

МОРСКАЯ ГИДРОХИМИЯ

Гангнус Иван Александрович

Гидрохимия – наука, изучающая химический состав природных вод, а также его изменения под влиянием естественных (химических, физических, биологических) и антропогенных факторов и процессов.

Гидрохимия как наука о химии гидросферы является частью **геохимии и гидрологии**. Проблемы, решаемые в гидрохимии, относятся как к системе наук о Земле, так и к области химических наук.

(БРЭ, том 7, стр. 110)

*Т.е. гидрохимию надлежит относить
к геолого-географическим наукам*

Морская гидрохимия (морская химия, химическая океанография) – наука о свойствах и взаимодействиях веществ, присутствующих в морской воде



Основные задачи

Изучение химических, физико-химических и биохимических процессов в океане

Изучение гидрохимического режима океанов и морей

Исследование влияния г/х условий на биологическую продуктивность океанов и морей

Изучение химического баланса Мирового океана

Изучение обмена химическими веществами на границах водной толщи (атмосфера, дно, суша)

Изучение антропогенного загрязнения, процессов самоочищения

Факторы,

определяющие химический состав **природных вод**

- **Физико-географические** (рельеф, климат, выветривание, почвы)
- **Геологические** (состав горных пород, тектоническое строение)
- **Физико-химические** (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и ионный обмен)
- **Биологические** (деятельность растений и животных)
- **Антропогенные** (деятельность человека)

Химический состав морской воды

- Главные ионы основного солевого состава
- Растворенные газы
- Биогенные вещества
- Органические соединения
- Микроэлементы
- Загрязняющие вещества

Главные ионы солевого состава

Макролементы — 99,99% всех растворенных веществ

11 ионов:

Катионы: Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} ;

Анионы: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Br^- , F^-

1 кг М.В. - 19 г Cl, 11 г Na, 1.3г Mg, 0,9г S

Na и Cl – не изменяются при биологических процессах!

Современный солевой состав сформировался
около 200 млн лет назад.

Источники солей:

- 50% - выветривание горных пород
(катионный состав)
- 50% - дегазация мантии (анионный состав)

Соотношение между главными компонентами основного солевого состава:



Изменение соотношений между ионами от речных к морским водам обусловлено:

последовательным достижением предела растворимости слаборастворимых солей по мере увеличения минерализации.

Между элементами основного солевого состава в океане, между каждым из них и их суммой существует **практическое постоянство соотношений** концентраций.

обнаружено ещё в XVII веке Р. Бойлем, а окончательно доказано У. Дитмаром в 1884 г. во время экспедиции на судне "Челенджер".

Постоянство солевого состава воды океанов.

Закон Дитмара: в воде открытого океана, независимо от абсолютной концентрации, количественные соотношения между главными компонентами основного солевого состава всегда постоянны

Это одна из главных закономерностей в химии океана!

Постоянство состава океанской воды нарушается:

- под влиянием материкового стока в приустьевых участках при значительном опреснении
- во внутренних морях при понижении солёности и затруднённом водообмене с океаном.

В первую очередь отклонениям от постоянства соотношений подвержены концентрации гидрокарбонатных и карбонатных ионов.

Наблюдающееся постоянство зависит от **точности методов определения**.

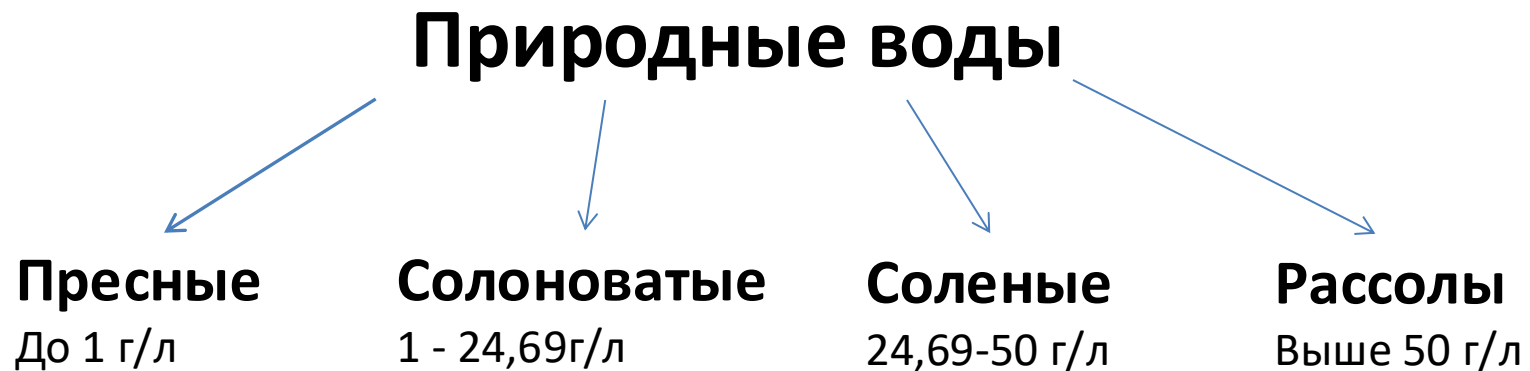
При применении особо высокочувствительных методов анализа могут быть замечены отклонения и для других ионов

Консервативность – если отношение концентрации иона к солености постоянна с глубиной и одинакова в различных океанах

Консервативные ионы: Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , $\text{B}(\text{OH})^3$, F^-

Неконсервативные ионы: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}

Минерализация воды – общее содержание в воде всех минеральных веществ.



Для морских вод используется понятие ***солености***

Состав растворенных газов и их происхождение.

Тесный контакт океана с атмосферой обуславливает постоянное присутствие в растворе всех газов из **состава атмосферы**:

Компонент		% по объему
N ₂	азот	78,088
O ₂	кислород	20,949
Ar	аргон	0,93
CO ₂	Улекислый газ	0,03—0,045
Ne	неон	1,8*10 ⁻³
He	гелий	5,24*10 ⁻⁴
CH ₄	метан	1,4*10 ⁻⁴
Kr	криптон	1,14*10 ⁻⁴
N ₂ O	Оксид азота	5,0*10 ⁻⁵
H ₂	водород	5,0*10 ⁻⁵
Xe	ксенон	8,6*10 ⁻⁶
Микропримеси: N ₂ O ₂ , O ₃ , NO ₂ , NO ₃ , H ₃ BO ₄		

Биохимические процессы (продуцирование и органического вещества) поставляют или удаляют: O₂, CO₂, CH₄ и другие углеводороды, NH₃, H₂S и др.

Дегазация мантии и метаморфизация горных пород: H₂, HCl, HF, HBr, HI, H₂S, SO₂

Из донных осадков: CO₂, CH₄, этан C₂H₆, пропан C₃H₈, бутан C₄H₁₀ и др.

Антропогенные источники: CO, CO₂, окислы азота, углеводороды

- Растворимость газов зависит от температуры (тропические воды пересыщены газами и выделяют их в атмосферу, холодные воды – недонасыщены и поглощают газы)
- Наиболее высокую растворимость имеют газы, молекулы которых вступают в химическое взаимодействие с водой (аммиак, углекислый газ, сероводород)
- Газы стремятся к равновесию с атмосферой (газы, парциальное давление которых в атмосфере невелико, не могут накапливаться в поверхностном слое)

Растворенный кислород (O_2)

Играет важнейшую роль в развитии жизни в океане (дыхание организмов) и поддерживает окисление и минерализацию органического вещества

Источники:

обмен с атмосферой

выделение при фотосинтезе



Максимум – на поверхности

Стоки:

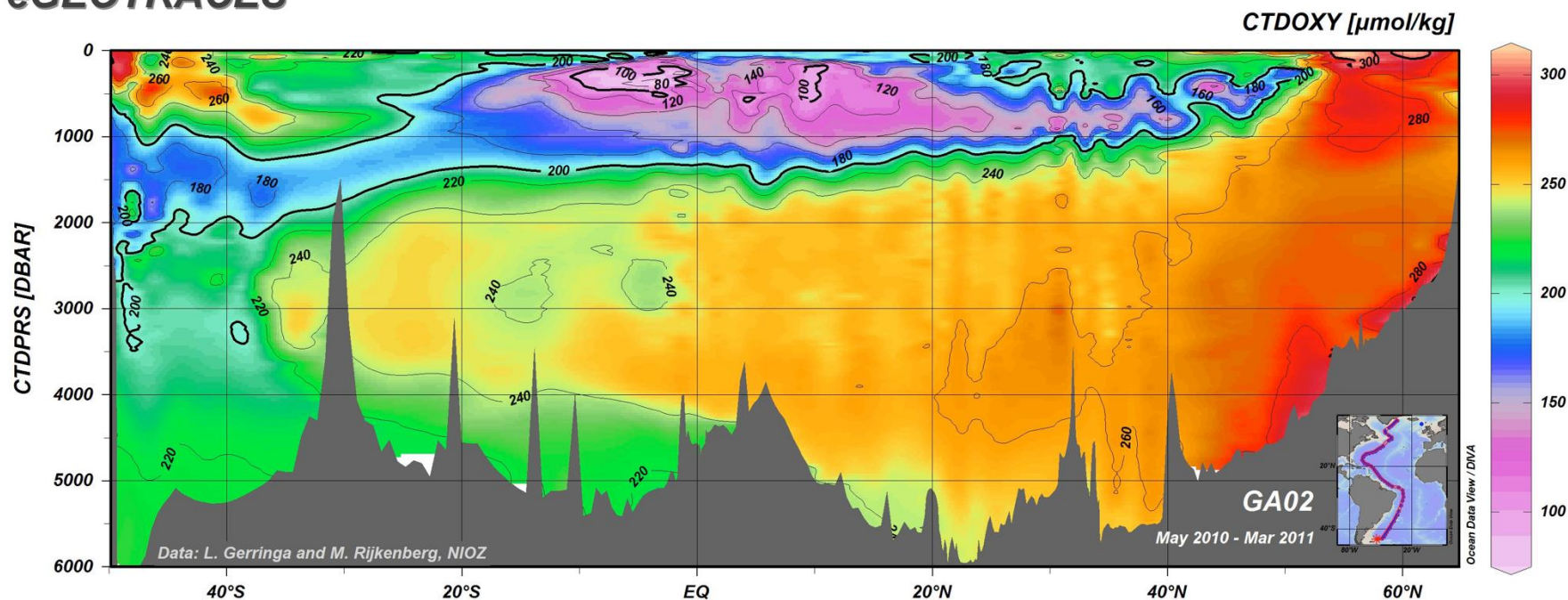
- Обмен с атмосферой
- окисление органических и минеральных веществ
- дыхание организмов

Вертикальное распределение растворенного кислорода

По величине содержания растворённого кислорода толщу вод можно разделить на три зоны:

поверхностную, промежуточную, глубинную

eGEOTRACES в Атлантическом океане:



Углекислый газ (CO₂)

- Источник углерода для растений!

Источники CO₂ :

Поступление из атмосферы

Разложение органики

Дыхание

Брожение

Взаимодействует с водой! и образует угольную кислоту

Угольная кислота диссоциирует на гидрокарбонатные и карбонатные ионы:



В океане содержится почти в 60 раз больше CO₂ чем атмосфере!



Океан – хранилище CO₂

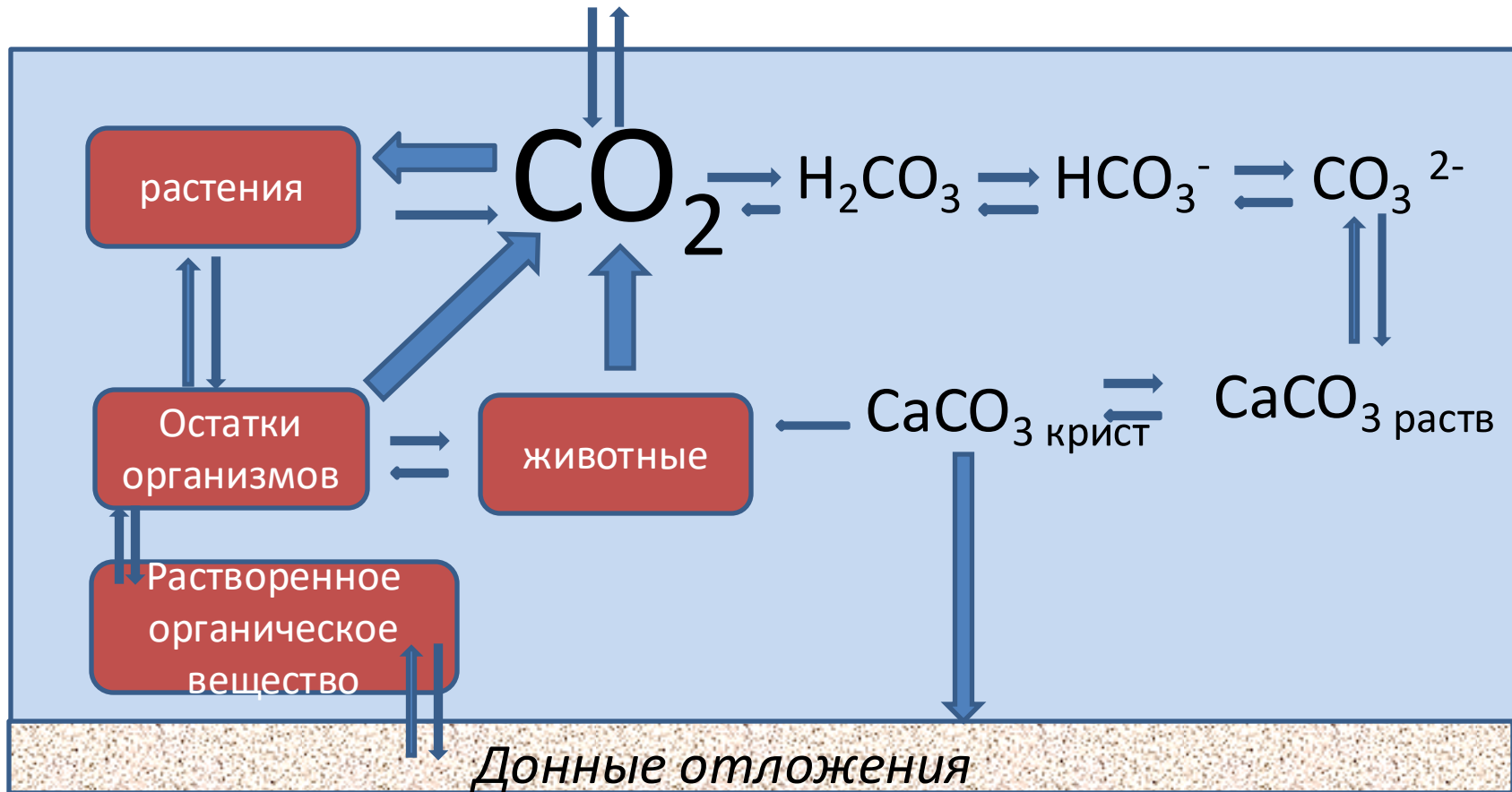
Нахождение в океане угольной кислоты и продуктов её диссоциации создает **химически консервативную буферную систему – карбонатную систему**

$C(CO_2) = f(pH, \text{карбонатная щелочность})$

pH – водородный показатель

Щелочность (Alkalinity) – содержание анионов слабых кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, боратов, фосфатов и силикатов)

