

Karbonati i zakiseljavanje oceana

Baričević, Antonija

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:190201>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Antonija Baričević

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Karbonati i zakiseljavanje oceana

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2023.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

14. srpnja 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujna 2023.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Potpis:

SADRŽAJ

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	II
2.1. Ugljikov dioksid i karbonati.....	ii
2.1.1 <i>Fizikalna i kemijska svojstva ugljikova dioksida</i>	<i>ii</i>
2.1.2 <i>Karbonatne stijene i taloženje karbonata</i>	<i>iv</i>
2.1.3 <i>Faktori koji utječu na otapanje ugljikovog dioksida i karbonata</i>	<i>vii</i>
2.2 Zakiseljavanje oceana.....	viii
2.2.1 <i>Kemija zakiseljavanja</i>	<i>ix</i>
2.2.2 <i>Uzroci zakiseljavanja oceana</i>	<i>x</i>
2.2.3 <i>Utjecaj zakiseljavanja oceana na morske organizme i njihov život u oceanu</i>	<i>x</i>
2.2.4 <i>Utjecaj zakiseljavanja oceana na ljude.....</i>	<i>xiii</i>
2.2.5 <i>Pogled u budućnost i potencijalna rješenja zakiseljavanja oceana.....</i>	<i>xiv</i>
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XV

§ Sažetak

U ovome je radu obrađena tema zakiseljavanja oceana koji predstavlja velik ekološki problem današnjice. Navedeni su uzroci smanjivanja pH vrijednosti oceana, koje su posljedice, odnosno kako se to odražava na morske organizme pa posljedično i na ljude koji su svojim djelovanjem i doveli do toga te kakve su prognoze za budućnost i što bismo trebali kao društvo napraviti kako bi se posljedice ublažile i proces zaustavio.

U pozadini problema zakiseljavanja oceana nalazi se jednostavna kemija koja uključuje ravnotežu između otopljenog ugljikovog dioksida, karbonatnih, hidrogenkarbonatnih i vodikovih iona. Stoga su opisana fizikalna i kemijska svojstva ugljikovog dioksida kao glavnog uzročnika ovog procesa, a zatim oblici u kojima se nalazi pohranjen u prirodi: ugljična kiselina, karbonatne stijene i karbonatne ljuštore morskih organizama. Opisano je ponašanje ugljične kiseline, zastupljenost pojedinih kemijskih vrsta pri određenoj pH vrijednosti, uloga karbonatnih iona za život morskih organizama te kako karbonatni ioni mogu formirati različite stijene. Također su opisani različiti utjecaji na otapanje ugljikovog dioksida i karbonatnih stijena u vodi te utjecaj tih procesa na pH vrijednost oceana.

§ 1. UVOD

Višak ugljikovog dioksida u atmosferi posljedica je ljudskog djelovanja. Industrijski su pogoni oni koji su unaprijedili način života čovječanstva, ali su isto tako ekološki onečistili naš planet jer se temelje na izgaranju fosilnih goriva pri čemu se oslobađa ugljikov dioksid. I upravo ta ogromna količina ugljikovog dioksida u atmosferi uzrokuje mnoge velike ekološke probleme: globalno zatopljenje, ozonske rupe, zakiseljavanje oceana. Zakiseljavanje oceana proces je u kojem dolazi do snižavanja pH vrijednosti oceana zbog otapanja viška ugljikovog dioksida u oceanima koji se nalazi u atmosferi. Sam ocean nije kiseo u smislu da ima pH manji od 7 i neće postati kiseo čak ni da se sav ugljikov dioksid iz atmosfere u njemu otopi. Međutim, zabrinjavajuć je taj pad pH vrijednosti oceana. Do sada je pH oceana pao s 8,2 na 8,1 od industrijske revolucije, a nastavi li se sadašnji trend, očekuje se da će se do kraja stoljeća pH smanjiti još za 0,3 do 0,4 pH jedinice. Pad pH oceana na 7,8 ili 7,7 stvorio bi ocean kiseliji od svih viđenih u posljednjih 20 milijuna godina i više.¹ Kiseliji će ocean direktno utjecati na morski ekosustav. Mnoge morske životinje i biljke neće se stići prilagoditi na ovu naglu promjenu pH vrijednosti u oceanu zbog čega će izumrijeti. Neke će se ipak uspjeti prilagoditi, a možda čak i napredovati. Gubitkom određenih morskih vrsta gubi se bioraznolikost koja je jedna od veličanstvenih stvari koje nam je Zemlja pružila i kojoj se svakoga dana divimo. Zakiseljavanje oceana utječe i na život samih ljudi. Gubitak morskih vrsta utječe na ribarstvo, akvakulturu, turizam pa posljedično i na sve ostale grane gospodarstva. Stoga je krajnje vrijeme da se problem zakiseljavanja oceana shvati ozbiljno i da se krene u razvijanje načina kako ga riješiti, odnosno kako smanjiti emisiju ugljikovog dioksida i kako povratiti prijašnji pH oceana.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Ugljikov dioksid i karbonati

2.1.1 Fizikalna i kemijska svojstva ugljikova dioksida

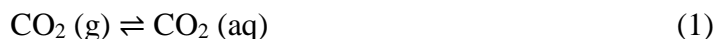
Ugljikov je dioksid plin izrazito važan za život na Zemlji. Autotrofni ga organizmi koriste kao ishodnu supstancu za proces fotosinteze kojim sintetiziraju glukozu koja im služi za održavanje života, a isto tako i heterotrofima. Osim toga, ugljikov je dioksid jedan od glavnih stakleničkih plinova. Zahvaljujući stakleničkim plinovima koji zadržavaju dio toplinskog zračenja emitiranog sa Zemlje koju je zagrijalo sunce, u davnoj se prošlosti postigla optimalna temperatura za razvoj života.

