



Гидрохимия.

Вода.

П.Н.Маккавеев

Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН

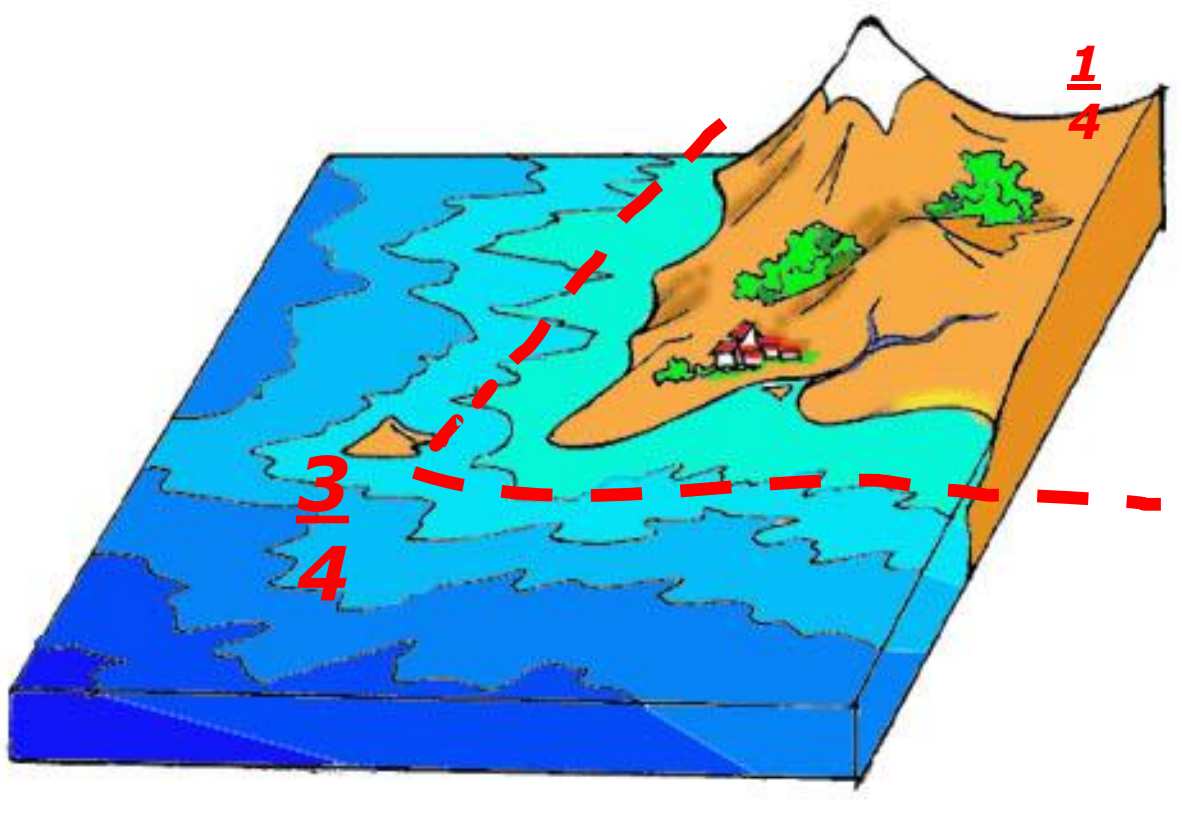
«Земля же была безвидна и пуста и дух Божий носился над водою»

Ветхий завет, книга Бытия

«Неужели неверующие не верят, что небеса и земля были единым целым и что мы разделили их и сотворили всё живое из воды.

Неужели они не уверуют»

Коран, 25:30



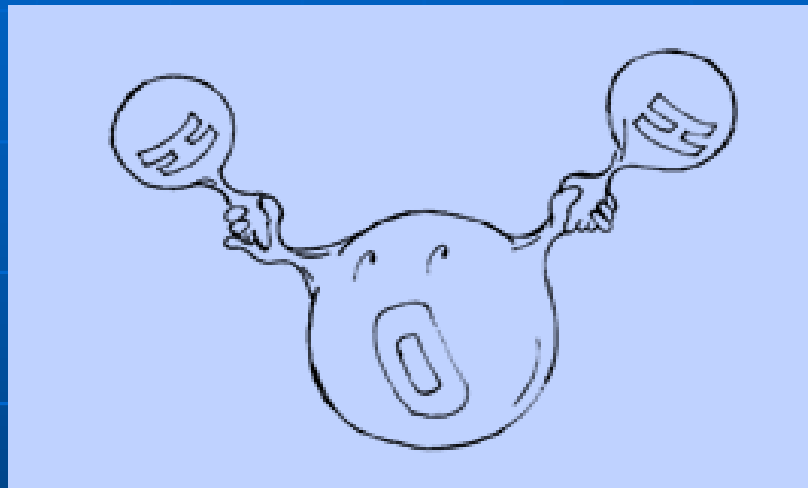
Мы живем на планете, которую более правильно называть не планета "Земля" , а планета «Океан» или «Вода» Океан занимает большую часть поверхности планеты - 361 миллион кв. километров или 70,8 процентов. Только оставшиеся 29,2 процента или 148 миллионов кв. километров занимают материки и острова. То есть на каждый участок суши приходится почти в три раза больше поверхности океанов или морей. Кроме того вода в том или ином виде присутствует на суше. Это реки и озера, временные потоки (ручьи, лужи), мерзлота и ледяные покровы, почвенная влага, подземные воды, вода связанная в химических соединениях, водяной пар в атмосфере. Практически нет на поверхности нашей планеты места, где мы не найдем воды. Вся вода, содержащаяся в океанах, морях, текущая по земле и под землей, содержащаяся в атмосфере, называется "гидросфера" - водная оболочка Земли. Всего в гидросфере содержится 1389,5 миллионов кубических километров воды, а 96,5 процентов от всей этой воды собрано в Мировом Океане.

Запасы воды в природе 10^6 кв.км

Мировой океан	1338.00
Подземные воды	23.40
Ледники	24.05
Воды озер	0.176
Воды болот	0.011
Вода в реках	0.002
Вода в атмосфере	0.013

Вода – аномальное вещество!

СВОЙСТВА ВОДЫ



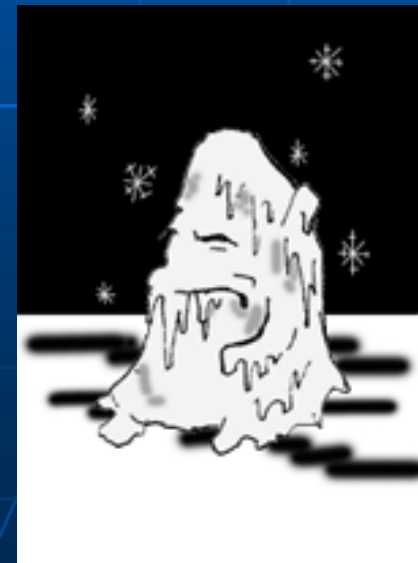
- что же такое вода, к какому классу химических соединений можно её отнести?

Если бы вода была "нормальным" химическим соединением с формулой H_2O , то:

- Вода замерзала бы при температуре минус 100°C , а кипела при температуре 70°C ниже нуля. Диапазон существования жидкой воды составлял бы всего 30° по шкале Цельсия,
- Чем ниже температура тем более плотной и тяжелой становилась бы "нормальное" химическое соединение H_2O , также как и большинство других жидкостей. Плотность привычной нам воды тоже увеличивается при понижении температуры, но когда температура достигает 4°C , плотность воды опять начинает уменьшаться и вода становится легче.
- Теплота плавления и теплота парообразования (количество тепловой энергии, необходимое для того, чтобы заморозить или испарить воду) у химического соединения H_2O должны были бы быть значительно ниже, чем у реальной воды.
- Теплоёмкость ("способность" воды накапливать тепловую энергию) реальной воды значительно выше, чем у других известных нам в природе жидкостей (кроме жидкого аммиака).

Мир с «нормальной водой»

- Представить трудно, а возникновение жизни в нем невозможно (тем более разумной).



Зачем надо исследовать?

- Водные потоки связаны в единую транспортную линию (по определению М.А.Глазовской – «блоки каскадных систем» различного порядка), переносящую вещество с материка в море (океан).
- Реки дренируют огромные пространства суши, и величина речного стока и химический состав вод служат интегральным показателем биогеохимического состояния бассейна их водосбора.
- Состав воды служит чувствительным и ранним индикатором климатических изменений, по химическому составу вод и его динамике можно судить об изменениях гидрометеорологических условий и интенсивности антропогенной (техногенной и бытовой) нагрузки в бассейнах водосбора рек.
- Запас питательных веществ может растворенных в воде определяет потенциальную первичную продукцию водоема.

- 1 – мониторинг климатических изменений и их прогноз;
- 2 – определение продукционного потенциала водных экосистем;
- 3 - определение техногенной нагрузки и изменений, связанных с хозяйственной деятельностью, включая прогностические оценки;
- 4 – понять, а как же оно всё устроено

Что содержится в воде?

- **Главные ионы** это основа солевого состава вод. На их долю приходится 99,99% всех растворенных веществ.
- **Биогенные элементы** - это вещества без которых невозможно развитие жизни в океане. Это те вещества, которые извлекаются из воды животными и растениями для построения своего тела.
- **Растворенные газы**
- **Органическое вещество.**
- **Микрокомпоненты**, вещества растворенные в воде в количествах менее одной тысячной грамма на литр.
- **Загрязнители.**

Объект изучения гидрохимии

Главные ионы

- 11 элементов основного солевого состава –
- ***Cl Na Mg S Ca K Br C Sr B F***
- *Пресные воды (< 1 g/kg)*
- *$\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$*
- *Солоноватые воды (1 – 24 g/kg)*
- *Соленые воды (> 24 g/kg)*
- *$\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$*
- *Закон «постоянства солевого состава» для океанских вод*
- *Гиперсоленые воды (> 40 g/kg)*

Растворенные газы

- Все газы содержащиеся в атмосфере
- Все газы поступающие при дегазации мантии
- Продукты жизнедеятельности водной биоты
- Наибольшее значение для водной среды имеют : O_2 , CO_2 , CH_4 , NH_4 , H_2S

Биогенные элементы

- Химические элементы, которые входят в состав органических соединений и необходимы для жизни водных организмов

- *P* *N* *Si*

- *O, C, S, Fe, Mg, Ca, K*

Органическое вещество

- Живое и косное
- Автохтонное и аллохтонное
 - - образовавшееся в водоёме или принесенное с материковым стоком
- Растворенное и взвешенное
 - - взвесь, коллоиды, истинно растворенное
- Растворенное органическое вещество
 - - углеводы (безазотистое органическое вещество);
 - - белки (азотосодержащее органическое вещество);
 - - липиды (содержат радикалы фосфорной кислоты);
 - - гумусовые и фульвовые кислоты

Микроэлементы

- Химические элементы содержание которых не превышает 1000 мкг/л (10^{-6} г/л). Это практически вся таблица Менделеева.
- Микроэлементы делятся на 2 группы:
 - Стабильные;
 - Естественные радиоактивные элементы.

