



## Що приховують води Світового океану

Вікторія БОГАТИРЕНКО,

Наталія ПРИБОРА

кафедра хімії

Українського Державного університету

імені Михайла Драгоманова



Чи знаєте Ви?

## Як розподілена вода на планеті Земля?

Вода є найпоширенішою речовиною на земній поверхні – це океани, моря, річки, озера, болота, атмосферна волога, кількість яких вимірюється значною величиною -  $1,385 \times 10^9$  км<sup>3</sup> води, або  $1,4 \times 10^{19}$  т.

Три чверті поверхні планети вкрито водою. Якщо розподілити всю воду рівномірно поверхнею земної кулі, середній радіус якої 6370 км, вийде плівка завтовшки менше 3 км. Це не багато води в загальному об'ємі планети. До того ж, основну частину нашого водного потенціалу становить вода, якою не нап'єшся, не використаєш ні в промисловості, ні в сільському господарстві, ні в побуті. 97,75% або  $1,338 \times 10^9$  км<sup>3</sup>, – це солоні води океанів і морів. Решта 2,25% – прісні води, половина яких –  $24 \times 10^6$  км<sup>3</sup> – однак, «законсервована» у вигляді крижаних гігантських шапок Антарктиди, Арктики, Гренландії, льодовиків і снігових покривів високих гір у різних районах Землі. Приблизно стільки ж води –  $23,4 \times 10^6$  км<sup>3</sup> – приховано від людських очей у товщі земної кори. Це підземні води.

	Об'єм, 10 <sup>6</sup> км <sup>3</sup>	Відсоток від загальної кількості, %
Океани	1370	97,25
Крижані шапки і льодовики	39	2,05
Глибокі ґрунтові води (підземні)	5,3	0,38
Неглибоке залягання ґрунтових вод	4,3	0,30
Вологість ґрунту	0,065	0,005
Озера	0,125	0,01
Атмосфера	0,013	0,001
Річки	0,0017	0,0001
Біосфера	0,0006	0,00004
<b>Всього</b>	<b>1408,7</b>	<b>100</b>

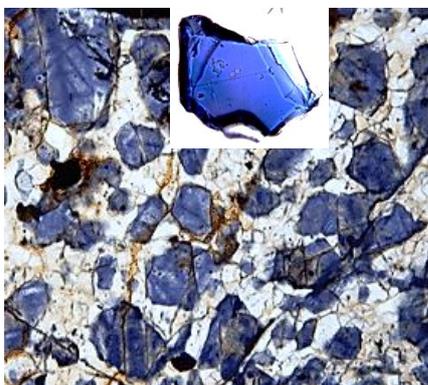
Більшість прісної води міститься у льодах та снігових покривах на високих гірських хребтах та на полярних широтах, у глибинах підземних резервуарів, у великих озерах і річках.

**Прісна вода** становить приблизно 3% усієї води на Землі. Річки є значною частиною ресурсів прісної води, а на озера та болота припадає лише 0,29 % прісної води. Континентами ресурси річкових вод розподілені нерівномірно: у Європі та Азії, де проживає 70 % населення світу, зосереджено лише 39 % світових запасів річкових вод. Об'єм доступної прісної води обчислюється вже не мільйонами, а тисячами кубічних кілометрів. Найбільше прісної води на земній поверхні накопичено в озерах –  $176,4 \times 10^3 \text{ км}^3$ . Якщо на мить затримати течію всіх річок земної кулі, то виявилось б, що в їхніх руслах одночасно міститься  $2120 \text{ км}^3$  води.



Прісна вода є ключовим обмежувальним ресурсом для наземних екосистем та їхніх мешканців. **Обмежений доступ до прісної води** відзначається у всьому світі: в одній третині світової води – найбільших системах підземних вод – уже реєструється катастрофа. Понад 2 млрд людей живуть у районах, які відчувають серйозну нестачу води, і близько 4 млрд людей – майже дві третини населення світу – переживають важкий дефіцит води протягом принаймні одного місяця на рік. У сухих районах, ризик спустелювання швидко зростає, знижуючи стійкість екосистем посушливих земель. Сценарій зміни клімату ще більше ускладнює доступ до прісної води.

Вважається, що в глибині планети міститься величезна кількість води –



така, що дорівнює кільком океанам. Мантія Землі, ймовірно, не просто місце розплавленої породи, вона містить водну зону, здатну утримувати ці океани води. Доказом вважають мінерал **рингвудит**  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , в якому міститься вода. Він утворюється тільки під сильним тиском, що розвивається на глибині 514 км (перехідна зона між верхньою та нижньою мантією) і дуже високих температур – понад  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Його знайшли в алмазах, виявлених

випадково в гравії бразильської річки у регіоні Жуїна в Мату-Гросу, які з глибини землі разом з виверженими кімберлітовими вулканічними породами опинились

на поверхні. Між атомами кристалічної ґратки рингвудиту є місце для значної кількості води: теоретично до 2 % води за масою. Вода міститься в рингвудиті не як рідина, а у вигляді гідроксид-іонів. Вважають, що «насправді це є підтвердженням того, що існує дуже, дуже велика кількість води, замкненої у чіткому шарі глибоко в Землі (Пірсон), хоча й не в рідкій формі». Все ж походження цієї води досі залишається загадкою.

Кількість води, присутньої в атмосфері та на суші (у вигляді поверхневого стоку, озер і струмків), є достатньо великою, що робить її важливим агентом і середовищем у транспортуванні речовин між літосферою та океанами.



## Звідки взялася вода на Землі?

*Ви можете бути здивовані, дізнавшись, що... ми не знаємо!* Так, навіть донині, ми не знаємо істинного походження рідини, яка покриває 70 % нашої планети. Однак є кілька логічних гіпотез для пояснення цього явища.

*Наразі найкращим поясненням появи води на Землі є її привнесення з багатих водою комічних об'єктів.*

Тривалий час припускали, що комети є основним джерелом води на Землі, але численні космічні місії виявили, що вода на кометах має хімічні сигнатури, відмінні від земної води.



Астероїди розміром до декількох сотень кілометрів у поперечному розрізі вважаються найбільш імовірними джерелами більшої частини води на Землі, особливо ті, які домінують у зовнішньому поясі астероїдів між Марсом і Юпітером. Вода, замкнена в породах астероїда, відповідає типу води, виявленої в океанах Землі. При зіткненні з ранньою Землею астероїди випаровувалися, що і забезпечило появу води на планеті.

Метеорити також містять досить багато Гідрогену, Карбону та Нітрогену у складі органічної речовини: Гідроген міг би сприяти утворенню води. Досі не зрозуміло, коли метеорити могли доставити свою воду.

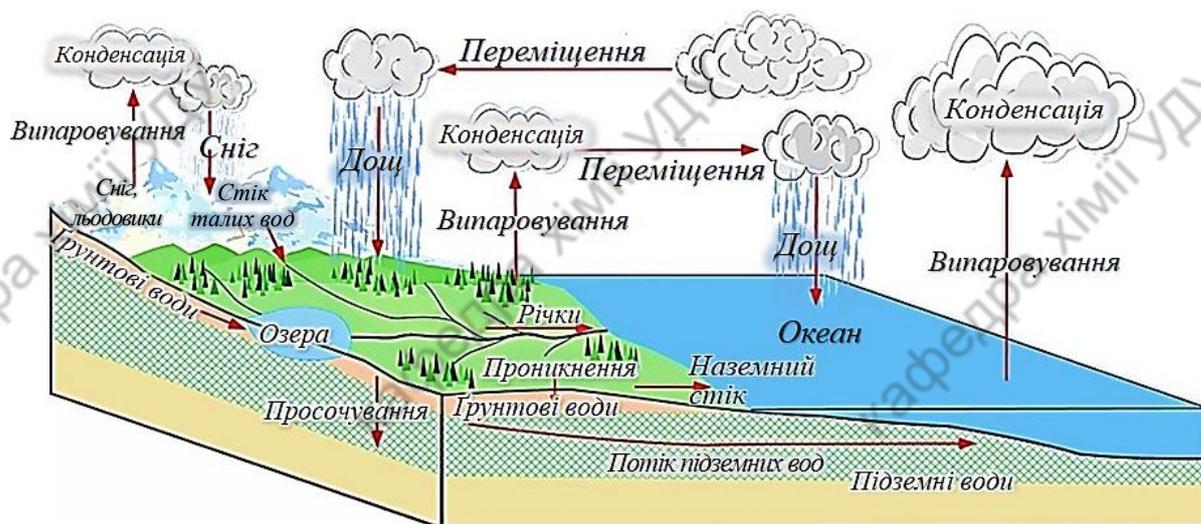
*Якщо Земля спочатку мала воду, замкнену під її поверхнею, то вулканічна активність могла вивільнити її у вигляді водяної пари, яка б конденсувалася і випадала назад на Землю у вигляді дощу. Тобто, ймовірно, що вода могла з'явитись у наслідок перетворення первинних мінералів, у яких вміст води становив приблизно 0,01% від маси мінералу. Вода, інтегрована в породи під поверхнею, могла просочитися назад на поверхню, щойно сонячні спалахи припинилися і планета почала охолоджуватись.*

Одна з гіпотез щодо походження води основана на ідеї, що Земля могла утворитись з багатих на лід порід і, таким чином, зберегти воду з ранніх днів свого формування. Під час сонячних спалахів вода, що була на поверхні Землі, повинна була випаровуватися.



## Гідрологічний цикл

Рух води на земній поверхні та в атмосфері відомий як гідрологічний цикл. Вода переміщується з одного резервуару в інший за допомогою таких процесів, як *випаровування*, *конденсація*, *опаді*, *осадження*, *стік*, *інфільтрація*, *сублімація*, *транспірація*<sup>1</sup>, *танення* і *потік підземних вод*. Цикл формується під дією сонячної енергії, головним чином шляхом прямого випаровування, а також конвективним рухом, спричиненим нерівномірним нагріванням.



У вигляді пари вода потрапляє в атмосферу з земної поверхні – переважно з океанів та морів – шляхом випаровування. В атмосфері пароподібна вода може переміщуватись вітром, поки не сконденсується до рідкої або мікрокристалічної твердої фази і утворить хмари. За десять днів, упродовж яких вода в середньому перебуває в атмосфері, вона може переміщуватись на відстані до 1000 км і повне оновлення складу води в атмосфері відбувається за 9...10 днів. Таким чином, *атмосферна волога є найактивнішою ланкою кругообігу води в природі.*

Хмари містять, однак, значну кількість води: водовміст хмар з розрахунку на 1 м<sup>3</sup>, коливається від 10 до 0,1 г і менше. Оскільки об'єми хмар дуже великі (десятки кубічних кілометрів), то навіть *одна хмара* може містити *сотні тонн* води у вигляді крапель та/або кристаликів льоду.

<sup>1</sup> Транспірація - фізіологічний процес випаровування рослинами води.

Вода, що перебуває в хмарі, вже містить деяку кількість солей: середній солевміст хмари становить близько 34 мг/л. Це зумовлено тим, що вода атмосфери бере активну участь і в перенесенні твердих речовин. Вітер піднімає в повітря частинки ґрунту, зриває піну з морських хвиль і відриває найдрібніші краплинки солоної води океанів та морів. Тому океан можна вважати головним постачальником Хлору, Бору та Йоду для атмосфери, і, з рештою, для дощових і річкових вод.

З атмосфери вода у вигляді опадів повертається назад: 91% знову опиняється в океанах та морях і лише 9% переноситься та випадає над суходолом. З цих 9% близько двох третин далі випаровується, а одна третина стікає в океан. Внаслідок високої «оборотності» атмосферної води річна кількість опадів для всієї планети становить близько 0,5 млн. км<sup>3</sup>, тобто перевищує вміст вологи в атмосфері в 40 разів.

Кожна крапля води, яка залишає хмару, містить біля  $9,3 \times 10^{-12}$  мг розчинених солей. На шляху до Землі вода «промиває» атмосферне повітря і вбирає нові порції солей і пилу. В середньому крапля звичайної дощової води вагою 50 мг під час падіння з висоти 1 км «очищає» 16 л повітря, а 1 л дощової води захоплює із собою домішки, які містилися в 300 тис. л повітря. У підсумку з кожним літром дощової води на Землю надходить до 100 мг домішок, а із загальної кількості розчинених речовин, що виносяться річками з материків в океан, майже половина повертається назад з атмосферними опадами. При цьому на кожен 1 км<sup>2</sup> земної поверхні припадає до 700 кг одних лише нітрогеномісних сполук (у перерахунку на чистий азот).

Катіони:	г/км <sup>2</sup>
Натрію	12,5
Магнію	3,5
Кальцію	5,95
Аніони	г/км <sup>2</sup>
Хлориди	10,6
Сульфати	20,6
Карбонати	31,4
<b>Всього</b>	<b>84,6</b>



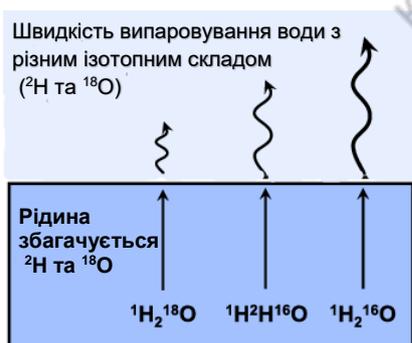
### Чи існують еталонні (стандартні) води?

Аналіз ізотопного складу води є поширеним інструментом у вивченні кругообігу води. У молекулах води основними природними стабільними ізотопами є <sup>1</sup>H і <sup>2</sup>H (або D, дейтерій) – для Гідрогену та <sup>16</sup>O і <sup>18</sup>O – для Оксигену. Вміст більш важких ізотопів <sup>18</sup>O і <sup>2</sup>H у природних водах дуже малий (< 0,1%). Чисельно його зазвичай виражають в позначенні дельта (δ, ‰<sup>2</sup>) відносно міжнародного стандарту. Як *еталонну воду* для δ<sup>18</sup>O і δ<sup>2</sup>H беруть *віденську стандартну середню океанічну воду (VSMOW)*.

Різні швидкості випаровування призводять до того, що зразки води з різних місць у кругообігу води містять різні співвідношення ізотопів. Океанічна вода (багатша важкими ізотопами) і дощова вода (бідніша важкими ізотопами) приблизно становлять дві крайності, виявлені Землі. Виявилось, що значення

<sup>2</sup> Проміле – десята частина відсотка, ‰

$\delta^{18}\text{O}$  і  $\delta^2\text{H}$  в опадах поступово зменшуються у напрямках: від екватора до полюсів, від нижчих висот до вищих і з відстанню від океану вглиб суші.