Ugljikov je dioksid pri sobnoj temperaturi bezbojan, prilično inertan plin vrlo slabog mirisa i kiselkastog okusa.² On je nepolarna, centrosimetrična, troatomska molekula linearne strukture. S obzirom da je centrosimetrična, električni dipolni moment molekule ugljikovog dioksida jednak je 0. Ugljikov dioksid ima četiri vibracijska moda: simetrično istežanje ($\tilde{\nu} = 1340 \text{ cm}^{-1}$), asimetrično istežanje ($\tilde{\nu} = 2350 \text{ cm}^{-1}$), strižna vibracija izvan ravnine ($\tilde{\nu} = 665 \text{ cm}^{-1}$) te strižna vibracija u ravnini ($\tilde{\nu} = 665 \text{ cm}^{-1}$).³ Posljedično, ugljikov dioksid može apsorbirati infracrveno zračenje emitirano sa Zemlje te ga potom reflektirati natrag na Zemlju pri čemu se toplina zadržava te dolazi do globalnog zatopljenja. Zbog ovog je svojstva ugljikov dioksid jedan od glavnih stakleničkih plinova.

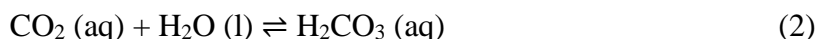


Slika 1. Strukturna formula molekule ugljikovog dioksida.

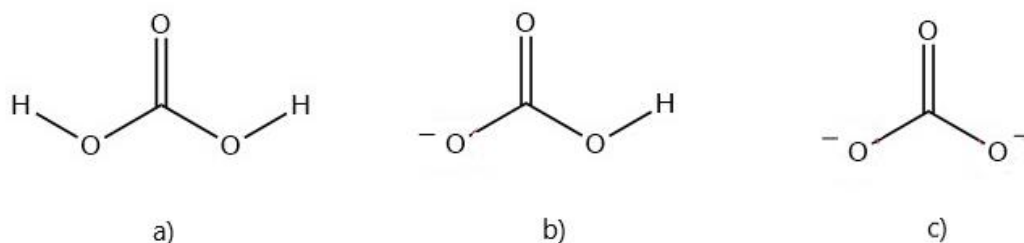
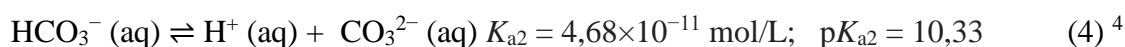
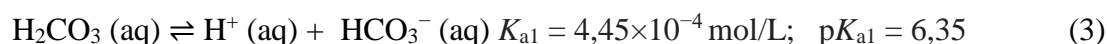
Ugljikov je dioksid topljiv u vodi.



Njegovim otapanjem u vodi dobiva se slabo kisela otopina, odnosno ugljična kiselina.

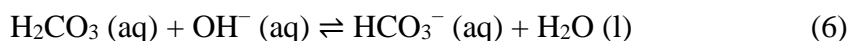
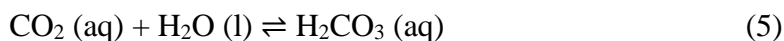


Ugljikov je dioksid anhidrid ugljične kiseline. Ugljična je kiselina dvoprotonska što znači da disocira u dva stupnja. Disocijacijom ugljične kiseline u prvom stupnju nastaje hidrogenkarbonatni ion, HCO_3^- dok disocijacijom hidrogenkarbonatnog iona karbonatni, CO_3^{2-} .

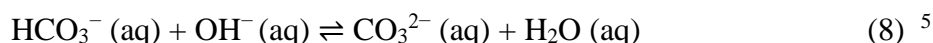
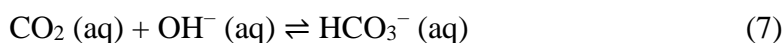


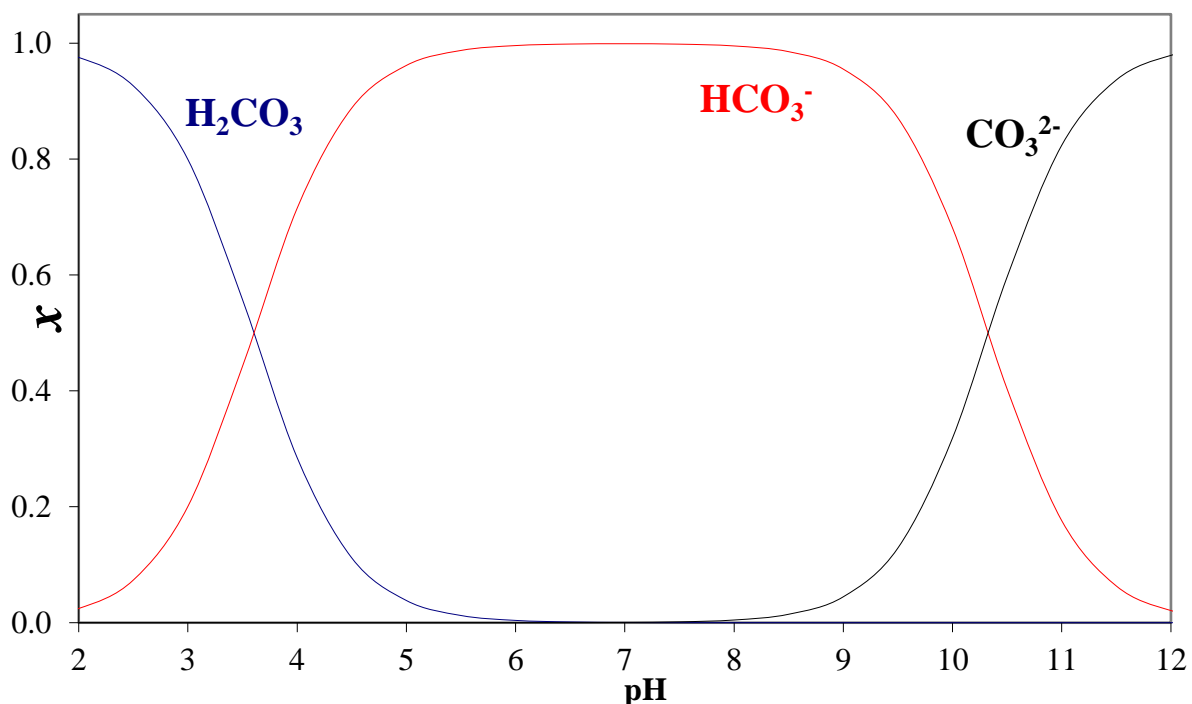
Slika 2. Strukturna formula a) ugljične kiseline, b) hidrogenkarbonatnog iona i c) karbonatnog iona.

