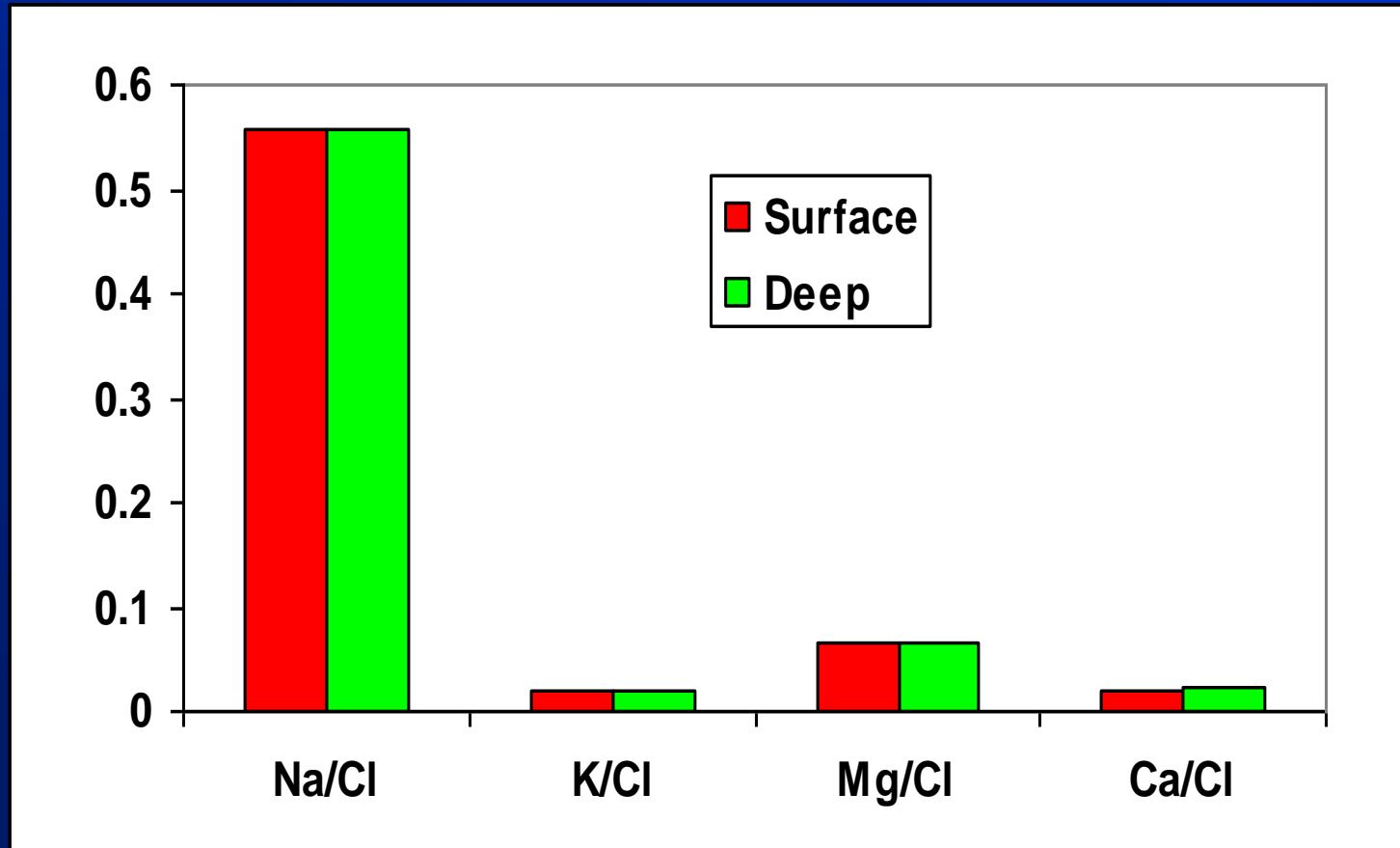
“regra das proporções relativas”