Круговорот углерода

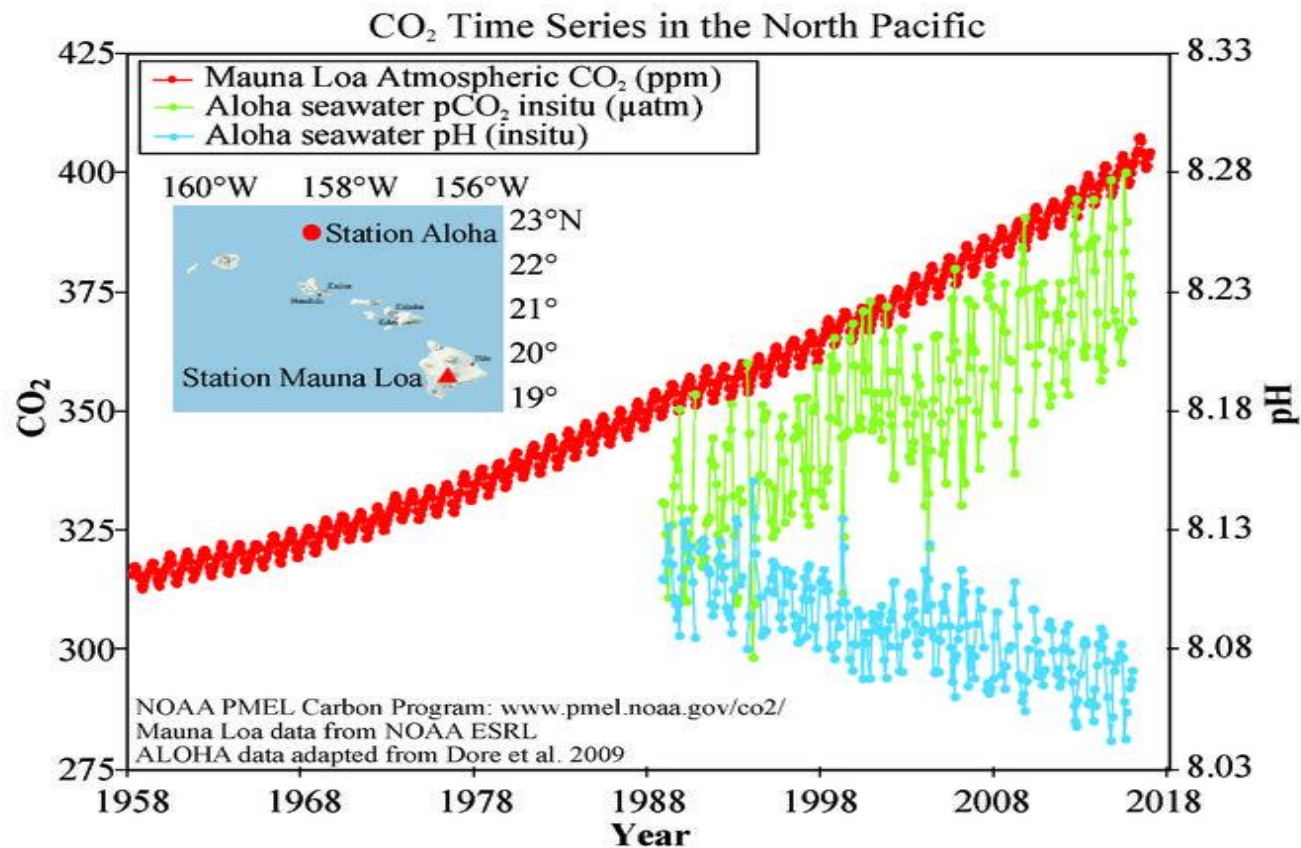


Важность определения концентрации углекислого газа, изучения обмена CO_2 на границе океан–атмосфера возрастает в настоящее время.

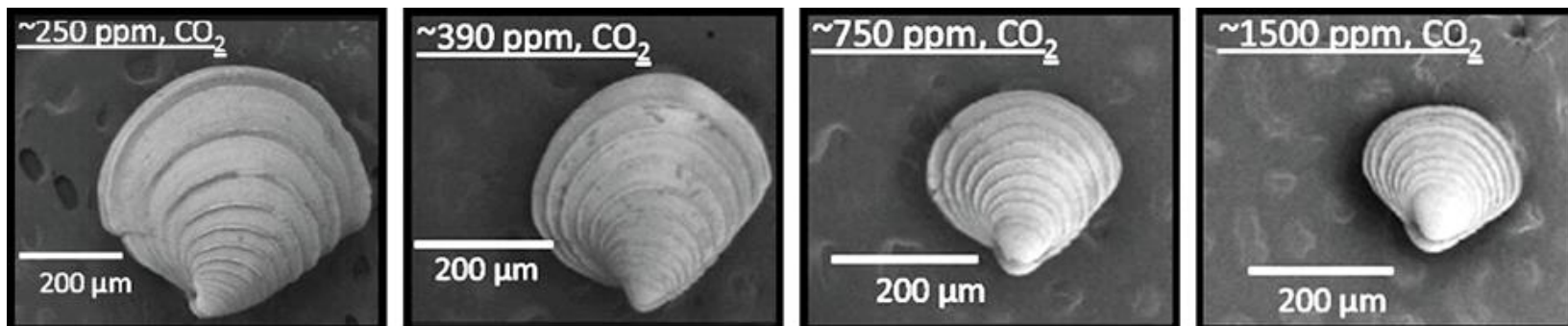
Увеличение CO_2 в атмосфере ведёт к “парниковому эффекту”, океан, поглощая CO_2 из атмосферы, **представляет собой основной регулятор CO_2 в атмосфере.**

Увеличение концентрации CO_2 в океане приводит к росту количества водородных ионов, поступивших в результате диссоциации угольной кислоты, т.е. к

уменьшению pH или закислению (асидификации) океана и растворению карбоната кальция, что негативно сказывается на организмах, чьи раковины из него состоят



Data: Mauna Loa (ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/co2/co2_mm_mlo.txt) ALOHA (http://hahana.soest.hawaii.edu/hot/products/HOT_surface_CO2.txt)
 Ref: J.E. Dore et al, 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proc Natl Acad Sci USA* **106**:12235-12240.



Сероводород

- Восстановление сульфатов сульфатредуцирующими бактериями (сульфатредукция) – в условиях отсутствия растворенного кислорода и нитратов
- Гниение серосодержащих органических соединений

Благоприятные условия: затрудненный вертикальный водообмен и отсутствие аэрации вод

Присутствие растворённого сероводорода связано с существованием в отдельных районах океанов и морей **анаэробных (бескислородных) зон:**

Черное море,
впадина Кариако (Карибское море),
фьорды Норвегии

Углеводородные газы

Метан (CH_4) и его гомологи (этан, пропан, бутан и др.)

Метан – 94-99% от всех углеводородных газов

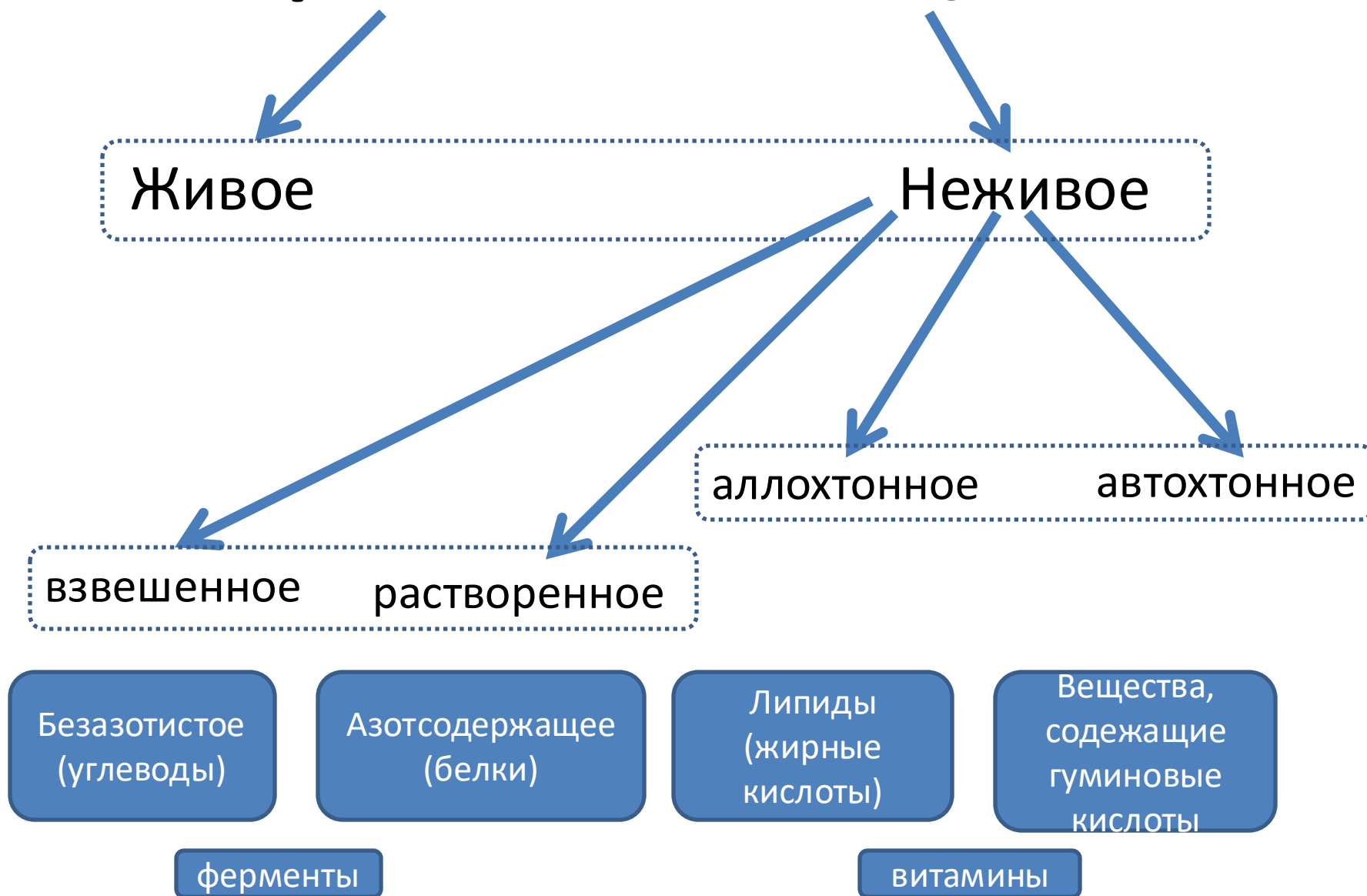
Источники:

Биохимические процессы (разложение органического вещества)

Поступление из месторождений нефти и газа

***Газогидраты** - твердая форма существования углеводородных газов в донных отложениях, возникающая при определенных температуре и давлении (на глубине более 260м и температуре $\sim 0^\circ\text{C}$)*

Органическое вещество





Распределение органического вещества
в эвфотическом слое

Живое вещество (по В.А. Вернадскому) – совокупность живых организмов, которая обладает громадной биогеохимической энергией, связана с другим веществом биосферы только биогенной миграцией атомов.

5 важнейших биогеохимических функций живого вещества (ЖВ) по Вернадскому:

- 1) Концентрационная функция (накопление организмами ряда элементов в своих телах)
- 2) Газовая функция – возникновение большей части газов на Земле с жизнью
- 3) Окислительно- восстановительная функция
- 4) Биохимическая функция - рост и размножение организмов. ЖВ-носитель свободной энергии
- 5) Биогеохимическая деятельность человека

Все организмы можно разделить по следующим критериям:

По типу питания:

Автотрофы – организмы способные синтезировать свою биомассу из неорганических соединений путем фотосинтеза или хемосинтеза (растения и бактерии)

Гетеротрофы – не способные синтезировать свою биомассу из неорганических соединений. Для синтеза своей биомассы ими используются органические соединения, произведенные другими организмами.

По характеру поведения и обитанию :

Планктон — группа организмов, обладающие слабыми возможностями к самостоятельному передвижению и не способные противостоять течениям

фитопланктон — автотрофные микроводоросли, образующие I трофический уровень,

зоопланктон — растительноядные и хищные виды животных, складывающие II трофический уровень)

Нектон — свободноплавающие организмы, среди которых существуют растительноядные и хищные виды,

Бентос - придонные организмы

— **фито-** и **зообентос**

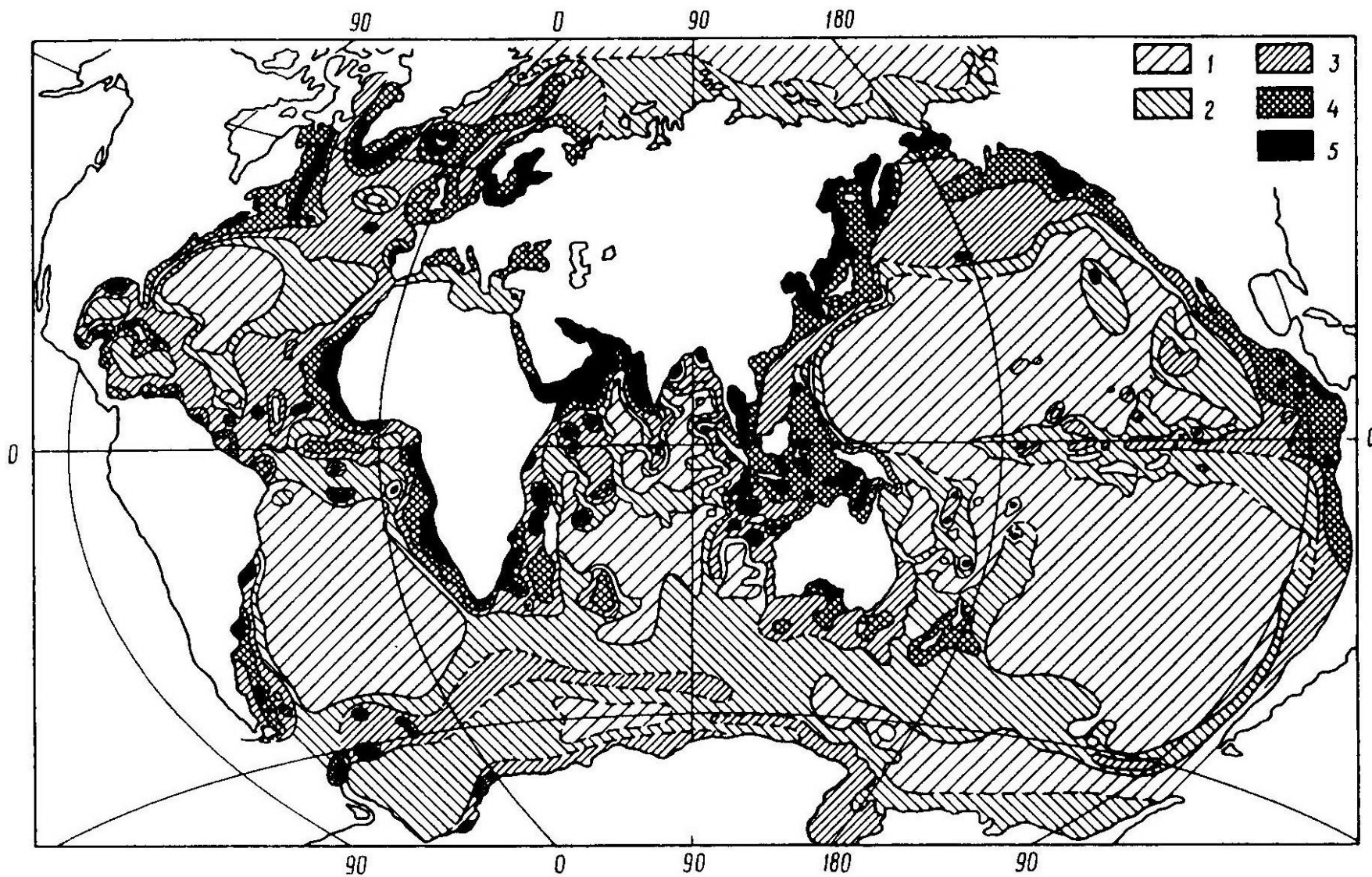
Бактерии: автотрофные, хемосинтезирующие и гетеротрофные.