Kiselinsko-bazno ponašanje ugljične kiseline ovisi o pH vrijednosti sustava što je prikazano dijagramom specijacija na Slici 3. Pri pH većem od 6,5 najzastupljenija vrsta je hidrogenkarbonatni ion, a pri pH većem od 10,5 karbonatni ion. Pri pH manjem od 8 glavne reakcije koje se događaju u vodenoj otopini ugljične kiseline su:



dok pri pH većem od 10:





Slika 3. Dijagram specijacija ugljične kiseline pri temperaturi od 273,15 K.

2.1.2 Karbonatne stijene i taloženje karbonata

Ugljikov se dioksid u prirodi nalazi u atmosferi, može biti otopljen u vodi, a može biti i u obliku karbonatnih stijena. Karbonatne su stijene sedimentne stijene sastavljene od karbonatnih minerala. Sedimentne stijene nastaju na površini ili blizu Zemljine površine. Najvažniji geološki procesi koji dovode do stvaranja sedimentnih stijena su erozija, trošenje, otapanje, taloženje i litifikacija. Karbonatne stijene druge su najčešće sedimentne stijene na Zemlji nakon siliciklastičnih stijena. Najčešći karbonati koji se nalaze u sastavu karbonatnih stijena su kalcijev karbonat, CaCO_3 , odnosno njegovi polimorfi kalcit i aragonit te magnezijev karbonat, MgCO_3 .⁶

Organsko taloženje karbonata

Karbonati su zastupljeni u morskoj vodi pa su morski organizmi evolucijom stvorili mehanizme kojima koriste kalcijev karbonat za izgradnju ljuštura i drugih dijelova kostura. Točni mehanizmi nisu poznati, međutim zna se da morski organizmi posjeduju velik raspon proteina

koji mogu pogodovati nukleaciji kristala kalcita i aragonita u specifičnim orijentacijama. Osim kalcita i aragonita, vaterit se, kao još jedan od polimorfa kalcijeva karbonata, uz amorfni kalcijev karbonat nalazi u ljušturama morskih organizama.⁷ S druge strane postoje mikroorganizmi poput foraminifera i kokolitofora koji proizvode većinu morskih karbonata. Grebeni su strukture karbonatnih stijena koje proizvode organizmi poput koralja, mahovnjaka i cijanobakterija (stromatolita). Taloženje karbonata pogoduje vrućim vodama i zbog toga se grebeni danas pojavljuju u tropskim i suptropskim morima.⁸

Anorgansko taloženje karbonata

Karbonati su neophodni za život određenim morskim organizmima čime se ostvaruje organska uloga karbonata u prirodi. Osim te organske uloge, karbonati formiraju i anorganske stijene koje se razlikuju po obliku, strukturi i ulozi. Neke su vrlo važno stanište organizmima, neke koriste ljudima u graditeljstvu, dok neke zbog svoje ljepote imaju važnu ulogu u turizmu.

Ooidi su sferni kamenčići kalcijevog karbonata s maksimalnim promjerom 2 mm. Ooidi nukleiraju oko male jezgre, koja je najčešće fragment školjke, zrno kvarca ili tome slično. Jezgra ooida prenosi se valovima, a trenutni pad tlaka uzrokuje taloženje kalcijevog karbonata, obično u obliku aragonita koji može rekristalizirati u kalcit. Proces se ponavlja djelovanjem valova što dovodi do stvaranja nekoliko koncentričnih slojeva oko izvorne jezgre. Karakteristični su za tropske plaže.⁸

Pizoidi su slični ooidima, međutim njihov promjer može biti i nekoliko centimetara. Nastaju na površinama podzemnih voda zasićenih kalcijevim karbonatom unutar sedimenta. Svakom promjenom razina podzemnih voda taloži tanki sloj kalcijevog karbonata preko zrnaca sedimenta. Proces traje sve dok je sediment porozan.⁸

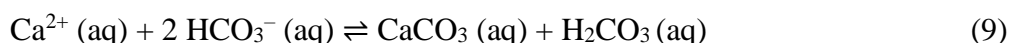
Travertini su karbonatne stijene nastale anorganskim taloženjem karbonata iz vrućih i slatkih voda. Imaju vlaknast (koncentričan) izgled te su najčešće bijele ili krem boje. Vrući izvori izviru iz dubokih voda koje sadrže velike količine otopljenog CO₂. Kada te vode dospiju u atmosferu brzo otpuštaju većinu otopljenog CO₂ koji uzrokuje brzo taloženje karbonata iz vode.⁸

Sedra je šupljikova, porozna stijena⁹ koja nastaje taloženjem otopljenog kalcijevog hidrogenkarbonata na kamenju i biljkama na podnožju rječnih slapova. Voda bogata otopljenim kalcijevim hidrogenkarbonatom pada te uslijed udarca dolazi do gubitka ugljikovog dioksida i nastajanja kristala kalcita koji se lijepe na površine čime se stvaraju nova mjesta nukleacije. Za

proces stvaranja sedre bitni su sljedeći organizmi: modrozeleni alge, alge kremenjašice i razne bakterije.¹⁰

Krš je reljef topljivih stijena (vapnenac, dolomit) s uglavnom podzemnom cirkulacijom vode. Pojavljuje se svugdje gdje postoje izdanci karbonatnih stijena izloženi na površini. Kiša koja pada bogata je otopljenim atmosferskim ugljikovim dioksidom pa posljedično dolazi do otapanja karbonatnih stijena. Ovaj je proces brži tamo gdje voda stagnira ili gdje se ona može infiltrirati (uz pukotine stijena). Upravo tom infiltracijom vode bogate ugljikovim dioksidom u popucane karbonate dolazi do nastajanja krških špilja. Nakon što voda dospije u špilje, kapa kap po kap pa udarom o tlu dolazi do pada tlaka i taloženja karbonata iz vode pri čemu nastaju karakteristični krški špiljski fenomeni: stalaktiti i stalagmiti. Ovaj proces traje stotinama godina. Ostali krški oblici poput vrulja, škrapa, ponikva i mnogi drugi nastaju slični procesima. Krški su oblici odličan primjer ravnoteže otapanja i taloženja karbonata.¹¹