$$K = S/[X]$$



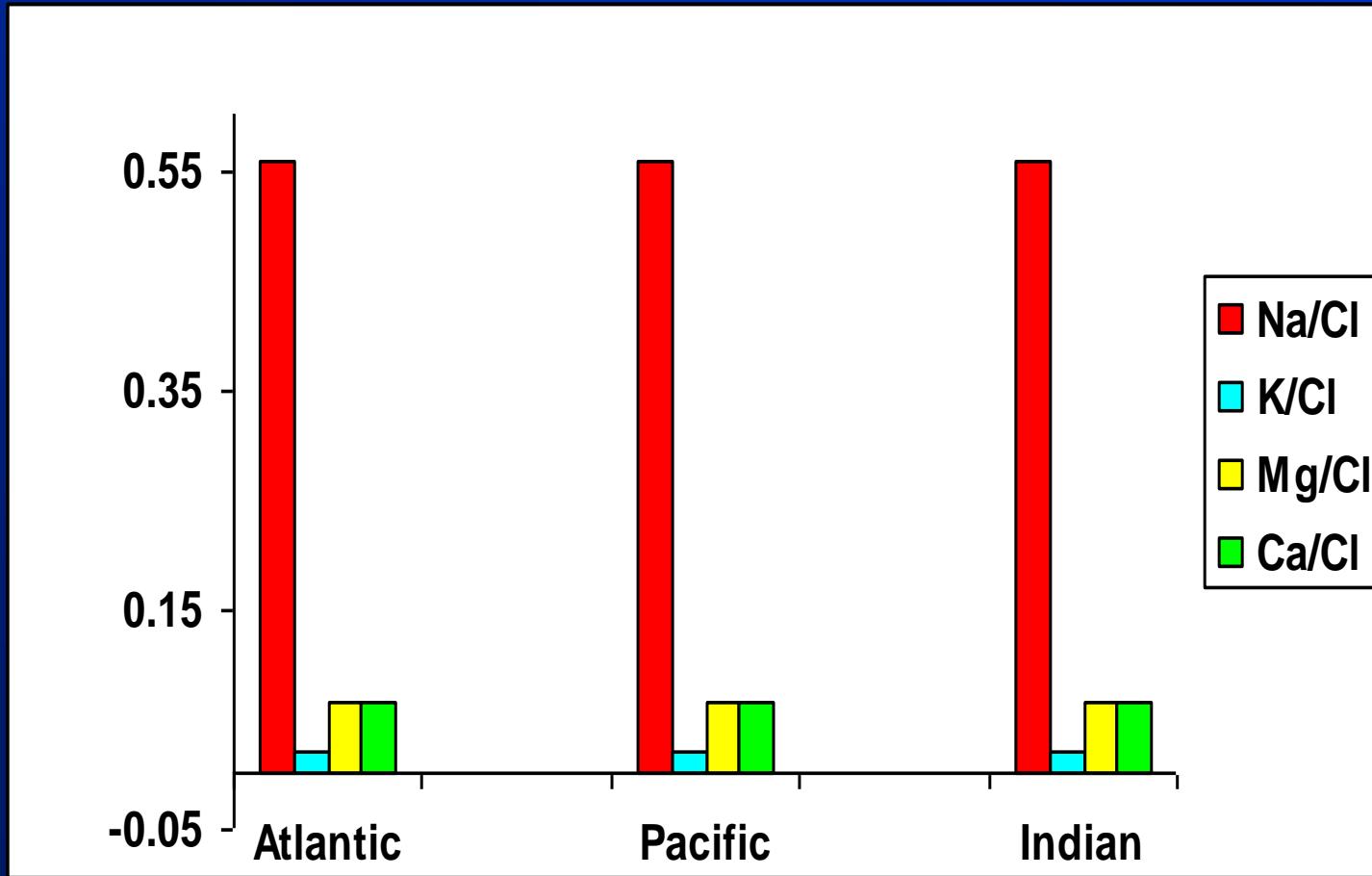
elementos maiores

Tabela de K para vários elementos (cátions)



elementos maiores

Tabela de K para vários elementos



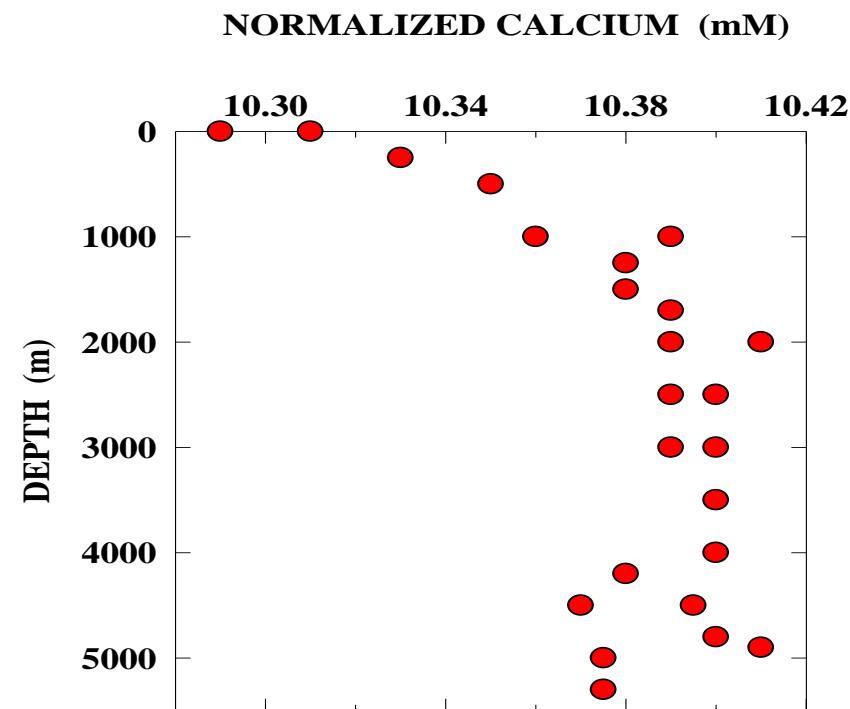
elementos maiores

composição relativa dos elementos em águas oceânicas

$g_i/Cl(\%)$

Cátion	superf	fundo	% variação
Na	0,5566	0,5568	0,14 ± 0.13
Mg	0,06666	0,06667	0,01 ± 0.08
K	0,0206	0,0206	0,00 ± 0.48
Ca	0,02123	0,02133	0,47 ± 0.23
Sr	0,00041	0,000415	0,012 ± 4.7

[Ca] no Oceano Pacífico



Exceção: Cálcio

O cálcio pode ser retirado da água do mar em quantidades suficientes para alterar sua concentração

elementos maiores

Controle da distribuição

Como as taxas de reações químicas são relativamente lentas

A distribuição é controlada principalmente pelos processos físicos:

- Evaporação
- Precipitação
- Congelamento
- Descongelamento
- Advecção (transporte horizontal) de massas d' água
- Difusão molecular
- Misturas turbulentas entre massas d'água c/ diferentes salinidades

elementos maiores

condições onde os elementos maiores não são conservativos

Estuários e mares internos

Salinidade ↓ → Influência das águas dos rios é considerável

Ex: Estuário Rio da Prata, Rio Amazonas, Mar Báltico

Salinidade ↑ → A evaporação da água é muito maior que a sua reposição

Ex: Mar Negro

(Há contribuição do Rio Jordão e outros rios)



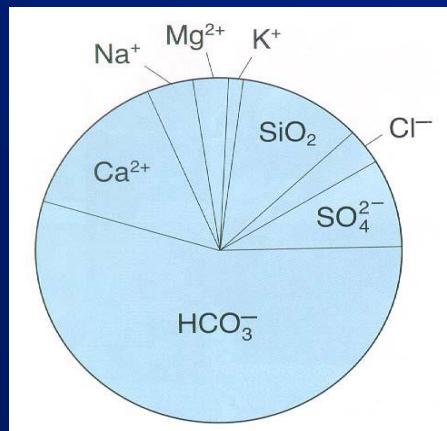
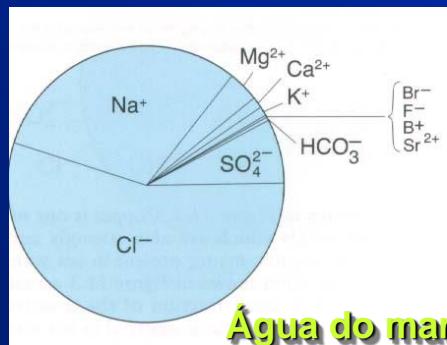
$$d = 1,24 \text{ g/cm}^3$$



elementos maiores

Composição da água de mares e rios

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



Água de rio [íons] ~0,2 g/L

elemento	água de mar moles/L	água de rio moles/L	água de mar água de rio
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

condições onde os elementos maiores não são conservativos

Cl⁻

Na⁺

SO₄⁼

Mg⁺²

Ca⁺²

K⁺

HCO₃⁻

Br⁻

Sr⁺²

BO₄⁻

F⁻

congelamento da água do mar

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

SO₄⁼/Cl⁻ ↓

Incorporado na água do mar congelada



condições onde os elementos maiores não são conservativos

Formação de evaporitos (ou depósito salino)