Все водные организмы связаны между собой, образуя пищевые цепи и сети, в начале которых стоят **первичные продуценты** — фитопланктон и

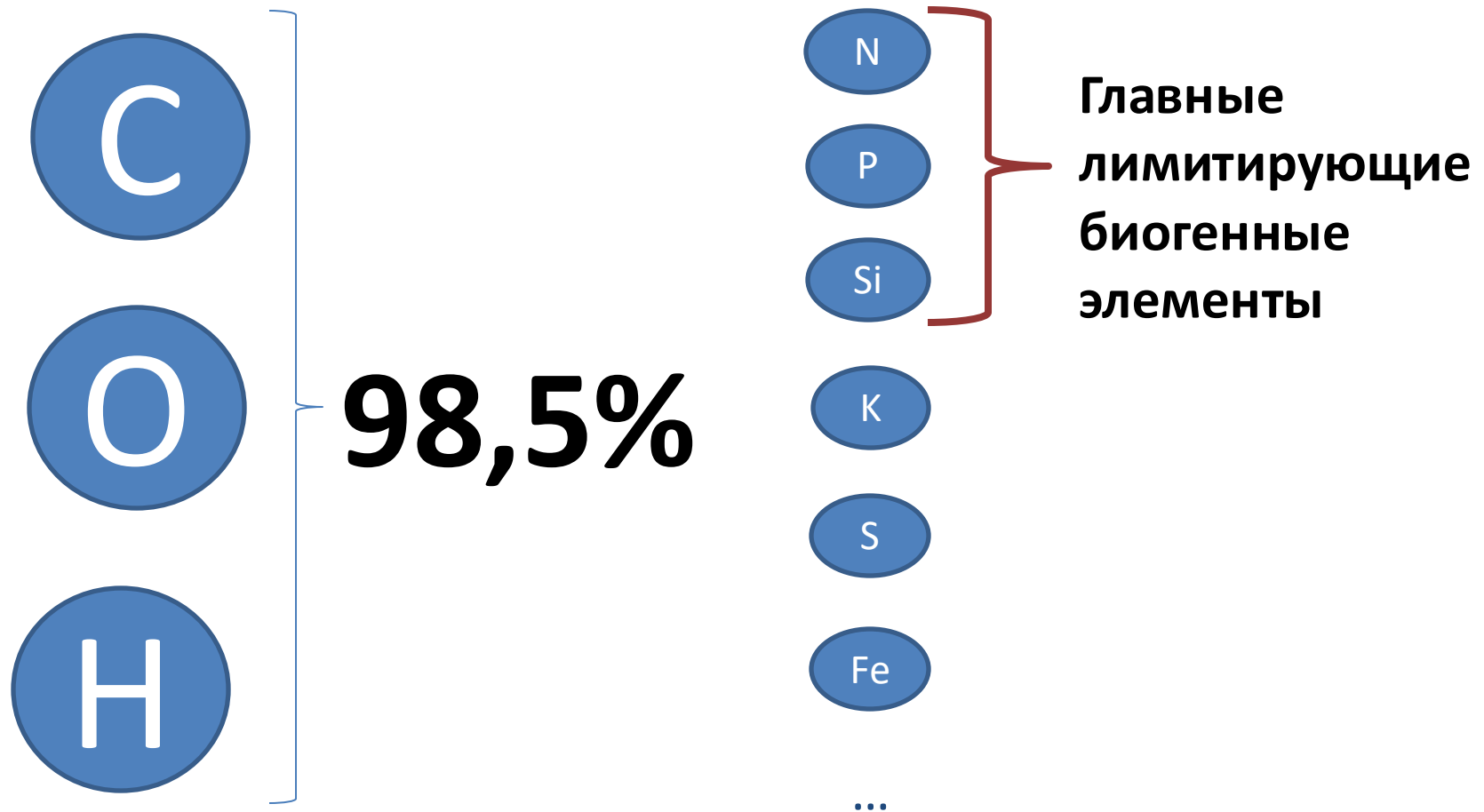
Первичная продукция (ПП) фитопланктона — органическое вещество, синтезируемое фитопланктоном — количество выраженного через углерод органического вещества, создаваемого организмами за единицу времени в единице объема воды или под единицей площади акватории

Распределение годовой первичной продукции (мг С/м² в день)

1 – 100; 2 -100-150; 3 – 150-250; 4 -250-500; 5 - >500



Элементный состав органического вещества:



Регенерация органического вещества – процесс перехода биогенных элементов из сложных органических соединений в минеральные формы

Азот (связанный)

Неорганический

Органический

Неорганические соединения азота представлены в виде:
аммонийных NH_4^+ ,
нитритных NO_2^- и
нитратных NO_3^- ионов

Основные источники связанного азота в океане – это атмосферные осадки, речной сток, подземные воды:
 10^8 т/год связанного азота
расход азота, используемого фитопланктоном при фотосинтезе,
почти в **80 раз больше**.

Следовательно:

основные потребности фитопланктона обеспечиваются внутренним круговоротом азота в океане.

Цикл азота



Фосфор

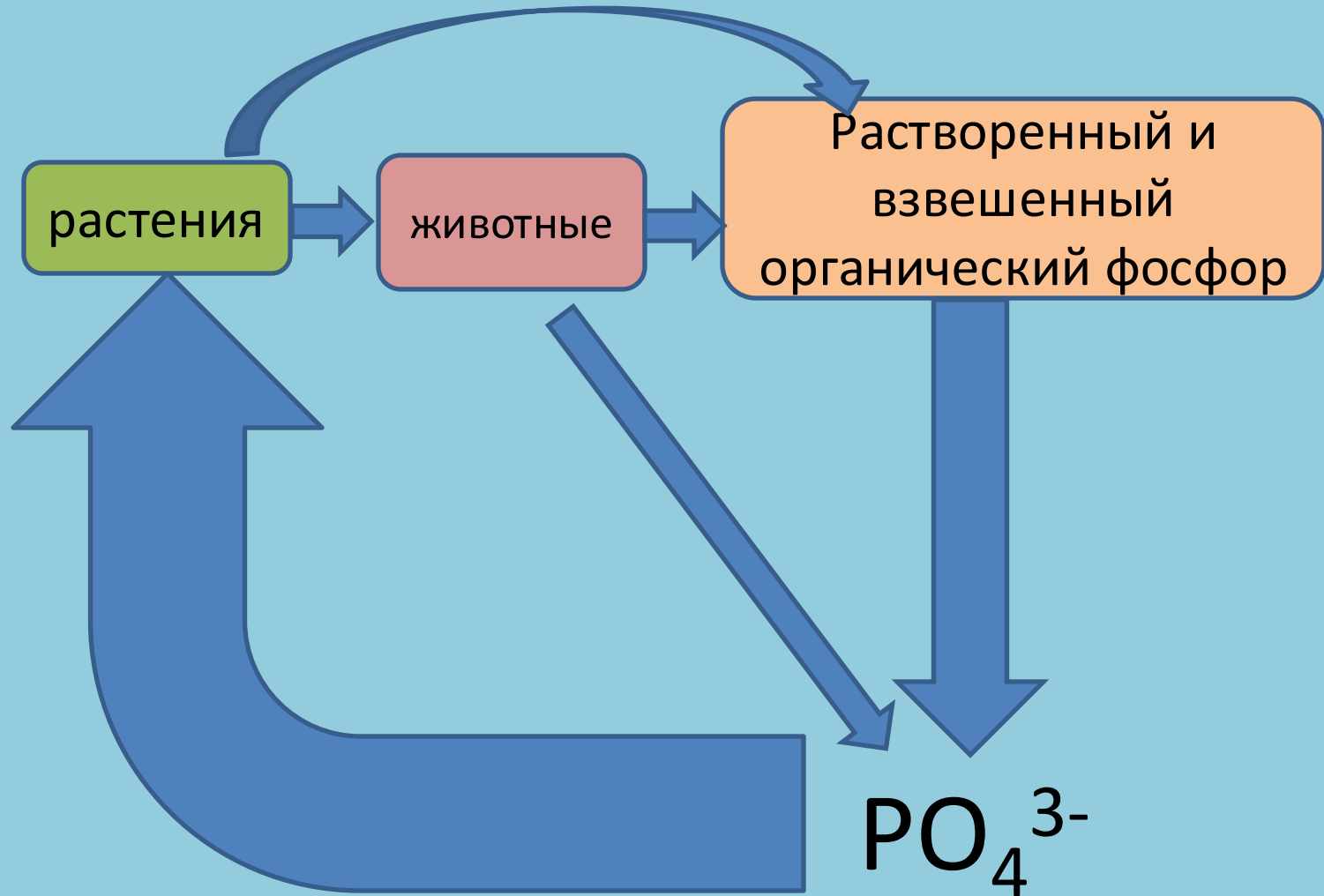
Многообразие форм фосфора можно представить следующей схемой:

Валовый фосфор = Органический взвешенный фосфор +
Органический растворенный фосфор +
Неорганический взвешенный фосфор +
Неорганический растворенный фосфор

Основной источник фосфора - Материковый сток

**потребности фитопланктона в фосфоре (как и для азота)
удовлетворяются внутренним круговоротом**

Цикл фосфора



Кремний

присутствует в воде в виде:

- метакремниевой H_2SiO_3 и ортокремниевой кислот H_4SiO_4 ,
продуктов
их диссоциации и полимеризации - основная форма кремния
- коллоидных частиц аморфного кремнезема $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
- некоторого количества дисперсного кристаллического SiO_2
(кварц, силикаты и алюмосиликаты)
- во взвешенных высокодиспергированных остатках кремневых
скелетов организмов.

Основной источник – Материковый сток

**потребности фитопланктона в кремнии (как и для азота и
фосфора) удовлетворяются внутренним круговоротом**

**Основной «потребитель» кремния – диатомовый
фитопланктон**

Биогенные элементы и первичная продукция

Первичная продукция (ПП) фитопланктона

(органическое вещество, синтезируемое фитопланктоном)

Новая («new») ПП –

Продукция, созданная фитопланктоном из запаса биогенных элементов, сформировавшемся в эвфотическом слое зимой или поступления их новых порций

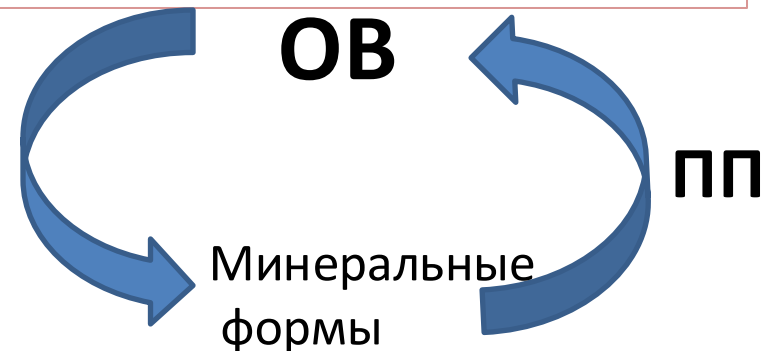
ПП «рециклинга» -

Продукция созданная фитопланктоном на том количестве биогенных элементов, которое уже было утилизировано и возвратилось в воду при деструкции органического вещества и метаболизме гетеротрофов

Минеральные формы



Адвекция, апвеллинг, диффузия,
Эпизодические забросы, речной сток,
Атмосферные осадки



Велика роль аммонийного азота!

Стехиометрические соотношения

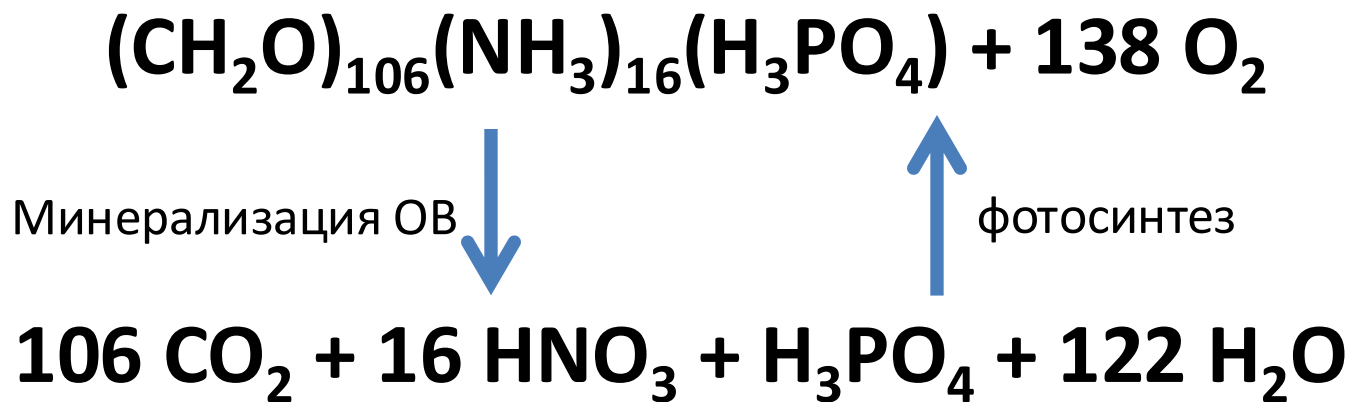
Среднее соотношение углерода, азота и фосфора в фито и зоопланктоне было определено Альфредом Редфилдом (1934 г):



Ф. А. Ричардс предположил, что такое отношение в среднем выполняется, если взять углерод в форме углеводов, азот – в форме аммиака, фосфор – в виде фосфатов, и представил стехиометрическую модель органического вещества в виде:



Состав органического вещества в такой модели довольно близко к составу природных органических соединений (ДНК, РНК и т. д.).



Вертикальное распределение нитратов, фосфатов и кремния в различных океанах

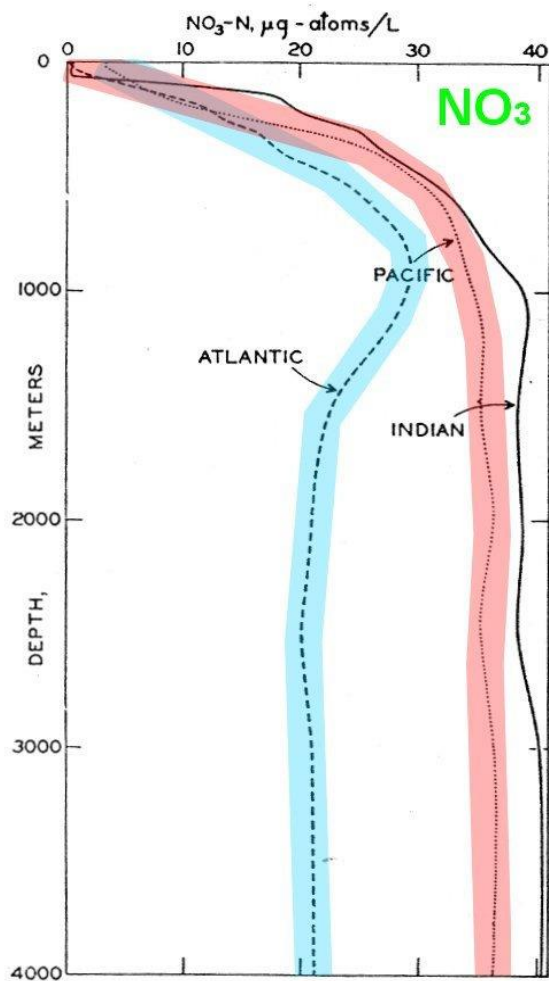


Fig. 50. Vertical distribution of nitrate in the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans based on data from the stations shown in fig. 44.