Основные группы процессов влияющие на химический состав вод

■ Изменение характеристик среды

- Температура
- Соленость
- Давление
- Освещенность
- Стратификация вод.
- Изменение агрегатного состояния воды

■ Биохимические процессы

- Синтез органического вещества
- Окисление органического вещества

■ Процессы переноса

- Адвективный, турбулентный и гравитационный перенос
- Обмен на поверхностях раздела (вода – воздух, вода – твердое вещество, вода – живые организмы)

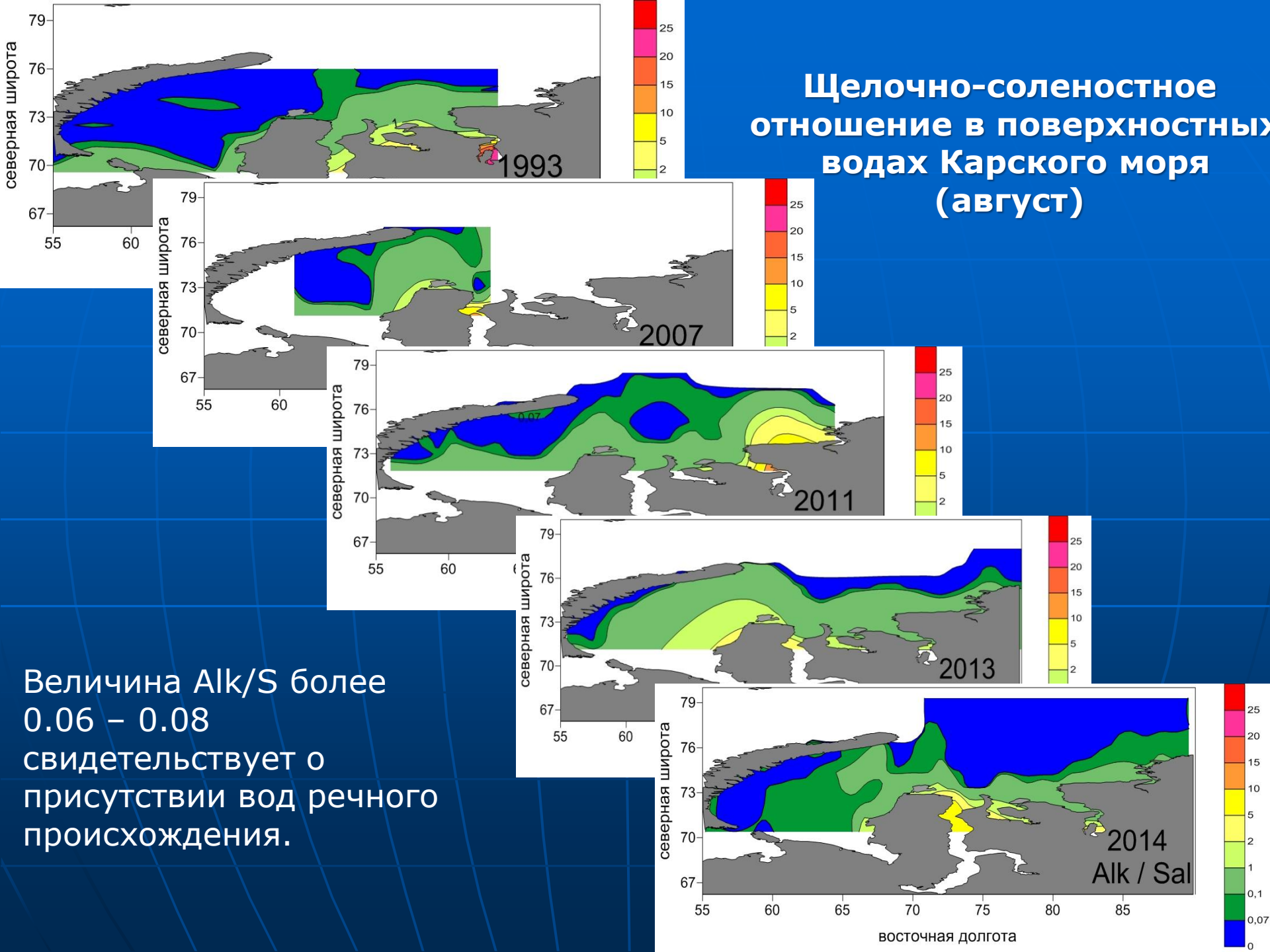
Объекты классической («мокрой») гидрохимии

- Биогенные элементы
 - Растворенные газы
 - Органические формы азота, фосфора, углерода
 - Компоненты карбонатной системы
-
- **Это «АНАЛИЗЫ ПЕРВОГО ДНЯ»**

Практические задачи полевых работ

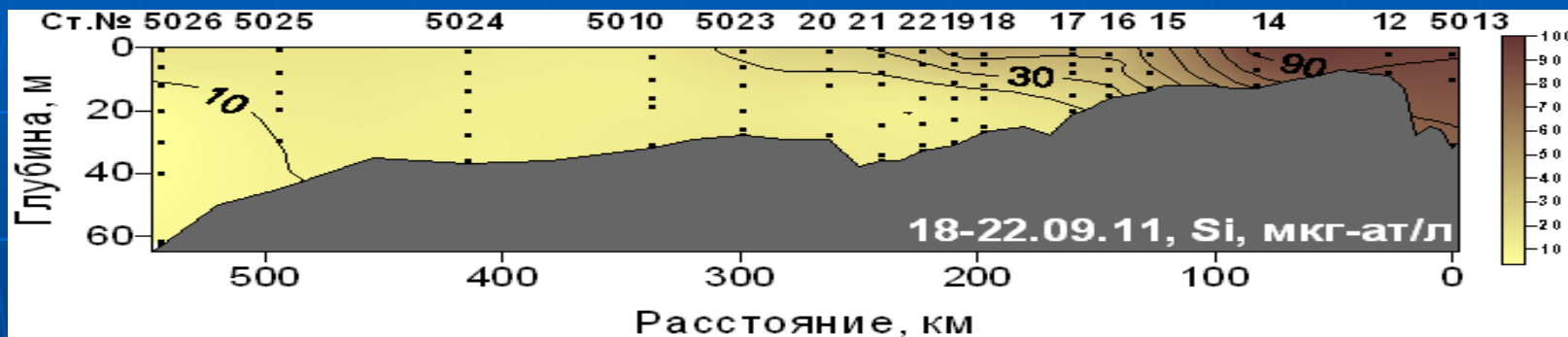
- а) Для исследования переноса и трансформация вод (водных масс) более всего подходят консервативные и /или квазиконсервативные параметры.
- б) Для оценки потенциальной продуктивности вод необходимо учитывать запас доступных соединений азота и фосфора.
- в) Оценка степени антропогенного воздействия на водные экосистемы требует привлечения всего комплекса гидрохимических наблюдений и достоверных «фоновых» величин. Как показатели для бытовых и сельскохозяйственных стоков более информативны различные формы азота, для промышленных стоков необходимо привлекать данные по содержанию тяжелых металлов, в районах добычи углеводородного сырья или интенсивной транспортной нагрузки необходимо контролировать содержание углеводородов.

Щелочно-соленостное отношение в поверхностных водах Карского моря (август)



Величина Alk/S более
 $0.06 - 0.08$
свидетельствует о
присутствии вод речного
происхождения.

Для устьевых областей крупных рек характерны «сложные» фронтальные зоны, в которых на уровне первого геохимического барьера зона контакта вод представлена вертикальным фронтом. Ниже по течению изолинии выполаживаются, становясь практически горизонтальными, и далеко простираются в сторону приёмного водоёма.

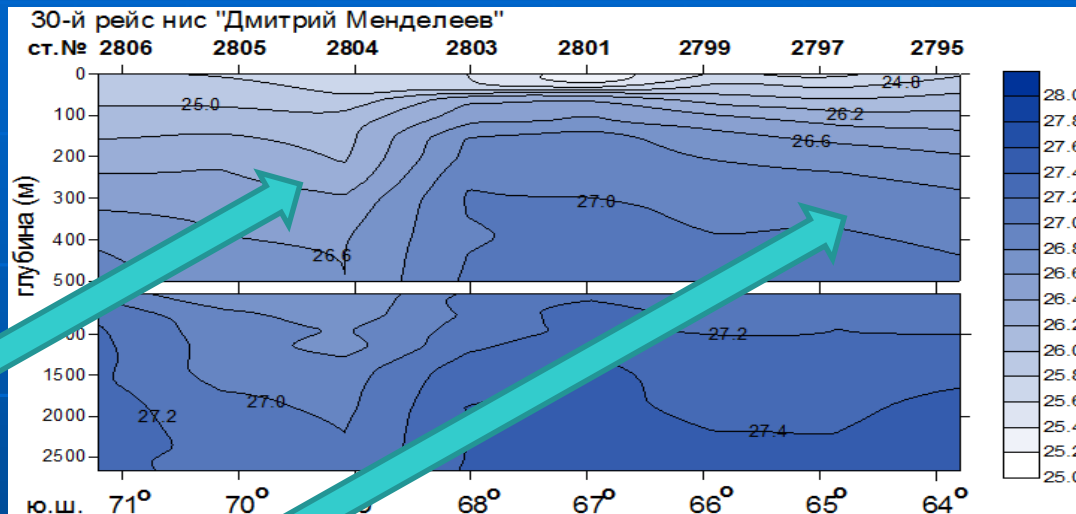


Распределение растворенного кремния (мг-ат/л) на разрезе в Енисейском заливе. 59-й рейс НИС «Академик Мстислав Келдыш», сентябрь 2011 г

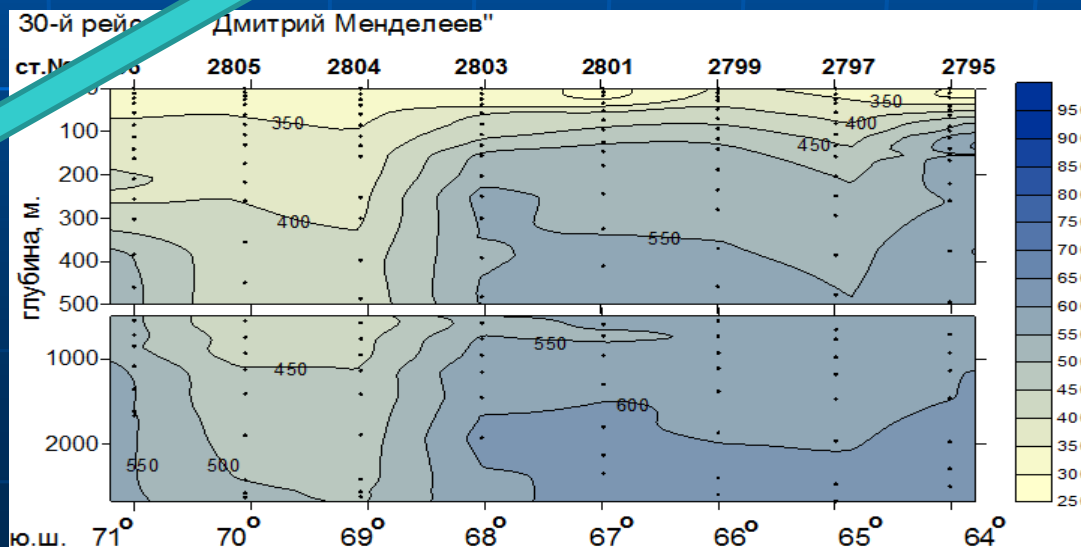
Фронтальные зоны

Распределение величины C_{tot} и pCO_2 в районе субантарктического фронта. 30-й рейсе нис «Дмитрий Менделеев» (эксперимент «Южный океан» 1983 г.).