Vapnenac je sedimentna stijena većinom građena od kalcijeva karbonata, a primjese su glina, limonit, hematit, cirkon, turmalin. Čisti je vapnenac bijele boje. Ovisno o udjelu primjesa boja mu može varirati od žućkaste do tamnosive. U sastavu svakog vapnenca razlikuju se: matriks, zrna i vezivo. Zrna mogu biti biogenog i anorganskog podrijetla. Biogena zrnca su nastala od više ili manje razmravljenih kalcitnih ostataka izumrlih morskih organizama, dok anorganska potječu od starijih stijena. Matriks je uglavnom mikrokristalični kalcit (mikrit), a vezivo je najčešće krupno kristalizirani kalcit (sparit).¹² Pretpostavlja se da su nekada u davnoj prošlosti mikroorganizmi bili odgovorni za taloženje vapnenca, dok su u bližoj prošlosti za njegovo taloženje odgovorni anorganski procesi. Taloženje vapnenca, odnosno kalcijeva karbonata iz vode uravnoteženo je reakcijom:

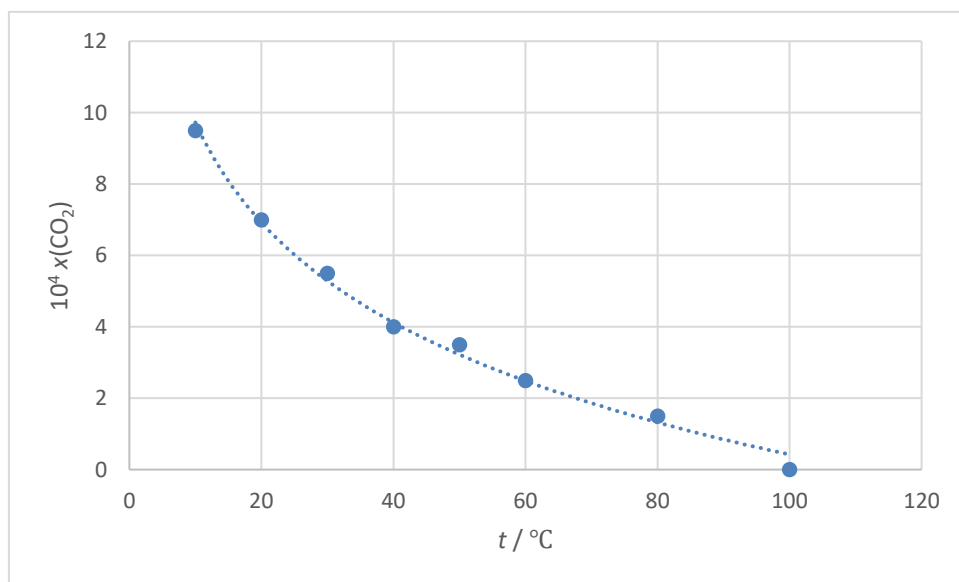


Dolomiti su sedimentne stijene uglavnom građene od kalcijevog i magnezijevog karbonata. Najčešće primjese su željezo i mangan. Obično su bijele boje. Boja naravno varira ovisno o udjelu primjesa, od žute, crvene do smeđe i sive. Nastaju u toplim, plitkim, morskim sredinama, baš kao i vapnenac. Kalcit zaostao u karbonatnom mulju modificira se podzemnom vodom bogatom magnezijem. Ovaj se proces naziva dolomitizacija.¹³ Taloženje dolomita, odnosno kalcijeva i magnezijeva karbonata iz vode uravnoteženo je reakcijom:

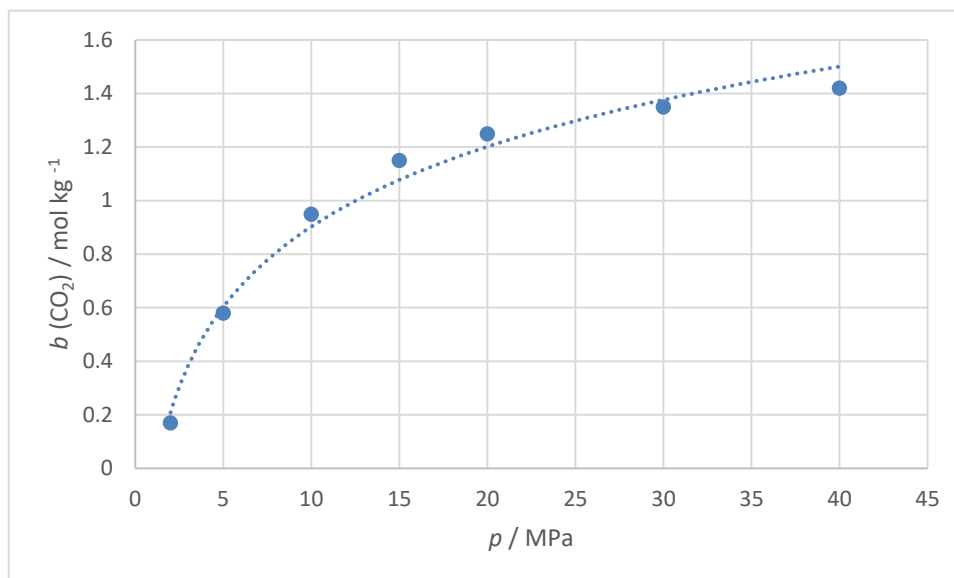


2.1.3 Faktori koji utječu na otapanje ugljikovog dioksida i karbonata

Otapanje karbonata ovisi o nekoliko parametara: količini otopljenog ugljikova dioksida, pH, količini vode, temperaturi, tlaku i količini drugih otopljenih soli. Sljedeća jednadžba kemijske reakcije pomoći će pri opisu kako koji parametar utječe na otapanje karbonata: $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$. Što je više otopljenog ugljikovog dioksida u vodi, ravnoteža se pomiče prema nastajanju hidrogenkarbonatnog iona čime se povećava kiselost otopine, a to pogoduje otapanju karbonata. Smanjenjem pH otopine, dolazi do bržeg otapanja karbonata. Također, povećanje molekula vode u sustavu, dovodi do pomaka ravnoteže prema hidrogenkarbonatnom ionu što pogoduje otapanju karbonata. Karbonatne su soli slabije topljive u vrućoj vodi pa će smanjenjem temperature doći do većeg otapanja karbonata. Pri nižoj temperaturi molekule ugljikovog dioksida se sporije kreću zbog čega je njihovo otapanje bolje. Visok tlak pogoduje otapanju karbonata jer pospješuje otapanje molekula ugljikova dioksida kao plinske faze u vodi. Prisutnost zajedničkog iona smanjuje topljivost, tako da će se u slučaju veće koncentracije karbonatnih iona, karbonati slabije otapati. Boljem otapanju karbonata pridonijet će veća koncentracija soli sastavljenih od drugačijih kationa i aniona. U prirodi, ravnotežu između otapanja i taloženja kontroliraju i anorganski i organski procesi.¹⁴