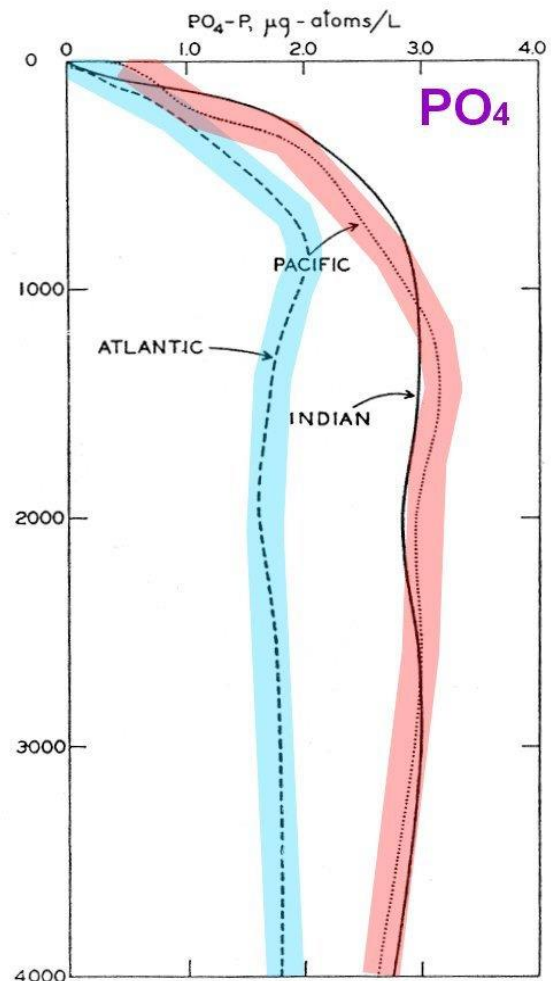


Fig. 48. Vertical distribution of phosphate in the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans based on data from the stations shown in fig. 44.

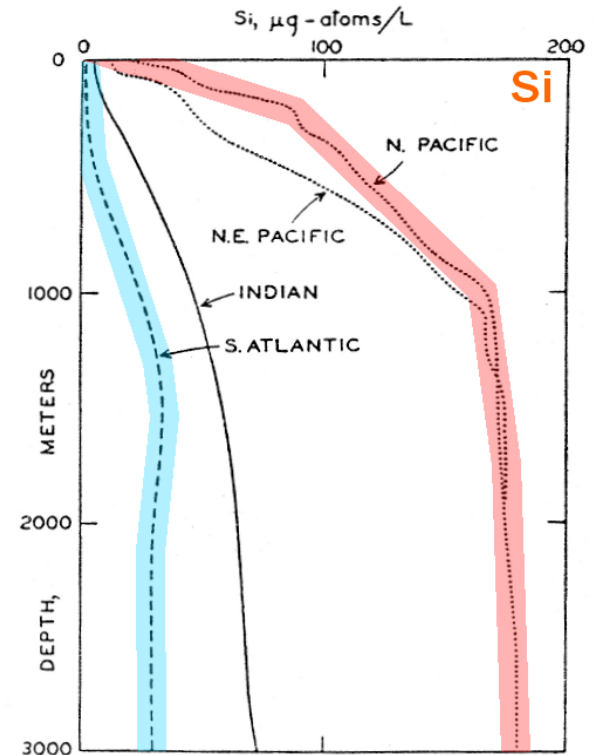
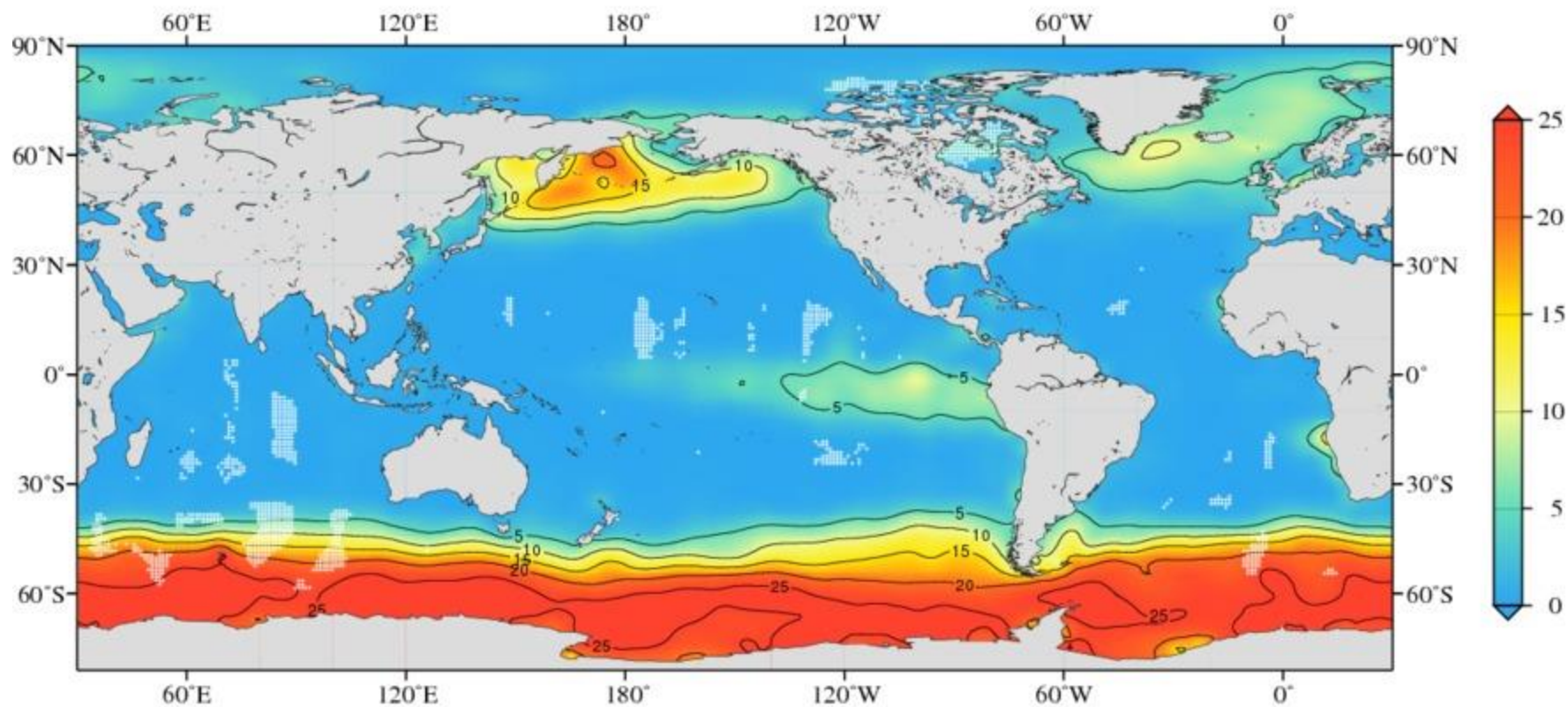


Fig. 55. Vertical distribution of silicate at individual localities in the North Pacific, South Atlantic, and Indian Oceans.

Среднегодовое распределение нитратов на поверхности океана

World Ocean Atlas Climatology

Contour Interval=5

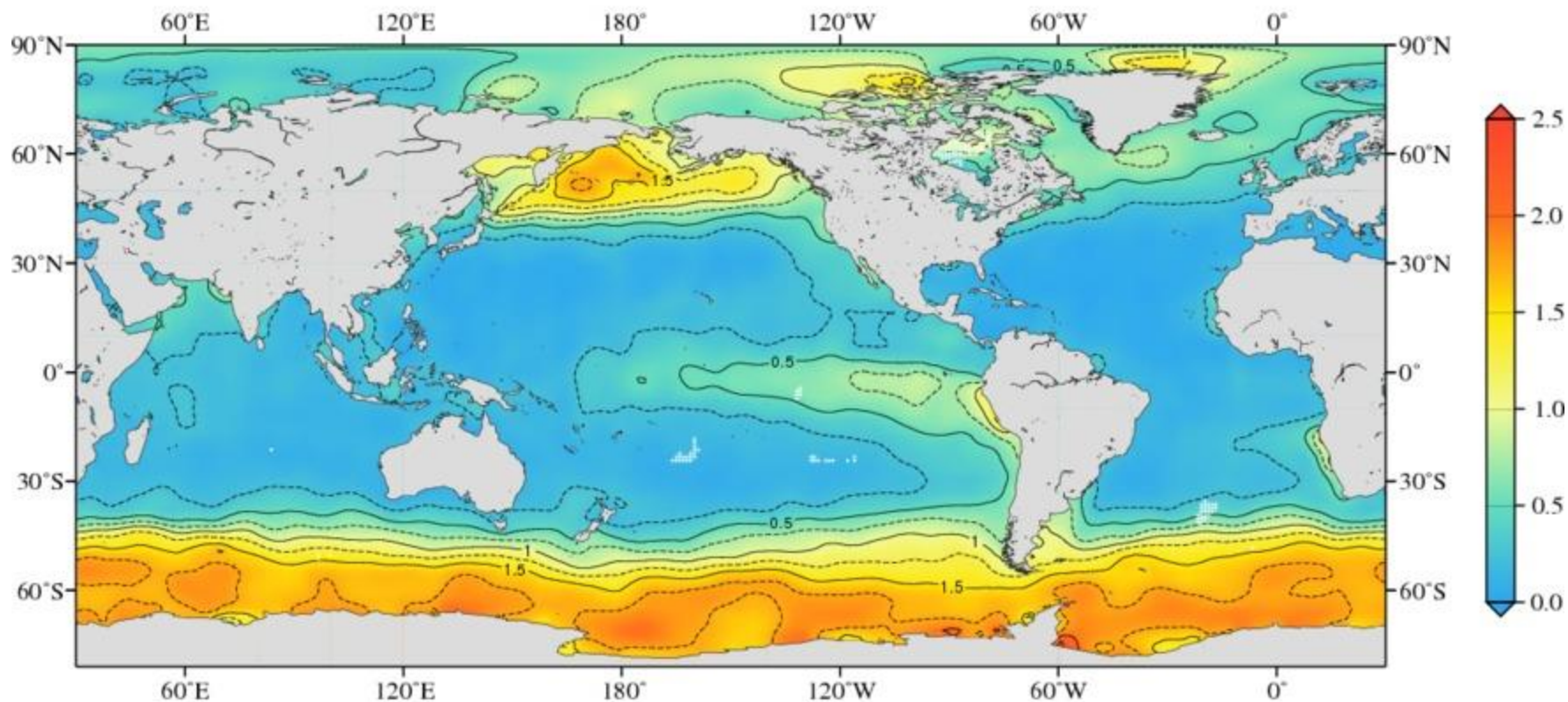


Annual nitrate [$\mu\text{mol/kg}$] at the surface (one-degree grid)

Среднегодовое распределение фосфатов на поверхности океана

World Ocean Atlas Climatology

Contour Interval=0.25

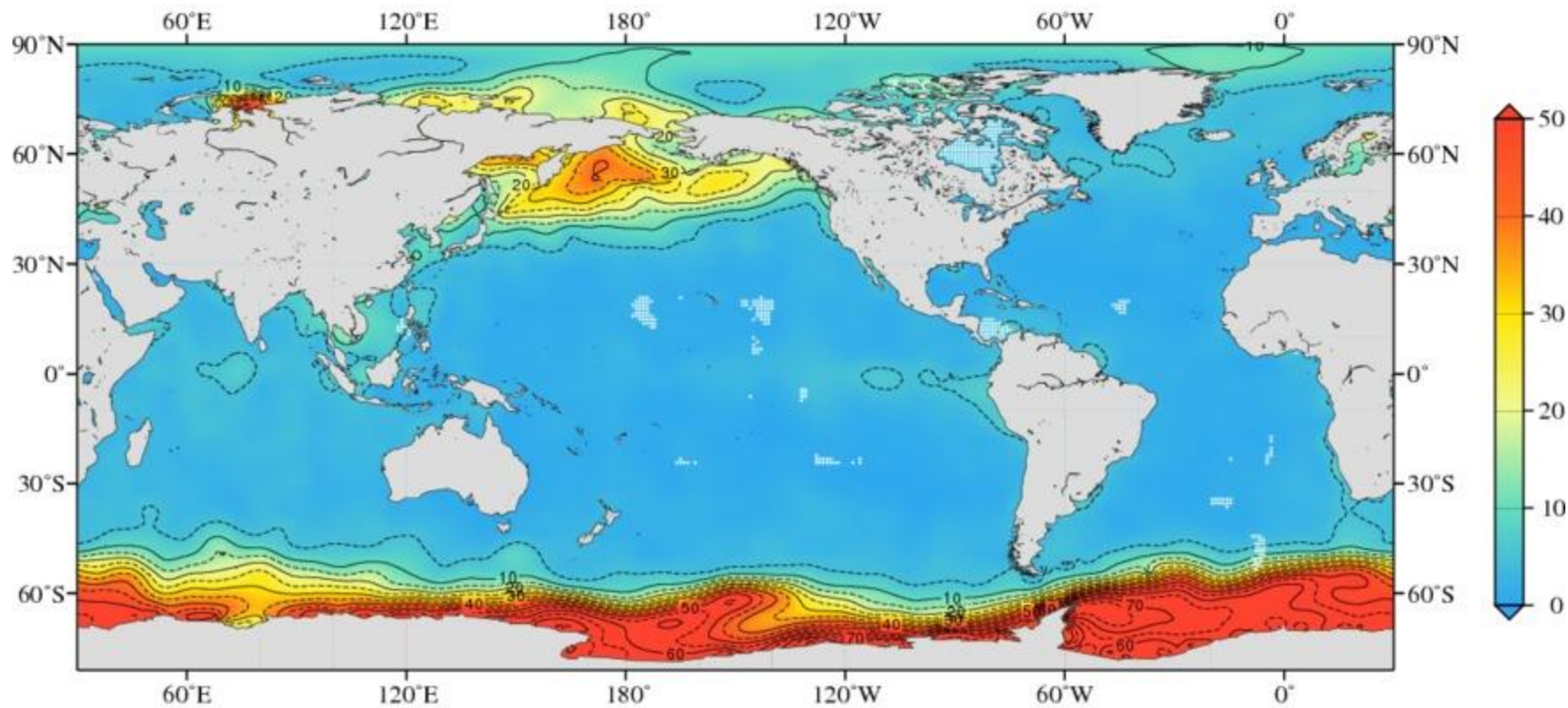


Annual phosphate [$\mu\text{mol/kg}$] at the surface (one-degree grid)