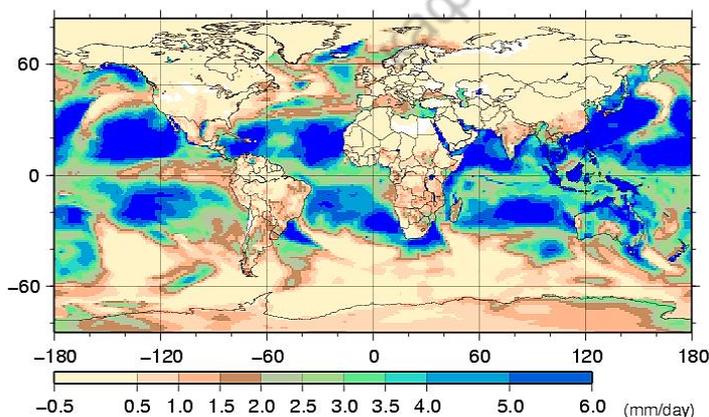
Під час випаровування з відкритої водойми більш важкі молекули води ( $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) випаровуються з меншою швидкістю, ніж легші молекули води ( $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ). Саме тому у воді після кип'ятіння накопичуються молекули важкої води.

Вода, що конденсується з атмосфери у вигляді дощу, теж дещо збагачена  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  внаслідок швидшої конденсації. Збагачення конденсованої води важкими ізотопами залежить також від температури: в епохи льодовикового наростання частка  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в океанах зменшувалась. Отже, спостереження за співвідношенням  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$  у морських відкладах є одним із способів вивчення часу та масштабу минулих зледенінь.



### Чи існує рівновага між випаровуванням води з океану та суші?

Кількість води, що випадає дощами та снігом на сушу й океани, приблизно пропорційна відносній площі поверхні, але *випаровування з океану перевищує випаровування з суші* приблизно на  $37400 \text{ км}^3$  за один рік. Тобто між випаровуванням й опадами на суші та в океані існує певний дисбаланс. Він коригується за рахунок наземного стоку та підземних вод, що надходять до океанів.



Випаровування найпоширеніше над океанами

зароджується в мохах невеликого болота на півночі Смоленської області. Запаси дніпровської води істотно поповнюються в заболоченому масиві загальною площею  $1400 \text{ га}$ .

*Значна частина води на нашій планеті прихована під її поверхнею.* З давніх часів цю воду називали підземною. Запаси ґрунтових вод поповнюються опадами на поверхні в процесі, відомому як «підживлення». Лише відносно мала частка такої води виходить на поверхню у вигляді тихих ключів, гірських струмочків

Дощами, під час танення снігового покриву, талими водами льодовиків, а також підземними джерелами, які значною мірою завдячують своїм утворенням атмосферним опадам, здійснюється безпосереднє живлення річок.

В Україні більшість річок має рясне дощове або снігове живлення. Величний Дніпро



або бурхливих пароводяних фонтанів – гейзерів. Основні маси її накопичуються тисячоліттями, стиснуті між водотривкими шарами, доки не відкриється десь вільний вихід на поверхню. Верхня межа підземних вод проходить на різних глибинах – від кількох метрів до кількох десятків і сотень метрів. Нижче цієї межі майже всі пори і тріщини в гірських породах заповнені водою.

Рідка вода існує тільки до глибин 10 - 15 кілометрів, нижче за температури близько 700 °С, вода перебуває винятково у газоподібному стані. На глибині 50 - 60 кілометрів і тиску близько 30 тисяч атмосфер водяна пара має таку саму густину, що і рідка вода.

За розрахунками у верхній п'ятикілометровій товщі земної кори на континентах міститься  $84,4 \times 10^6$  км<sup>3</sup> води. З них  $60 \times 10^6$  км<sup>3</sup> становить вільна (гравітаційна) вода, здатна пересуватися під впливом сили тяжіння. Динамічні поновлювані запаси підземних вод становлять лише  $12 \times 10^3$  км<sup>3</sup>. Це підземні води так званої зони активного водообміну, які дренуються річками і створюють стійку частину річкового стоку.



*У всій земній корі міститься близько  $1,5 \times 10^9$  км<sup>3</sup> води, що можна порівняти з об'ємом Світового океану.*

Україна має чималі ресурси прісних підземних вод. За рахунок підземних вод повністю здійснюється водопостачання майже 2/3 міст України. Четверту частину всієї води, що надходить у водопроводи країни, забирають із підземних джерел, а в низці областей – Львівській, Херсонській, Чернівецькій та ін., – для питних цілей використовують переважно тільки підземні води.



## Хімічний склад природної води

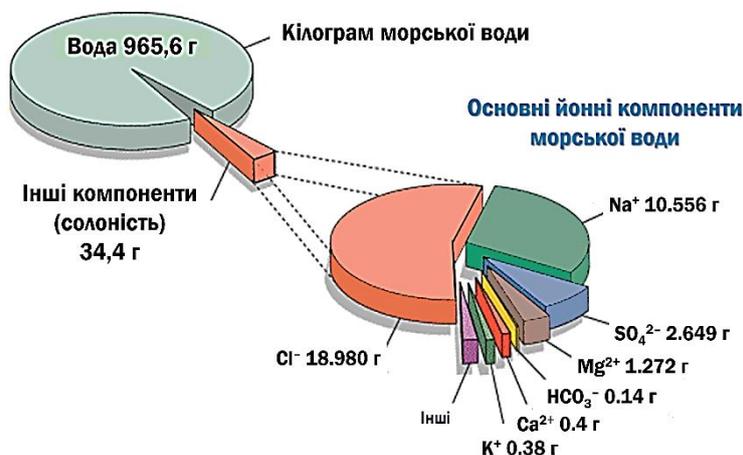
### Сольовий склад морської води

Постійне привнесення в океан речовин, розчинених у воді надземних стоків, підземних потоків та опадів протягом мільярдів років зробило океан солоним. Морська вода збагачувалася розчинними речовинами з дна океану, а також тими речовинами, що викидаються підводними вулканами та гідротермальними джерелами. Ці процеси продовжуються і по нині.

Розчинні у воді речовини дещо підвищують густину морської води, яка в середньому становить 1,027 г/см<sup>3</sup>. Густина морської води змінюється в діапазоні від 1,020 до 1,029 г/см<sup>3</sup> залежно від температури і солоності.

Якщо випарити морську воду насухо, можна отримати до 54 середніх або подвійних солей та кристалогідратів.

Наразі відомо щонайменше 73 хімічні елементи, присутні в морській воді. Але найчастіше морську воду характеризують за вмістом **основних** йонів, що входять до складу **консервативних речовин**. Їх концентрації визначають солоність води.



Примітна особливість морської води – сталість її відносного йонного складу. Загальний вміст солі виражають як **солоність – маса (г) солей, що містяться у морській воді масою 1 кг**. Солоність морської води в середньому дещо змінюється в межах 32 - 37,5 ‰, що відповідає розчину з вмістом

солі – натрій хлориду NaCl – приблизно 0,7 ‰ (або близько 0,599 моль/л). Однак, у деяких морях відзначається значне відхилення від цих середніх величин. Так, солоність Чорного моря становить 17 - 18 ‰, Каспія – 12 - 13 ‰, Середземного моря – 38 ‰, а Червоного моря – до 40 ‰. Солоність Мертвого моря у 8 разів перевищує солоність Атлантичного океану та у 40 разів – Балтійського моря. Йонний склад Мертвого моря сильно відрізняється від вмісту консервативних речовин в інших басейнах з морською водою. У той час як у водах інших морів вміст натрій хлориду складає 77 ‰ від усього соляного складу, у водах Мертвого моря його частка сягає тільки 25-30 ‰, натомість на частку солей Магнію припадає до 50 ‰; вміст бромід-іону є рекордним: у 80 разів вищим, ніж у Атлантичному океані.

*Сольовий склад морської води близький до вод, що виділяються під час вулканічних вивержень, або гарячих джерел, які живляться з глибоких надр Землі, але різко відрізняється від соляного складу річкової і дощової води:*

Компонент		Концентрація у воді (мкмоль/л):		Вміст у воді (частин/мільйон):		
Катіон	Аніон	у річковій воді	у морській воді	у дощовій воді	у річковій воді	у морській воді
	Cl <sup>-</sup>	250	558 000	1.1	5.7	18980
Na <sup>+</sup>		315	479 000	1.1	5.8	10560
Mg <sup>2+</sup>		150	54 300	0.36	3.4	1270
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120	28 900	4.2	12	2650
Ca <sup>2+</sup>		367	10 500	0.97	20.0	400
K <sup>+</sup>		36	10 400	0.26	2.1	380
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	870	2000	1.2	35	140
	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	170	100	0.83	8.1	0.05-2
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	20			
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,7	1			

Оскільки співвідношення концентрацій різних іонів практично не змінюються, а аніонний склад представлений переважно  $\text{Cl}^-$ , то для визначення загального складу та загальної солоності морської води достатньо виміряти концентрацію  $\text{Cl}^-$ -аніонів. За загальною кількістю хлорид-іонів (а також  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , ) у морській воді визначають її хлорність, яка пов'язана з солоністю таким рівнянням:

$$\text{Солоність (\%)} = 1,80655 \cdot \text{Хлорність (\%)}$$

Можна приготувати штучний сольовий розчин з солоністю 35 ‰ (35 ppt): для цього зважують в склянці 35 г солі і доливають дистильованої води до 1000 г.

Хоча більшість елементів містяться в морській воді лише в незначних концентраціях, морські організми можуть вибірково поглинати і накопичувати їх у значних кількостях. Йод, наприклад, був виявлений у морських водоростях за 14 років до того, як цей елемент знайшли у морській воді. Аналогічно Ва, Со, Си, Pb, Ni, Ag та Zn теж були виявлені спочатку в морських організмах. Концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{SiO}_4^{4-}$  змінюються з глибиною. Вміст ряду інших іонних компонентів морської води в основному пов'язаний з біологічною активністю і тому коливається в широких межах. Так, йони  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{HPO}_4^{2-}$  можуть вичерпуватися поблизу поверхні в областях тепла та світла великою популяцією фітопланктону, зоопланктону та риби.



Таким чином, головними компонентами морської води є йони Натрію та Хлору.

Чи знаєте Ви ... ?



Чим відрізняються поверхневі води річок та озер від морської та океанічної води?

Хімічний склад поверхневих вод змінюється з плином часу.

**РІЧКИ.** Під час сухого сезону річки живляться ґрунтовими водами, тоді як під час сезону дощів основний внесок води надходить від стоків.

**Сольовий склад річкових вод.** У річках зазвичай кількісно переважають йони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , а також  $\text{SiO}_2$ , походження яких пов'язане з руйнуванням силікатних та карбонатних порід. Рівень Калію низький через зв'язування цього елемента глинами. Розчинені неорганічні компоненти можна класифікувати на макро- та мікрокомпоненти:

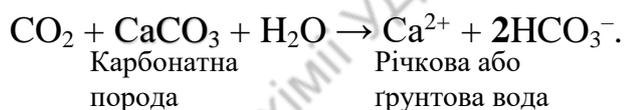
Макрокомпоненти	Мікрокомпоненти
Складають 90-95% усіх компонентів прісної води	Концентрація зазвичай становить до 1 частки на мільйон (1 ppm = 0,0001 %; 1 ppm = 1 мг/кг)
Катіони: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$	Катіони: $\text{Li}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ тощо.
Аніони: $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$	Аніони: $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{F}^-$ .

Також присутні розчинені гази: азот, кисень, аргон і вуглекислий газ.

Поверхневі води містять поживні речовини, які діють як чинник, що обмежує ріст водних рослин. До них відносять сполуки Нітрогену (у формі йонів  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  і органічних речовин) і Фосфору (в неорганічній та органічній формах). Розчинені органічні сполуки зазвичай надходять як забруднювачі. Вони можуть збільшити рухливість катіонів важких металічних елементів і впливати на вміст розчиненого кисню та смак води.

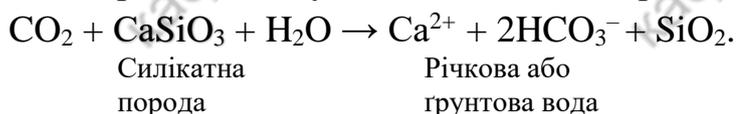
**Середня солоність річкової води низька** – близько 120 ppm за масою. З цього вмісту солей Карбон у формі йонів  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  («розчинений» неорганічний Карбон, РНС) становить 48 %, а Силіцій у вигляді силікатної кислоти  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  – 33 %. Решту 19 % складають в основному хлориди Натрію та Магнію ( $\text{NaCl}$  та  $\text{MgCl}_2$ ) у порядку спадання їх вмісту.

**Склад води річок і струмків контролюється** різними факторами, основними з яких є взаємодія води та вуглекислого газу з породою (вивітрювання), температура та діяльність людини. У міру взаємодії води та розчиненого в ній  $\text{CO}_2$  з карбонатними породами вміст «розчиненого» неорганічного Карбону збільшується через утворення гідрогенкарбонат-аніона:



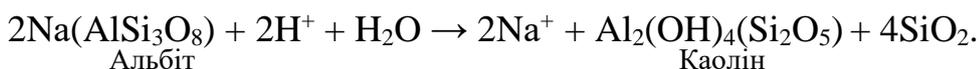
У цій реакції утворюється 2 моль гідрогенкарбонату  $\text{HCO}_3^-$ : 1 моль з породи і 1 моль з атмосфери.

З силікатними породами відбувається аналогічна реакція (реакція Урі):



Проте, у цій реакції атмосферний вуглекислий газ повністю перетворюється на гідрогенкарбонат-іон.

З рештою, у реакціях вивітрювання вся порода може переходити у розчин (як в реакції  $\text{CaCO}_3$  з водою і  $\text{CO}_2$ ) або змінюватись з утворенням вторинних мінералів. Приміром, під час вивітрювання алюмосилікатів (наприклад, *польових шпатів*, зокрема *альбіту*) виникають осадові глинисті мінерали (як-от *каолін*) згідно з рівнянням реакції:



На склад річкової води, крім вивітрювання карбонатних і силікатних порід, впливає також вивітрювання покладів солей, що містять галіт ( $\text{NaCl}$ ), гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та сульфідних покладів. Вивітрювання «органічного» Карбону, наприклад, під час розкладання органічної біомаси, веде до утворення великої кількості органічних кислот.