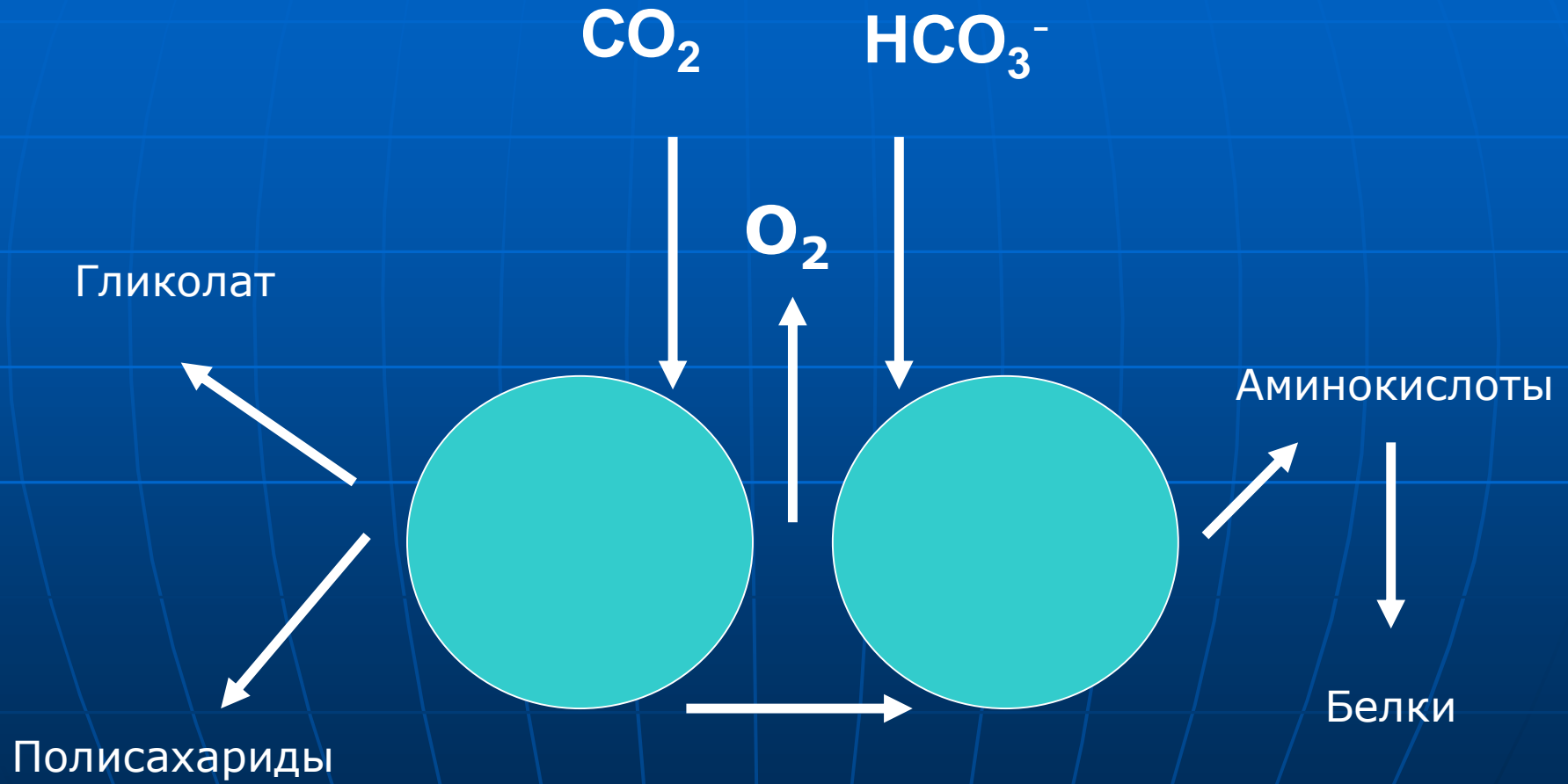
Поверхностная антарктическая вода



Поверхностная субантарктическая вода



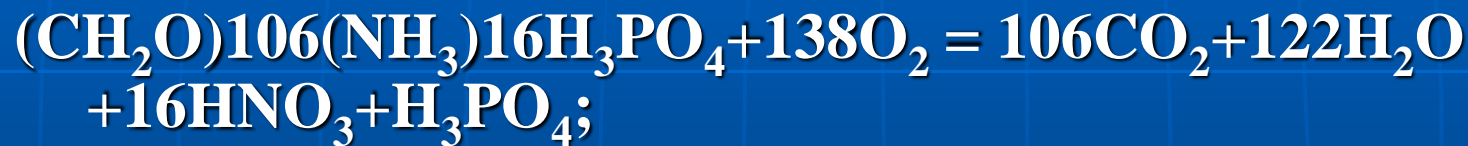
Основные пути превращения углерода ассимилированного морскими водорослями (Кобак, 1988).



$\text{P} : \text{N} : \text{C} : \text{O}_2 = 1 : 16 : 106 : 138$ (Redfield et al., 1963)

1. потребление двуокиси углерода при фотосинтезе
 $n \text{ CO}_2 + 2 n \text{ H}_2\text{A} + \text{свет} \rightarrow g (\text{CH}_2\text{O}) n + n \text{ H}_2\text{O} + 2 n \text{ A}$
где: H_2A – донор водорода, например H_2O , H_2F , H_2S .

2. кислородное окисление мертвого органического вещества
(уравнение Ричардса)



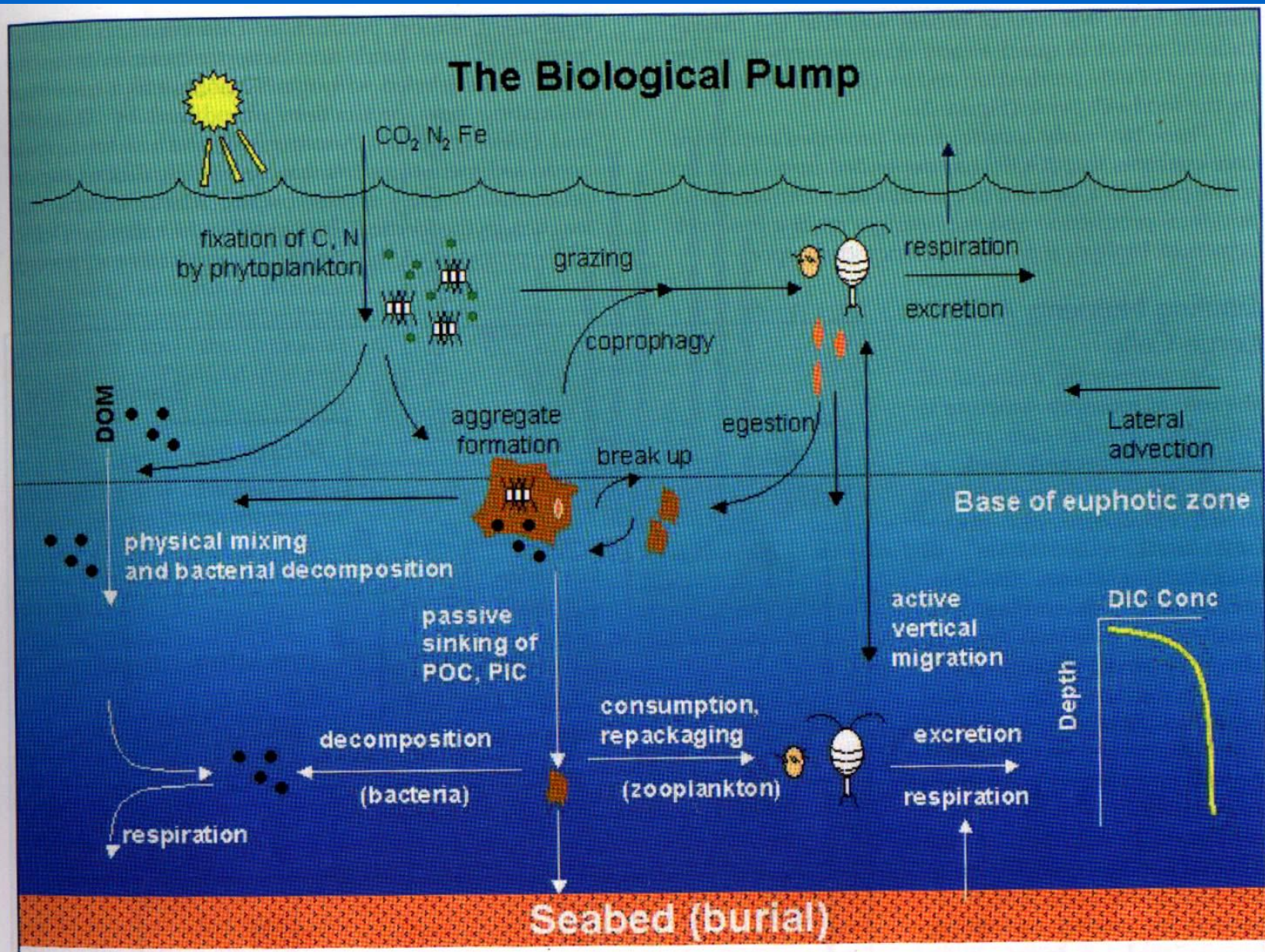
■ 3. окисление при недостатке кислорода:



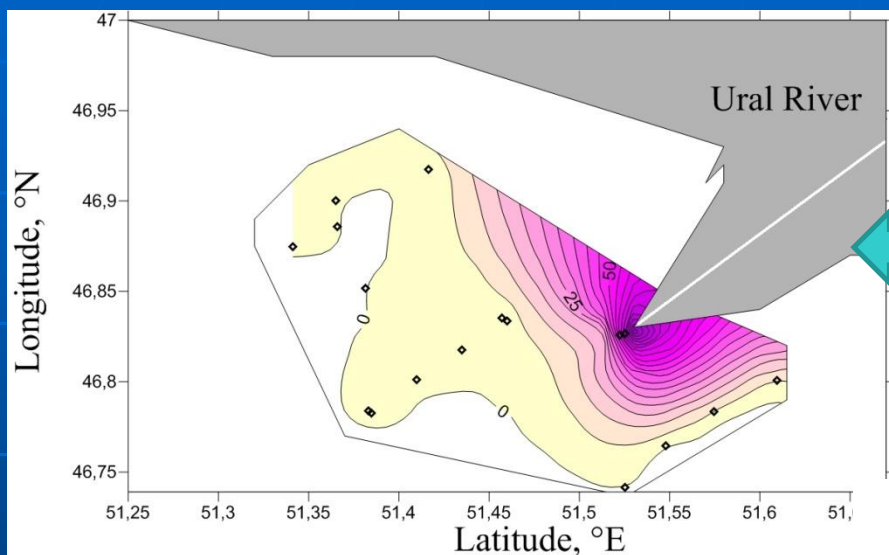
■ или в процессе бактериальной редукции сульфатов :



Биологический «насос»

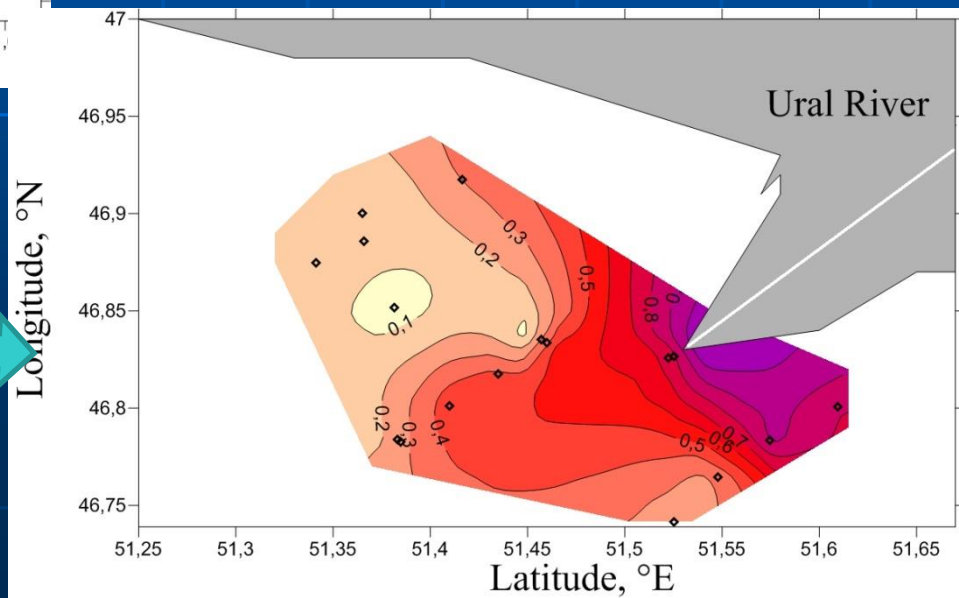


Приустьевой район р. Урал. Весна 2016 г.