Среднегодовое распределение кремния на поверхности океана

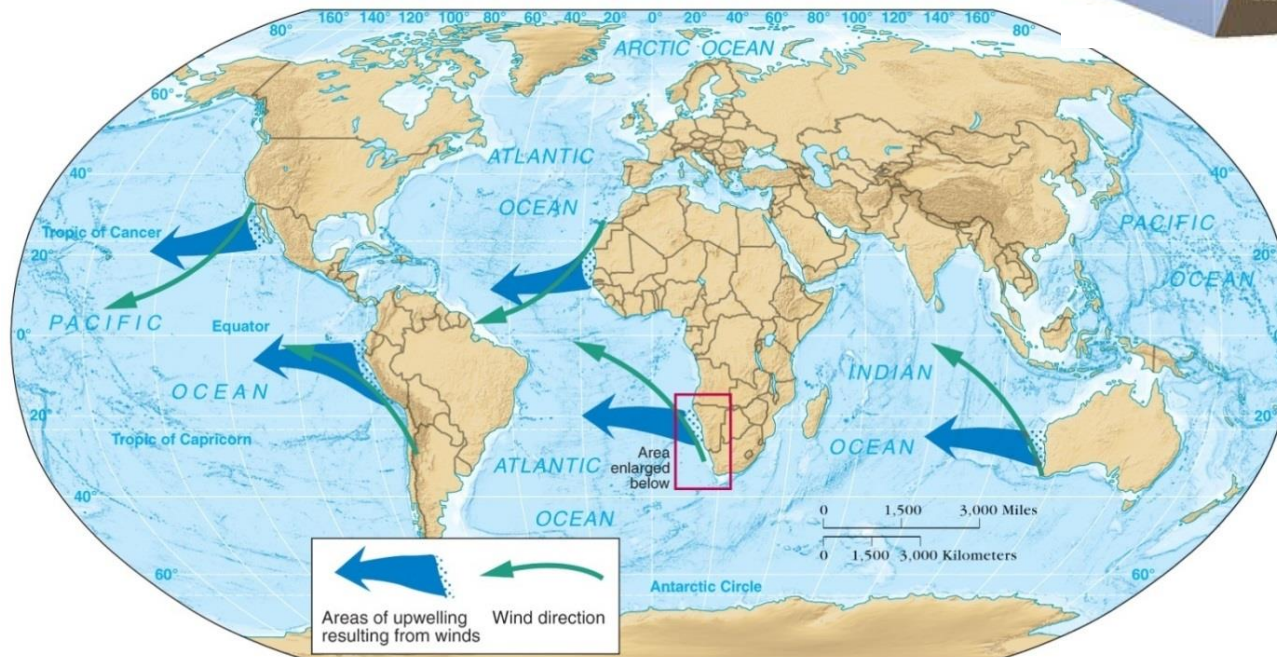
World Ocean Atlas Climatology

Contour Interval=5



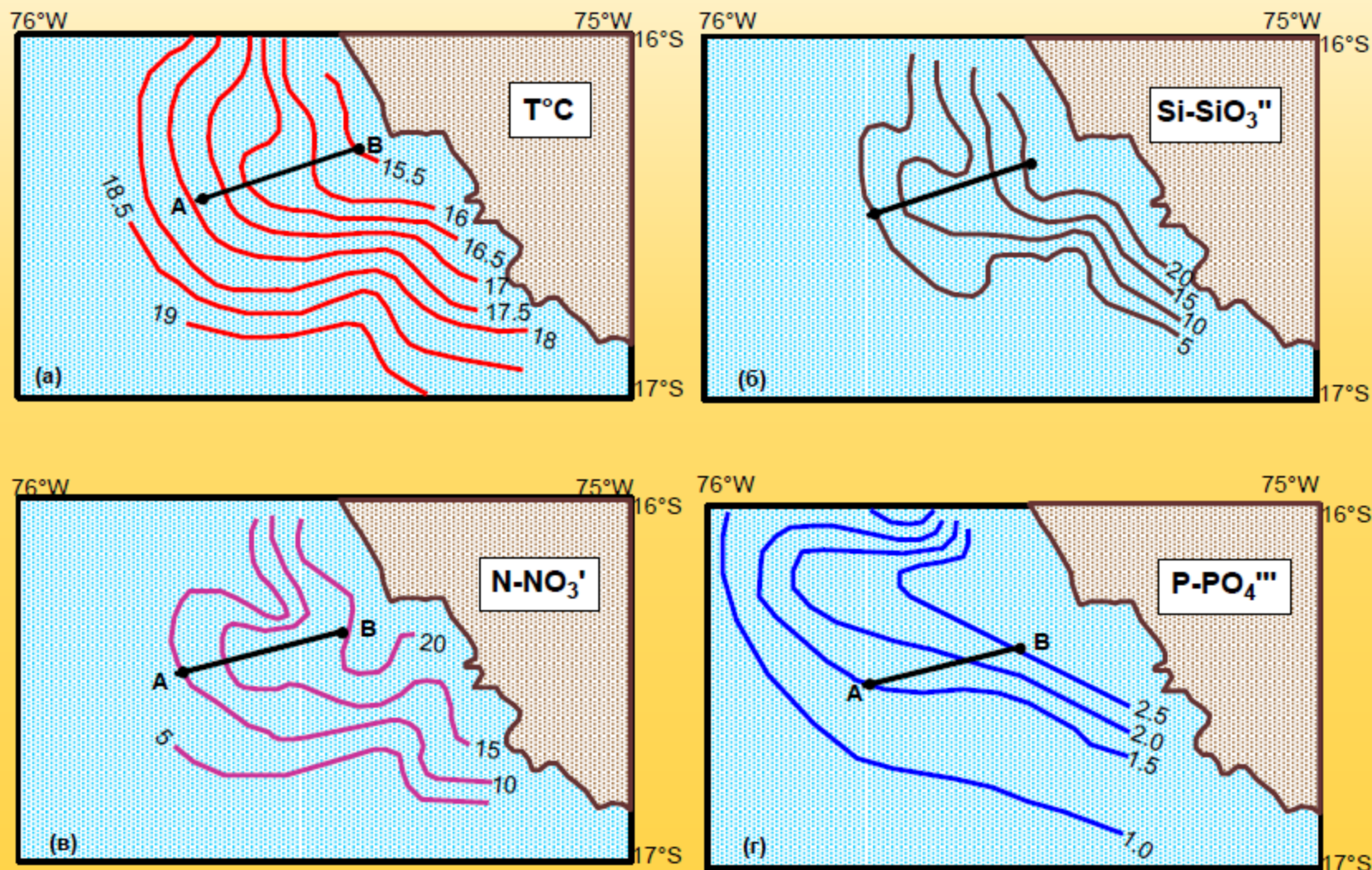
Увеличение содержания биогенных элементов на поверхности может наблюдаться в **Зонах апвеллингов** – областях подъема глубинных вод, богатых биогенными элементами

Такие районы считаются **высокопродуктивными**



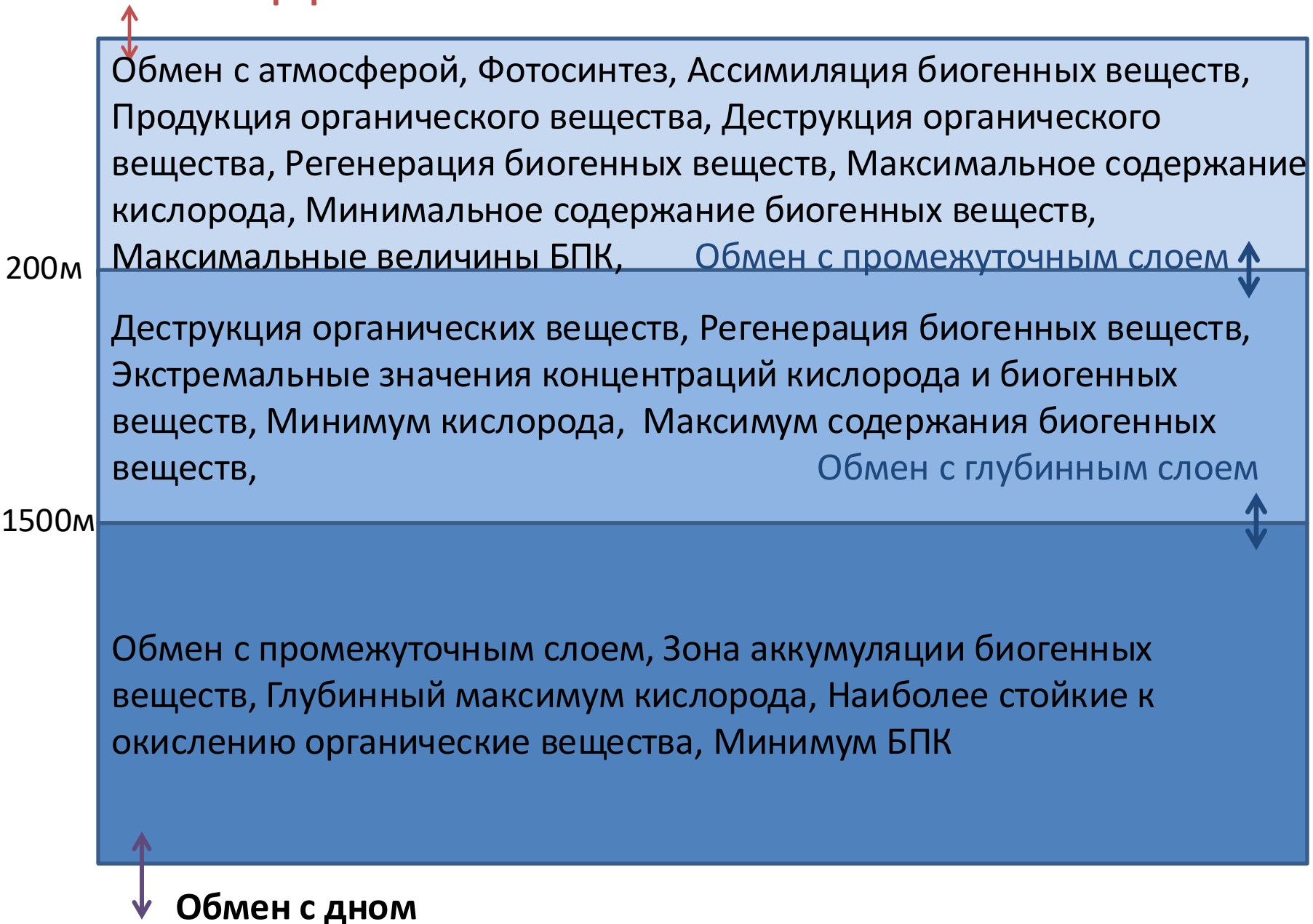
(a)

Распределение температуры, нитратов, кремния и фосфора (мкг-ат/л) в зоне Перуанского апвеллинга