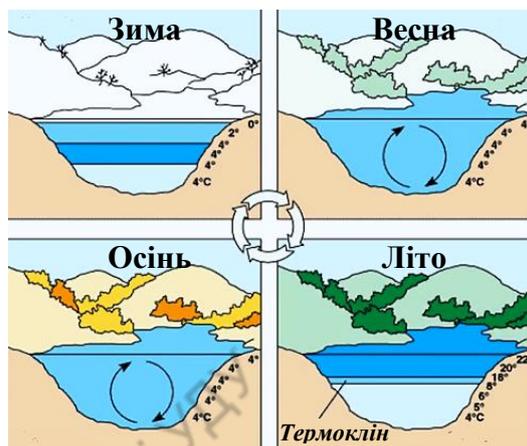
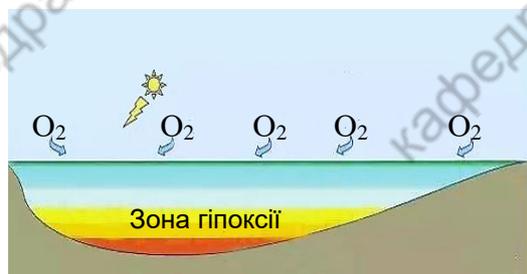
**Температура є ще одним вирішальним фактором у визначенні складу річкової води.** Підвищення температури пришвидшує руйнування мінералів і знижує їх стійкість до процесів вивітрювання. Тому у тропічному кліматі вивітрювання більш інтенсивне, ніж у помірному.

**Вміст розчинних у воді компонентів залежить і від типу порід:** осадові породи легше вивітрюються, ніж вулканічні породи, які, у свою чергу, вивітрюються сильніше, ніж метаморфічні породи. Крім розчинених речовин, річки містять зважені речовини, головним чином оксиди *Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Ti* й органічні сполуки, вміст яких оцінюється за величиною мутності.

**ОЗЕРА**, на відміну від річок і струмків, відносно спокійні водойми. Вони є частиною поверхневих вод і часто «сховищем» води, яке підтримує навколишні екосистеми.

На **хімічний склад озер** впливають складні хімічні та біологічні процеси, що відбуваються у водоймі. Їх особливість пов'язана з тим, що у таких великих резервуарах як озера здебільшого **немає циркуляції води**. Тому хімічні реакції, які відбуваються на поверхні води озера, відрізняються від тих, що відбуваються на дні.

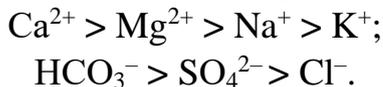
Завдяки унікальному співвідношенню між температурою та густиною води в стоячій воді озер утворюються чіткі прошарки. Це явище називається **термічною стратифікацією**. Поверхня озера нагрівається сонячною радіацією, тоді як нижня частина озера залишається охолодженою, що призводить до виникнення ефекту шаруватості води. Верхній теплий шар води називається **епілімніоном**, а нижній, більш холодний шар, назвали **гіполімніоном**. Між цими двома шарами є область, де температура різко змінюється, – зона **термоклин**. Завдяки цій термічній стратифікації та поганому змішуванню між шарами (через відсутність циркуляції води) **епілімніон добре забезпечений киснем**, а **гіполімніон збіднюється киснем**.



Коли різниця температур між поверхневим і нижнім прошарками значна, наприклад, взимку або влітку, то кожний з них має різні хімічні та біологічні властивості. **Епілімніон** має вищу концентрацію розчиненого кисню через фотосинтетичну активність водоростей і є **аеробним**, тоді як **гіполімніон** має менший вміст розчиненого кисню та **більше вуглекислого газу**. Восени та навесні, коли

епілімніон охолоджується, температура обох шарів може стати рівною, і тоді озеро є єдиною гідрологічною одиницею. Це називається *переворотом*.

*Хімічний склад озерної води змінюється через різний хімічний склад продуктів ерозії озерних басейнів, але основні складові подібні.* Кожне озеро має йонний баланс трьох основних аніонів:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{Cl}^-$  і чотирьох основних катіонів:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . За вмістом у поверхневих водах ці катіони та аніони можна розмістити у такому порядку:



В анаеробних умовах може бути присутній також сірководень  $\text{H}_2\text{S}$ . Коли водні рослини поглинають вуглекислий газ і гідрогенкарбонат, рН озерної води може збільшуватися. За підвищених рН здатні відкладатися кальцій карбонат і доломіт.

**ВОДНО-БОЛОТНІ УГІДДЯ** насичуються водою постійно або сезонно. Вони займають 2,2 % поверхні Землі і містять усі елементи біосфери. Вода може бути солоною (спостерігається у водно-болотних угіддях уздовж прибережних районів), прісною або солонуватою (більша солоність, ніж у прісної води, але менша, ніж у морської):

Прісна вода	Солонувата вода	Солона вода
< 0,05 %	0,05 – 3 %	3 – 5 %

Склад води у водно-болотних угіддях дуже мінливий і залежить від їх розташування (прилягання до річок, озер і моря), а також від джерела водопостачання. Водно-болотні угіддя, які отримують в основному воду з атмосфери, зазвичай мають низький мінеральний йонний склад, тоді як водно-болотні угіддя, які отримують воду з опадів, а також ґрунтових вод, збагачені йонними компонентами, зокрема катіонами Кальцію і Магнію. Кількість розчиненого кисню та вуглекислого газу залежить від температури та атмосферного тиску.



*У річкових водах головними йонами є катіони Кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) та гідрогенкарбонат-аніони ( $\text{HCO}_3^{2-}$ ).*

Чи знаєте Ви про...?



**Формування і чарівність підземних гідро- та геотермальних чудес!**

Підземні води містяться в осадових породах верхнього шару земної кори. Їх класифікують за різними характеристиками.

1. За *глибиною* виділяють підземні води: *верховодка, ґрунтові води й артезіанські*.
2. За *рівнем мінералізації* бувають *прісні, солоні, солонуваті води та розсоли*.

3. За **температурою** підземні води можуть бути *термальними, холодними й переохолодженими*.
4. Залежно від **складу** та якості розрізняють *питні й технічні води*.



### Які ж причини солоності підземних вод?

**Гідротермальні джерела – чорні та білі «курці»** – нещодавно виявлені на гребенях океанічних хребтів, які привносять розчинені мінеральні компоненти в океани. Через ці джерела на дні океану гаряча морська вода з великою кількістю розчинених солей повертається в океан.

Вода насичується солями під час просочування через осадові і базальтові породи океанічної кори в напрямку до мантії. Мантія нагріває воду і гаряча вода під великим тиском активно розчиняє деякі мінерали кори. Цей перегрітий розчин не закипає через неймовірно високий тиск у сотні атмосфер (у морі тиск збільшується на одну атмосферу на кожні 10 м глибини). Далі густа, збагачена речовинами суспензія виривається нагору, фонтанами б'є з дна, розноситься течією і осідає на невеликій відстані від «курців».



Оцінки кількості гідротермальних рідин, які зараз витікають із цих джерел, показують, що весь об'єм Світового Океану може циркулювати через системи гідротермальних джерел кожні 10-20 мільйонів років. Таким чином, цей процес має дуже важливий вплив на солоність.

Однак взаємодія між морською водою та океанічним базальтом, породами океанічної кори, не є односторонньою; деякі розчинені солі реагують з породою і видаляються з морської води у вигляді осадових відкладів навколо геотермальних джерел.

**Термальні води** – одні з найчарівніших творінь природи. Геотермальні сили **виносять гарячі води** ( $t > 20\text{ }^\circ\text{C}$ ) з **земної кори** на поверхню, де розігріті до високих температур породи нагрівають воду.



Термальні води виходять на земну поверхню у вигляді численних гарячих джерел (температура до 50 - 90 °C), а в районах сучасного вулканізму виявляють себе у вигляді гейзерів і парових струменів. Наприклад, вода в Єллоустонському національному

парку (США) нагрівається підземною магмою, спричиненою попередньою вулканічною активністю.



**Однією із найбільших особливостей гарячих джерел є збагачення мінеральними компонентами внаслідок взаємодії навколишніх порід з перегрітою водою.**

В Україні термальні води локалізовані у Криму та на Закарпатті. Зокрема, у Берегівському районі Закарпаття розвідане високопотужне джерело термальних вод з температурою 50–52 °С, відомі термальні води с. Косонь, м. Мукачева, с. Нижнє Солотвіно тощо. Залежно від мінералізації термальні води можуть бути прісними з вмістом солей менше 1 г/л або солоними і навіть розсолами – насиченими солоними.

Розчинені у гарячих джерелах мінеральні речовини мають різний ступінь



мінералізації, за яким виділяють столові, лікувально-столові та лікувальні води. У будь-якому разі ці води виявляють особливі корисні властивості. Основні з них наведені нижче в таблиці.

<b>Солоняна не морська вода, збагачена NaCl, NaBr, NaI</b>	Допомагає зберігати тепло, покращуючи циркуляцію, захищає від застуди, а сіль діє також як засіб дезінфекції.
<b>Сульфідна вода (насичена H<sub>2</sub>S)</b>	Допомагає капілярам розширюватися і тому корисна для тих, хто страждає від затвердіння артерій і високого кров'яного тиску. Також пом'якшує затверділі клітини шкіри
<b>Вода, насичена сульфатами</b>	Вода з високим вмістом сульфат-іонів виявляє антибактеріальні властивості та високу теплоутримувальну здатність; корисна для людей, які страждають на анемію, грибкові ураження стоп та інші шкірні захворювання
<b>Лужна вода, гідрогенкарбонатна, кремнієва</b>	Вода, збагачена катіонами Літію, Кальцію й інших лужноземельних металічних елементів. Ефективна проти різних запалень: гастрити, холецистити, захворювання жовчних шляхів
<b>Гірка вода</b>	Вода з високою концентрацією Магнію знижує рівень цукру в крові й корисна для тих, хто переніс інсульт або страждає від атеросклерозу.



### Грунтові води – вони солоні чи прісні?

Грунтові води залягають на глибині від 5 до 30 метрів. Розрізняють три групи причин виникнення **солоності ґрунтових вод**.

(1) **Природна/первинна солоність**, спричинена розчиненням мінералів, наприклад, галіту (NaCl) та флуоридних солей; *ангідриту* (CaSO<sub>4</sub>), *гіпсу* (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) та інших сульфатних солей; карбонатів (*натрон* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, *трона* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O тощо) корінних материнських порід. Можливе

також і накопиченням солей з опадів, які проникали на великі глибини через тріщини порожніх порід.

Така вода виникала з плином часу, тому час її перебування в надрах може бути доволі тривалим і становити від тисяч до мільйонів років.

(2) *Вторинна солоність, більше характерна для ґрунтових вод*, пов'язана з підвищенням рівня води, що веде до винесення розчинних у воді солей на поверхню. Накопичення солей в ґрунтових водах відбувається і через їх розчищення за участі рослин. У таких випадках розподіл солей з глибиною ґрунту залежить від кліматичних умов: у районах з великою кількістю опадів солі просочуються донизу, в той час як у посушливих і напівпосушливих регіонах вони залишаються на поверхні.

(3) *Третинна/зрошувальна солоність ґрунтових вод* спричинена повторними багаторазовими поливами води і опадами. З плином часу вода випаровується і солі накопичуються в ґрунтах.



• У ґрунтових водах головними йонами також є катіони Кальцію ( $Ca^{2+}$ ) та гідрогенкарбонат-аніони ( $HCO_3^{2-}$ ).



• Для дощової води найхарактерніші йони Натрію ( $Na^+$ ), Кальцію ( $Ca^{2+}$ ) та сульфат-іони ( $SO_4^{2-}$ ).



## Які наслідки має досить високий вміст йонів $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ у поверхневих водах?

Вода, яку ми сьогодні використовуємо для повсякденних потреб, нерідко виявляється «жорсткою». Цей термін характеризує воду, в якій міститься надмірна кількість йонів Кальцію і Магнію. Відповідно, якщо у воді прийнятна кількість цих йонів, її називають «м'якою». Проблема «жорсткої» води назвичайно актуальна, оскільки навіть в приватних будинках, де вона надходить з колодязя або свердловини, вода може бути саме такою, «жорсткою».

То чому «жорстка» вода є проблемою? Відповіді знайомі кожному – їх перелічити досить просто:



- у жорсткій воді пральні засоби мають слабку мийну дію,
- застосування такої води веде до утворення накипу – на тенах пральних машинах, у чайниках і теплових парових котлах тощо,
- після вмивання шкіра стає сухою, подразненою, з'являється відчуття стягнутості, а після миття голови на волоссі залишається білий наліт.

Саме тому жорсткість унормовується за санітарно-гігієнічними показниками. Всі вимоги для прісної питної води визначені у Державних санітарних нормах та правилах України «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Міжнародними одиницями виміру цього показника прийнято вважати ммоль/дм<sup>3</sup> або мг/л – ррт, (у деяких джерелах можна побачити мг-екв/л). У різних країнах стандарти щодо жорсткості води дещо відрізняються.

Для того, щоб визначити, яку воду ми використовуємо або споживаємо,

Жорсткість води, мг-екв/л	Довідник з гідрохімії	Водопідготовка	Німеччина	США
0 - 1.5	М'яка (0-4)	Дуже м'яка (0-1,5)	М'яка (0-1,6)	М'яка (0-1,5)
1.5 - 1.6		М'яка (1,5-3)	Середньої жорсткості (1,6-2,4)	Помірно жорстка (1,5-3)
1.6 - 2.4				
2.4 - 3.0		Помірно жорстка (3-6)	Доволі жорстка (2,4-3,6)	Жорстка (3-6)
3.0 - 3.6				
3.6 - 4.0	Середньої жорсткості (4-8)	Жорстка (3,6-6)	Дуже жорстка (>6)	Дуже жорстка (>6)
4.0 - 6.0				
6.0 - 8.0	Жорстка (8-12)	Жорстка (6-9)	Дуже жорстка (>6)	Дуже жорстка (>6)
8.0 - 9.0				
9.0 - 12.0	Дуже жорстка (>12)	Дуже жорстка (>12)	Дуже жорстка (>6)	Дуже жорстка (>6)
Більше 12.0				

потрібно кількісно встановити вміст катіонів Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, а також аніонів HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, і порівняти експериментальні дані з табличними. Сумарний вміст катіонів Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> визначає **загальну жорсткість** води. За даними таблиці можна переконатись, що залежно від прийнятих стандартів оцінка загальної жорсткості води дещо відрізняється.