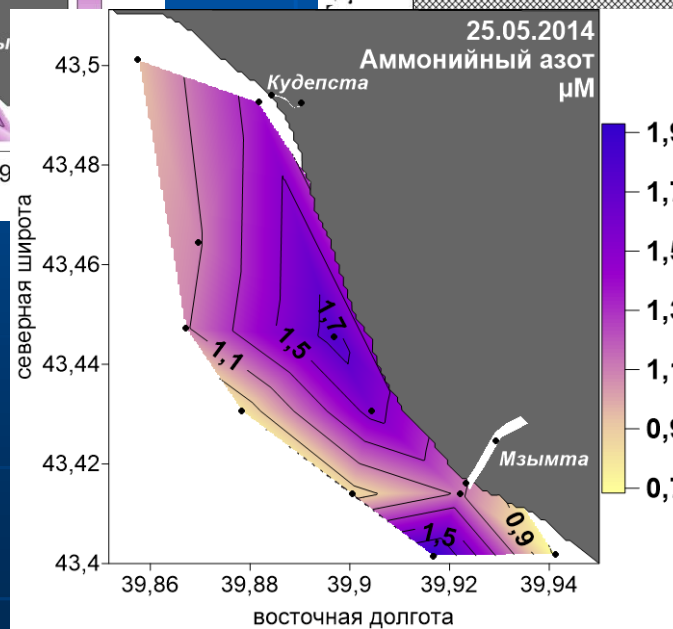
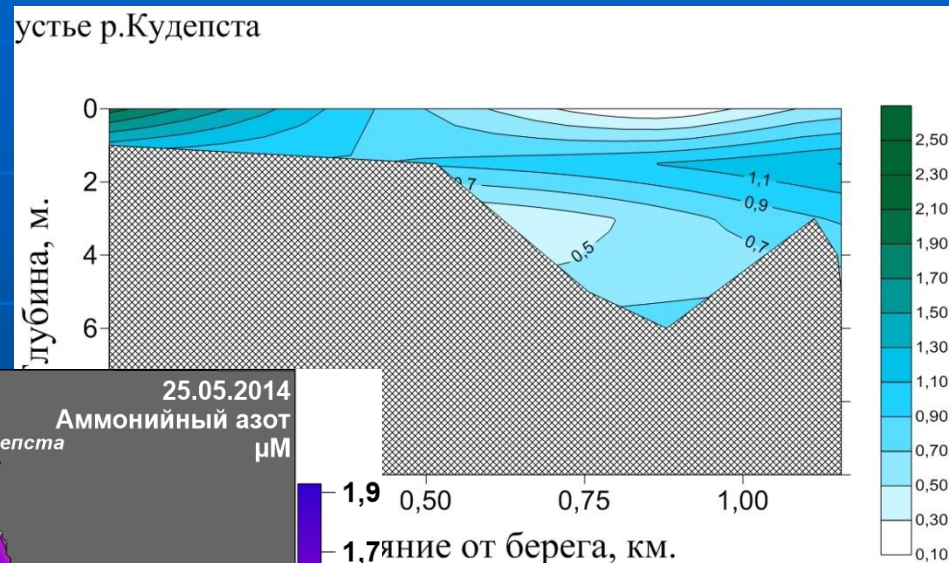
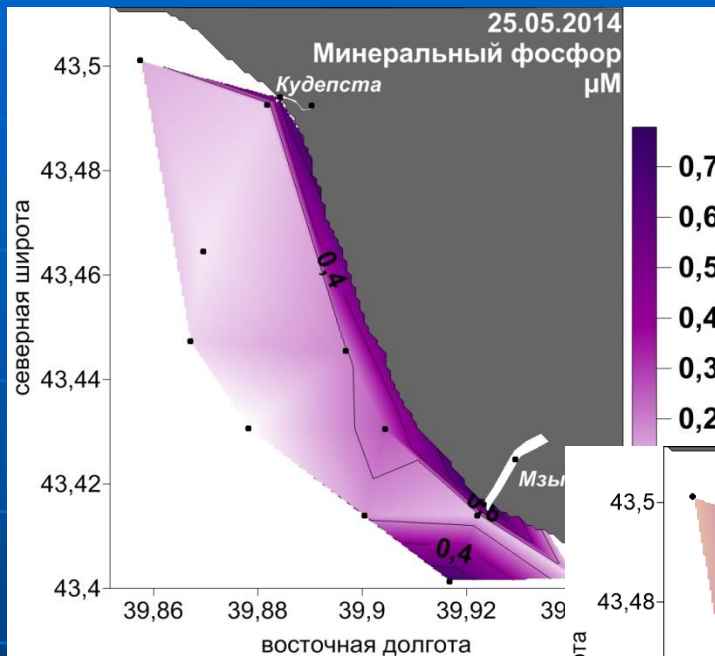


Нитратный азот (мкМ)

Нитритный азот (мкМ)



Район Большого Сочи, 2014 г.



Часть 2

Как исследовать?

Определить масштаб явления,
которое хотим изучить

Особенности водной среды 3-мерность и
значительная изменчивость во времени

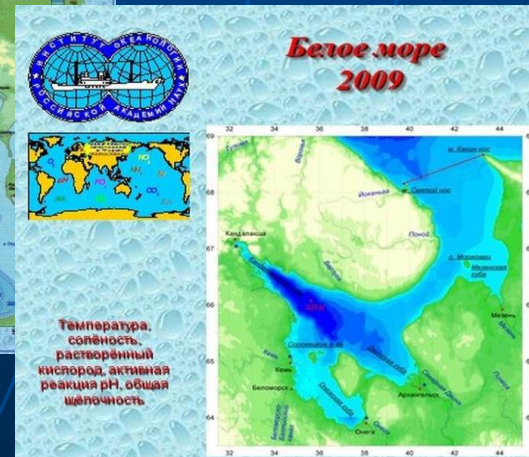
ШАГ 1

Как исследовать?

Во-первых , определить с тем, что мы исследуем и для чего.

Начинать работы надо со сбора и анализа архивных материалов:

- данные ВНИИГМИ-МЦД Росгидромета;
- World Ocean Atlas Лаборатории климата океана Национального центра океанографических данных Национального агентства по исследованию океана и атмосферы (США);
- региональные базы данных открытого доступа;
- и прочие источники



Иерархия пространственных масштабов

Геохимия

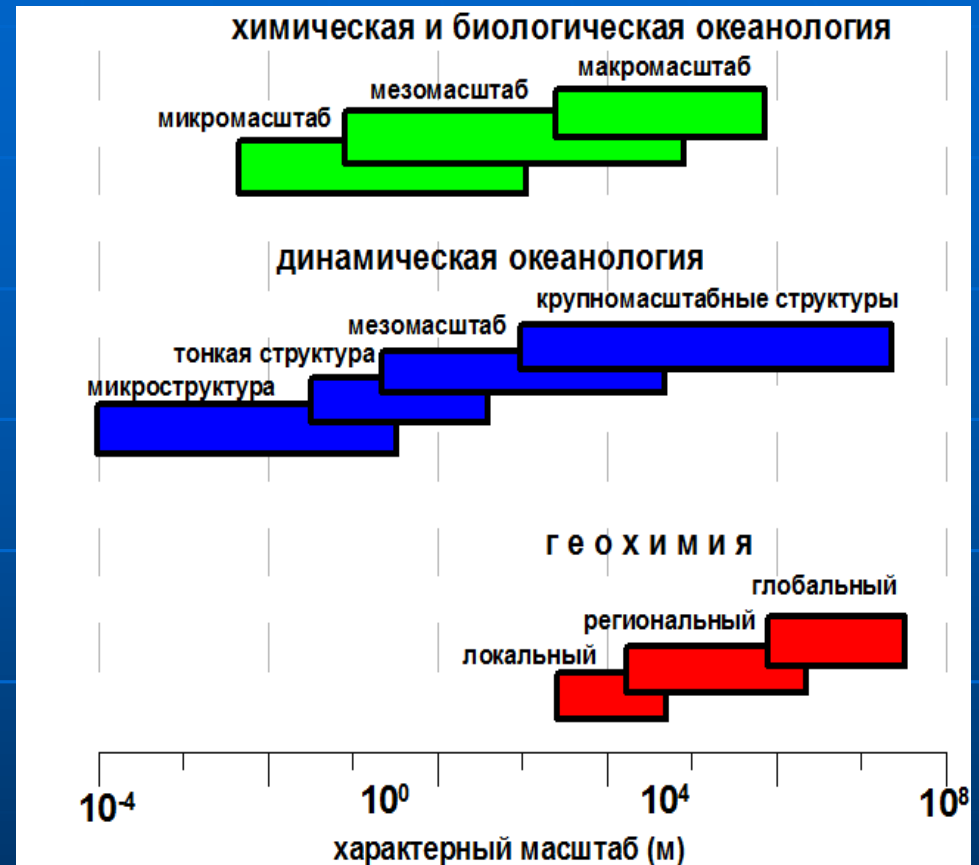
локальный (с площадью до 100 кв.км),
региональный (от 10^2 до 10^6 кв.км),
глобальный (от континентов до всей
поверхности планеты)

Динамическая океанология

микроструктура (от доли мм до 1-2 метров),
Тонкая структура (от 10 см до десятков
метров),
Мезомасштаб (от метров до десятков
километров),
Крупномасштабные структуры (от сотен
метров до всего океана)

Химическая и биологическая океанология

Микромасштаб (от первых сантиметров до
100 метров),
Мезомасштаб (от десятков метров до
десятков километров),
Макромасштаб (от сотен метров до тысяч
километров)



Иерархия временных масштабов

Геохимия

Техногенное время (время реакции на антропогенное воздействие),

Экологическое время (необходимое для формирования ландшафта),

Педологическое время (один или несколько циклов выветривания)

Геологическое время (десятки тысяч и миллионы лет)

Динамическая океанология

Микроструктура (от доли секунды до десятков минут),

Тонкая структура (от часов до десятков суток),

Мезомасштаб (от суток до лет),

Крупномасштабные структуры (до нескольких лет)