Slika 4. Množinski udio otopljenog ugljikovog dioksida u vodi pri različitim temperaturama i tlaku od 101 325 Pa. Preuzeto iz reference 15.



Slika 5. Molalnost otopljenog ugljikovog dioksida u vodi pri različitim tlakovima i temperaturi od 373,15 K. Preuzeto iz reference 16.

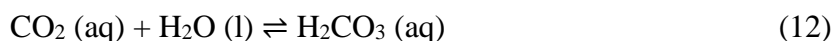
2.2 Zakiseljavanje oceana

Zakiseljavanje oceana globalno je smanjenje pH vrijednosti morske vode kao posljedica apsorpcije velikih količina ugljikovog dioksida u oceanima. Zakiseljavanje oceana posljedica je otapanja viška ugljikovog dioksida iz atmosfere, a koji je u nju dospio čovjekovim djelatnostima, uglavnom izgaranjem fosilnih goriva u sklopu industrije. Koncentracije ugljikovog dioksida u atmosferi između 1000. i 1900. godine kretale su se između 275 i 290 ppmv (dijelovi na milijun po volumenu). U 2010. godini prosječna koncentracija ugljikovog dioksida iznosila je 390 ppmv, stoga znanstvenici očekuju da će do 2100. koncentracija iznositi između 413 i 750 ppmv, ovisno o razini emisije stakleničkih plinova.¹⁷ Isprva se mislilo da bi otapanje ugljikovog dioksida u oceanima bilo dobro jer ostavlja manje ugljikovog dioksida u zraku koji zagrijava planet i jer se pretpostavljalo da rijeke nose dovoljno otopljenih iona iz stijena u ocean kako bi pH oceana bio stabilan. Ovaj se stabilizirajući učinak naziva puferiranje. Međutim, u oceanima se brzo otapa velika količina ugljikovog dioksida tako da prirodno puferiranje nije bilo dovoljno što je rezultiralo relativno brzim padom pH vrijednosti površinskih voda. Kako se površinski i dubinski slojevi miješaju, cijeli je ocean pogođen. To je brže od bilo koje druge poznate promjene u kemiji oceana u posljednjih 50 milijuna godina.

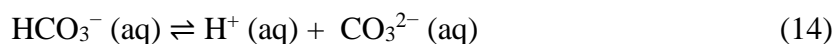
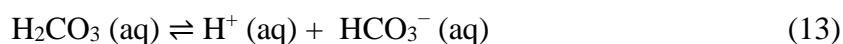
Takva relativno brza promjena u kemiji oceana ne daje morskom životu, koji je evoluirao tijekom milijuna godina u oceanu s općenito stabilnim pH, mnogo vremena za prilagodbu. Zbog toga se ljuštore nekih životinja već otapaju u kiseloj morskoj vodi. I to je samo jedna od mnogobrojnih posljedica koje donosi proces zakiseljavanja oceana.¹

2.2.1 Kemija zakiseljavanja

Problem zakiseljavanja oceana jednostavna je kemija. Otapanjem ugljikova dioksida u vodi nastaje slaba ugljična kiselina.



Njezinom disocijacijom u dva stupnja nastaju vodikovi ioni, H^+ , hidrogenkarbonatni, HCO_3^- te karbonatni, CO_3^{2-} .



Oslobađanjem vodikovih iona disocijacijom, povećava se njihova koncentracija u oceanu što rezultira većom kiselošću, odnosno nižem pH. Mnoge kemijske reakcije, uključujući one koje su neophodne za život, osjetljive su na male promjene u pH. Mala promjena u pH vrijednosti morske vode može imati štetne učinke na život u moru, utječući na kemijsku komunikaciju, reprodukciju i rast. Izgradnja kostura morskih organizama posebno je osjetljiva na kiselost. Vodikovi ioni reagiraju s otopljenim karbonatnim ionima u oceanu čime se smanjuje koncentracija karbonatnih iona, a to šteti mnogim morskim organizmima koji koriste karbonatne ione za izgradnju školjki i ljuštura. Morski organizmi spajaju otopljene kalcijeve ione i karbonatne ione stvarajući kalcijev karbonat koji je ključna komponenta njihovih školjki, ljuštura i kostura. Vodikovi ioni imaju veću privlačnost prema karbonatnom ionu nego kalcijev ion. Zato će oni prije reagirati s karbonatnim ionima. Organizmi koji grade školjke i ljuštore ne mogu izdvojiti karbonatni ion koji im je potreban iz hidrogenkarbonata. Ako u otopini ima previše vodikovih iona, odnosno premalo otopljenih karbonatnih iona s kojima bi se ti vodikovi ioni vezali, višak vodikovih iona počinje otapati školjke i ljuštore kalcijevog karbonata.¹