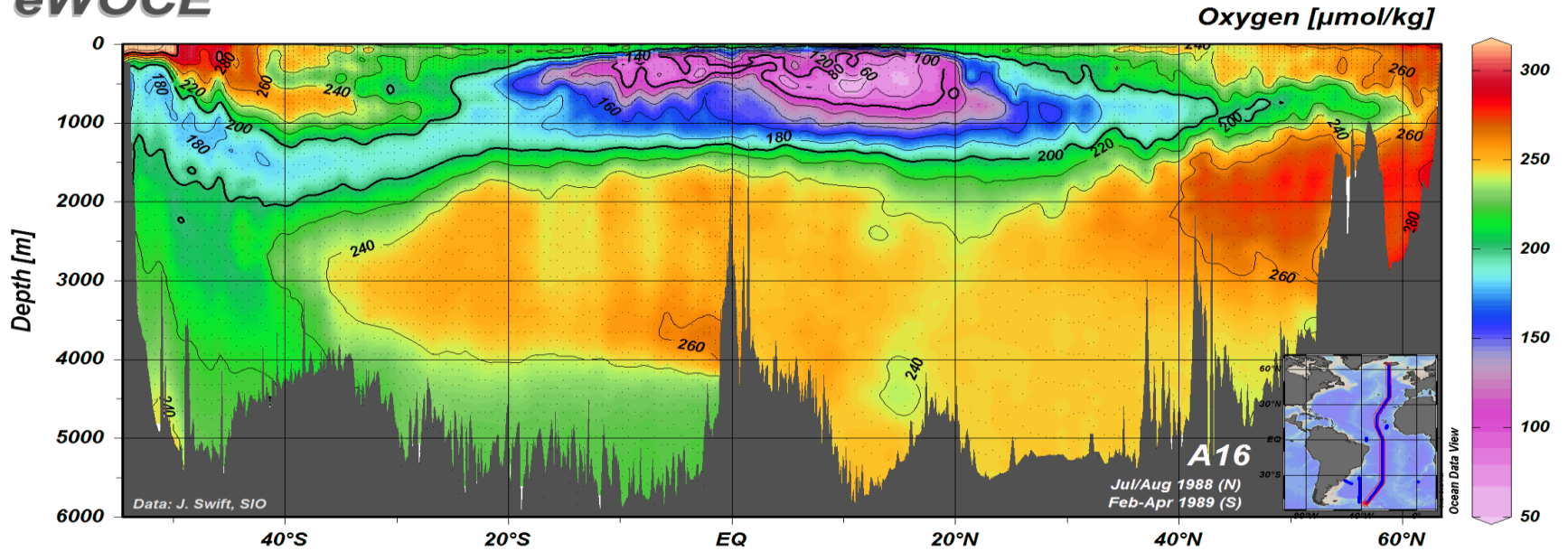
Гидрохимическая макроструктура океана

Обмен с атмосферой

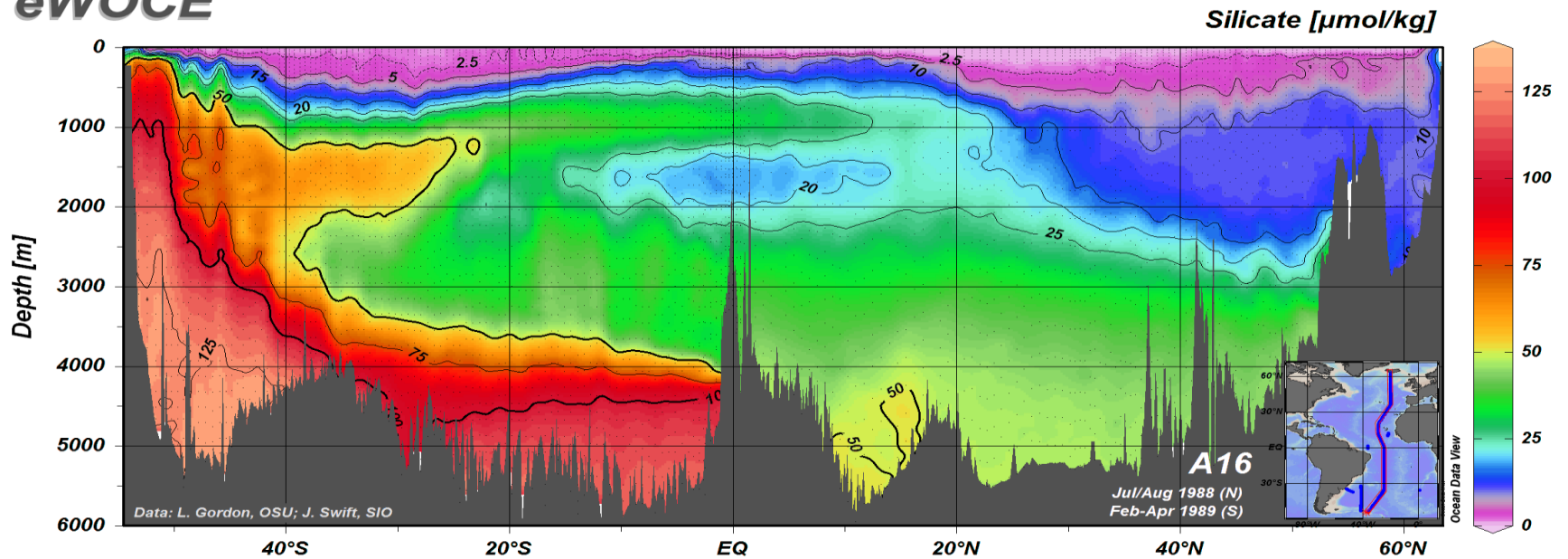


Атлантический океан

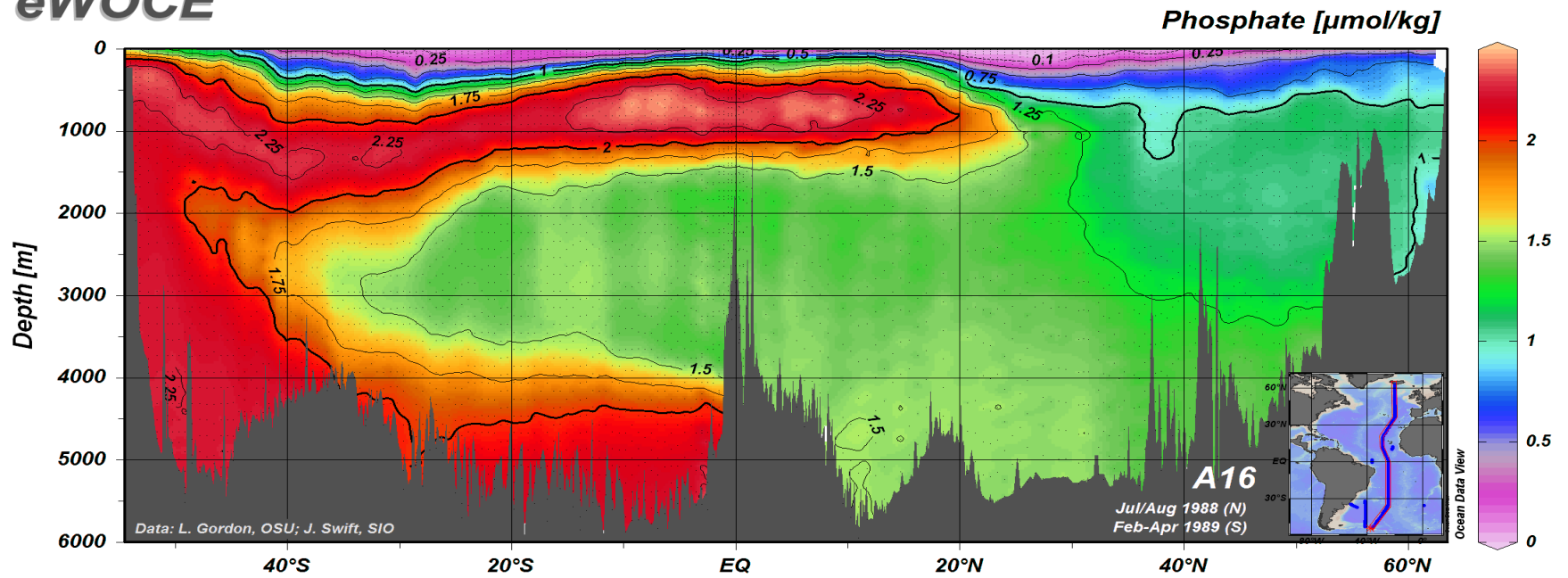
eWOCE



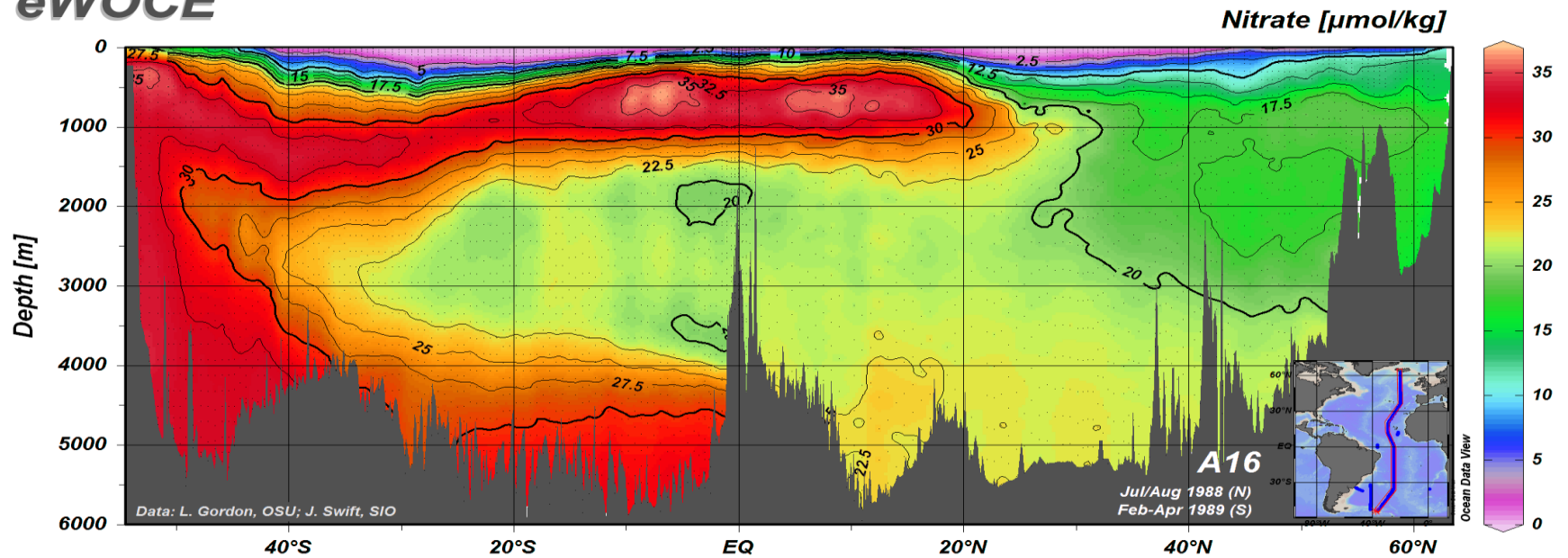
eWOCE



eWOCE

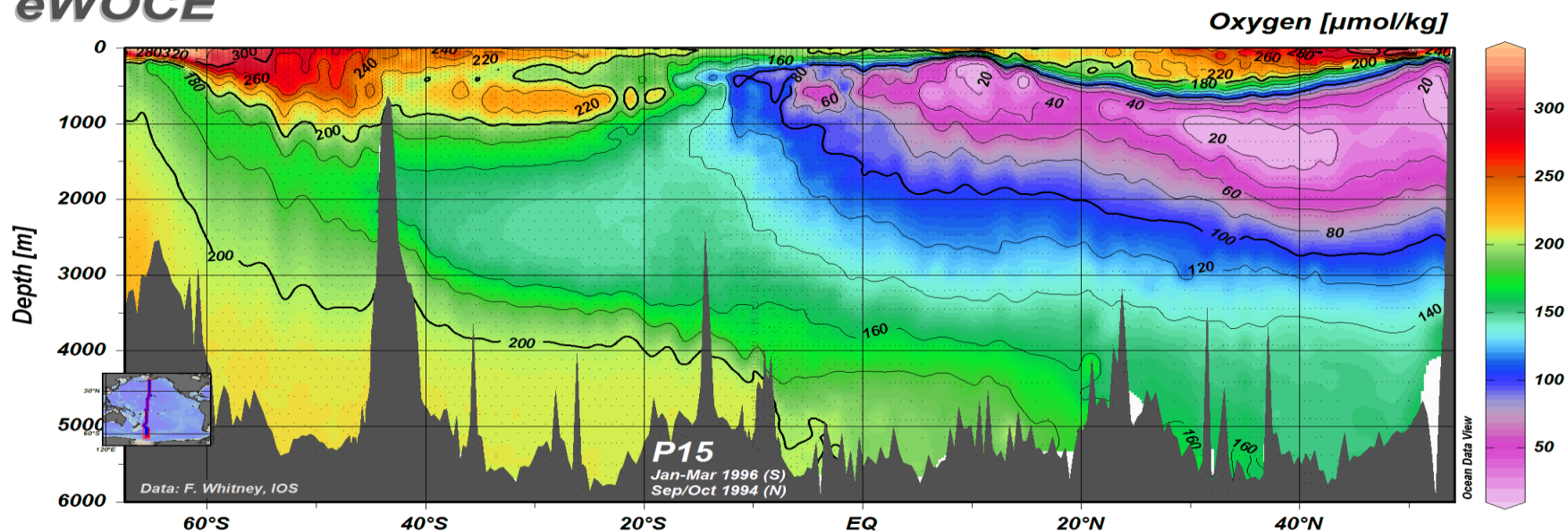


eWOCE

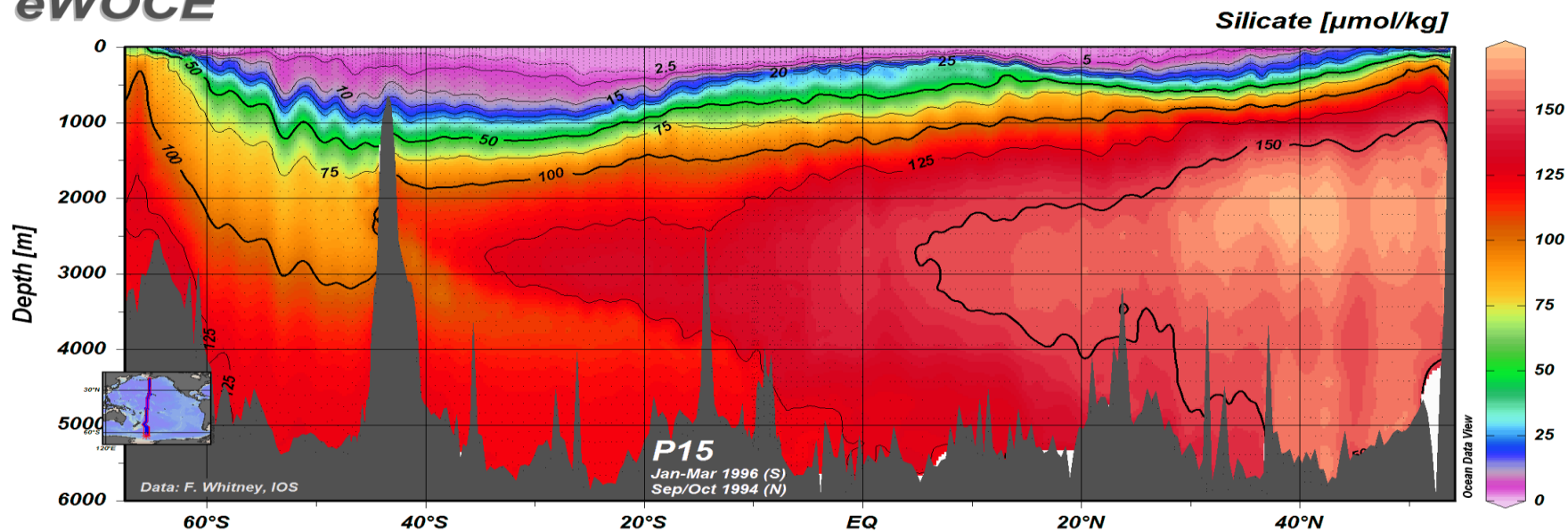


Тихий океан

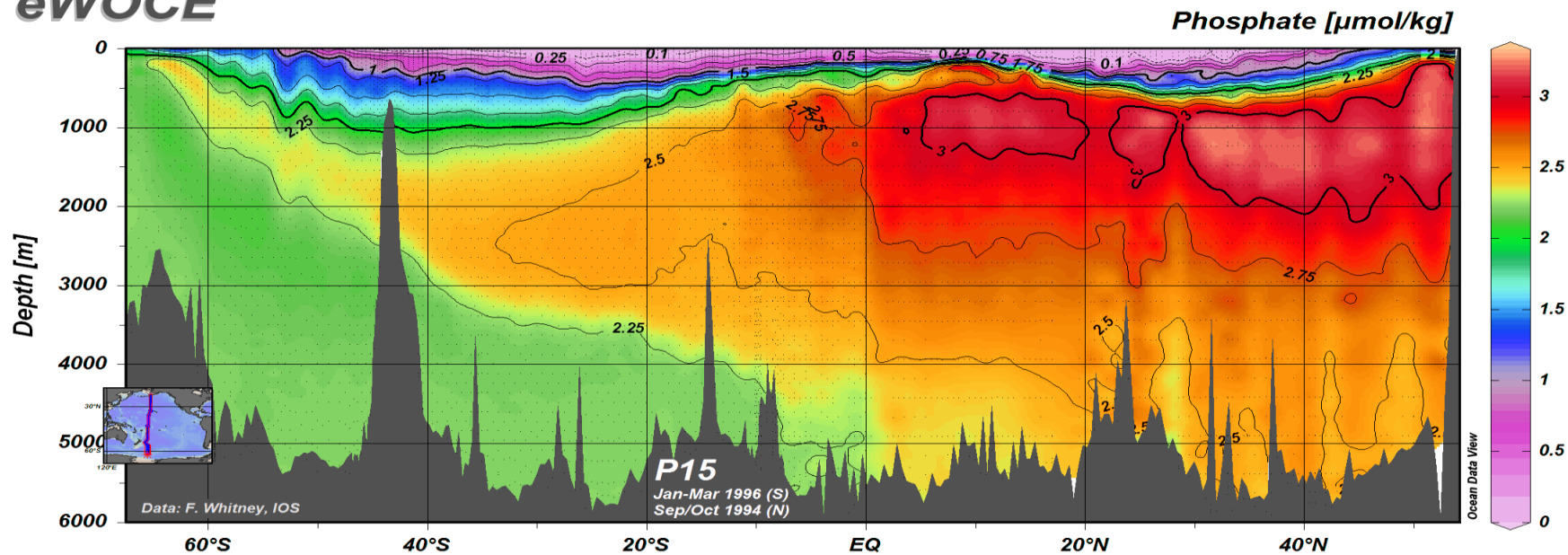
eWOCE



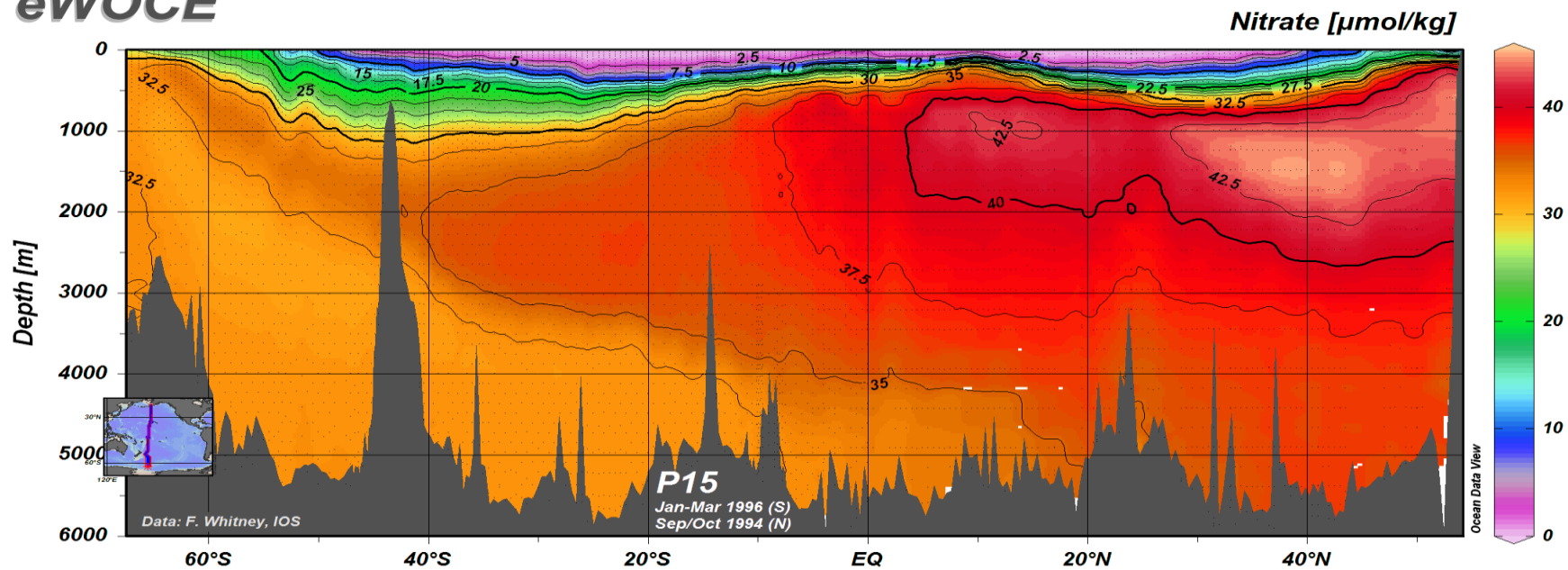
eWOCE



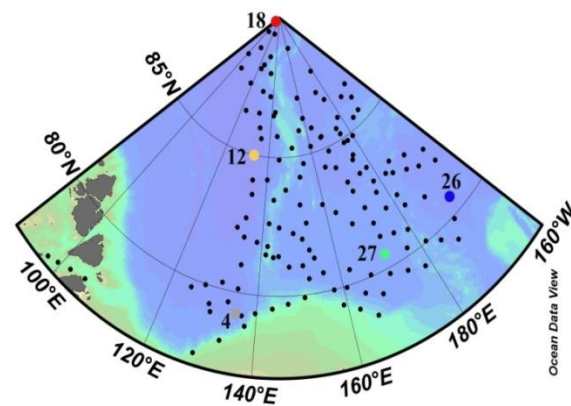
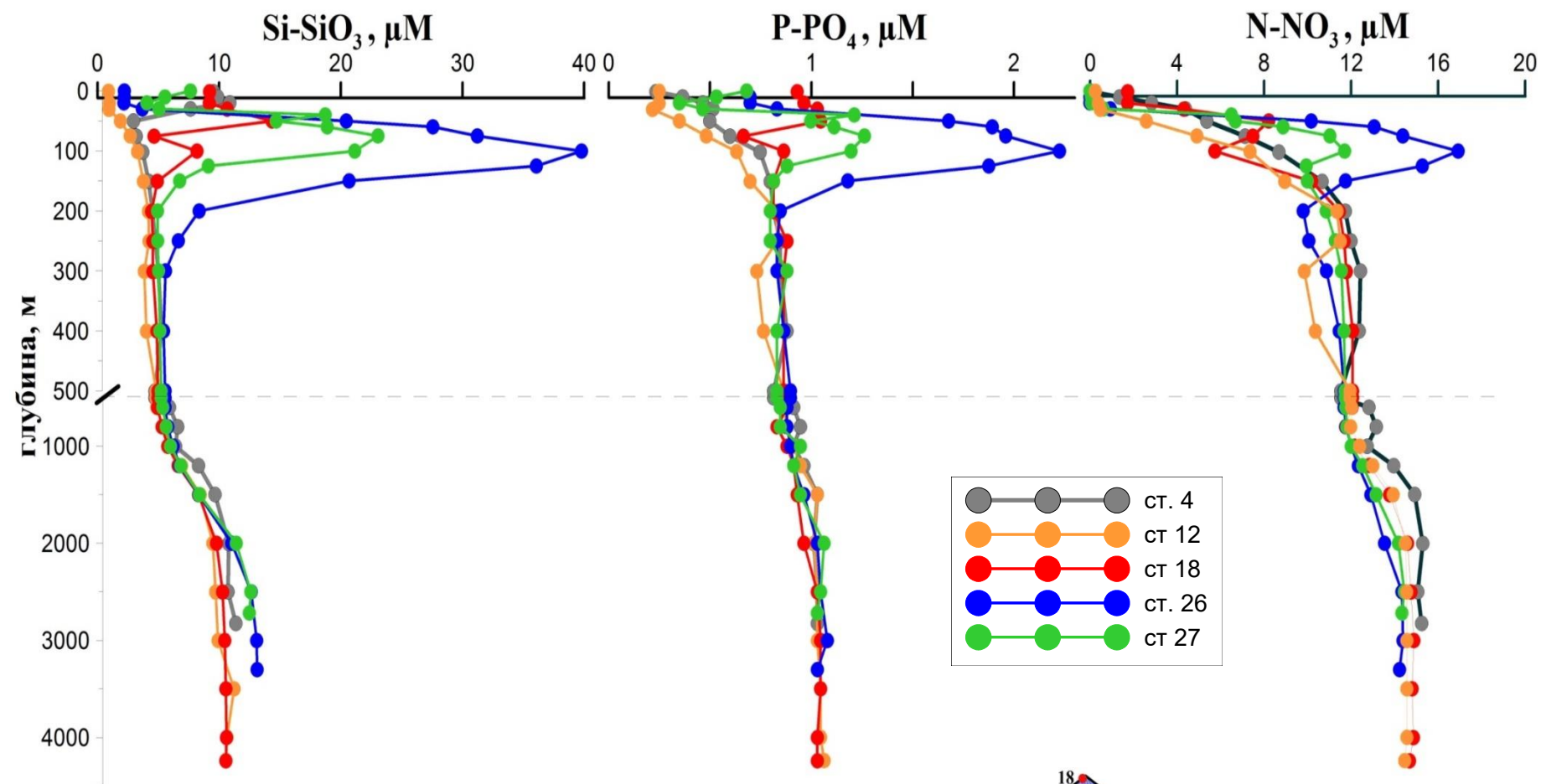
eWOCE



eWOCE



Северный Ледовитый океан



Микроэлементы

- В сумме не превышают 0,01% от массы всех растворенных солей

Стабильные

Радиоактивные

Стабильные изотопы

Влияют на образование рудных месторождений
(железо, марганец, медь, кобальт)

При увеличении концентраций некоторых
микроэлементов (тяжелые металлы) – токсичность для
организмов

Радиоактивные изотопы – хорошие критерии для
определения возраста и происхождения водных масс

Загрязняющие вещества

- Нефтепродукты
- Тяжелые металлы
- Поверхностно-активные вещества (ПАВ)
- Пестициды
- Фенолы и их производные