Химическая и биологическая океанология

Микромасштаб (минуты и часы),

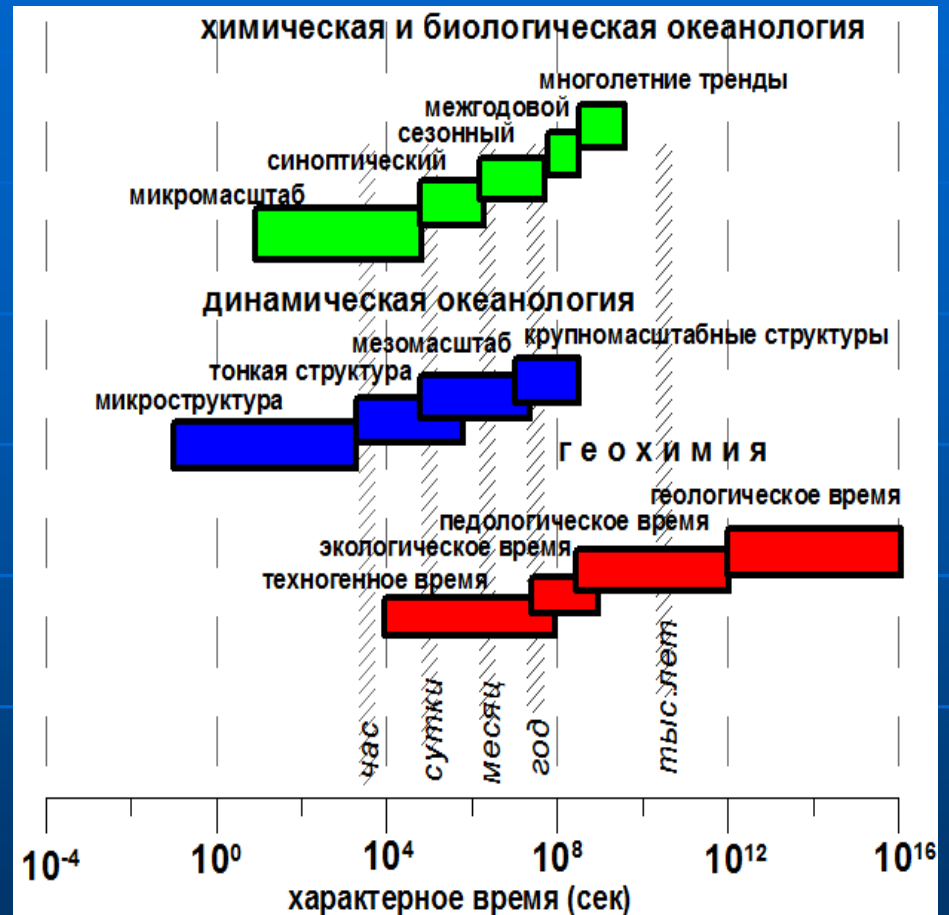
Суточный (сутки),

Синоптический (от нескольких суток до десятков дней),

Сезонный (год),

Межгодовой (от нескольких лет до десятков лет),

Долгопериодные тренды (от нескольких десятков до сотни)



Выбор горизонтов наблюдения

- При исследовании водной среды надо помнить о 3-х мерности распределения её свойств, просто площадное распределение может быть недостаточным для получения истинной картины распределения свойств.
- В советское горизонты отбора проб были строго регламентированы
- В настоящее время, как правило, их сокращают, минимальный набор – поверхность и придонный. Чаще добавляется - над слоем скачка плотности, под слоем скачка плотности,
- Чем больше запланировано горизонтов, тем информативнее результат, но и дороже обходится.

Выбор периодичности наблюдений

- Надо исходить из пространственно-временных градации изменчивости.
- Как правило применяются:
 - **Суточные наблюдения** – когда сутки или больше наблюдения проводятся через определенное количество часов (1 – 3 часа);
 - **Наблюдения годового цикла** – в продолжение года или более определения проводятся с определенной периодичностью ;
 - **Сезонные наблюдения** – наблюдения проводятся в характерное время для сезона (зима, весна, лето, осень) или в теплое и холодное время.
- **Непериодические наблюдения**
- **Производственная необходимость** – фоновый мониторинг, строительный и эксплуатационный мониторинг, аварийная ситуация

ШАГ 2.

Организация сети наблюдений

Морские исследования



Расстояние между станциями на разрезе :

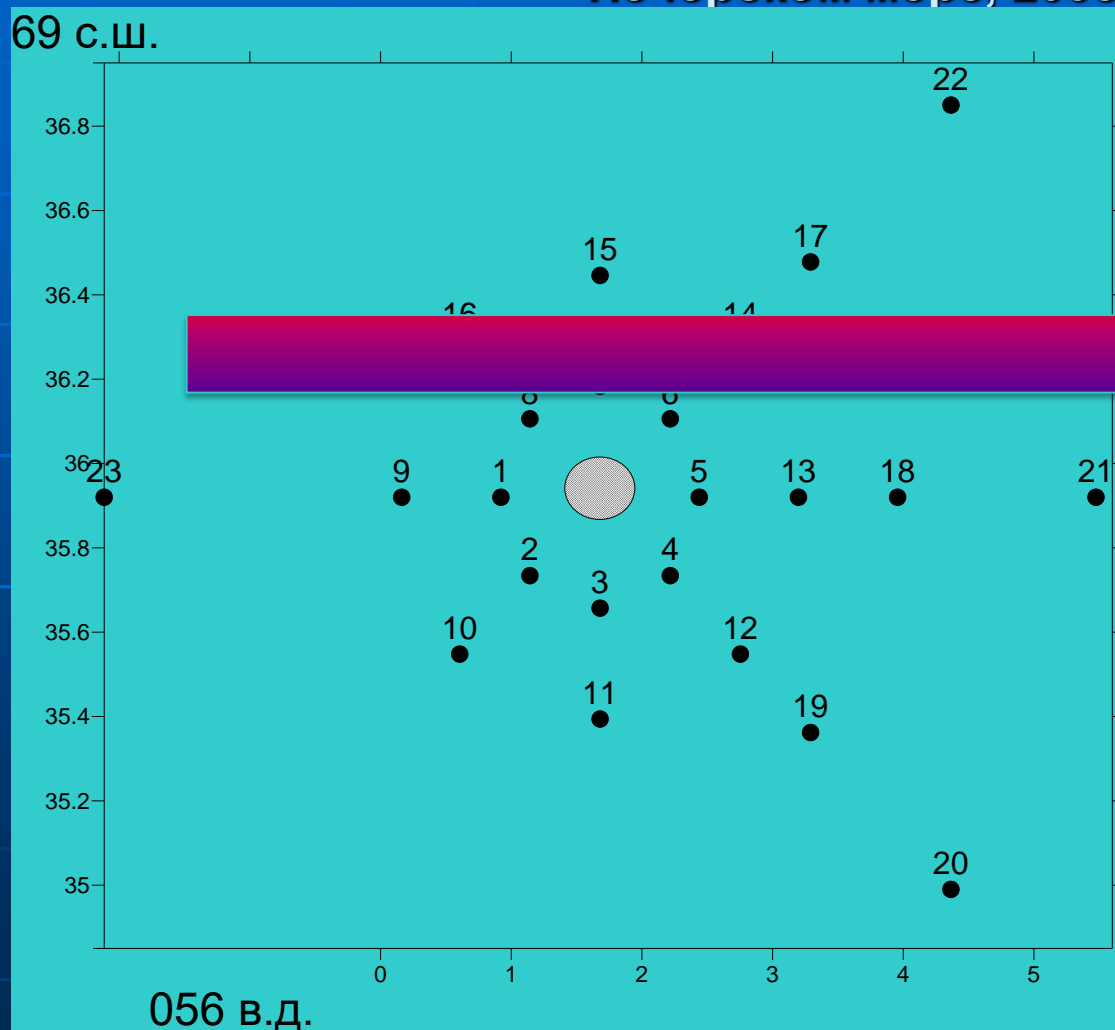
- в открытом океане – 60 – 120 миль;
- в морях – 30 – 60 миль;
- в прибрежных районах 10 – 30 миль.

Горизонты наблюдений : 0, (5), 10, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500 м , до 5000 м через 500 м, а глубже через 1000 м до дна.

В гидрологии суши – отбор на метеопостах и «с учетом особенностей объекта». Горизонты отбора – поверхность и придонный.

Примеры организации сети наблюдений в открытом море

Выполнение экологического мониторинга бурения поисковых
(разведочных) скважин на Долгинском нефтяном месторождении в
Печорском море, 2008 г.



Наиболее вероятное
направление переноса
вод



Примеры организации сети наблюдений в приустьевом участке

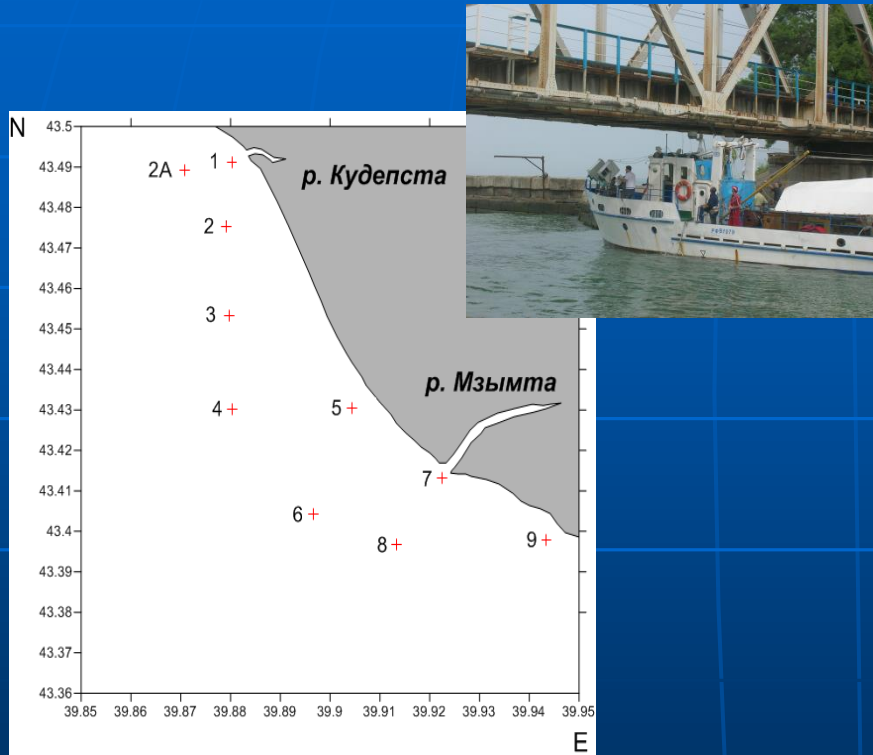


Схема расположения станций измерений на полигоне «Большое Сочи», Май 2011 г.