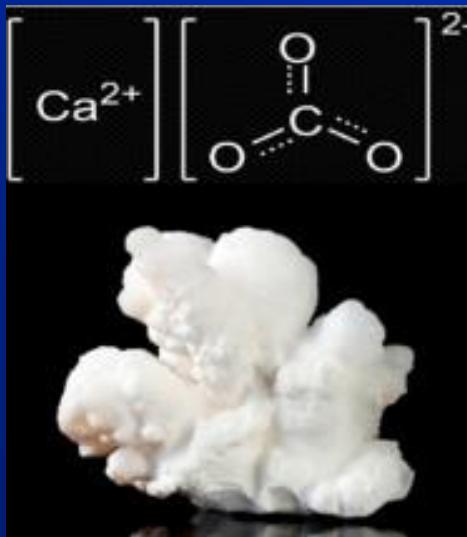
A evaporação em águas rasas favorece a formação de evaporitos



taxas diferentes de deposição

CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl , K, Mg sais

condições onde os elementos maiores não são conservativos



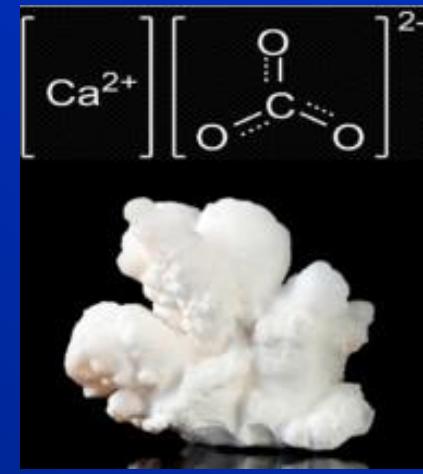
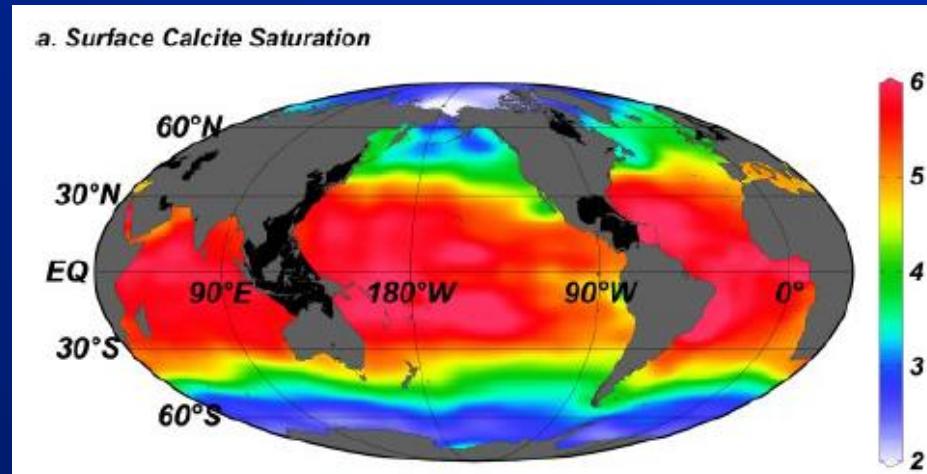
dissolução e precipitação de carbonatos de cálcio

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

(Temperatura \uparrow solubilidade do CaCO_3 \downarrow)

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

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



condições onde os elementos maiores não são conservativos

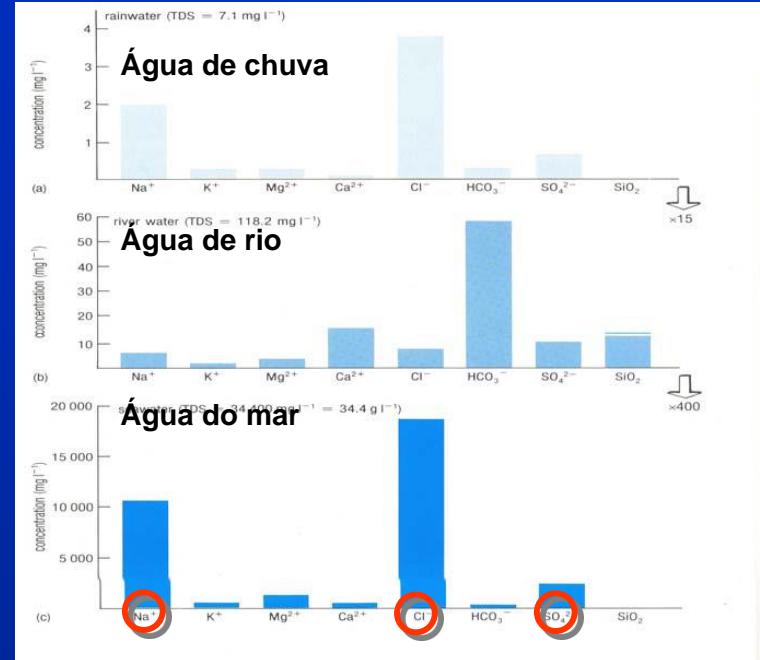
processos de troca c/ a atmosfera

Liberação de íons para a atmosfera na forma de aerossol.

~ 10×10^9 ton íons/ano para a atmosfera

Os principais são: Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-}

Importância: nucleação de nuvens





condições onde os elementos maiores não são conservativos



processos de troca com sedimentos

A $[Mg^{++}]$ em águas intersticiais de sedimento diminuí pela reação com o $CaCO_3$ formando a dolomita $CaMg(CO_3)_2$



condições onde os elementos maiores não são conservativos



processos de troca com sedimentos

A $[K^+]$ tende a aumentar um pouco com a hidrólise dos feldspatos



Feldspato

mica



kaolinita

Ação das argilas – membrana permeável para certos íons

condições onde os elementos maiores não são conservativos

Cl⁻
Na⁺
SO₄⁼

Mg⁺²

Ca⁺²

K⁺

HCO₃⁻

Br⁻

Sr⁺²

BO₄⁻

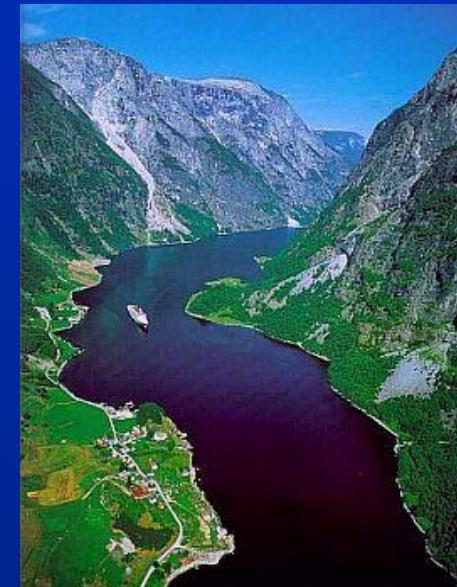
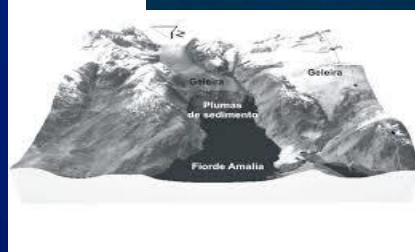
F⁻

bacias anóxicas

A decomposição de matéria orgânica reduz a [O₂] e pEH favorecendo o desenvolvimento das bactérias redutoras de sulfato.