2.2.2 *Uzroci zakiseljavanja oceana*

Postoje prirodni i antropogeni uzroci zakiseljavanja oceana. Priroda je naravno razvila i procese kojima bi neutralizirala prouzročeno i time održavala prirodnu ravnotežu. Međutim, čovjek je svojim djelovanjem poremetio ustaljeno stanje. I pitanje je kada će se ona povratiti. Prirodni procesi koji zakiseljavaju oceane su otapanje ugljikovog dioksida, taloženje karbonata, reakcije oksidacije ugljika iz organskih spojeva, vulkanske erupcije, erozije stijena.¹⁸ Upravo su ljudski prouzročene erozije stijena na jugu Australije jedan od glavnih uzroka zakiseljavanja oceana.¹⁹ Glavni antropogeni uzrok, ali ujedno i glavni razlog zašto je došlo do ozbiljnog i zamjetnog pada pH vrijednosti oceana je izgaranje fosilnih goriva kao što su nafta, ugljen i plin. Njihovim izgaranjem oslobađa se ugljikov dioksid. Dio tog ugljikovog dioksida ostaje u atmosferi, dok se drugi dio otapa u oceanima što dovodi do sniženja pH vrijednosti oceana. Isto tako ugljikov dioksid u oceane ulazi u obliku kiselih kiša. Industrijski su pogoni oni koji najviše ispuštaju ugljikovog dioksida i koji bi se trebali orijentirati prema drugim, obnovljivim izvorima energije. Drugi antropogeni uzrok zakiseljavanja oceana je krčenje šuma (deforestacija). Šume uzimaju ugljikov dioksid iz atmosfere i pohranjuju ga, odnosno koriste ga za proces fotosinteze. Krčenje šume isto je velik ekološki problem jer se njime uništavaju staništa i bioraznolikost. Odlaganje krutog otpada i otpadnih voda bile one iz kućanstva, industrije ili poljoprivrede u oceane dovodi do snižavanja pH oceana. Otpadne su vode bogate raznovrsnim kemikalijama (površinski aktivne tvari, pesticidi, gnojiva, lijekovi) koje će reagirati s mnogim drugim spojevima i uzrokovati zakiseljavanje, onečišćenje oceana i gubitka kvalitete vode. Globalno zatopljenje dovelo je do otapanja snijega i leda na Arktiku zbog čega se oslobađa još ugljikovog dioksida koji je bio pohranjen u ledu.^{20, 21}

2.2.3 *Utjecaj zakiseljavanja oceana na morske organizme i njihov život u oceanu*

pH vrijednost oceana varira unutar određenih granica kao rezultat prirodnih procesa, a oceanski organizmi dobro su prilagođeni da prežive te relativno male promjene. Međutim, porast kiselosti oceana koji se javio posljednjih nekoliko desetljeća ima drastičnije posljedice jer se otapanjem ugljikovog dioksida u oceanu reduciraju karbonatni ioni potrebni za izgradnju ljuštura morskih organizama poput koralja, školjaka i drugih.²² Neke morske vrste možda će se moći prilagoditi ovim novonastalim ekstremnijim uvjetima, dok će druge mnogo patiti i vjerojatno izumrijeti. Za usporedbu, tijekom posljednjeg velikog zakiseljavanja prije 55

milijuna godina došlo je do masovnog izumiranja nekih vrsta, uglavnom dubokomorskih beskralježnjaka.¹

Koraljni grebeni

Koralji grade složene grebene od kalcijevog karbonata koji udomljaju same koraljne životinje i osiguravaju stanište mnogim drugim organizmima. Zakiseljavanje oceana ograničava rast koralja nagrizanjem već postojećih kostura koralja dok istovremeno usporava rast novih, a nagriženi grebeni su osjetljiviji na eroziju. Erozijska dolazi od olujnih valova i životinja koje buše ili jedu koralje. Predviđanja govore kako će i zdravi koraljni grebeni erodirati brže nego što se mogu obnoviti zbog kiselosti oceana. Zakiseljavanje oceana utječe i na razvoj i rast ličinki koralja. Koliko će koralji imati problema ovisi i o vrsti. Neke vrste koralja mogu koristiti hidrogenkarbonatni ion umjesto karbonatnog za izgradnju svojih kostura što im daje više mogućnosti za preživljavanje u oceanu koji se zakiseljuje. Neki pak koralji mogu preživjeti bez kostura i vratiti se normalnim aktivnostima izgradnje kostura nakon što se voda vrati na ugodniji pH, dok drugi mogu podnijeti širi pH raspon. Najugroženiji je upravo Veliki koraljni greben u Australiji. Razgranati koraljni oblici jako brzo nestaju jer su njihove tanke grane jako osjetljivije na niski pH. Zakiseljavanje oceana ubrzava proces izbjeljivanja koralja u kojem koraljni grebeni gube svoje prekrasne jarke boje i postaju potpuno prazni i bijeli. Otapanje Velikog koraljnog grebena imat će ogromne posljedice na biološku raznolikost našeg planeta jer je on stanište mnogim morskim organizmima, ali isto tako služi ljudima jer štite obale od poplava, oluja i erozija tla. Također su važno i posebno turističko odredište.¹ Otapanje koraljnih grebena utječe i na porast razine mora koji predstavlja još jedan u nizu globalnih problema. Prema istraživanjima, u idućih 100 godina razina mora trebala bi porasti za 95 cm.²³

Kamenice, dagnje, ježinci i morske zvijezde

Morske životinje s karbonatnim ljušturama poput dagnji, školjaka, ježinaca i morskih zvijezda imat će problema s izgradnjom ljuštura u kiselijoj vodi, baš kao i koralji. Očekuje se da će školjke i kamenice do kraja stoljeća imati tanje ljuske za 10 do 25 %. Ježinci i morske zvijezde nisu tako dobro proučeni, ali oni grade svoje dijelove nalik na školjke od kalcita s visokim udjelom magnezija, vrste kalcijevog karbonata koji se otapa još brže od aragonitnog oblika kalcijevog karbonata koji koriste koralji. To znači slabiju ljusku za ove organizme, povećavajući mogućnost da budu zdrobljeni, pojedeni ili da uginu prije nego što se uopće

razviju jer kisela voda izjeda ljuštore. Kisela voda također ne omogućuje organizmima da se dovoljno jako prihvate i učvrste za stijene. Međutim, pokazalo se da jastozi, rakovi i škampi stvaraju još jače ljuštore pri nižem pH. Razlog tome je što su njihove ljuštore drugačije građene te su se možda već prilagodile na veću kiselost ili imaju sposobnost za to, poput ljubičastih morskih ježeva. Gubitak ovih organizama imao bi ogromne učinke u hranidbenom lancu, budući da su oni hrana i stanište za mnoge druge životinje.¹