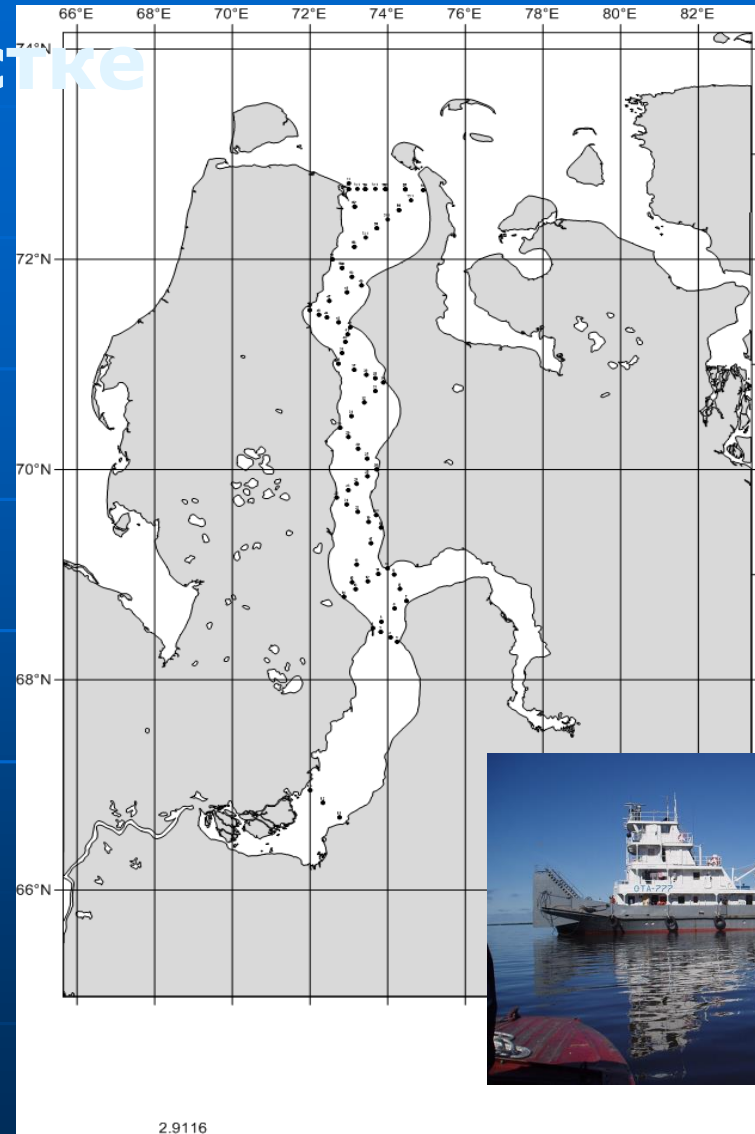
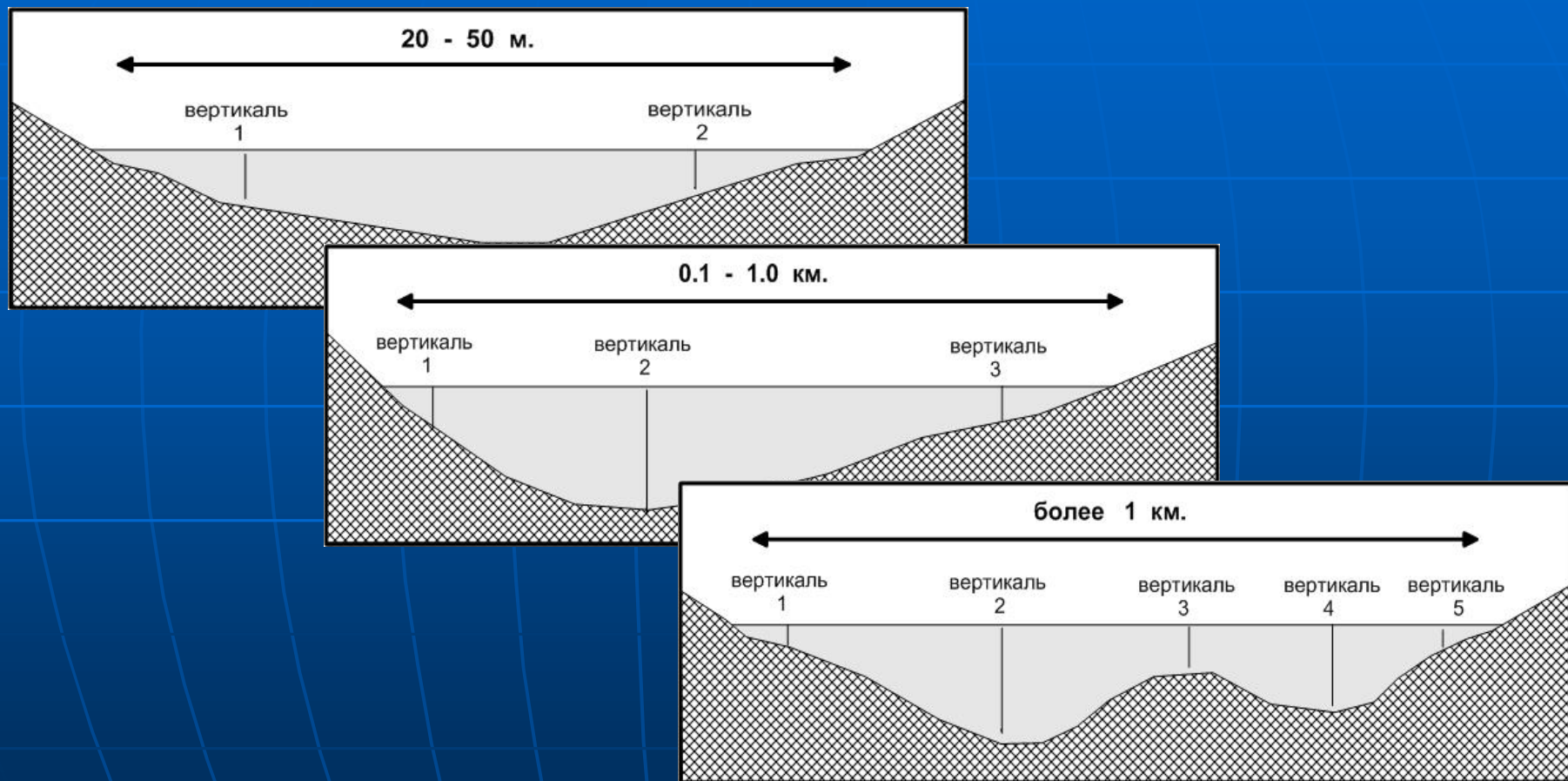


Схема расположения станций измерений в Обской губе. Июль 2010 г.

Примерная схема расположения станций (вертикалей) отбора проб воды по створу водотока (вне стационарных постов).



ШАГ 3

Отбор проб

Во время пеших маршрутов



С малых плавсредств



С больших (и не очень) судов



Как отбирать пробы



- 1 – батометры;
- 2 – зонд-батометры;
- 3 – «кишкотрос», то есть подача шлангом;
- 4 – пробоотборники для поверхностей раздела;
- 5 – «дистанционные методы»

Прибор «ВЕДРО»



ШАГ 4

Проведение анализов

Часть проб можно законсервировать и отправить в лабораторию , но

- 1 – часть анализов требуется обработать не позднее 6 – 12 часов от времени отбора;**
- 2 – не всегда возможно переправлять пробы воды к стационарным лабораториям;**
- 3 – результаты анализов требуется получить быстрее (и дешевле).**

Возможны следующие варианты :

Береговая временная лаборатория

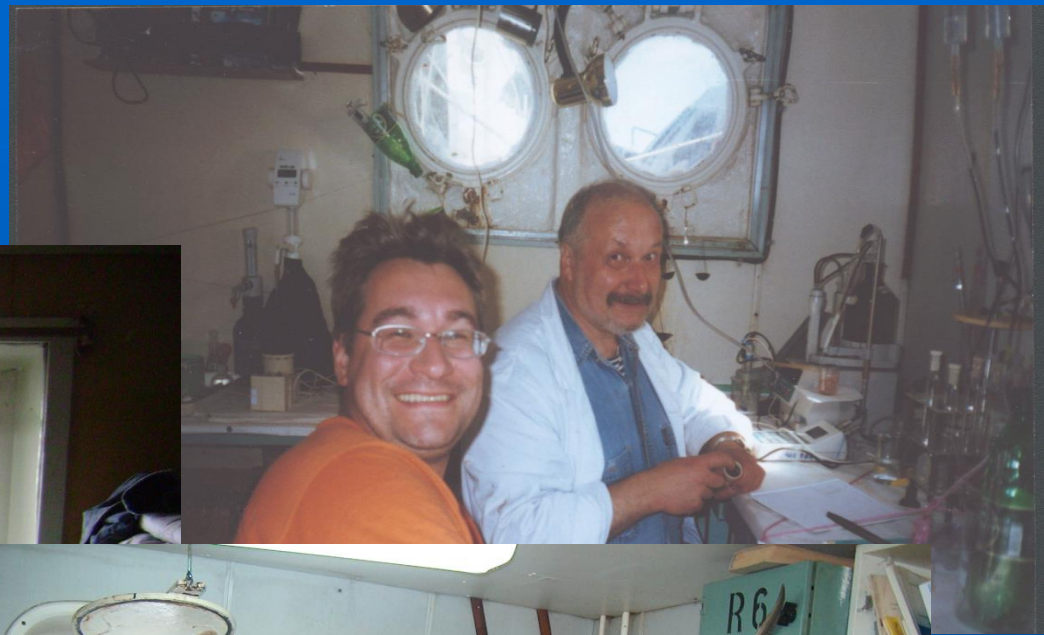
Судовая лаборатория

Быстрая доставка в стационарную лабораторию

Временная береговая лаборатории



Судовая лаборатория постоянная или временная



Стационарные лаборатории



Для оптимизации пространственно-временного разрешения схем отбора проб (обеспечения достоверных результатов оценки при минимально необходимых затратах)

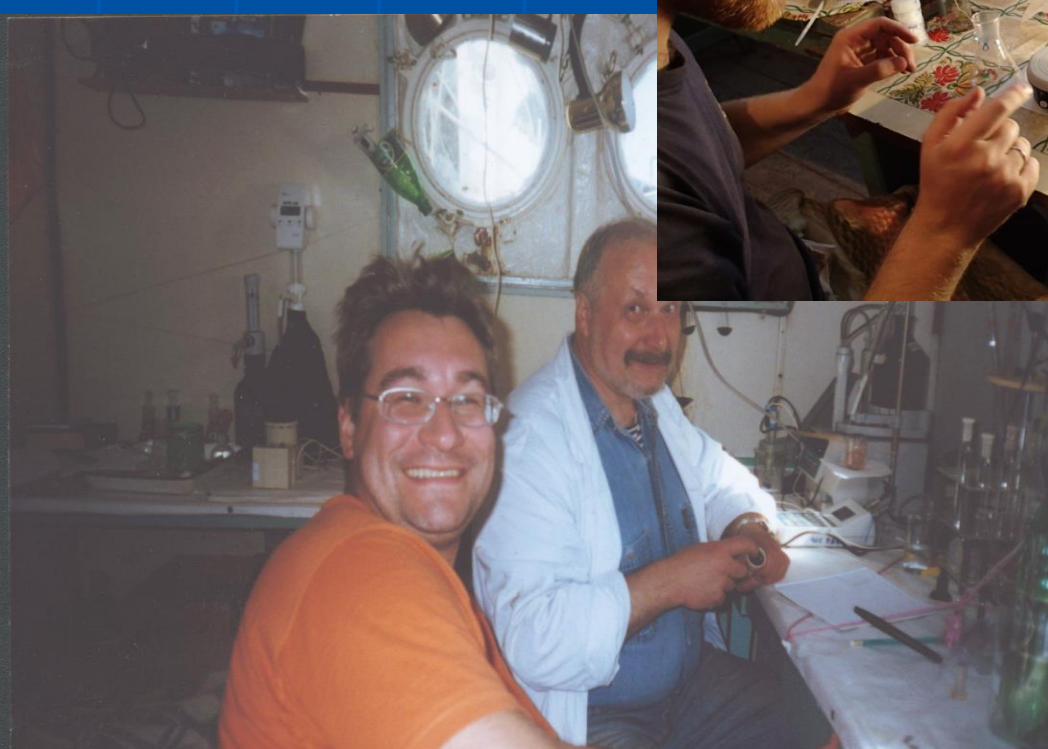
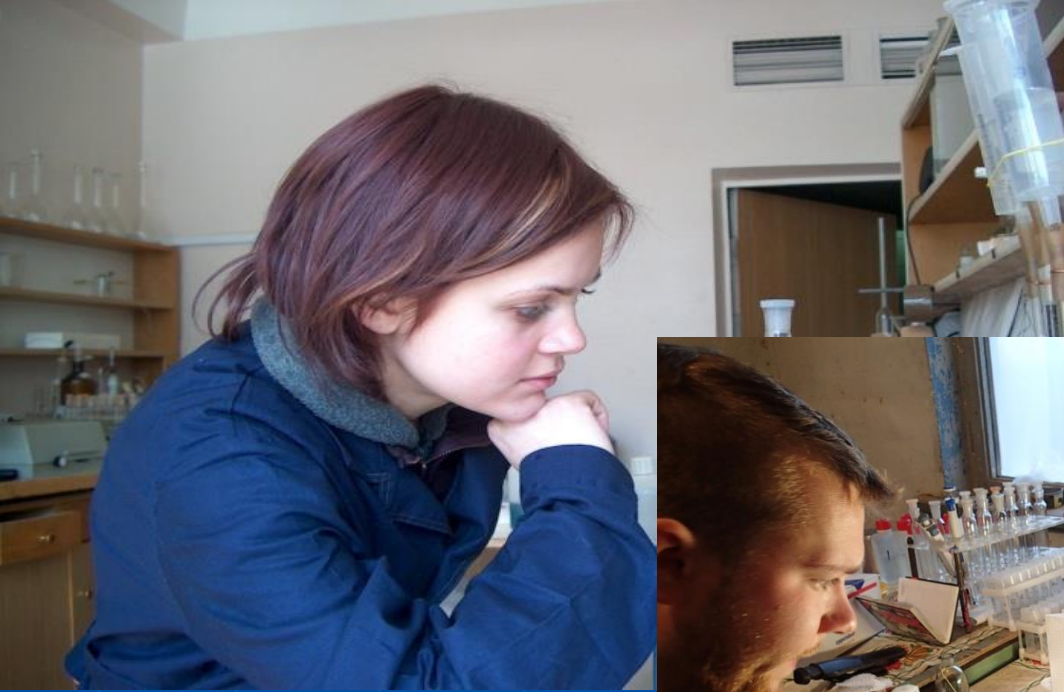
а) Перед началом работ четко определять выбор объекта и цель исследования. Очевидно, для оценки состояния средних и малых географических объектов, отбор параметров среды должен быть более частым, чем для крупномасштабных структур.