Ex: fiordes (Noruega, Groenlândia, Chile e Nova Zelândia)



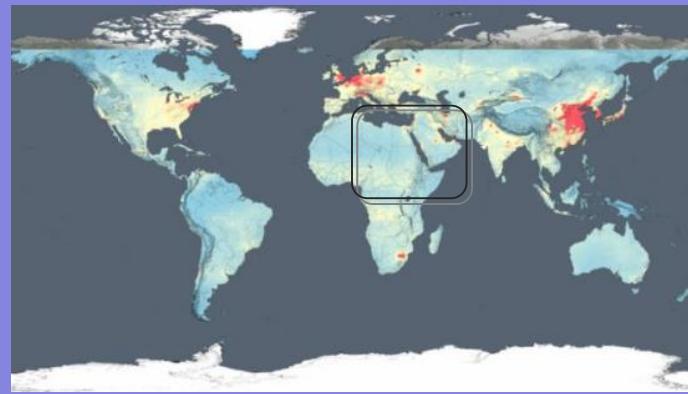
condições onde os elementos maiores não são conservativos

mistura com salmoras geológicas

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

Ex: Mar Vermelho

$S = 255-326$ e $T = 45-58^{\circ}\text{C}$
a 2000 m



$\text{Mg}^{+2}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{-2}/\text{Cl}^-$, F^-/Cl^- , Br^-/Cl^-

menores que o esperados

Transporte de sais ocorre por

difusão molecular

Outro ex: Golfo do México

condições onde os elementos maiores não são conservativos

Cl⁻

Na⁺

SO₄⁼

Mg⁺²

Ca⁺²

K⁺

HCO₃⁻

Br⁻

Sr⁺²

BO₄⁻

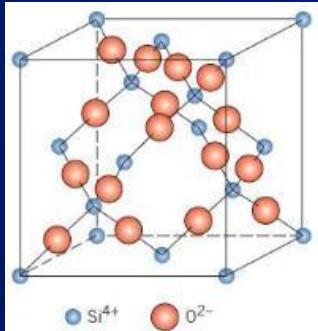
F⁻

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

F/Cl $\sim 8\text{-}9 \times 10^{-5}$ (normal $6,7 \times 10^{-5}$) no Atlântico Médio



Quais são os elementos menores?

elementos menores

< 1,0 mg/L

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

- **nutrientes**
- **traços**

A maior parte não é conservativa

nutrientes

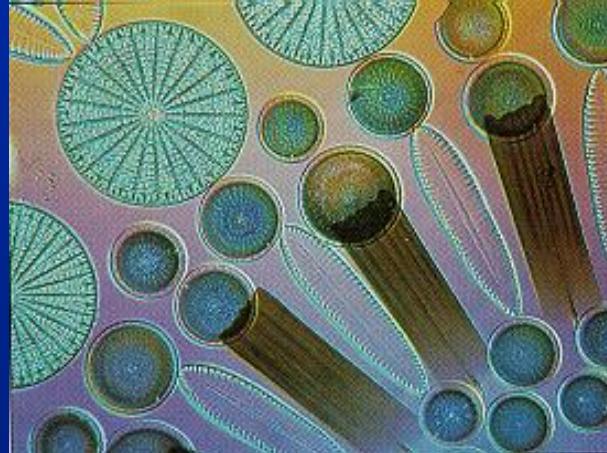
são constituídos por N, P e Si

constituítes da matéria orgânica viva

- proteínas (N)
- ATP (P)
- esqueletos diatomáceas (Si)

A standard periodic table of elements is shown, highlighting the three nutrients: Nitrogen (N), Phosphorus (P), and Silicon (Si). The table includes element symbols, atomic numbers, and names. A red circle highlights the group 14 elements: Carbon (C), Silicon (Si), and Oxygen (O).

1	1.00794	1
1	H	2
2	Li	Be
3	Na	Mg
4	K	Ca
5	Rb	Sr
6	Cs	Ba
7	Fr	Ra
	LANTANÍDEOS	Actinídeos
18	He	
1	2.0141	3
2	Li	Be
3	Na	Mg
4	K	Ca
5	Rb	Sr
6	Cs	Ba
7	Fr	Ra
	LANTANÍDEOS	Actinídeos
13	B	C
14	Al	Si
15	P	N
16	S	O
17	Cl	F
18	Ar	Ne
19	Sc	Ti
20	V	Cr
21	Nb	Mn
22	Ta	Fe
23	W	Co
24	Ru	Ni
25	Rh	Cu
26	Pd	Zn
27	Ag	Ga
28	Pt	In
29	Au	Ge
30	Hg	As
31	Tl	Se
32	Pb	Br
33	Sb	Kr
34	Bi	
35	Po	
36	At	
37	Fr	Rn
38	Y	Og
39	Zr	
40	Nb	
41	Mo	
42	Tc	
43	Ru	
44	Rh	
45	Pd	
46	Ag	
47	Pt	
48	Hg	
49	Tl	
50	Pb	
51	Sb	
52	Bi	
53	Po	
54	At	
55	Fr	Rn
56	Y	Og
57	La	
58	Ce	
59	Pr	
60	Nd	
61	Pm	
62	Sm	
63	Eu	
64	Gd	
65	Tb	
66	Dy	
67	Ho	
68	Er	
69	Tm	
70	Yb	
71	Lu	
72	Hf	
73	Ta	
74	W	
75	Re	
76	Os	
77	Ir	
78	Pt	
79	Au	
80	Hg	
81	Tl	
82	Pb	
83	Bi	
84	Po	
85	At	
86	Rn	
87	Fr	
88	Y	
89	Ac	
90	Th	
91	Pa	
92	U	
93	Np	
94	Pu	
95	Am	
96	Cm	
97	Bk	
98	Cf	
99	Ee	
100	Fm	
101	Md	
102	Nd	
103	Lr	