## То ж які сполуки Кальцію та Магнію у природних водах є причиною їх жорсткості?

Основними йонними компонентами поверхневих вод є катіони Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> та аніони HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>.

Відповідно вони можуть утворювати такі сполуки:

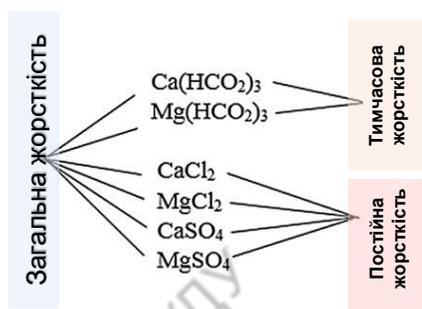
► **гідрогенкарбонати** – переважно Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а також Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>;

► **сульфати** – CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

► **хлориди** – CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl.

Розкладатися під час нагрівання води

здатні лише гідрогенкарбонати Ca або Mg згідно з рівнянням реакції:



Якщо вода збагачена гідрогенкарбонатами Кальцію або Магнію – їх можна усунути, наприклад, кип'ятінням. Така вода характеризується **тимчасовою жорсткістю**. Осадження CaCO<sub>3</sub> зменшує вміст Кальцію у воді та сприяє її пом'якшенню. Власне цей процес і супроводжується утворенням накипу.

Інші солі – сульфати, хлориди, нітрати Кальцію і Магнію – створюють **постійну жорсткість** води, яку можна видалити лише спеціальними методами очищення води.



Визначити вміст Кальцію та Магнію у воді, щоб оцінити її жорсткість можна аналітичними методами. Найпростіше це зробити за допомогою індикаторних тест-смужок, які мають різні кольори. Якщо таку смужку занурити у воду, вона змінює (або ні) колір, який потрібно порівняти зі шкалою, що поставляється в наборі.



## Гази, розчинені у водах Світового Океану

Гази, розчинені в морській воді, перебувають у постійній рівновазі з атмосферою, але їхні відносні концентрації залежать від розчинності кожного газу, а також від солоності й температури. Збільшення солоності зменшує кількість розчиненого газу, оскільки більше молекул води зв'язується йоном солі. З підвищенням температури води збільшується рухливість молекул газу та вихід їх з води, що веде до зменшення кількості розчиненого газу.

Інертні гази, такі як азот і аргон, не беруть участі в процесах життя, але на вміст неконсервативних газів, таких як кисень і вуглекислий газ, морське життя впливає. Рослини знижують концентрацію вуглекислого газу в присутності сонячного світла, тоді як тварини чинять протилежний вплив як на світлі, так і в темряві.

Газ	Масова частка (%) в:		Вміст в морській воді:			Молярна маса, г/моль
	атмосфері	поверхневій морській воді	мл/л H <sub>2</sub> O	мг/кг H <sub>2</sub> O (ppm)	ммоль/кг H <sub>2</sub> O	
N <sub>2</sub>	78%	47.5%	10	12.5	0.446	28.014
O <sub>2</sub>	21%	36.0%	5	7	<b>0.219</b>	31.998
CO <sub>2</sub>	0,03%	15.1%	40	90	<b>2.142</b>	44.009
Ar	1%	1.4%		0.4	0.01	39.948

Дивно, але підводний світ сильно відрізняється від світу наземного за наявністю найважливіших для життя газів: кисню і вуглекислого газу. У той час як у повітрі приблизно одна з п'яти молекул – це кисень, у морській воді їх усього близько 4 на кожні 10<sup>9</sup> молекул води. У той час як повітря містить близько однієї молекули вуглекислого газу на 3000 інших молекул, у морській воді це співвідношення стає 4 на кожні 10<sup>8</sup> молекул води, що робить вуглекислий газ набагато більш поширеним (доступним) у морській воді, ніж кисень. І хоча їхні концентрації у природних водах відрізняються через різну розчинність, їхній парціальний тиск залишається таким самим, як у повітрі, за винятком випадків, коли життя змінює цю закономірність. Рослини збільшують вміст кисню, одночасно зменшуючи вміст вуглекислого газу, а тварини чинять навпаки. Бактерії навіть здатні використовувати весь розчинений у воді кисень.



## Органічні речовини у водах Світового Океану

Органічна речовина в морській воді присутня у вигляді суміші молекулярних фрагментів, що містять С, N, P і S, з відносною молекулярною масою від кількох сотень до 100 000 (а.о.м). Морський органічний Карбон  $C_{орг}$  здебільшого накопичується у верхніх 100 метрах океанів, де інтенсивно відбуваються процеси *фотосинтетичного перетворення* розчиненого у воді  $CO_2$  на органічні речовини. Органічний Карбон  $C_{орг}$  утворюється також від *розкладу* решток морських організмів.

Загальний вміст  $C_{орг}$  коливається від 0,5 мг/л у глибокій воді до 1,5 мг/л біля поверхні. Органічний Карбон в морській воді входить до складу розчинених сполук (РОР) і нерозчинних твердих частинок. Час перебування розчинених сполук у товщі води набагато більший, ніж твердих речовин. Розчинений  $C_{орг}$  становить щонайменше 90 відсотків від загальної кількості органічного Карбону в океанах. Вміст РОР у поверхневих водах відкритого океану коливається приблизно від 100 до 500 мікромолей  $C_{орг}$  на кілограм морської води.



У глибокому океані концентрації розчинених органічних сполук в 5-10 разів нижчі ніж в поверхневих водах.

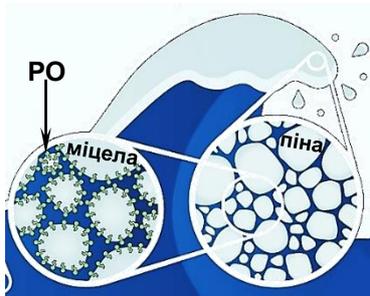
Досі існують значні розбіжності у розумінні складу розчиненої органічної речовини. Традиційні методи аналізу показали, що в поверхневих водах близько 15 % РОР можна ідентифікувати як вуглеводи і амінокислоти; принаймні 1-2 % трапляються у вигляді ліпідів і 20-25 % – у формі відносно нереакційноздатних гумінових речовин. Відносний вміст реактивних органічних речовин, таких як амінокислоти і вуглеводи, значно знижується в глибоких водах океану.

Тверді органічні речовини містять переважно білки (~45%), доповнені ліпідами (~17%), вуглеводами (~25%), нуклеїновими кислотами (~12%) та пігментами (~2%).

Зеленуватий колір води, який часто спостерігається у прибережних зонах, пояснюється сумішшю флуоресцентних високомолекулярних речовин, відомих як «Gelbstoffe». До складу суміші входять переважно ароматичні амінокислоти, лігнінові феноли і гумінові речовини.

Значна частина органічної фракції морської води має велику здатність до

*адсорбції – концентрування на межі води з повітрям.*



Тому поверхня океану здебільшого вкрита органічною плівкою, товщиною всього кілька молекулярних шарів. Навіть, якщо цю плівку обережно видалити, наприклад з ємності з морською водою, вона швидко відновиться. Виявилось, що будь-яка частинка, яка потрапляє в океан, швидко покривається органічною поверхневою плівкою.



*Розчинені у морській воді адсорбційно активні органічні речовини є поверхнево активними і здатні «прилипати» до поверхні краплин води з повітрям.*

Коли величезна кількість молекул поверхнево-активної речовини змішується з водою і повітрям, вони всі розподіляються на межі вода/повітря, причому одна частина молекули (гідрофільна) орієнтується до води, а інша



(гідрофобна) – до повітря. Ці молекули ніби «шикуються спина до спини», так що гідрофільні частини спрямовані одна до одної з тонким прошарком води між ними. Цей тонкий шар води набуває форми сфери, оскільки сфера має найменшу поверхневу енергію, і виникає стабільна бульбашка.

Під дією вітру і хвиль така морська вода інтенсивно перемішується, повітря захоплюється поверхнево-активними речовинами й утворюється величезна кількість бульбашок, яку називають *морською піною*.

«Незвичайна кількість» піни утворюється часто поблизу великих квітучих водоростей, які слизовими клітинами виділяють багато вуглеводів і білків, що і призводить до надмірної кількості в'язкої піни і слизу в товщі води.



## Розподіл хімічних елементів у водах Світового Океану

Оскільки склад океану залишається постійним, швидкість, з якою будь-який хімічний елемент вводиться в морську воду, повинна дорівнювати швидкості його

видалення. Урахування цих швидкостей становить бюджет для даного елемента. Якщо бюджет сильно розбалансований і немає інших транспортних маршрутів, то цілком ймовірно, що океан не перебуває в стабільному стані щодо цього елемента, принаймні в короткому часовому масштабі. Однак важливо розуміти, що короточасні відхилення від постійного складу не обов'язково суперечать довгостроковому стабільному стану.

Основним *надходженням хімічних елементів в океани є річкова вода*. Просочування ґрунтових вод є дуже малим вторинним джерелом. Ці джерела вважалися єдиними до 1970-х років, коли стало відомо про існування гідротермальних джерел у місцях існування тріщин на морському дні, з яких викидається геотермально нагріта вода. Наразі немає надійних оцінок величини цього джерела. Додатковим надходженням є забруднення, головним чином розчиненими у річковій воді, але також іноді під час дощу та сухого осадження.

*Шляхів виведення хімічних елементів досить багато*. Це утворення та ізолювання осадів, формування евапоритових відкладень, пряме надходження в атмосферу через перенесення аерозолу морської солі, пов'язане з руйнуванням бульбашок і подальшим осадженням. Реакція з новоутвореним базальтом, пов'язана з підводною вулканічною активністю, ймовірно, є важливим механізмом видалення деяких елементів.

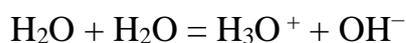


## Гідроген

Гідроген та Оксиген – два хімічні елементи, які утворюють молекулу води  $\text{H}_2\text{O}$ , а вода – це весь Світовий Океан планети Земля.



Виявляється, що природна вода є *слабким електролітом*, тому що здатна до незначного *автопротолізу* (розщеплення = електролітичної дисоціації), що відбувається згідно з записом:



Тобто у воді завжди існує певна, *дуже мала і однакова* кількість катіонів Гідрогену  $\text{H}^+$  і гідроксид-аніонів  $\text{OH}^-$ . У чистій, наприклад, дистильованій воді за температури  $25^\circ\text{C}$  в 1 літрі води дисоціює лише  $10^{-7}$  молів молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , тому за умови рівної кількості  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  їх вміст становитиме:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Така рівність концентрацій йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  створює *нейтральне середовище води*. Добуток молярних концентрацій йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ :

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

називають *йонним добутком води* і позначають  $K_w$ .



Чисельне значення  $K_w = 10^{-14}$  є сталою величиною за температури  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

У природних водах, які, власне, є розчинами неорганічних та органічних речовин, вміст катіонів Гідрогену та гідроксид-аніонів та їх співвідношення можуть змінюватися. За співвідношенням йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  розрізняють *нейтральні, кислі та лужні природні води*.

**Нейтральні води** в природі трапляються рідко. Тільки очищена від домішок вода, наприклад, методом бідистиляції (подвійної перегонки), дійсно матиме практично однакові концентрації йонів, характерні для нейтрального середовища:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

**Водне середовище вважається кислим**, якщо концентрація йонів Гідрогену стає більшою за  $10^{-7}$  моль/л, тобто потрапляє в межі від  $10^0$  до  $10^{-7}$  моль/л.

**Водне середовище буде лужним**, якщо вміст протонів у розчині не перевищує  $10^{-7}$  моль/л, тобто потрапляє в межі від  $10^{-7}$  до  $10^{-14}$  моль/л.



За сталого значення  $K_w$  збільшення концентрації одного з йонів веде до зменшення концентрації іншого йона в стільки ж разів.

До прикладу, якщо у слабкому розчині кислоти вміст  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  моль/л, то вміст гідроксильних йонів дорівнюватиме  $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$  моль/л, оскільки їх добуток є незмінним і становить  $K_w = 10^{-5} \cdot 10^{-9} = 10^{-14}$ . Аналогічно в лужному розчині, приміром, якщо  $[\text{OH}^-] = 3,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л, йони Гідрогену наявні, але в значно меншій кількості:

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / (3,7 \cdot 10^{-3}) = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$



**Кислотність і лужність взаємопов'язані: збільшення кислотності веде до зниження лужності, і навпаки.**

Від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів  $\text{H}^+$  прийнято називати **водневим показником** і позначати рН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Внаслідок логарифмування виразу йонного добутку води

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

одержимо:

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

де рОН також має зміст показника концентрації, але тільки гідроксид-йонів ( $\text{OH}^-$ ).

**Аналіз двох останніх рівнянь дає ряд важливих висновків:**

- 1) сума показників концентрацій йонів  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  (або добуток їх концентрацій) є сталим числом, тому зменшення вмісту протонів у

водному розчині пов'язане з пропорційним збільшенням вмісту гідроксид-аніонів.

2) концентрація йонів ( $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ ) у водних розчинах змінюється в межах від  $10^0$  до  $10^{-14}$ , а рН відповідно від 0 до 14.

3) За величинами рН можна сформуувати шкалу кислотності водних розчинів:



шкала кислотності починається від рН = 0 (максимально висока кислотність), проходить через рН = 7 (нейтральне середовище) і закінчується рН = 14 (максимально висока лужність).



Зміна значення рН на одиницю відповідає зміні концентрації йонів Гідрогену в 10 разів.



Як же змінюється рН природних вод?

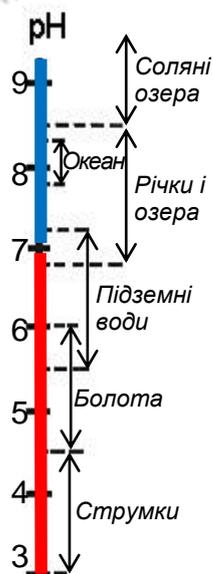
Залежно від хімічного складу рН поверхневих та підземних вод змінюється в інтервалі від рН ~ 3 до рН ~ 10, що представлено нижче в таблиці.