- Радионуклиды (антропогенного происхождения)

методы химического анализа природных вод

1. химические:

весовой анализ – для определения главных ионов

объёмный анализ (титрование) - для определения макрокомпонентов, растворенного кислорода, щелочности

2. электрические:

потенциометрический – для определения pH

кондуктометрический – для определения солёности

полярографический – для определения тяжёлых металлов

3. оптические:

фотометрические и спектрофотометрические - для определения биогенных элементов и др.

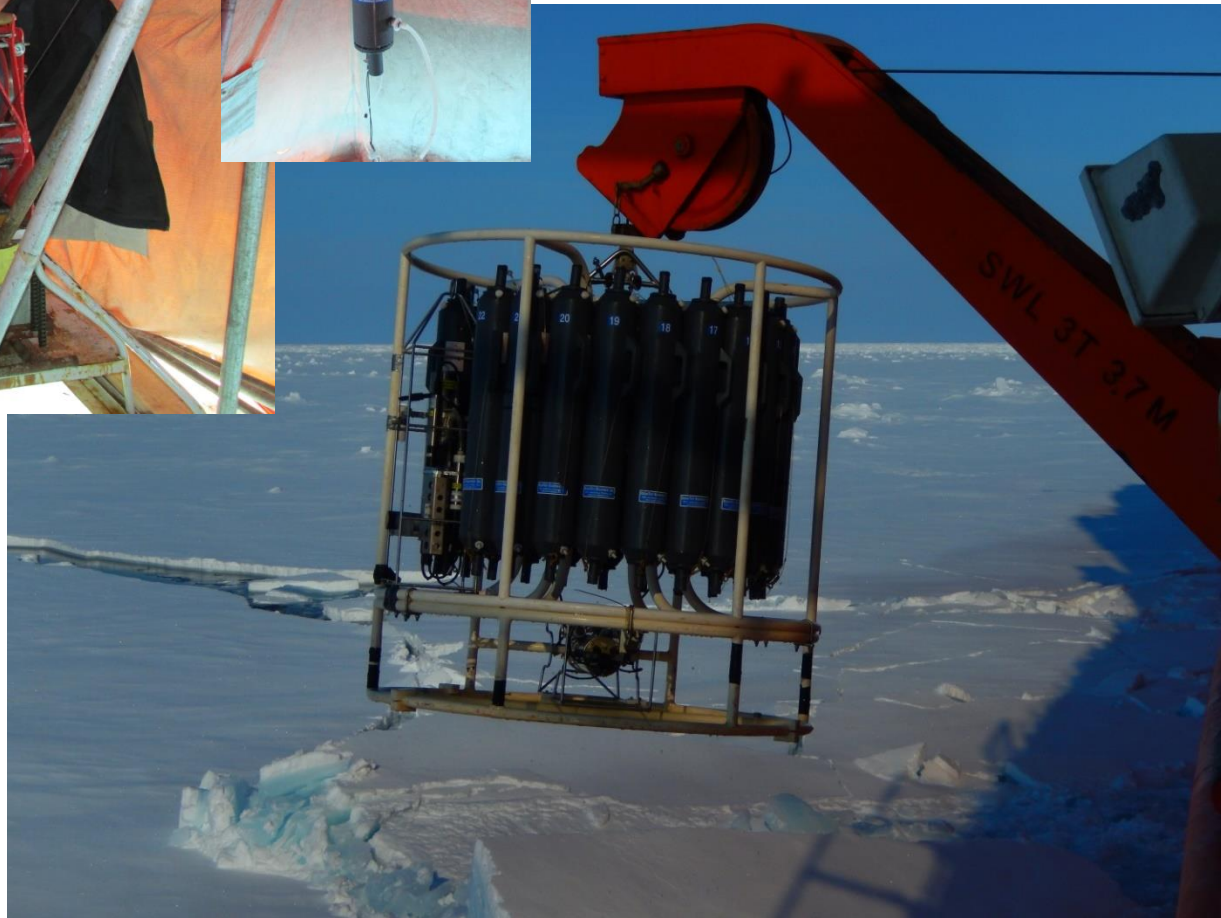
люминесцентный – для определения нефтепродуктов

спектральный анализ - для определения тяжёлых металлов

4. **Фотохимические** – для определения органического углерода

5. **Хроматографические** - используются для предварительного разделения сложных смесей веществ и предшествуют методам количественного определения компонентов.

Отбор проб



Судовой проотборный комплекс («розетка»)

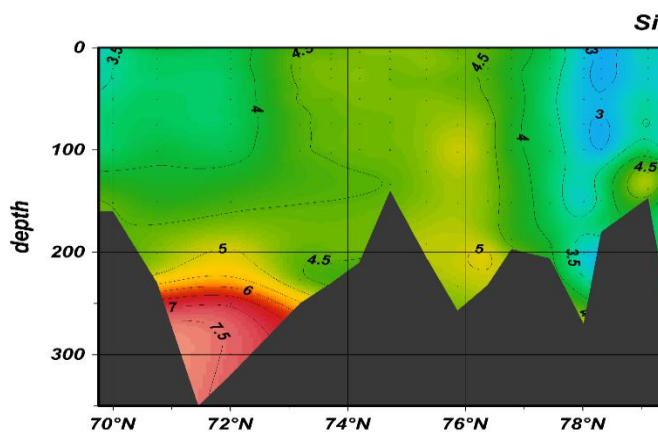
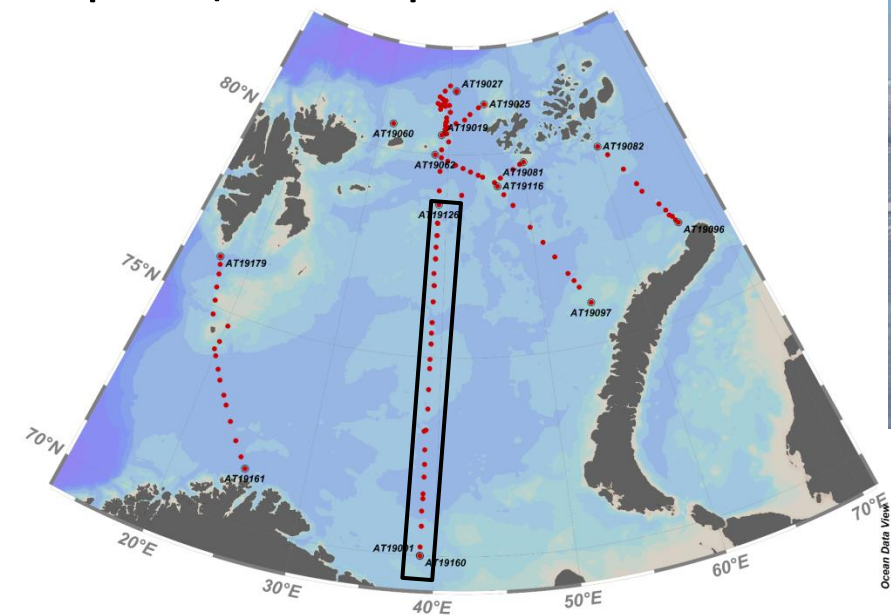


Обработка проб в судовой или
полевой лаборатории

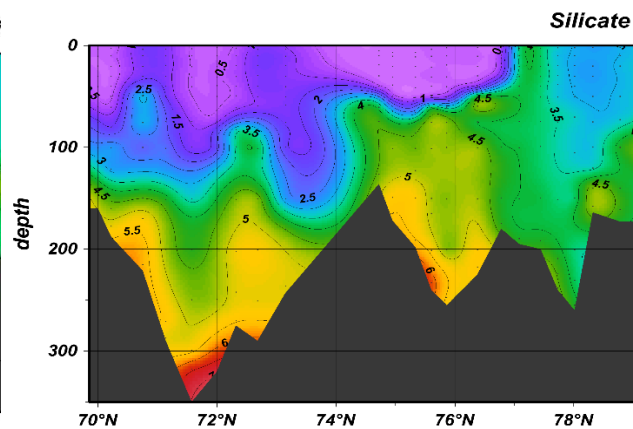


2019 г :