traços

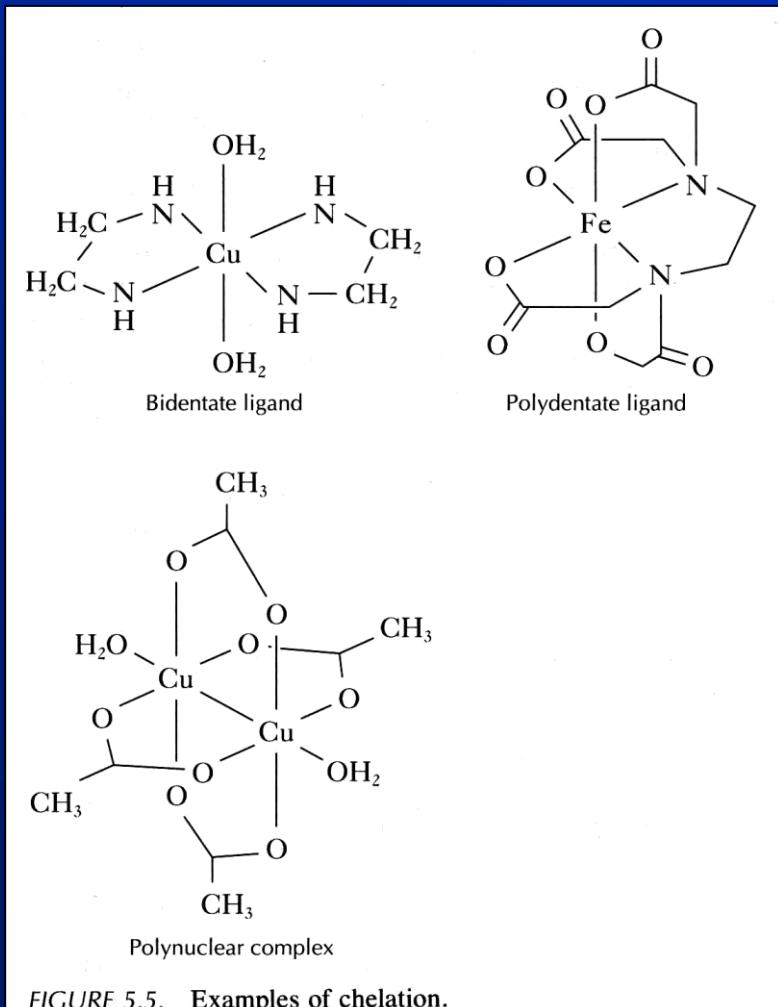
são constituídos pela maioria dos metais

A detailed periodic table of elements is shown, highlighting the transition metals in yellow. The elements highlighted include Scandium (Sc), Titanium (Ti), Vanadium (V), Chromium (Cr), Manganese (Mn), Iron (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Copper (Cu), Zinc (Zn), Gallium (Ga), Germanium (Ge), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silver (Ag), Cadmium (Cd), Indium (In), Tin (Sn), Antimony (Sb), Tellurium (Te), Iodine (I), Xenon (Xe), Lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), and Actinides (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr). The table also includes atomic number, symbol, name, and atomic mass.

1	1.00794	1														
1 H Hélio	2															
2 Li Lítio	3 Be Bертio															
3 Na Sódio	11 Mg Magnésio															
4 K Potássio	19 Ca Cálcio															
5 Rb Rubrônio	37 Sr Sódio															
6 Cs Césio	55 Ba Bário															
7 Fr Frâncio	87 Rf Rutherfordio															
LANTANOIDES	57 La Lantânio	58 Ce Cerio	59 Pr Praseodímio	60 Nd Neodímio	61 Pm Promício	62 Sm Samarício	63 Eu Européio	64 Gd Gadolínia	65 Tb Tartálio	66 Dy Díprio	67 Ho Holmia	68 Er Erbio	69 Tm Tartálio	70 Yb Ytterbiano	71 Lu Lutecio	
ACTINOIDES	227.03 Ac Actino	89 Th Tório	90 Pa Protactínio	91 U Urâno	238.05 Np Nútrio	93 Pu Polônio	94 Am Americio	95 Cm Curio	96 Bk Búrgio	97 Cf Californio	98 Es Esatino	99 Fm Fórmio	100 Md Móndio	101 No Nótrio	102 Lr Lantânio	103

ferro
manganês
cobre
cobalto
zinco
vanádio
etc...

traços



Fe (Fe^{+3})
Um dos mais estudados
Importância biológica

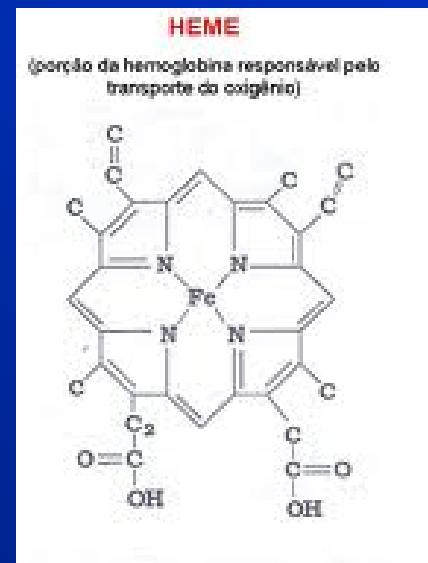


Figura: Exemplos de complexos com metais de transição.

elementos menores

<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



elemento menor?

Por quê?