Таблиця

Класифікація природних вод залежно від рН

Тип води	Значення рН	Склад природних вод
Сильно кислі води	рН < 3	Результат гідролізу солей важких металів (шахтні і рудні води)
Кислі води	рН = 3...5	Надходження у воду карбонатної кислоти, фульвокислот та інших органічних кислот з гумусу та внаслідок розкладання органічних речовин
Слабокислі води	рН = 5...6.5	Присутність гумусових кислот у ґрунті і болотних водах (води лісової зони)
Нейтральні води	рН = 6.5...7.5	Наявність у водах розчинних сполук: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Слаболужні води	рН = 7.5...8.5	Наявність у водах розчинних сполук: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Лужні води	рН = 8.5...9.5	Наявність у водах розчинних сполук: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ або $\text{NaHCO}_3$
Сильно лужні води	рН > 9.5	Наявність у водах розчинних сполук: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ або $\text{NaHCO}_3$

Вузький інтервал зміни водневого показника (рН) в межах 6 – 9 є найважливішим критерієм підтримки умов життєздатності в природній воді та ґрунті.



**Найбільш кислими** є води деяких *термальних джерел*.

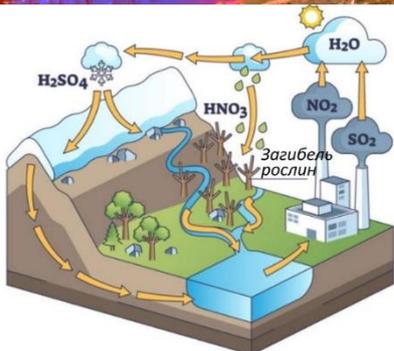
Наприклад, фумарольні терми ( $\text{pH} = 1 - 2$ ), які зазвичай містять кислі сульфатні води і трапляються неподалік від кратерів вулканів (Йеллоустонський національний парк, Національний парк і заповідник Катмай тощо). Зареєстровано навіть значення  $\text{pH} = -1$  - для чилійських накопичень гуано<sup>3</sup>, в яких при контакті з водою утворюється нітратна кислота  $\text{HNO}_3$ .

*Води боліт* зазвичай характеризуються значеннями  $\text{pH}$  у межах 4 – в них міститься значна кількість гумусових кислот.

*Кислі ґрунтові води* – рудникові води родовищ з  $\text{pH} \sim 4,5-6$  – утворюються в *техногенних ґрунтах*, що виникають після підняття на поверхню землі великих мас пустих порід – відвалів вугільних шахт у процесі видобутку вугілля. Під час видобутку кожної 1000-ї тонни вугілля шахтним способом на поверхню в середньому доставляється 100 – 115 м<sup>3</sup> такої породи. Одним з геохімічно активних елементів вугленосних відкладів є Сульфур у складі сульфідів ( $\text{S}^{2-}$ ), уміст якого у вугіллі окремих



Вода річки Ріо Тінто



Дія кислотних дощів

родовищ досягає 12 %, а на деяких локальних ділянках навіть до 20 %. В умовах інтенсивних процесів окиснення і вилуговування, що відбуваються на земній поверхні в таких відвалах, Сульфур стає тим компонентом, який зумовлює утворення агресивної сульфатної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в ґрунтових водах відвалів.

*Дощові води* є здебільшого слабокислими. Проте можуть випадати і **кислотні опади** – наприклад, дощ, сніг або туман, з підвищеним вмістом кислотних компонентів. До таких кислот, які можуть існувати в атмосферній воді, насамперед, належать сульфатна ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) і нітратна ( $\text{HNO}_3$ ) кислоти. Кислотність дощової води виникає через присутність в атмосфері сульфур діоксиду ( $\text{SO}_2$ ) та оксидів Нітрогену ( $\text{NO}_x$ ), які реагують з водяною парою, утворюючи кислоти. Природними джерелами кислотних дощів є виверження вулканів і лісові пожежі.

*Річкові води* зазвичай за величиною  $\text{pH}$  близькі до нейтральних ( $\text{pH} \approx 7$ ). Проте вода річки Ріо Тінто (Іспанія) має  $\text{pH} 1,7 - 2,5$ . Концентрація йонів  $\text{H}^+$  у річках коливається залежно від

<sup>3</sup> Гуано – накопичений послід морських птахів та кажанів

пори року: взимку величина рН для більшості річкових вод становить 6.8-7.4, а влітку – 7,4-8,2.



Солоне озеро «Наatron»

**Слабколужну реакцію** (рН = 8 – 9) мають морські води.

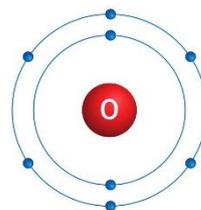
**Найбільш лужними** є води засолених ґрунтів з рН = 9 – 10 та деяких солоних озер. Наприклад, мертве солоне озеро «Наatron» (Танзанія).



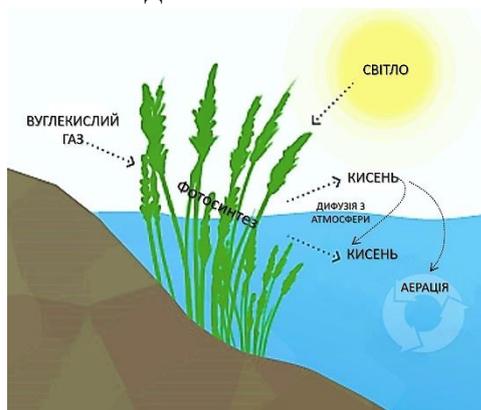
## Оксиген

### «Розчинений кисень»?

Земля була вже насичена киснем близько 2,3-2,4 млрд років тому, а його рівень в атмосфері планети почав збільшуватися принаймні 2,5 млрд років тому. Близько 300 мільйонів років тому рівень кисню в атмосфері сягав 35 % (об'ємних). Наразі приземний шар атмосфери містить 21 % кисню (за об'ємом). Підраховано, що весь кисень атмосфери повністю оновлюється в середньому за 6 млн років.



Розчинений кисень (РК), присутній у воді або інших рідинах, інколи називають «вільним киснем», тобто речовиною, молекула якої представлена тільки двома атомами Оксигену, у складі якої немає жодного іншого хімічного елемента. Це важливий параметр під час оцінки якості води через вплив кисню на організми, що живуть у водоймі. Занадто високий або занадто низький рівень розчиненого кисню може завдати шкоди водній флорі та фауні і вплинути на якість води.



### Розчинений кисень і водне життя

Розчинений кисень необхідний багатьом формам життя, включно з рибами, безхребетними, бактеріями і рослинами. Ці організми використовують кисень для дихання, подібно до організмів на суші. Кількість необхідного розчиненого кисню варіюється для різних видів організмів. Донним тваринам, крабам, устрицям і черв'якам потрібна мінімальна кількість кисню (1-6 мг/л), у той час як мілководним риbam потрібні більш високі рівні (4-15 мг/л). Мікроби – бактерії та гриби – також споживають розчинений кисень. Ці організми є важливим фактором переробки поживних речовин, оскільки використовують РК для розкладання органічного матеріалу на дні водойми.

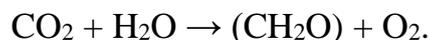
## Звідки береться розчинений кисень?



Кисень потрапляє у воду або з повітря, або як побічний продукт фотосинтезу рослин. З повітря кисень може повільно дифундувати з навколишньої атмосфери уздовж поверхні води або швидко змішуватися з нею за допомогою аерації – інтенсивного перемішування із «захватом» повітря.

Розчинений кисень також виробляється як побічний продукт фотосинтезу фітопланктону, водоростей та інших водних рослин. Отже швидка аерація і фотосинтез сприяють насиченню води киснем, проте водне дихання і розкладання знижують його концентрацію.

Для процесу фотосинтезу водних рослин потрібне світло. Основна світлова реакція водного фотосинтезу така сама, як і наземного:



Кисень, що утворюється як побічний продукт, залишається розчиненим у воді.

Світло може проникати у воду, хоча глибина, якої воно може досягти, варіюється через завись твердих речовин та інших розчинених у воді сполук, що розсіюють світло. Глибина також впливає на довжини хвиль, доступні рослинам: червоний колір швидко поглинається, а синє світло видно на відстані понад 100 м. На глибині понад 200 м у чистій воді світла вже недостатньо для фотосинтезу, і водні рослини більше не ростуть. Зона, що пропускає світло, називається **фотичною зоною**. У каламутній воді вона часто набагато вище.



## Чи насичена вода розчиненням киснем?



Вода повільно поглинатиме кисень та інші гази з атмосфери, доки не досягне **рівноваги при повному насиченні**. У рівновазі відсоток кожного газу у воді буде еквівалентний відсотку цього газу в атмосфері, тобто його **парціальному тиску**. Оскільки в атмосфері міститься близько ~21% кисню, то парціальний тиск кисню на рівні моря (1 атм) становить ~0,21 атм. Таким чином, кількість розчиненого кисню на рівні моря за 20 °С становить **9,03 мг/л**.



**Вода повільно насичуватиметься киснем, поки не досягне рівноваги з атмосферою – це повне 100% насичення.**

Поверхневі води зазвичай добре насичені киснем через обмін між повітрям і морем та фотосинтезом фітопланктону. У більш глибоких водах рівень кисню може змінюватись залежно від глибини, циркуляційних схем та біологічної активності.



З глибиною РК знижується через дихання водних організмів, мікробне розкладання і розпад органічної речовини, що тоне: у цих процесах використовується дуже багато кисню. Крім того, певну роль відіграє і обмежене поповнення кисню з поверхні. Тому у глибоких водах внаслідок надмірного розкладання органічної речовини виникають **«мертві зони»**, де вода містить значно менше розчиненого кисню, ніж вода вище або нижче. Ці зони утворюють невидиму межу, яку називають **термокліном**. Зони мінімального вмісту кисню можуть простягатися на тисячі миль і зберігатися протягом тисяч років.

У водах на великих глибинах часто не досягається 100 %-ве рівноважне насичення киснем, оскільки на них, порівняно з поверхневими водами, значно менше впливають хвилі та фотосинтез. Ця вода знаходиться нижче термокліну.

Нещодавно було відкрито **«темний кисень»** – газ, який утворюється на дні океану без участі сонячного світла чи фотосинтезу. Він був виявлений у 2024 році на глибині понад 4000 метрів на морському дні зони розлому Кліон-Кліппертоні (CCZ) у Тихому океані. В цій зоні кисень переважає у поверхневих відкладах глибоких ділянок морського дна, де його рівень споживання відображає кількість аеробного дихання та окиснення неорганічних речовин (мінеральних покладів) біогенного походження.



### Які фактори здатні змінити стан насичення води розчиненим киснем?

1. *Насичення киснем води залежить від його розчинності.* Розчинність кисню зменшується зі збільшенням температури. Це означає, що теплішим поверхневим водам потрібно менше розчиненого кисню для досягнення 100% насичення повітрям, ніж холоднішим глибоким водам. Наприклад, на рівні моря (1 атм або 760 мм рт. ст.) і 4 °C (39 °F) насичена на 100 % повітрям чиста вода міститиме 10,92 мг/л розчиненого кисню. Але, якби температуру було підвищено до кімнатної температури, 21 °C (70 °F), було б лише 8,68 мг/л РК, а вже за 30 °C вміст РК у воді становитиме 7,54 мг/л.

2. *Вміст розчиненого кисню зменшується зі збільшенням концентрації розчинних у воді солей.* Солоні вода має нижчу 100 % насиченість повітря, ніж прісна вода. Ось чому за того ж тиску і температури солоні вода містить приблизно на 20 % менше розчиненого кисню, ніж прісна вода. В океані середні річні концентрації РК у поверхневих водах варіюються від 9 мг/л поблизу полюсів до 4 мг/л поблизу екватора з більш низькими рівнями РК на більших глибинах. Поблизу екватора концентрації розчиненого кисню нижчі, оскільки солоність вища.



*Середній рівень РК має залишатися близько 5,5 мг/л для оптимального росту і виживання морської фауни і флори.*

Що стосується мікробів, що мешкають на дні, то зміни РК їх не сильно турбують. Якщо весь кисень на рівні їхньої води буде витрачено, бактерії почнуть використовувати нітрат-іони для розкладання органічної речовини - цей процес відомий як денітрифікація. Якщо нітрат-іони буде повністю витрачено, вони почнуть відновлювати сульфат-іони. Якщо органічна речовина накопичується швидше, ніж розкладається, осад на дні озера просто збагачується органічним матеріалом.

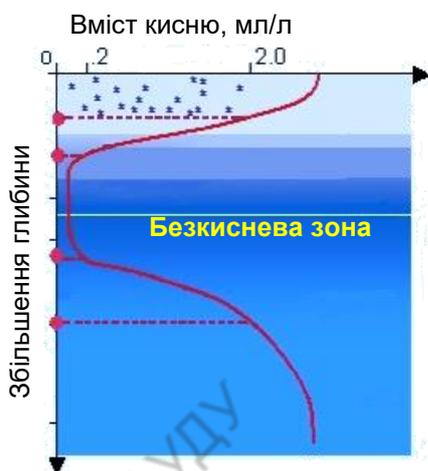
Солоність і температуру можна використовувати для розрахунку того, якою буде концентрація РК за 100% насичення повітрям. Однак простіше використовувати графіки розчинності кисню. Щоб розрахувати концентрацію розчиненого кисню достатньо виміряти насиченість киснем (РК, %) і потім це значення помножити на табличне, що відповідає розчинності кисню у воді за певних температури і солоності:

**$O_2$  (мг/л) = (виміряне РК, %) · (значення РК з графіку за температури і солоності)**

До прикладу, якщо виміряна величина РК становить 70 %, то за солоності 35 ppt (3,5 %) і температури 15°C:

$$O_2 \text{ (мг/л)} = 0,70 \times 8,135 = 5,69 \text{ мг/л РК.}$$

3. *Останній фактор – це тиск: вміст розчиненого кисню збільшуватиметься в міру підвищення тиску.* Вміст розчиненого кисню зростає в міру збільшення тиску – як атмосферного, так і гідростатичного.