Zooplankton

Postoje dvije glavne vrste zooplanktona koje grade ljuštore od kalcijevog karbonata: foraminifere i pteropodi. To su malene životinje iznimno važne u hranidbenom lancu jer se njima hrane druge životinje. Također su bitni za ciklus ugljika - kako se ugljik kao ugljikov dioksid i kalcijev karbonat kreće između zraka, kopna i mora. Oceani sadrže najveću količinu aktivno kružećeg ugljika na svijetu. Kada zooplankton ugine, tone na dno pri čemu nosi svoje ljuske od kalcijevog karbonata koje se talože kao stijene ili sedimenti i pohranjuju za budućnost. Ovime se ugljikov dioksid uklanja iz atmosfere čime se usporava porast temperature uzrokovan efektom staklenika. Zooplanktoni se razmnožavaju vrlo brzo zbog čega bi se trebali bolje prilagoditi kiselosti od velikih životinja koje se sporo razmnožavaju. Međutim, istraživanja su pokazala da foraminifere ne podnose dobro visoku kiselost jer se njihove ljuske brzo otapaju. Jedno istraživanje čak predviđa da će foraminifere iz tropskih područja izumrijeti do kraja stoljeća. Ljuštore pteropoda već se otapaju u Južnom oceanu jer se kiselića voda iz dubina diže na površinu ubrzavajući učinke zakiseljavanja uzrokovanog povećanim udjelom ugljikovog dioksida.¹

Biljke i alge

Biljke i mnoge alge mogu uspijevati u kiselim uvjetima jer energiju stvaraju fotosintezom za koju je potreban ugljikov dioksid. Stoga njima višak ugljikovog dioksida ne šteti, već pomaže. Morske trave tvore plitkovodne ekosustave duž obala koji služe kao rasadnici za mnoge veće ribe i mogu biti dom tisućama različitih organizama. U kiselijim uvjetima morske se trave bolje razmnožavaju, bolje rastu u visinu i puštaju dublje korijenje. Za alge koje pomažu u cementiranju koraljnih grebena, višak ugljikovog dioksida ipak šteti. Manje se razmnožavaju čime se pokriva manja površina koraljnih grebena što rezultira rupama koje nastanjuju druge vrste algi koje ne štite, već oštećuju koraljne grebene.¹ Isto tako postoje vrste morskih trava

koje smanjenjem pH vrijednosti oceana gube fenolne tvari pri čemu se gubi njihova kvaliteta pa ih određeni morski organizmi neće konzumirati te dolazi do gubitka prirodne ravnoteže.²⁴

Ribe

Iako ribe nemaju karbonatne ljuštore, zakiseljavanje oceana utječe i na njih. Ocean ima niži pH stoga će ribe unosom ugljične kiseline u svoje stanice nastojati postići ravnotežu. Time se mijenja i pH riblje krvi. Samo mala promjena u pH može napraviti veliku razliku u preživljavanju ribe. Mijenja se kemija u organizmu ribe. Kako bi se povratila početna, normalna kemija riba troši dodatnu energiju kako bi izbacila višak kiseline iz krvi kroz škrge, bubrege i crijeva. Time se gubi energiju potrebna za obavljanje drugih zadataka, kao što su probava hrane, brzo plivanje kako bi pobjegla od grabežljivaca ili uhvatila hranu i razmnožavanje. Kiselijska voda također može utjecati na um riba. Tako ribe klaunovi u kiselijskoj vodi ne bježe od prijeteće buke i lako odlutaju od kuće. Zbog toga dolazi jer promjenom pH dolazi do promjene načina na koji mozak funkcionira. Svaka riblja vrsta drugačije će se snaći, odnosno ne snaći na proces zakiseljavanja oceana, no promjena dominantnih vrsta riba mogla bi imati velike utjecaje na hranidbenu mrežu i ljudsko ribarstvo.¹

Morski puževi posebno su osjetljivi jer su njihove ljuštore napravljene od aragonita, polimorfa kalcijevog karbonata koji je 50 % topljiviji u morskoj vodi. Meduzama pak pogoduje toplija i kiselijska voda stoga postoji strah od toga da će meduze zadominirati nekim ekosustavima u kojima se ostali organizmi neće moći prilagoditi novim uvjetima.¹

2.2.4 Utjecaj zakiseljavanja oceana na ljude

Sve kiselijski ocean utječe na organizme koje žive u njemu, a time naravno i na ljude koji su sve to svojim djelovanjem i prouzročili. Zakiseljavanje oceana izravno utječe na sigurnost i dostupnost hrane. Vrste koje imaju komercijalnu i ekološku vrijednost, poput rakova, kamenica i riba bit će najviše pogođene. Njihovim gubitkom doći će do raspada lokalnih gospodarstava koji se temelje na lokalnom ribolovu. Gubitak određenih vrsta morskih organizama uzrokovat će prekid određenih hranidbenih lanaca što će utjecati na cijeli morski ekosustav, a onda kasnije premjestiti i na kopnene. Zakiseljavanje oceana utječe na turizam koji je danas jedan od glavnih izvora prihoda u mnogim državama. Ako dođe do gubitka koraljnih grebena, gospodarstvo

Australije sigurno će biti najjače pogođena jer veliki koraljni greben godišnje posjeti oko 1,9 milijuna ljudi, dok oko 500 milijuna ljudi živi od svega što pružaju koraljni grebeni, od hrane, turizma i zaštite.²⁵ Dakle, sve će posljedice zakiseljavanja oceana utjecati na ljudsko gospodarstvo, samim time i na život svakog čovjeka.^{20, 26}