[Si] > 1 mg/L

elementos menores

Processos de introdução no oceano

- lixiviação dos continentes
- transporte pelos aerossóis atmosféricos (Hg)
- vulcanismo submarino (Co, Ni no Pacífico)
- atividade humana (Pb)

Fatores que alteram a [elementos menores]

a) Interação entre elementos- traço e precipitados



adsorção em precipitados inorgânicos
depende pH e pEh

Ex: Al, Fe, Cr, Ti, Be

- b₁) ambiente oxidante

A formação dos nódulos de ferro-manganês remove o Fe e Mn dos oceanos → [Me] ↓

- b₂) ambiente redutor

formação de H₂S com ausência de O₂

Metais estão nas suas valências inferiores e pptam como sulfetos

→ [Me] ↓

Fatores que alteram [elementos menores]

b) Interação entre elementos-traço e organismos marinhos

Os organismos marinhos podem concentrar 10^6 vezes a concentração desses elementos na água do mar

- afinidade por cátions $M^{+4} > M^{+3} > M^{+2} > M^{+1}$
- Ex: Plâncton: $Fe^{+3} > Al^{+3} > Ti^{+3} > Cr^{+3}$
alga marrom: $Fe^{+3} > La^{+3} > Cr^{+3} > Ga^{+3} > Al^{+3} > Pb^{+2}$
- elementos mais pesados são mais assimilados que os menos pesados
- Na, Mg, Br, F e S = fator de concentração ~1

geralmente não concentram ânions

Exceções: NO_3^- e $PO_4^{=}$ são concentrados

$Br^- < I^-$ e $F^- > Cl^-$ (é rejeitado)

Fatores que alteram [elementos menores]

b) Interação entre elementos-traço e organismos marinhos

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



Em vieira comum

Fator de concentração



glândula digestiva > músculo > carapaça

10^6	10^3	10
--------	--------	----

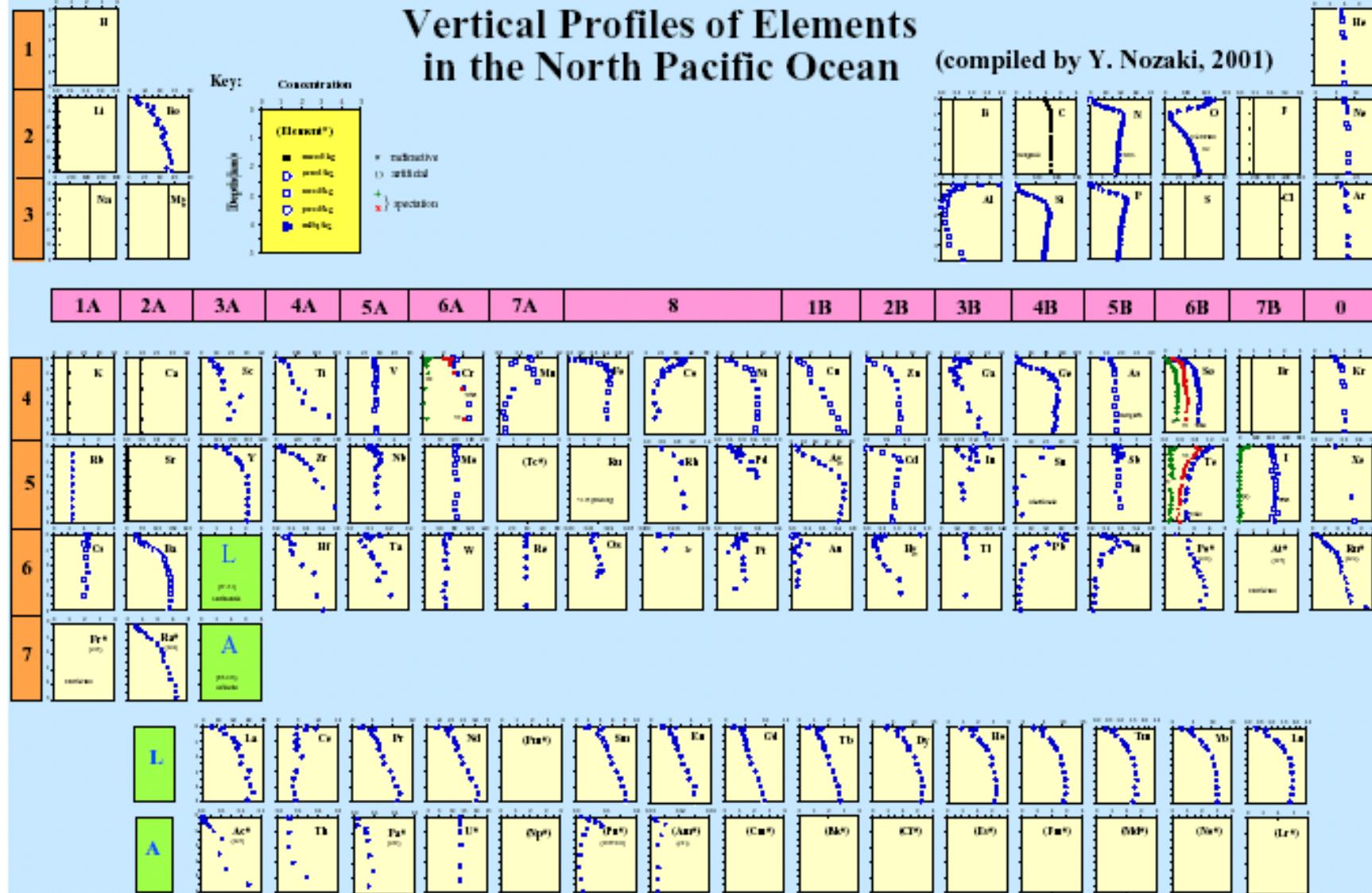
Formam quelatos mais estáveis com metais de transição

Adsorção pelas superfícies mucosas (contém glicoproteínas)

Tabela periódica proposta por Nozaki

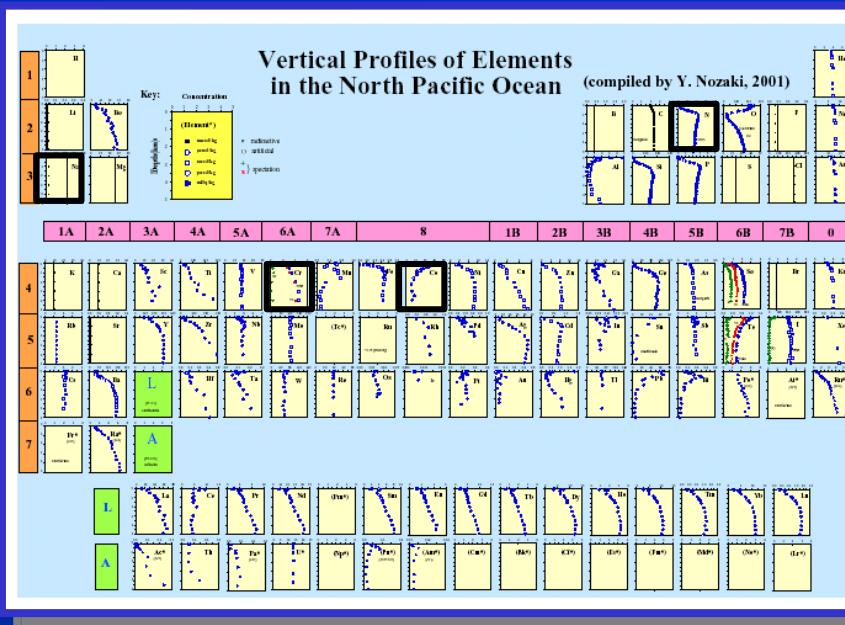
Vertical Profiles of Elements in the North Pacific Ocean