Тобто більш холодні, глибокі прісні або морські води здатні утримувати вищі концентрації розчиненого кисню. Саме тому 100 % насичення РК має досягатися в глибинних водах за умови більшої кількості кисню. Але через мікробне розкладання, відсутність контакту з атмосферою для дифузії та відсутність фотосинтезу фактичні рівні РК часто набагато нижче 100 % насичення. У середньому

насиченість газом зменшується на 10 % на кожен метр збільшення глибини і на глибині трьох метрів вона становить лише 70 %. Відповідно з глибиною зростає недонасиченість вод розчинним киснем.

Вплив тиску пояснює можливість «перенасичення» вод нижче термокліну – *за більш високого гідростатичного тиску холодна вода може містити більше розчиненого кисню, якщо відсутній його витік.*

### Підіб'ємо підсумки та зробимо деякі висновки.



– Холодніші, глибші прісні води здатні утримувати вищі концентрації розчиненого кисню.



– Через контакт з атмосферою і постійну дифузію мілкі води залишаються ближчими до 100% насичення РК.



– Через мікробне розкладання, відсутність контакту з атмосферою і фотосинтезу фактичні рівні РК часто набагато нижчі за 100% насичення.



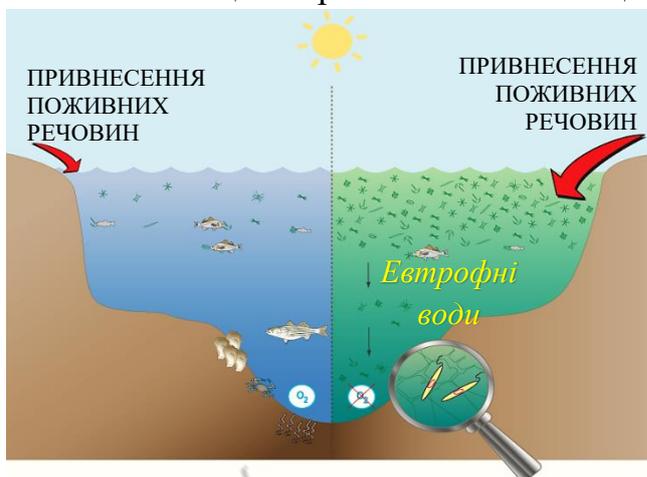
– Тепла неглибока морська вода може досягати рівнів понад 100% РК через фотосинтез та аерацію.



### Які наслідки незвичайних рівнів розчиненого кисню?

Якщо концентрація розчиненого кисню впаде нижче певного рівня, збільшиться рівень смертності риб. Чутливі прісноводні риби, наприклад, лосось, не можуть навіть розмножуватися за рівнів РК нижче 6 мг/л. В океані прибережні риби починають уникати областей, де рівень РК нижчий за 3,7 мг/л, а деякі види повністю залишають ті зони води, де рівень падає нижче 3,5 мг/л. Нижче 2,0 мг/л безхребетні також залишають їх, а нижче 1 мг/л навіть бентосні організми показують зниження росту і виживання.

В **евтрофних водах** часто відбувається загибель риби (замори риби). Найчастіше це озера з високою концентрацією поживних речовин (особливо



Фосфору та Нітрогену), що сприяють цвітінню водоростей. На початку це може підвищити рівень розчиненого кисню. Він надходить у тепліші верхні ділянки води, але не може переміщатися в нижні, холодніші шари, які не змішуються. Водночас придонні організми, що харчуються мертвою органічною речовиною, споживають кисень на дні водойми.

Крім того, більша кількість водоростей зумовлює більше дихання рослин, що використовують РК. Коли водорості відмирають, відбувається сплеск

бактеріального розкладання з поглинанням більшої частини або всього доступного розчиненого кисню. Це створює безкисневе або збіднене киснем середовище, в якому риба та інші організми вижити не можуть.

Іншими негативними процесами можуть бути також накопичення хімічно відновлених сполук, таких як амоній і сірководень ( $\text{H}_2\text{S}$ , газ із запахом тухлих яєць), що можуть бути токсичними для організмів, які мешкають на дні. В екстремальних випадках раптове змішування насичених  $\text{H}_2\text{S}$  глибинних вод з верхньою товщею води може спричиняти загибель риби.

Якщо такі безкисневі умови трапляються в нижніх шарах води, то виникають так звані *«мертві зони»* – області води, в яких мало або зовсім немає розчиненого кисню, де водні організми не можуть зовсім виживати.

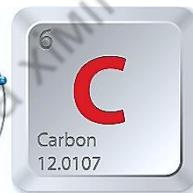
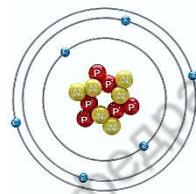
Замори риби відбуваються і коли дихання риб, рослин та інших організмів перевищує вироблення кисню фотосинтезом, наприклад, коли вода вкрита кригою і не може отримувати кисень шляхом дифузії з атмосфери.

За останні півстоліття океан втратив понад 2 % свого кисню, і виснажені киснем «мертві зони» продовжують розширюватися по всьому Світовому океану.

## Карбон

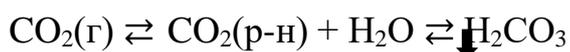


Неорганічні сполуки Карбону містяться у природних водах у вигляді похідних карбонатної кислоти, які тісно взаємопов'язані між собою і утворюють *карбонатну систему*.



Карбон у формі  $\text{CO}_2$  потрапляє в океан з атмосфери. Газоподібний  $\text{CO}_2$  частково розчиняється у воді  $\text{CO}_2(\text{p-n})$  і повільно взаємодіє з водою, в наслідок чого виникає карбонатна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Сучасними дослідженнями встановлено, що тільки 0,034 % розчиненого  $\text{CO}_2$  перебуває у формі  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Концентрація  $\text{CO}_2(\text{p-n})$  в природних водах коливається від декількох десятих часток до 3 – 4 мг/дм<sup>3</sup> і зрідка досягає 10 – 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Карбонатна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  миттєво дисоціює у водному середовищі. За першою стадією її дисоціації утворюються гідрокарбонат-аніони  $\text{HCO}_3^-$ :



*На першому етапі дисоціації карбонатної кислоти відбувається досить суттєве зниження рН води внаслідок підвищення концентрації  $\text{H}^+$ -йонів.*

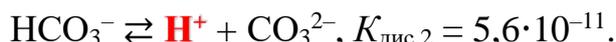
Аніони  $\text{HCO}_3^-$  можуть утворюватись не тільки внаслідок дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , але й надходити в морську воду з наземним стоком або підземними водами, в яких їх вміст зазвичай є переважаючим. Вода, в якій встановлена рівновага між кількістю розчиненого вуглекислого газу ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л, якщо вода контактує з

повітрям) і вмістом аніонів  $\text{HCO}_3^-$  матиме приблизно  $\text{pH} \sim 5,5$ . Поверхневий шар прісних вод, що контактують з атмосферними газами, зазвичай характеризується  $\text{pH} \approx 5,7$ . Така вода називається **рівноважною**.



**Перетворення гідрогенкарбонат-іону залежить від геохімічних факторів середовища.**

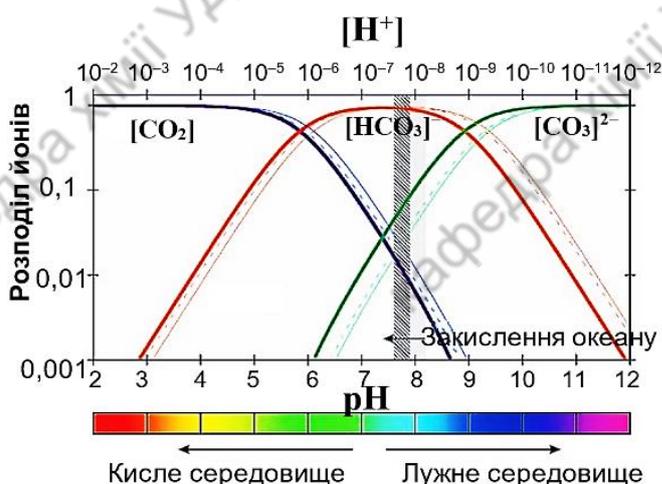
Якщо аніони  $\text{HCO}_3^-$  зазнають подальшої електролітичної дисоціації, *на другому етапі цього процесу утворюються карбонат-аніони  $\text{CO}_3^{2-}$  і одночасно знову відбувається підкислення середовища:*



Зниження  $\text{pH}$  є сильнішим на першому етапі дисоціації кислоти, доказом чого є більше значення константи дисоціації за першою стадією – майже у 10 000 разів:

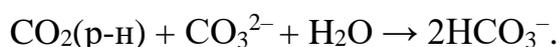
$$K_{\text{дис.1}} > K_{\text{дис.2}} \text{ оскільки } 4,5 \cdot 10^{-7} > 5,6 \cdot 10^{-11}.$$

Отже, йони  $\text{H}^+$ , що зумовлюють кислотність середовища, можуть накопичуватись у морській воді через дисоціацію карбонатної кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$  за першою і другою стадіями:



чим більше розчиненого  $\text{CO}_2$ , тим більше кислоти і, відповідно, йонів  $\text{H}^+$ . Ці процеси і є відповідальними за явище **«закислення океану»**.

Проте йони  $\text{CO}_3^{2-}$  здатні знову взаємодіяти з розчиненим у воді вуглекислим газом і зв'язувати його, чим зменшувати вміст кислоти у морській воді, тобто протидіяти її накопиченню:



**Зробимо висновок 1.**



**Загальний розчинений неорганічний Карбон у морській воді (солоність 35 ‰, температура 25 °C,  $\text{pH} = 8,1$ ) визначається сумою:  $[\text{CO}_2(\text{p-n})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$**

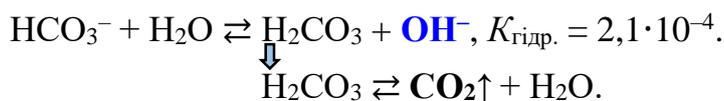
**0,5 % : 86,5 % : 13 %.**



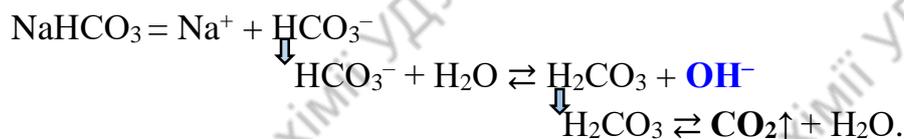
**Однак давайте замислимось над такими питаннями:**

- Які складові неорганічного Карбону у природних водах переважають кількісно?
- Чому рН більшості прісних і морських вод зазвичай має не кислий а слабколужний характер?

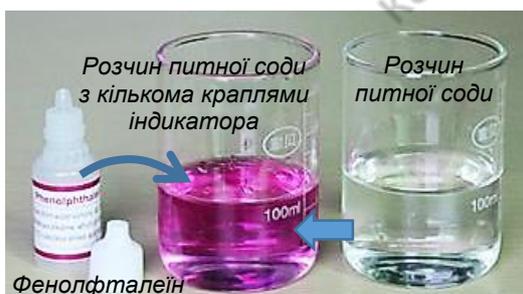
Виявляється йони  $\text{HCO}_3^-$  здатні також хімічно взаємодіяти з молекулами води, з утворенням карбонатної кислоти. Цей процес називають *гідролізом*. Карбонатна кислота за атмосферних умов легко розпадається з виділенням вуглекислого газу, що підлужнює середовище:



Процес гідролізу йонів  $\text{HCO}_3^-$  переважає (тому що  $K_{\text{гидр.}} \text{HCO}_3^- = 2,1 \cdot 10^{-4}$  більша за  $K_{\text{дис.2}} \text{HCO}_3^- = 5,6 \cdot 10^{-11}$ ). Саме такі два антагоністичні процеси – дисоціація та гідроліз гідрогенкарбонат-йона – відбуваються, зокрема, під час розчинення питної соди  $\text{NaHCO}_3$  у воді:



Дійсно, якщо додати у водний розчин питної соди кілька крапель фенолфталеїну, то безбарвний прозорий розчин питної соди набуде світлого рожево-малинового забарвлення. рН розчинів питної соди становить біля рН  $\sim 8-9,5$ .



Тепер згадаємо відомий факт, що рН поверхневих вод сучасного океану становить близько 8,1 і порівняємо з рН розчинів питної соди. Стає зрозуміло, що домінантним карбонатним різновидом поверхневих вод є саме  $\text{HCO}_3^-$ -іон. І дійсно, вміст його досягає близько 90 %. Йон  $\text{CO}_3^{2-}$  є другим найпоширенішим різновидом – його приблизно 10 %.

**Зробимо висновок 2.**



**Кисотно-основна рівновага, яка встановлює рН поверхневих природних вод, визначається балансом йонів  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ .**

У міру того як у морській воді більше розчиняється  $\text{CO}_2$ , наприклад антропогенного походження, рН буде повільно знижуватися внаслідок утворення  $\text{H}^+$ -іонів на кожній з двох стадій дисоціації карбонатної кислоти. Баланс між

трьома видами карбонатовмісних форм зміниться: одночасно збільшуються концентрації  $[\text{CO}_2(\text{p-n})]$  та  $[\text{HCO}_3^-]$ , але вміст  $[\text{CO}_3^{2-}]$  зменшується.