б) На первом этапе работ организовать рекогносцировочную съёмку с применением дистанционных методов. Основная цель – оценить степень неоднородности распределения гидрологических и гидрохимических параметров на исследуемой акватории.

в) Отказаться от схемы отбора по какой-либо закреплённой сетке наблюдений. Отбор проб проводить в «особых» точках, которые могут определяться как по повышенному пространственному параметрам и/или по экстремальным значениям наблюдаемых параметров. Это позволит более полно описать картину распределения гидрохимических параметров и сократить объём «однородных» проб, которые характеризуют только фоновое состояние объекта. Следствие такого подхода будет повышение эффективности работ и оптимизация затрат.

A sunset over the ocean with the text "Спасибо за внимание" overlaid. The sun is low on the horizon, casting a golden glow across the sky and reflecting on the water. The sky is filled with scattered clouds, some of which are illuminated by the setting sun. The water in the foreground is dark blue with small waves.

Спасибо за внимание



Карбонатная система природных вод

«Углерод – один из важнейших химических элементов земной коры. Его значение в ней несоизмеримо велико по сравнению с количеством его атомов, в ней находящихся»

В.И.Вернадский

Запасы углерода в природе 10^{12} т

Литосфера	20000 - 100000
Почвы	2 - 3
Гидросфера	34,7 - 43,4
Атмосфера	0,7
Биота суши	0,6 - 1,2
Биота океана	0,0025 - 0,0030
Годовая продукция фотосинтеза	0,1 - 0,17

Запас углерода в океане
 $34,5 - 38,4 \times 10^{18} \text{ g}$

$\text{CO}_2 \text{ air.}$

Неорганический
растворенный
 $34,5 - 38,4$
 10^{18} g

Органический
растворенный
 $0,2 - 2,0$
 10^{18} g

Органический
взвешенный
 $0,02 - 0,03$
 10^{18} g

$\text{CO}_2 \text{ water.} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

**Органическое
вещество**

Ca

CO_3 осадки

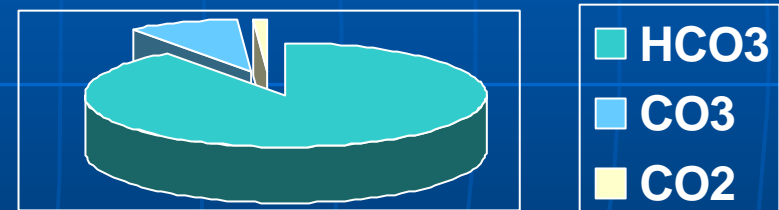
Mg

Карбонатная система вод

- $\text{CO}_2 (\text{a})$ ■ $\text{CO}_2 (\text{w})$
 - $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ■ H_2CO_3
 - H_2CO_3 ■ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
 - HCO_3^- ■ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$
 - $\text{CO}_3^{2-} + (\text{Ca}, \text{Mg})$ ■ $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{CO}_3$ ⌚
-
- $C_{\text{tot}} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2$
 - $\text{Alk} = \text{HCO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} + \Sigma X^- - \Sigma X^+$
 - $\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$ или $-\log (\alpha_{\text{H}^+})$

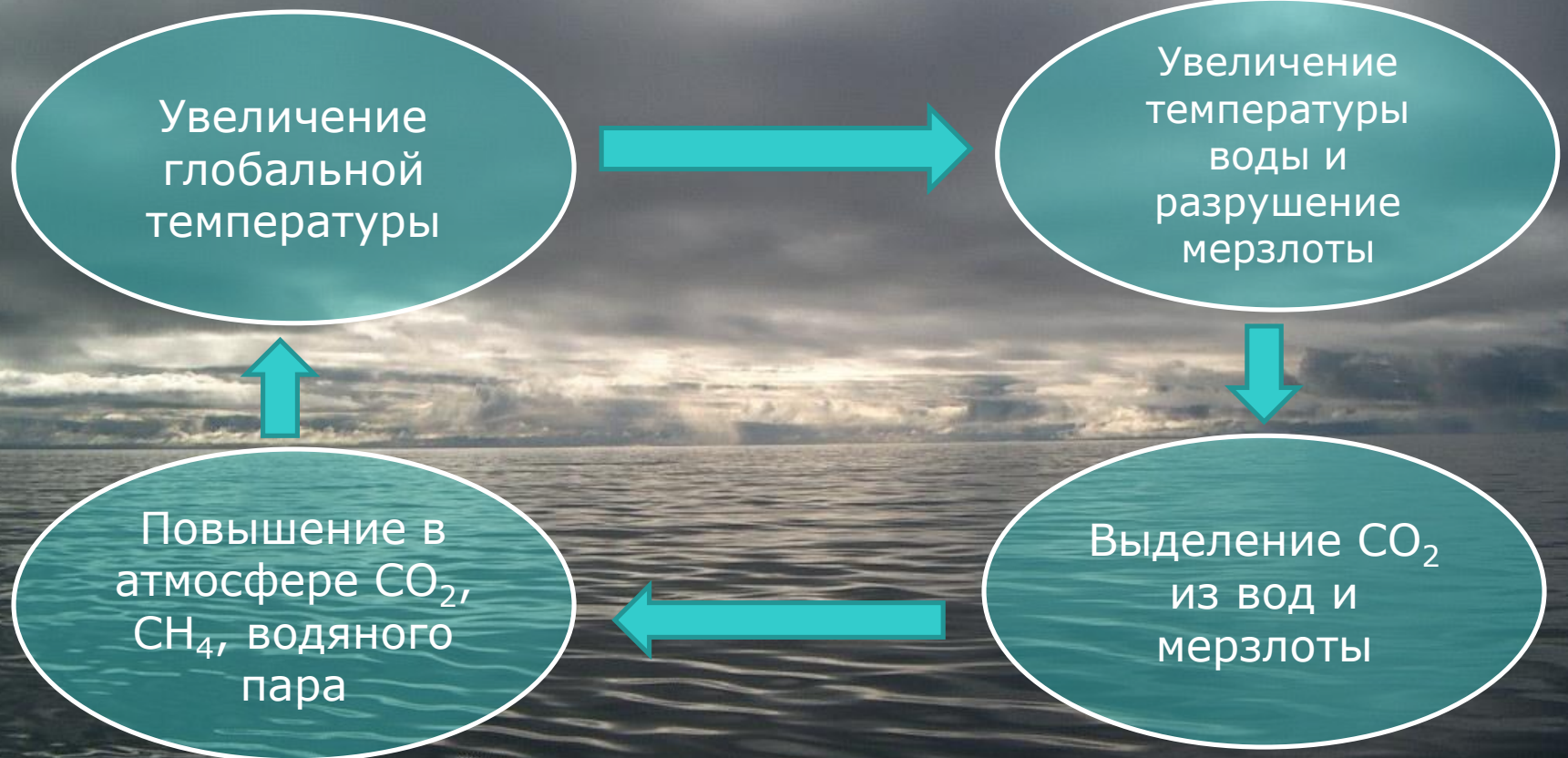
Соотношение форм угольной кислоты в океане

- Угольная кислота H_2CO_3 - практически отсутствует
- Бикарбонат ион HCO_3^- - 85 – 90%
- Карбонат ион - CO_3^{2-} - 8 - 14 %
- Свободная углекислота CO_2 – 0.5 – 2 %



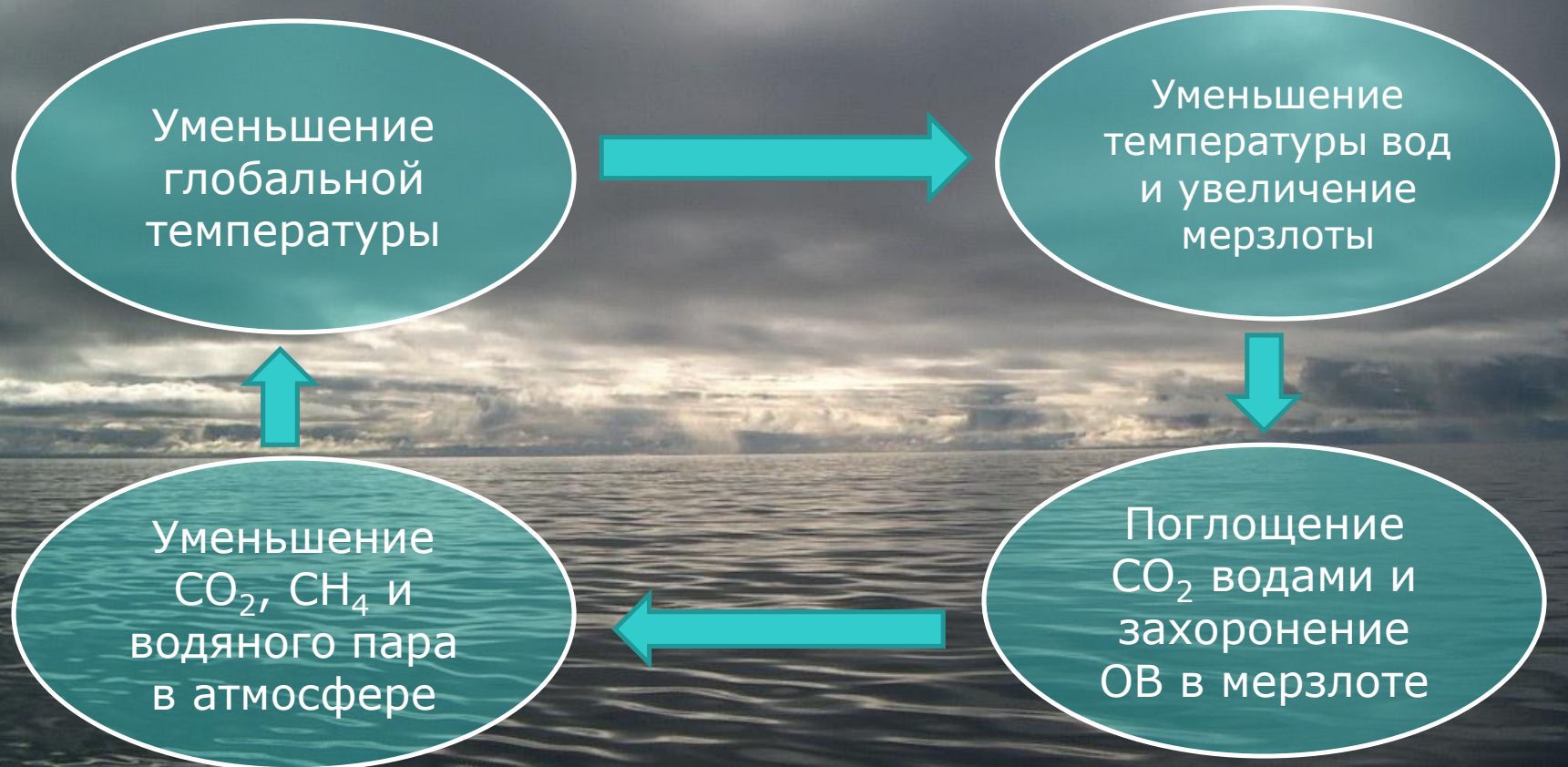
К.К.Марков «Палеогеография», 1960.