(compiled by Y. Nozaki, 2001)



Classificação de Nozaki

1. Conservativos (elementos maiores)
2. Nutrientes [sup] < [fundo]
(N, P, Si, Ni, Zn, Cd, Ba, Ge)
3. removidos pelas partículas [sup] > [fundo]
(Al, Mn, Co, Ce, Pb, Bi, Th)
4. Redox controlado (+ 1 estado de oxidação)
(Cr, As, Se, I, Te, Pu, etc)



Alguns elementos podem pertencer a mais de uma categoria
Ex: Be, Cu, Ga, Zr são nutrientes e redox controlado

O que determina a [elementos] no oceano?

As concentrações dos elementos são determinadas por:

- abundância na crosta terrestre
- comportamento nos ciclos biogeoquímicos

elementos	abundância na crosta terrestre (%)	concentração na água do mar (mg.L ⁻¹)
Na	2,4	10.770
Cl	0,013	19.500
Mg	2,3	1.290
K	2,1	380
S (SO ₄)	0,026	905
Ca	4,1	412
Mn	0,5	0,0002
Pb	0,001	0,0000005
Fe	2,4	0,002
Al	6,0	0,002

Tempo de Residência

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

quanto tempo os elementos químicos permanecem na água do mar???

τ_{alto} → baixa reatividade

τ_{baixo} → 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	$2,6 \cdot 10^8$
Mg	$4,5 \cdot 10^7$
Sr	$1,9 \cdot 10^7$
Li	$1,9 \cdot 10^7$
K	$1,1 \cdot 10^7$
Ca	$8,0 \cdot 10^6$
Zn	$1,8 \cdot 10^5$
Cu	$5,0 \cdot 10^4$
Co	$1,8 \cdot 10^4$
V	$1,0 \cdot 10^4$
Si	$8,0 \cdot 10^3$
Mn	$1,4 \cdot 10^3$
Cr	$3,5 \cdot 10^2$
Th	$3,4 \cdot 10^2$
Ti	$1,6 \cdot 10^2$
Fe	$1,4 \cdot 10^2$
Al	$1,0 \cdot 10^2$

Cálcio é muito reativo e tem alto tempo de residência. Por quê?

O Cálcio é precipitado e dissolvido muitas vezes antes de ser incorporado ao sedimento ou organismos

Formam hidróxidos insolúveis

Como se determina o tempo de residência dos elementos no oceano?

O tempo de residência de um elemento no oceano pode ser obtido

- a) A partir da composição média da água de todos os rios do mundo e da soma das suas descargas anuais
- b) Dados da taxa de sedimentação média anual do elemento

Apesar das dificuldades para quantificar todos os fatores envolvidos no modelo, os dois métodos dão resultados ~ compatíveis entre si.

tempo de residência dos elementos no oceano (milhões de anos)

elementos	“Input” rios	Sedimentação
Na	210	260
Mg	22	45
Li	12	19
K	10	11
Sr	10	19
Ca	1	8
Si	0,935	0,01
Ni	0,015	0,018
Pb	0,00056	0,002
Al	0,0031	0,0001

A concordância entre os dois modelos é bem razoável considerando a simplicidade do modelo para os oceanos

Fonte: Millero, 1996

Os valores variam 6 ordens de magnitude
- Na ($2,6 \cdot 10^8$ anos) ao Al (100 anos) -

tempo de residência dos elementos no oceano

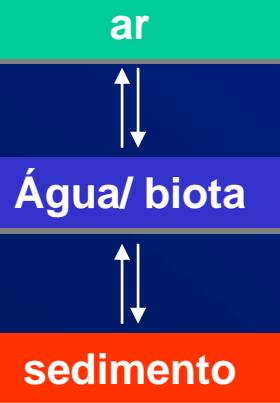
Trabalhos pioneiros de Barth (1952)