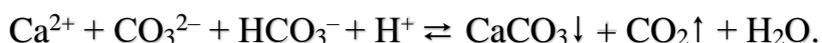
### Зробимо висновок 3

**Здатність морської води протидіяти зміні рН під час додавання  $\text{CO}_2$  залежить від кількості присутнього  $[\text{CO}_3^{2-}]$ .**



### Чи можуть інші процеси впливати на величину рН?

Видалення карбонат-іонів ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) та опосередковано гідрогенкарбонат-іонів ( $\text{HCO}_3^-$ ) пов'язане також з процесами **кальцифікації**:

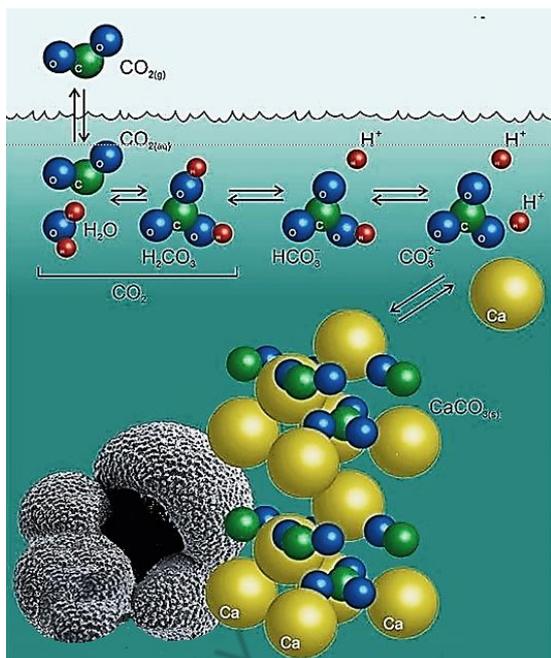


Утворення  $\text{CaCO}_3$  призводить теж до збільшення концентрації  $\text{CO}_2$  у воді. Деяка частина вивільненого  $\text{CO}_2$  перетворюється на гідрогенкарбонат-іон; інша – виділяється в атмосферу. За сучасних умов, на кожну вивільнену молекулу  $\text{CO}_2$  з океану в атмосферу переходить близько 0,6 молекул. Таким чином кальцифікація є досить вагомим шляхом повернення  $\text{CO}_2$  з океану знову в атмосферу.

**Стан насичення Кальцієм** морської води здебільшого залежить від  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , тому **що концентрація  $\text{Ca}^{2+}$  в океані відносно однорідна і незмінна**. Значення рН води з урахуванням її насичення кальцій карбонатом становить рН = 8,4.

В умовах **перенасичення** за надлишку  $[\text{CO}_3^{2-}]$  у морській воді будуть рости кристали  $\text{CaCO}_3$ .

В умовах **недонасичення**  $[\text{CO}_3^{2-}]$  вони розчинятимуться. Цей стан сприяє, у



свою чергу, збільшенню розчинення атмосферного  $[\text{CO}_2]$ . Відповідно підвищується концентрація  $\text{H}^+$  і знижується рН води. Отже, закислення океану сприяє масовим вимиранням морської біоти через розчинення панцирів різних морських організмів: фораменіфер та кокколітофорид, а також скелетів риб. Ці процеси більшою мірою відбуваються у поверхневих шарах вод океану на глибинах 300-800 м. Однак глибші шари води теж зазнають змін – але вже через циркуляцію води: занурення поверхневих вод на полюсах та потік цієї води на глибині до екватора, де вона знову піднімається.

**Зробимо висновок 4.**

У міру закислення океану, знижується концентрація  $[CO_3^{2-}]$  і зменшується насичення морської води йонами Кальцію – вона стає недонасиченою за  $Ca^{2+}$ .



Нині поверхня океану перенасичена кальцій карбонатом, який випадає в осад і зрештою виноситься на морське дно, де утворює осадові відклади. Такі морські організми, як кокколітофори, форамініфери, риби та інші морські тварини сприяють переведенню розчиненого у водах  $CO_2$  до  $CaCO_3$ , переважно у формі мінералу кальциту. Корали та птероподи (пелагічні морські равлики і морські слимаки, морські задньореберні червоногі молюски) формують арагоніт. Цікаво, що за приблизними оцінками кількість  $Ca^{2+}$  та  $CO_3^{2-}$ , що постачаються ерозією і вулканізмом, лише на одну третину перевищує кількість  $CaCO_3$ , що виробляється організмами.

Коли морські організми гинуть, то на дно океану падає осад «кальцитового дощу» і цей процес відбувається постійно. Лише та частина кальциту, яка потрапляє на *мілководні* ділянки дна океану, включається в осадові відкладення та *виводиться з циркуляції*. Інша частина опускається в глибини океану. З глибиною знижується температура та підвищується тиск, що створює умови для збільшення розчинності «кальцитового дощу». Коли ці рештки досягають глибини, відомої як *лізоклін*, вони повністю «розчиняються». Ефект «розчинення» насправді є хімічною взаємодією  $CaCO_3$  з вуглекислим газом, який накопичується за умов високих тисків та низьких температур у глибинних водах:



а також привноситься в зону лізокліну потоком вод з глибини, де органічні рештки накопичуються і окиснюються.

**Зробимо висновок 5.**

У морській воді утворюється природна межа, відома як «горизонт насичення – лізоклін», яка визначає чітку глибину, вище якої  $CaCO_3$  може утворюватися, але нижче якої він однозначно розчиниться.

Підвищення рівня  $CO_2$  і, як наслідок, зниження рН морської води, зменшує стан насичення  $CaCO_3$  і піднімає горизонт насичення ближче до поверхні. У більшості океанів горизонт насичення для кальцитової форми  $CaCO_3$  перебуває на глибинах від 1,5 до 5 км, а для арагоніту – на глибинах від 0,5 до 2,5 км від поверхні океанів.

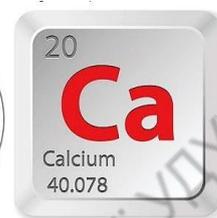
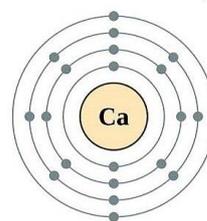
На великих глибинах (3500-4000 м) знову утворюється зона значного недонасичення води  $\text{CaCO}_3$ , пов'язана вже зі збільшенням гідростатичного тиску.

Комп'ютерні моделі хімічних змін, пов'язаних з історичними викидами  $\text{CO}_2$ , пророкують, що середній показник рН поверхні океану знизився приблизно на 0,1 одиниці (що еквівалентно збільшенню  $[\text{H}^+]$  на ~25 %) від початку індустріальної ери (тобто приблизно за останні 200 років). Тривалі викиди  $\text{CO}_2$  у майбутньому можуть призвести до подальшого зниження рН на 0,3 або 0,4 одиниці до кінця цього століття. Для порівняння: зміна між льодовиковими та міжльодовиковими умовами, коли вміст  $\text{CO}_2$  чергувався між мінімумами (льодовикові періоди) та максимумами (міжльодовикові роки), становила не більше 0,2 одиниці.

## Кальцій



Верхня частина океану перенасичена кальцій карбонатом, а глибинна – ні. З цієї причини менше 20 %  $\text{CaCO}_3$ , що утворюється в Океані, осаджується і зрештою



включається в осадові відкладення. Кальцій карбонат видаляється з морської води виключно шляхом біосадження – процес, швидкість якого можна досить точно визначити як за наших часів, так і в минулому.

Дані у наведеній нижче таблиці свідчать, що наразі переважає осадження Кальцію з води на дні океанів. Це пов'язано з підвищенням протягом останніх 11 000 років рівня моря після останнього льодовикового періоду. Додаткова вода покрила континентальні шельфи, збільшивши кількість мілководного океану, де ріст організмів найбільш інтенсивний.

Сучасний бюджет океанічного Кальцію

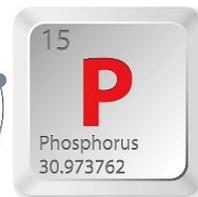
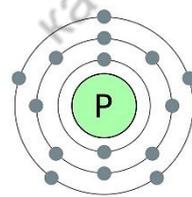
У води Океану Са потрапляє:	Тг <sup>4</sup> Са/рік	З води Са видаляється:	Тг Са/рік
Привнесенням річками	550	Осадженням $\text{CaCO}_3$ на мілководді	520
Руйнуванням вулканічного базальту	191	Осадженням $\text{CaCO}_3$ у глибинних водах	440
Процесами катіонного обміну	37		
<b>Всього</b>	<b>778</b>		<b>960</b>

<sup>4</sup> Тера (Т) - префікс у системі SI, що позначає  $10^{12}$  (1 000 000 000 000, один трильйон).



## Фосфор

Стаціонарні динамічні зміни Фосфору у водах Світового Океану, *пов'язані з біологічними процесами*. Для океанічної біомаси саме Фосфор у формі ортофосфат-іону  $\text{PO}_4^{3-}$  є



ключовим обмежувальним елементом у розвитку флори та фауни морів, річок та озер (на відміну від наземних рослин, для яких лімітуючим елементом зазвичай є Нітроген, що поглинається у формі нітрат-іону).

**В океані** відношення концентрації  $\text{NO}_3^-$ -іонів до концентрації фосфоровмісних йонів однакове і це означає, що вміст одного хімічного елемента контролює вміст іншого. *Цей взаємозв'язок зумовлює сталість відношення N/P у складі відповідних сполук*. Причина криється у тому, що концентрація Фосфору контролює активність азотфіксуючих організмів (які перетворюють атмосферний  $\text{N}_2$  в  $\text{NO}_3^-$ ), а отже, доступність Нітрогену для океанічного життя.

Фотосинтетична активність у верхній частині океану спричиняє включення неорганічного Фосфору в біомасу, що знижує його концентрацію. Тому у теплих поверхневих водах фосфати можуть повністю вичерпуватися.

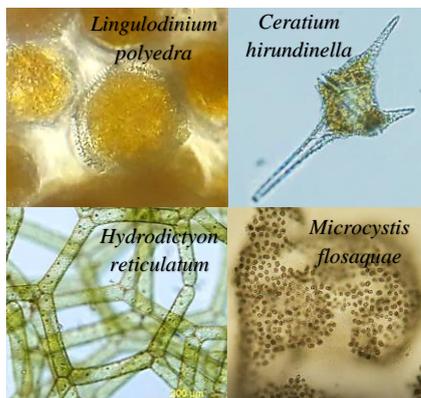
Один атом Фосфору може кілька разів обмінюватися між популяціями рослин, тварин і бактерій, перш ніж він зрештою опиниться в «біосмітті» (мертвому організмі або фекальних гранулах), що падає в глибинні води океану. З цього біосміття лише близько 1 % атомів Фосфору досягають дна, де вони потрапляють у відкладення – фосфорити та назавжди видаляються з кругообігу. Інші 99 % вивільняються у формі розчинного фосфат-іону  $\text{PO}_4^{3-}$ , який виноситься на поверхню в регіонах апвелінгу<sup>5</sup>. У середньому атом Фосфору проходить один цикл такого кругообігу приблизно за 1000 років, з яких лише кілька місяців буде витрачено на біомасу. Через 100 таких циклів атом виводиться з кругообігу та замикається у складі сполук донних відкладень. Новий атом Фосфору надходить в море з річковою водою.

**Фосфор унікальний тим, що основним джерелом його надходження є забруднення:** щорічно  $6,3 \pm 3,2$  млн т Фосфору потрапляють у водойми та океани. Близько половини цієї маси перебуває у формі зважених частинок органічних і неорганічних речовин, адсорбованих на глинах і частинках оксидів Феруму. Ці мінеральні частинки вимиваються з гірських порід. Відомо, що фосфати частково розчиняються, коли вони досягають океану.



Надмірне накопичення Фосфору спричиняє **евтрофікацію** – *сильне збагачення поживними речовинами*, основними екологічними наслідками чого є надмірний ріст і токсичне цвітіння

<sup>5</sup> Апвелінг - підйом глибинних вод у верхні шари океану.



водоростей. Бактерії, які споживають кисень, розкладають мертві водорості. Що більше водоростей, то інтенсивніший процес бактеріальної деградації, який вимагає і більше кисню. В екстремальних випадках можуть виникнути безкисневі «мертві» зони, в яких риба, ракоподібні або двостулкові молюски більше не можуть виживати.

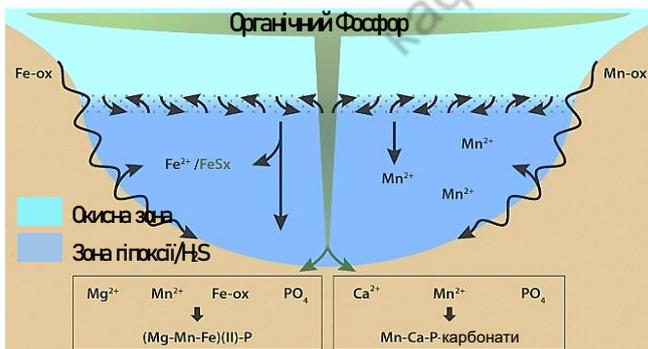
Щільні планктонні популяції або цвітіння води в евтрофних водах пов'язане з розмноженням *одноклітинних та нитчастих синьо-зелених водоростей* (у прісних водоймах помірних широт саме ця група є доміантною за чисельністю та біомасою), *ціанобактерій*, які майже завжди присутні і в *прісноводних озерах*. У помірних озерах спостерігається характерна сезонна зміна різновидів цих водоростей, мабуть, через їхні різні реакції на фізико-хімічні умови, створювані термічною стратифікацією<sup>6</sup>. Зазвичай нитчасті форми (види *Anabaena*, *Aphanizomenon Flosaquae* і *Gloeotrichia echinulata*) розвиваються першими одразу після початку стратифікації озера пізно навесні або рано влітку, тоді як одноклітинні-колоніальні форми (наприклад, види *Microcystis*) зазвичай цвітуть у середині літа або восени. Вони виділяють небезпечні для людей і тварин токсини, які за високої концентрації можуть не виводитися водоочисними спорудами. Окрім цього, водорості блокують доступ кисню та сонячних променів у товщу води, що спричиняє масову загибель мешканців водойм.

На узбережжі океану, морів або заток можуть також активно розмножуватись *діатомові водорості та динофлагеляти*, які зазвичай зумовлюють "червоні припливи". У Чорному морі ідентифікована динофітова водорість *Lingulodinium polyedra*. Ці представники мікросвіту виробляють токсини, що здатні накопичуватися в молюсках і спричинити отруєння людей, птахів та тварин, які їх споживають. Блакитне світіння моря ввечері та вночі – біолюмінесценція – властива представникам групи *динофітових водоростей*.

*Основним поглиначем океанічного Фосфору є органічні речовини*, які накопичуються у воді після відмирання морських організмів і утворюють *пул Фосфору*. Більша частина фосфоровмісного залишку видаляється осадженням з морської води внаслідок взаємодії з  $\text{Ca}^{2+}$  або з  $\text{Fe}(2+)$ . У гіпоксичних (концентрація кисню нижче 2 мг/л) та аноксичних умовах під час взаємодії з  $\text{Ca}^{2+}$  утворюється апатит, а з  $\text{Fe}^{2+}$  – віваніт ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ):



<sup>6</sup> Стратифікація - вертикальне шарування життєвого простору



Отже пул поховання Р – детрит<sup>7</sup> – складається із суміші органічного та аутигенного – Fe-P та Ca-P (наприклад, карбонат/флуорапатит) Фосфору, в якій може накопичуватись також Манган як супутній елемент. Поклади цих речовин формуються на океанічному дні у вигляді порід –

фосфоритів, які утворили більшість відомих родовищ фосфатів (75 %).