2.2.5 Pogled u budućnost i potencijalna rješenja zakiseljavanja oceana

Zakiseljavanje oceana ozbiljan je globalni problem zbog čega je pod hitno potrebno naći rješenja. Najočitiiji i najučinkovitiji način je da se drastično smanji emisija ugljikovog dioksida. To se može postići smanjenjem ili u idealnom slučaju eliminiranjem uporabe fosilnih goriva. Svijet se mora okrenuti alternativnim, obnovljivim izvorima energije. Sve dok se to ne postigne, proces zakiseljavanja oceana će i dalje trajati. Međutim, prestankom uporabe fosilnih goriva u atmosferi će i dalje ostati viška ugljikovog dioksida. Kako bi se to postiglo, treba posaditi što više biljaka koje će koristiti sav taj ugljikov dioksid za proces fotosinteze i polako ga time uklanjati. Deforestaciju treba zaustaviti, pogotovu onu u amazonskoj prašumi. Potrebno je postići održive prakse šumarstva i poljoprivrede. Također je potrebno pratiti otjecanje otpadnih voda, pogotovo onih poljoprivrednih. Trebalo bi se okrenuti zelenoj kemiji, što bi u velikoj mjeri značilo korištenje manje površinski aktivnih tvari kroz kozmetiku i sredstva za čišćenje.²⁷ Postoje određene ideje kojima se ne bi zaustavio proces zakiseljavanja oceana, ali bi se pomoglo ugroženim morskim vrstama. Područja u kojima je ustanovljeno da postoji odumiranje određenih morskih vrsta potrebno je zakonom zaštititi te u njima zabraniti ribolov ili bilo kakve druge djelatnosti. Trebalo bi razviti nove tehnologije koje predviđaju naglu promjenu pH vrijednosti ili pak ublažavaju nagle promjene pH vrijednosti. Time bi se pomoglo upravo ugroženim vrstama u zaštićenim površinama. U industriji akvakulture uspostavljeni su novi sustavi koji otkrivaju promjene u niskom pH i podižu vodu na površinu i tako spašavaju ribe od uginuća.

Ako se količina ugljičnog dioksida u atmosferi stabilizira, na kraju će doći do puferiranja i pH će se vratiti na normalu. Zbog toga u prošlosti postoje razdoblja s puno višim razinama ugljičnog dioksida, ali nema dokaza o zakiseljavanju oceana: stopa povećanja ugljičnog dioksida bila je sporija, pa je ocean imao vremena za prilagodbu. Ali ovaj put pH pada prebrzo. Puferiranje će trajati tisućama godina, što je predug vremenski period za oceanske organizme koji su pogođeni sada i u bliskoj budućnosti.^{20, 26}

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. <https://ocean.si.edu/ocean-life/invertebrates/ocean-acidification> (datum pristupa: 28. lipnja 2023.)
2. <https://www.britannica.com/science/carbon-dioxide> (datum pristupa: 2. svibnja 2023.)
3. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, Tiva Tiskara Varaždin, Varaždin, 2013, str. 65.
4. M. Sikirica, *Stehiometrija*, Školska knjiga, Zagreb, 2008, str. 240.
5. <https://www.britannica.com/science/carbonic-acid> (datum pristupa: 2. svibnja 2023.)
6. <https://education.nationalgeographic.org/resource/sedimentary-rock/> (datum pristupa: 2. svibnja 2023.)
7. B. Njegić Džakula, *Djelovanje sintetičkih kiselih polipeptida na taloženje kalcijeva karbonata*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010, str. 10.
8. <https://geologyistheway.com/sedimentary/carbonate-rocks/> (datum pristupa: 2. svibnja 2023.)
9. <https://np-plitvicka-jezera.hr/prirodna-i-kulturna-bastina/prirodna-bastina/sedra/kako-nastaje-sedra/> (datum pristupa: 2. svibnja 2023.)
10. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=55152> (datum pristupa: 5. svibnja 2023.)
11. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=34221> (datum pristupa: 5. svibnja 2023.)
12. <https://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=63876> (datum pristupa: 5. svibnja 2023.)
13. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=15803> (datum pristupa: 5. svibnja 2023.)
14. <http://www.edafologia.net/carbonat/paramew.htm> (datum pristupa: 5. svibnja 2023.)
15. J. J. Carroll, J. D. Slupsky, A. E. Mather, *The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure*, J. Phys. Chem. Ref. **20** (1991) 1201–1209
16. J. J. L. Cruz, F. Contamine, P. Cezac, *Experimental study of CO₂ solubility on NaCl and CaCl₂ solutions at 333,15 K and pressures up to 40,0 MPa*, European Geothermal Congress 2019, den Haag, The Netherlands
17. <https://www.britannica.com/science/ocean-acidification> (datum pristupa: 22. lipnja 2023.)

18. B. D. Eyre, A. J. Andersson, T. Cyronak, *Benthic coral reef calcium carbonate dissolution in an acidifying ocean*, *Nature Climate Change* **4** (2014) 969–976
19. S. C. Jagers, S. Matti, A. S. Crepin, D. Langlet, J. N. Havenhand, M. Troell, H. L. Filipsson, V. R. Galaz, L. G. Anderson, *Societal causes of, and responses to, ocean acidification*, *Ambio* **48** (2019) 816–830
20. <https://www.envpk.com/what-is-ocean-acidification-causes-effects-and-solutions/> (datum pristupa: 4. srpnja 2023.)
21. <https://greenly.earth/en-us/blog/ecology-news/ocean-acidification-causes-issues-and-solutions> (datum pristupa: 4. srpnja 2023.)
22. V. J. Fabry, B. A. Seibel, R. A. Feely, J. C. Orr, *Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes*, *ICES Journal of Marine Science*, **65** (2008) 414–432.
23. O. Hoegh-Guldberg, *Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs*, *Mar. Freshwater Res.* **50** (1999) 839–66
24. T. Arnold, C. Mealey, H. Leahey, A. Whitman Miller, J. M. Hall-Spencer, M. Milazzo, K. Maers, *Ocean Acidification and the Loss of Phenolic Substances in Marine Plants*, *PLoS ONE* **7** (2012)
25. S. C. Doney, D. S. Busch, S. R. Cooley, K. J. Kroeker, *The Impacts of Ocean Acidification on Marine Ecosystems and Reliant Human Communities*, *Annu. Rev. Environ. Resour.* **45** (2020) 83–112
26. <https://www.earthreminder.com/impacts-of-ocean-acidification/> (datum pristupa: 4. srpnja 2023.)
27. H. Dryden, D. Duncan, *Climate regulating ocean plants and animals are being destroyed by toxic chemicals and plastics, accelerating our path towards ocean pH 7.95 in 25 years which will devastate humanity*, *Social Science Research Network* **28** (2021) 44–56