considerou o oceano como um reservatório simples

A = quantidade do elemento no mar

Q = fluxo do elemento adicionado ao mar

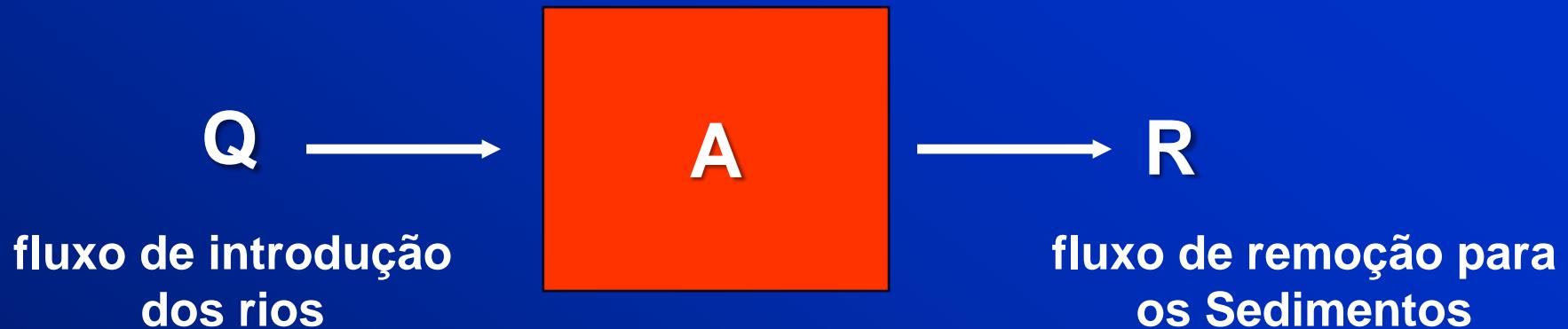
R = fluxo do elemento removido do mar



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

Barth usou as estimativas do “input” pelos rios para vários elementos

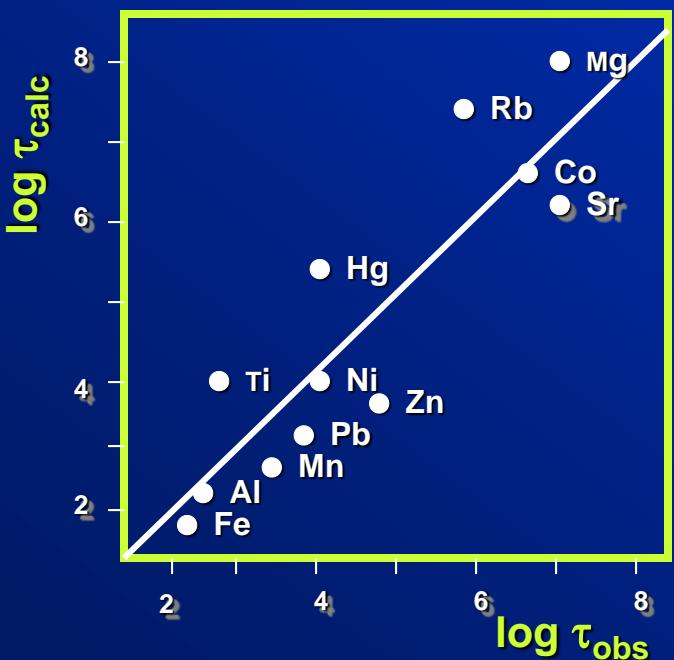
tempo de residência dos elementos no oceano



tempo de residência (τ) = $\frac{[A]}{R} = \frac{[A]}{Q}$



tempo de residência dos elementos no oceano



Whitfield *et al.* (1981) desenvolveram uma correlação semi-empírica dos tempos de residência para os elementos

$$\log \tau = 2,6 \log [C_{\text{sw}}/C_{\text{rw}}] = a \cdot \Delta H_h + b$$

Onde:

C_{sw} = [elemento] na água do mar

C_{rw} = [elemento] na água do rio

ΔH_h = calor de hidratação do elemento

$a = 0,00452$

$b = -0,6$

Parâmetros de ajuste

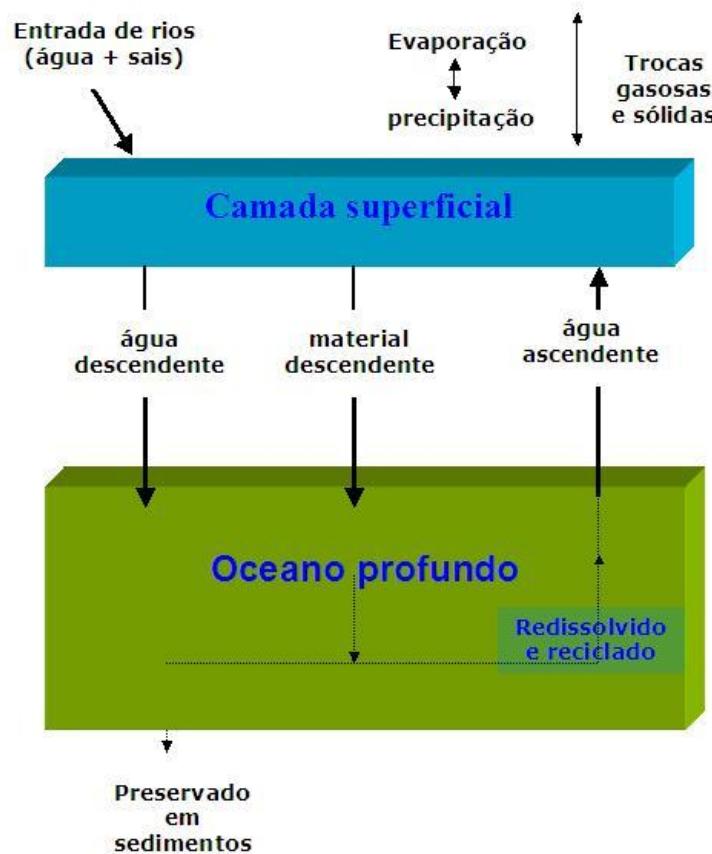
tempo de residência dos elementos no oceano

Vários cuidados devem ser tomados quando as estimativas são feitas pela introdução de rios

Deve-se também considerar também a reciclagem dos elementos do mar p/ continente e vice-versa

O Cl⁻ que vai para os oceanos vindo dos rios é reciclado muitas vezes do sal marinho que é transportado do continente para o mar.

quanto tempo os elementos químicos permanecem na água do mar???



Modelo estacionário

Embora os ciclos biogeoquímicos incluem processos que levam centenas de milhões de anos, estes ciclos têm se mantido por bilhões de anos e se considera que estão num estado estacionário bem aproximado

Estado estacionário é quando a quantidade total de 1 elemento em cada compartimento permanece ~ o mesmo tempo, ou seja, a taxa de entrada é igual a taxa de remoção.

Para a maioria dos elementos a taxa de entrada é ~ à taxa de remoção

Limitações do modelo

- Supõem que a composição química seja uniforme e que os oceanos tenham volume, pressão e temperatura constantes
- É válido se a velocidade de mistura for muito maior que a taxa de introdução ou remoção deste elemento

A mistura completa do elemento no oceano deve ocorrer num tempo menor que o seu tempo de residência

Limitações do modelo

P/ elementos maiores (Na^+ , K^+ , $\text{SO}_4^{=}$)

Tempo de mistura < tempo residência dos elementos

dos oceanos	$2,6 \cdot 10^8$ anos p/ Na^+
500 – 1000 anos	$4,5 \cdot 10^7$ anos p/ K^+

- satisfatório para 66 elementos
- Não se aplica para Ca e Mg

P/ elementos menores (Al, Fe, Ti)

Tempo de mistura > tempo residência dos elementos

dos oceanos	100 anos p/ Al
500 – 1000 anos	140 anos p/ Fe

Mas pode ser útil para:

- Fornecer um método para estimar a taxa de alguns processos que são difíceis de medir diretamente
Ex: se podemos medir a concentração de um elemento num estuário e a taxa de entrada deste elemento pelos rios, então podemos calcular a taxa pela qual está sendo removido para o sedimento
- Para determinar o destino provável de um contaminante liberado para o oceano.
Se o tempo for longo pode causar poluição.
Se o tempo for curto, adições serão rapidamente removidas (geralmente para os sedimentos)

Tempo de residência da água

Tempos de residência típicos da água encontrados em vários reservatórios

reservatório	Tempo de residência médio
oceano	3.200 anos
lagos	50 a 100 anos
rios	2 a 6 meses
água subterrânea rasa	100 a 200 anos
água subterrânea profunda	10.000 anos
geleira	20 a 100 anos

- <https://web.archive.org/web/20160126072955/http://www.physicalgeography.net/fundamentals/8b.html>

Ciclo hidrológico