Відкладення фосфоритів відбувається у зонах, де морська вода атакує гарячий базальт, або під час утворення евапоритових відкладень. Але не зрозуміло, чому



у відкладеннях евапоритів на заході США більше Фосфору, ніж у всьому океані, тому очевидно, що довгостроковий запас Фосфору досі чітко не встановлений.



## Нітроген

Азот є найпоширенішим газом в атмосфері, і, як інші атмосферні гази, він розчиняється в поверхневих шарах вод Океану. Але більшість морських організмів не можуть



безпосередньо використовувати розчинений азот у тій формі, в якій він існує в повітрі ( $\text{N}_2$ ), тому він має спочатку бути перетворений на інші продукти морськими бактеріями. Деякі мікроорганізми (ціанобактерії) беруть розчинений  $\text{N}_2$  і перетворюють його на амоній ( $\text{NH}_4^+$ ) за допомогою *азотфіксації*. Частина цього амонію може безпосередньо використовуватись фітопланктоном, але з більшої його частини бактеріями синтезуються нітрит-іон ( $\text{NO}_2^{2-}$ ) або нітрат-іон ( $\text{NO}_3^-$ ) у процесах *нітрифікації*.

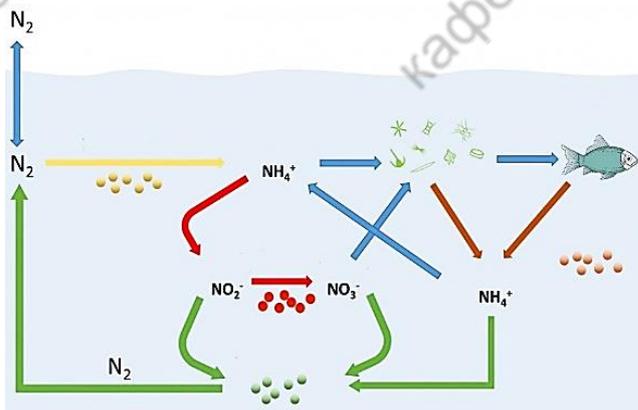


*Нітрати є основними сполуками Нітрогену, які використовуються первинними продуцентами<sup>8</sup> в океані; це основна поживна речовина, необхідна для фотосинтезу.*

Саме тому сполуки Нітрогену є одними з основних обмежувальних «поживних речовин» для фотосинтезу водоростей. Далі Нітроген, який споживає фітопланктон, передається організмам-споживачам. Коли ці організми відмирають,

<sup>7</sup> Детрит - дрібні частини відмерлих організмів рослин і тварин, завислі у воді або осаджені на дні водойми

<sup>8</sup> Продуценти - автотрофні організми, що створюють органічні речовини з неорганічних.



він знову повертається у води Океану через розкладання відходів і органічної речовини, які опускаються в глибші води. На глибині амоній-, нітрат- і нітрит-іони здатні зазнавати денітрифікації ще однією групою бактерій і перетворюватися на N<sub>2</sub>, який може знову увійти в цикл або обмінюватися з атмосферою.

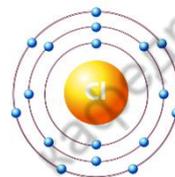
На відміну від інших основних елементів, Нітроген не утворює великих осадових відкладень; більшість Нітрогену, присутнього в мертвому органічному матеріалі видаляється. Завдяки цьому відбувається інтенсивний кругообіг Нітрогену між мілководними та глибоководними частинами океанів.

Справжньою складністю в побудові кругообігу для океанічного Нітрогену є дуже велика невизначеність у темпах основного надходження (фіксації) та виходу N<sub>2</sub>. Усі процеси є біологічно опосередкованими, але мало відомо про те, які організми реагують: де вони процвітають, як на них впливає місцеве постачання поживними речовинами тощо.



## Хлориди

Докази геології та палеонтології вказують на те, що солоність, а отже, і концентрація хлоридів у воді досить постійні протягом приблизно 600 мільйонів років. За цей геологічний час були періоди, коли кліматичні умови та рельєф узбережжя призводили до утворення евапоритів<sup>9</sup>, але це, очевидно, значною мірою компенсувалося поверненням евапоритових відкладів у море.



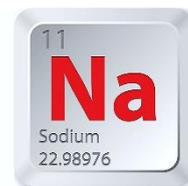
Природне надходження хлоридів з річок становить приблизно 215 Тг/рік, але насправді приблизно вдвічі більше надходить через забруднення. Вміст океанічного Хлору сильно розбалансований, однак час заміни Cl<sup>-</sup>-іону в океанах настільки довгий (87 мільйонів років), що це, ймовірно, не має довгострокового значення.

<sup>9</sup> Евапорити – це мінерали, які утворюються внаслідок випаровування розчинів.

## Натрій



Хоча Натрій пов'язаний з хлорид-іонами, він також бере участь в утворенні силікатних мінералів, вивітрюванні гірських порід і в катіонному обміні з глинистими відкладеннями. Його короткостроковий баланс є досить незбалансованим з тих же

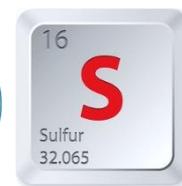
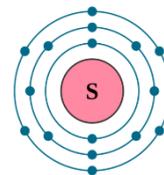


причин, що й баланс Хлору. У довгостроковому масштабі припускають, що Натрію видаляється з колообігу шляхом реакції з гарячими базальтами морського дна, тобто пов'язане з підводною вулканічною діяльністю.

## Сульфур



До морської води потрапляє значно більше Сульфуру у складі сульфат-іонів, ніж видаляється з осадом – головним чином у складі сульфатів – ангідриту  $\text{CaSO}_4$  та гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , і сульфідів – найчастіше піриту

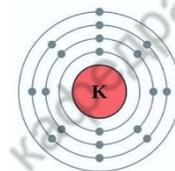


$\text{FeS}_2$ . Природне надходження річками становить 82 Тг S на рік, тоді як забруднення – 61 Тг/рік від річок і 17 Тг/рік від дощу та сухого осадження.

## Калій



Баланс Калію в океані вивчений недостатньо. Елемент незвичайний тим, що близько 60 % його загальної кількості надходить в річки. Вважається, що решта походить від підводного

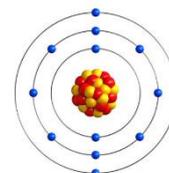


базальту. Досі немає остаточної відповіді на питання щодо виведення Калію з колообігу: вважають, що він фіксується за допомогою йонного обміну з ілітовими глинами.

## Магній



Магній важливий для росту різних морських організмів. Хоча він не так необхідний тваринам, як Кальцій і карбонати, підтримання стабільного вмісту Кальцію в морській воді неможливе без достатнього рівня Магнію. Деякі



живі істоти, такі як вапняні водорості (коралові водорості з вапняним скелетом *Lithothamnium calcareum*), молюски та морські їжаки, засвоюють більшу кількість Магнію. *Одне з найважливіших завдань Магнію –*

*сприяти тваринам і водоростям засвоювати Кальцій*. Магній також впливає на структуру скелетів коралів.



Невеликі коливання концентрації Магнію (20-30 мг/л) у морській воді не впливають на засвоєння Кальцію. Занадто високий вміст Магнію, до значень близько 1600 мг/л (ppm), призводить до високого споживання кальцій карбонату. Більші значення спричиняють хімічний дисбаланс у постачанні Кальцію, призводять до розчинення тканин у м'яких коралів і відшарування тканин у коралів з твердою скелетною структурою з  $\text{CaCO}_3$ .

Цей елемент незвичайний тим, що надходження його до річкової води збалансовано переважно реакцією з вулканічним базальтом. Біогенним шляхом з утворенням магнезійного кальциту (доломіту) видаляється лише 11% від загального вилучення Mg з океану. Сучасний запас Магнію був збалансованим за останні 100 мільйонів років. Однак більшість обширних родовищ доломітів утворилися давно з геологічної точки зору, тому довгостроковий запас Магнію погано вивчений.

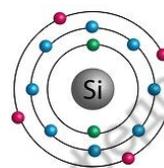
## Силіцій



Запаси кремнезему в Світовому океані оцінюються у  $5,3 \cdot 10^{18}$  г.

Сумарне надходження кремнезему в Світовий океан становить лише 2 %

від його осадження у вигляді опалового кремнезему,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і біоаккумуляції, насамперед, радіоляріями та діатомеями.



Щорічно біос вилучає з океану  $250 \cdot 10^{14}$  г  $\text{SiO}_2$ , що в багато десятків разів перевищує його надходження. Тому, на відміну від  $\text{CaCO}_3$ , океан скрізь *недостатньо насичений кремнеземом*, особливо біля поверхні, де морські організми виснажують його з високою ефективністю.

Єдиною формою *розчиненого кремнезему* в океані є дуже слабка ортосилікатна кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , яка практично не дисоціює у воді. У воді океану вміст її розчинної форми завжди в 5 – 50 разів перевищує вміст завислої колоїдно дисперсної кристалічної форми; і ця різниця збільшується з глибиною. Незважаючи на те, що розчинений кремнезем має найкоротший час заміни (21 000 років) серед усіх основних елементів в океані, його концентрація є надзвичайно постійною протягом геологічного часу.



*Підвищений вміст  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  у морській воді – це сприятливий, але не лімітуючий фактор для розвитку біосу.*



Біоседиментацію кремнезему ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) забезпечують зоопланктон (радіолярії), фітопланктон (діатомей), кремнієві губки та морські тварини. Майже всі радіолярії та діатомові водорості мікроскопічні – розмір клітин варіюється від 2 до 500 мкм.



До дна океану не доходить 97 % маси біоскелетів, оскільки вони розчиняються в товщі води. Лише 3 % біогенно вилученого кремнезему досягає дна, здебільшого у вигляді фекалій. З них 1,5 % ( $3,2 \cdot 10^{14}$  г/рік) розчиняється у верхньому шарі осадів в умовах лужного середовища мулових вод і знову повертається в наддонну воду, розсіюючись течіями.

Якщо раковини діатомей осідають на дно моря (або озера) після загибелі, вони можуть накопичуватися до такої міри, що утворюють товсті шари. З часом з них формуються осадові породи: діатоміти, пісковики або аргіліти (сланці). Діатоміт, що за зовнішнім виглядом нагадує крейду, здавна використовували так само, як цеглу, завдяки своїй вогнестійкості та легкості.



Аргіліти



Опали



Частина кремнезему хімічно взаємодіє з глинистими мінералами, а інша – перевідкладається в більш хімічно стійких формах – опал, кристобаліт, халцедон та кварц. У вигляді скелетних форм залишається незначна частина первинного біогенного кремнезему, хоча зміни відбуваються і в них.

## Геохімічні процеси за участю Світового океану

### Деякі висновки

Хоча відносні концентрації більшості елементів у морській воді в океанах є постійними, деякі елементи мають тенденцію до дуже нерівномірного розподілу уздовж вертикалі та меншою мірою по горизонталі. Нехтуючи високо локалізованим впливом підводних джерел і вулканічних жерл, ці коливання є прямим результатом видалення цих елементів з морської води організмами; якби море було стерильним, його хімічний склад був би майже однорідним.

Рослинне життя може існувати лише у верхній частині океану, де є достатньо світла для процесу фотосинтезу. Рослини разом із тваринами, які їх споживають, вибирають з води поживні речовини, знижуючи концентрацію

певних елементів у верхній частині моря. Коли ці організми гинуть, вони падають у нижні глибини океану у вигляді частинок. Під час спуску деякі м'якші частинки, утворені з тканин, можуть споживатись іншими тваринами та перероблятись. Згодом, однак, поживні елементи, які були включені в організми у верхній частині океану, потраплять у більш холодну, темну та фактично неживу нижню частину.

Змішування між верхніми і нижніми водними резервуарами океану відбувається досить повільно через більшу густину холоднішої води; середній час перебування молекули води в нижньому резервуарі становить близько 1600 років. Оскільки об'єм верхнього резервуара становить лише приблизно 1/20 від нижнього, молекула води залишається у верхньому резервуарі лише близько 80 років.

За винятком Оксигену – у формі розчиненого кисню, – всі елементи, необхідні живим організмам, виснажуються у верхній частині океану. У випадку основних поживних речовин P, N і Si ступінь виснаження є достатньо повним (близько 95%), щоб обмежити ріст організмів на поверхні. Ці три елементи називаються *біолімітуючими*. Декілька інших біопроміжних елементів демонструють часткове виснаження в поверхневих водах: Ca (1%), C (15%), Ba (75%).

Органічний компонент рослин і тварин має середній склад  $C_{80}N_{15}P$ . Примітно, що співвідношення N:P у морській воді (як на поверхні, так і в глибині) також становить 15:1; це порушує цікаве питання про те, якою мірою океан і життя еволюціонували разом.

У глибокій частині океану елементарне співвідношення C:N:P теж відповідає  $C_{80}N_{15}P$ , але з набагато більшою абсолютною кількістю цих елементів. Згодом частина цієї глибокої води повертається на поверхню, де N і P швидко поглинаються рослинами. Але оскільки рослини можуть використовувати лише 80 з кожних 800 атомів Карбону, то 90 % C залишатимуться в розчиненій формі, переважно у вигляді  $HCO_3^-$ -іону.

Океани можна розглядати як продукт гігантського кислотно-лужного титрування, під час якого карбонатна кислота, присутня в дощі, реагує з основними матеріалами літосфери. Ювенільна (термальна, глибинна) вода, яка надходить з дна океану, є кислою і частково нейтралізується основними компонентами базальту, з якими вона реагує. Поверхневі породи містять переважно Алюміній, Силіцій і Оксиген у поєднанні з лужними та лужноземельними металічними елементами, головним чином Калієм, Натрієм і Кальцієм.  $CO_2$  і вулканічні гази в дощовій воді реагують з такою водою, утворюючи розчини, що містять катіони металічних елементів та  $HCO_3^-$ -іон, у яких деяка кількість гідратованого  $SiO_2$  перебуває у зваженому стані. Твердий матеріал, що залишився, – це глина, наприклад каолініт,  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ .

*До нових зустрічей!*