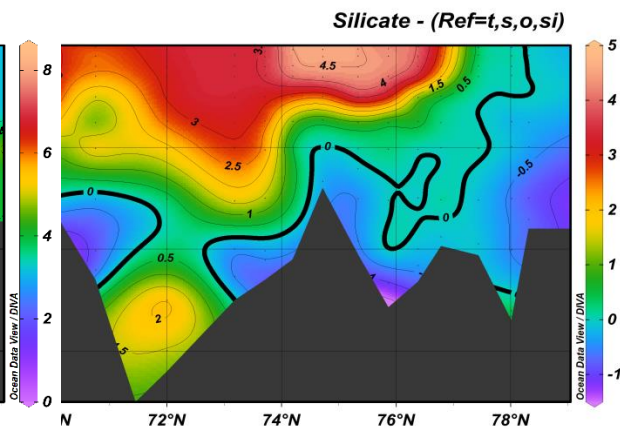
«Трансарктика», 1 этап:
НЭС «Академик Трешников»
Баренцево море



март



май

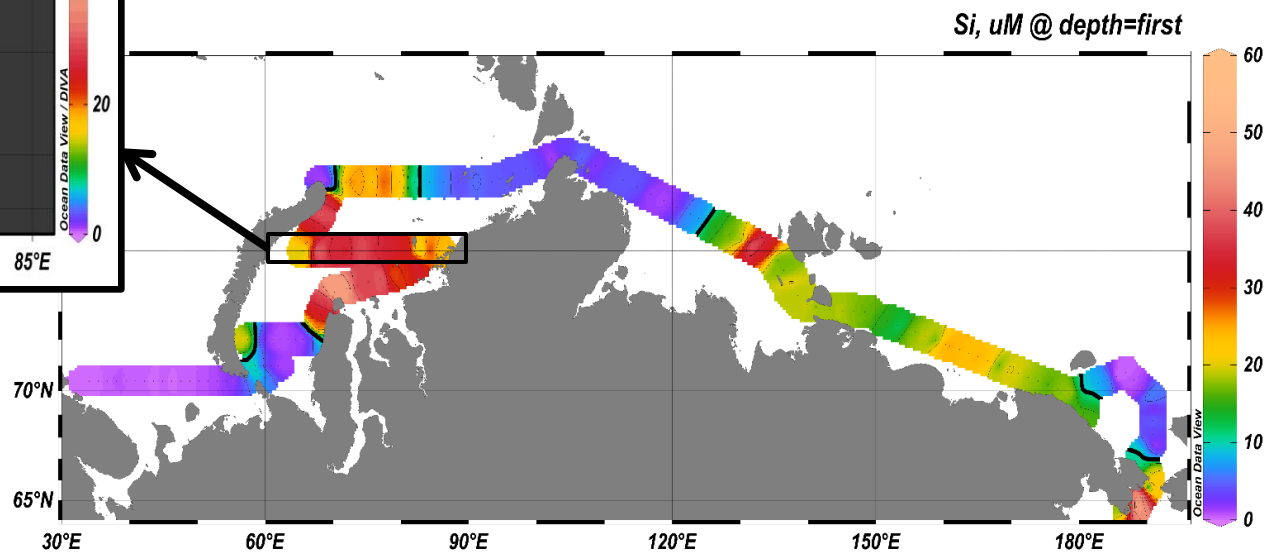
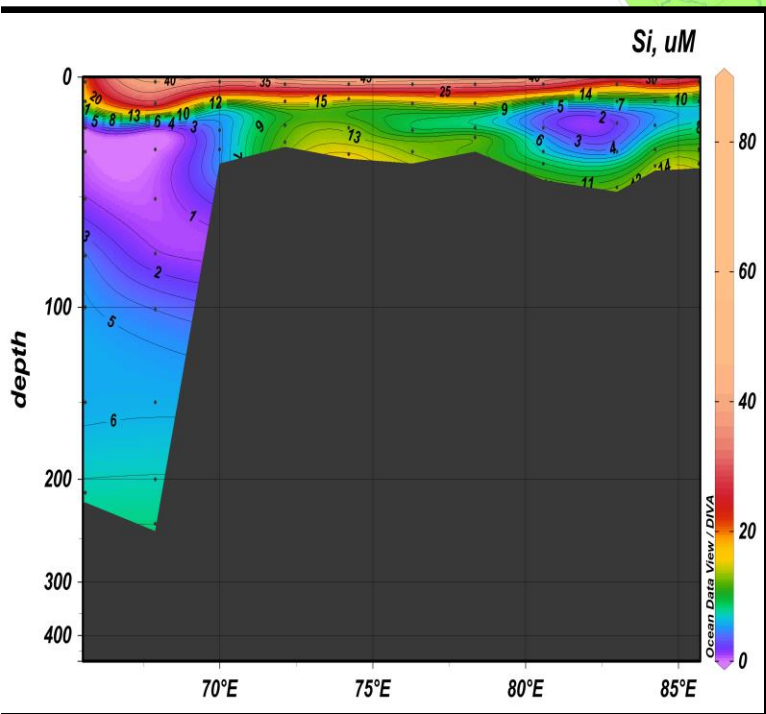
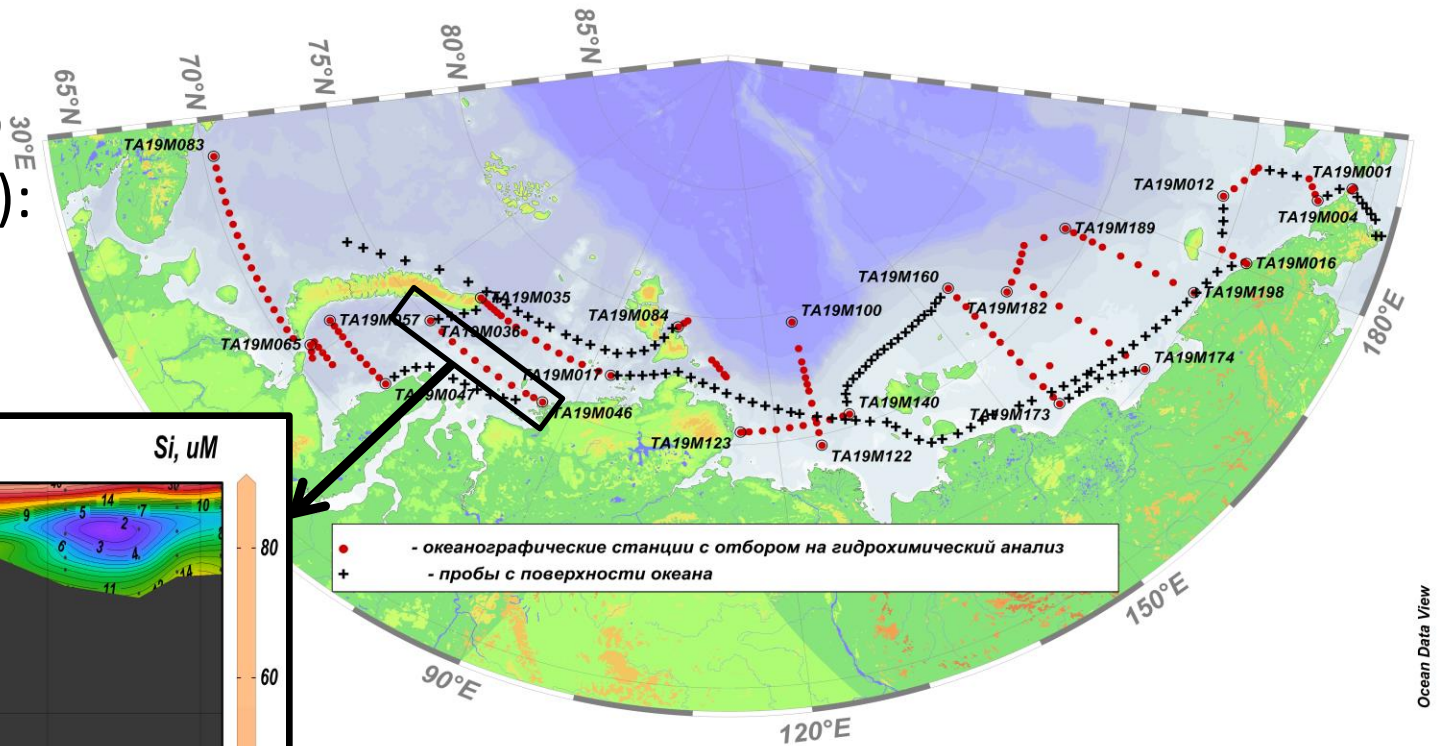


Разность март - май

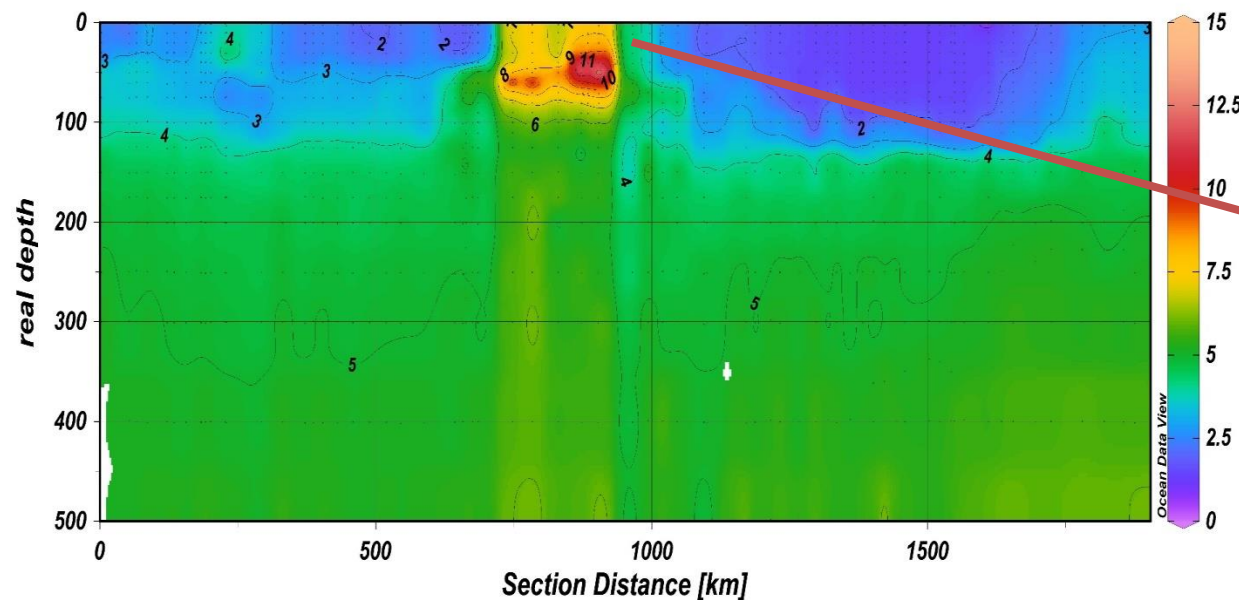
2019

НИС «Профессор
Мультановский»):

Владивосток-
Мурманск-
Владивосток

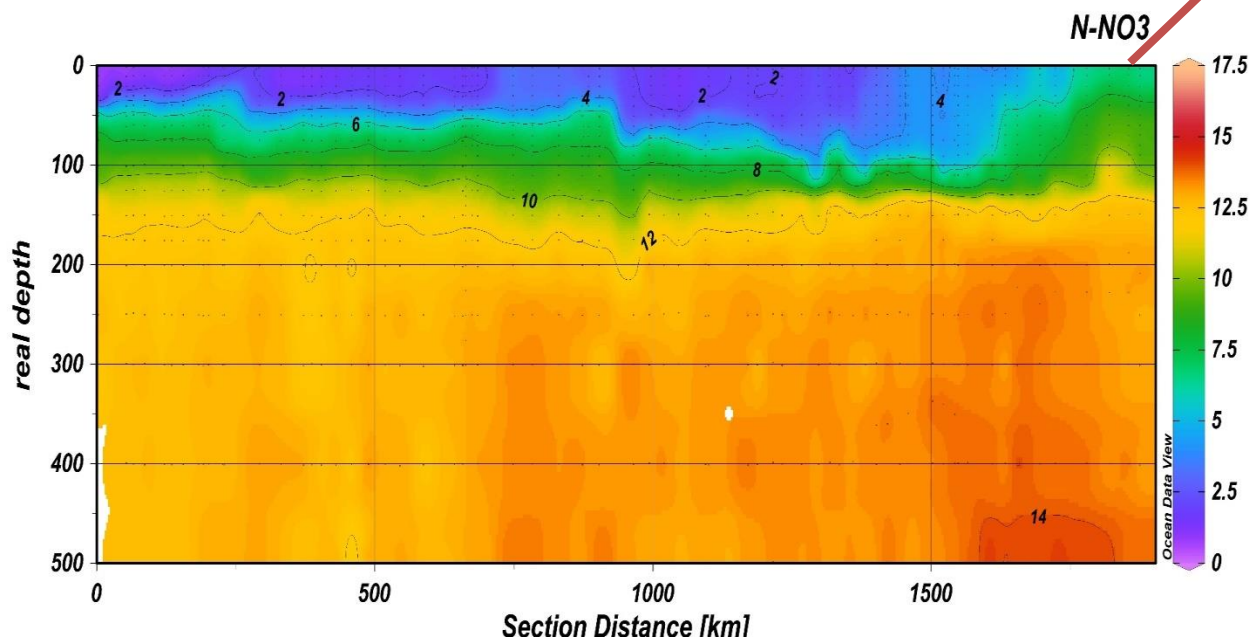
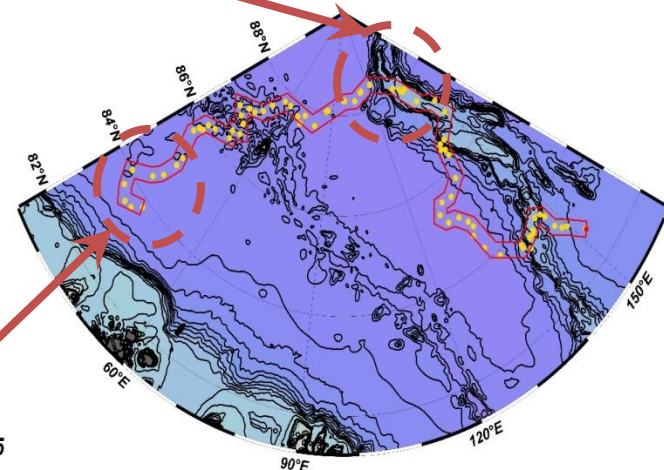


СП -41 (ЛСП «Северный полюс») 2022-2023 г



Влияние на
поверхностный слой:

1) Тихоокеанской водной
массы - по увеличению
содержания **кремния**)



2) Атлантической
водной массы - по
увеличению
содержания **нитратов**

Основная литература

Полякова А.В. Гидрохимия. М.: Географический факультет МГУ, 2009.

Алекин О.А.. Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометеоиздат, 1984.

Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001.

Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972.

Руководство по химическому анализу морских и пресных вод при экологическом мониторинге рыбохозяйственных водоемов и перспективных для промысла районов Мирового океана. М.: изд-во ВНИРО, 2003.

СПАСИБО



ЗА

ВНИМАНИЕ!

igangnus@gmail.com