Стадия потепления



К.К.Марков «Палеогеография», 1960.

Стадия похолодания



Warm age –
Increase : CO_2 , C_{tot}
Decrease pH and
solubility of CO_2

Два основных вопроса:

Что первично, увеличение температуры или содержание CO_2 (hen or eggs) ?

Что «переключает» потепление и похолодание?

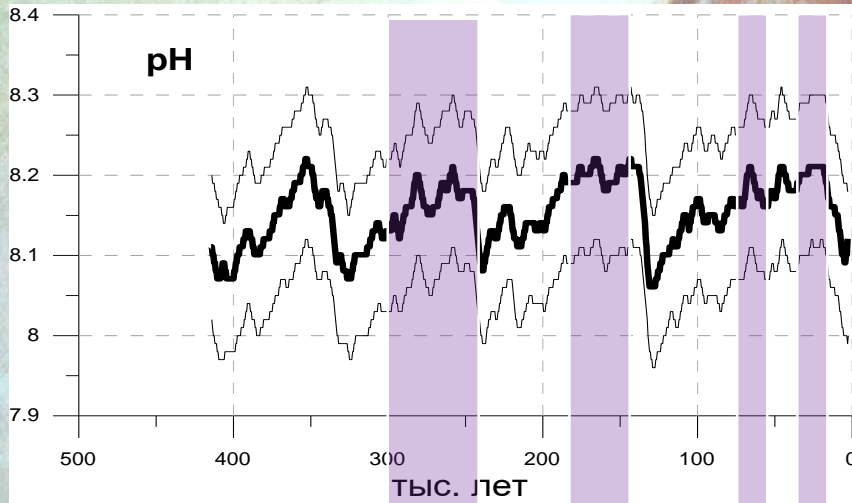
Cold age –
Decrease : CO_2 , C_{tot}
Increase pH and
solubility of CO_2

Эти вопросы пока без ответа.

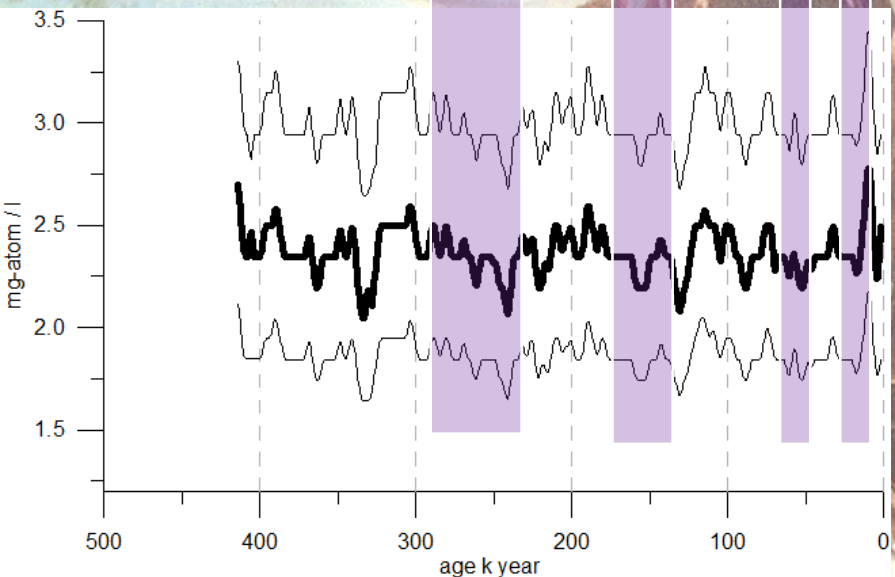
Основные составляющие изменчивости карбонатного равновесия вод древнего океана

- **Модель эволюции Земли – (Сорохтин, Ушаков, 2002)**
- **Данные о скорости накопления карбонатного углерода в осадках – (Будыко, Ронов, 1979; Закруткин, 1993; Романкевич, Ветров, 1997).**
- **Данные по глубоководному бурению на станции Восток – (Petit et al., 1999)**
- **Реконструкции температуры Земли – (Мохов и др., 2003; Сорохтин, в печати; Fisher et al., 1999).**
- **Термодинамическая теория карбонатного равновесия.**
- **Орбитальная теория климата (Большаков, 2003).**
- **Реконструкция содержания Са и Mg в водах древнего океана (Bernier, 2004).**

Океан четвертичного периода

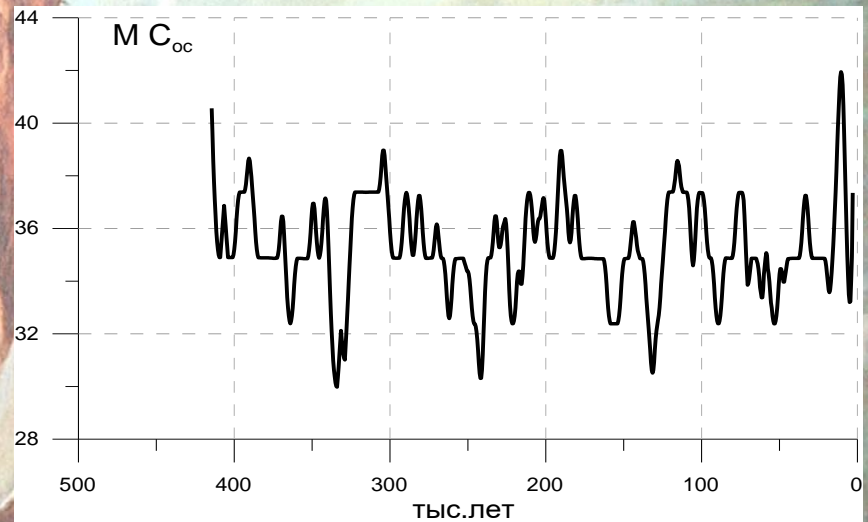
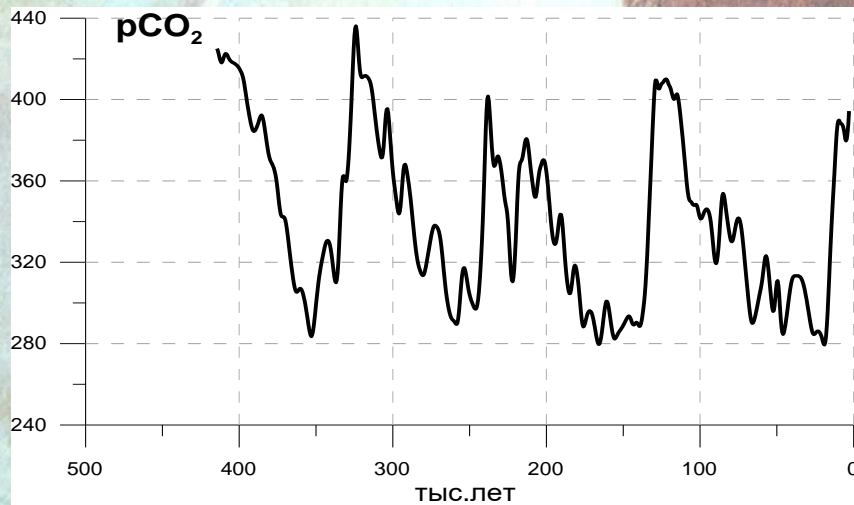


Диапазон возможных изменений pH (un.NBS) и общего растворенного неорганического углерода (mg-atom/l) в поверхностных водах Мирового океана




Осташковская стадия
Калининская стадия
Московская стадия
Днепровская стадия

Океан четвертичного времени



Величина pCO_2 поверхностных вод океана ($млн^{-1}$ атм.) и общее содержание растворенного неорганического углерода в океане (10^{14} гС) за последние 420 тыс. лет. **Циклы изменения содержания двуокиси углерода и величины pH за последние 400 - 500 тыс.лет были ассиметричны по времени. Фаза роста pCO_2 и уменьшения pH составляли только около 10% времени цикла.** Данные снабжены методом скользящей средней для периода 2,5 тыс.лет.



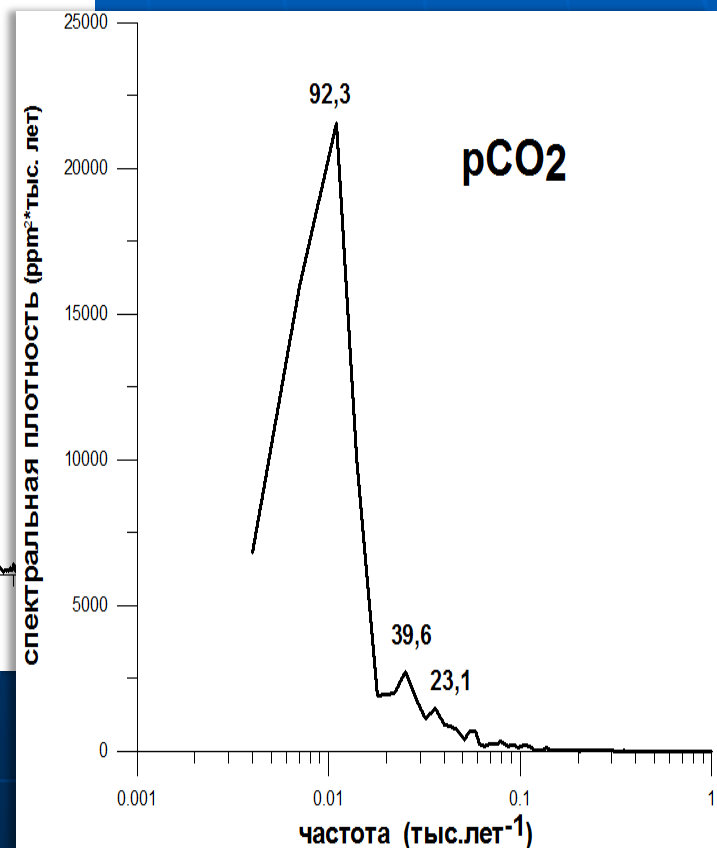
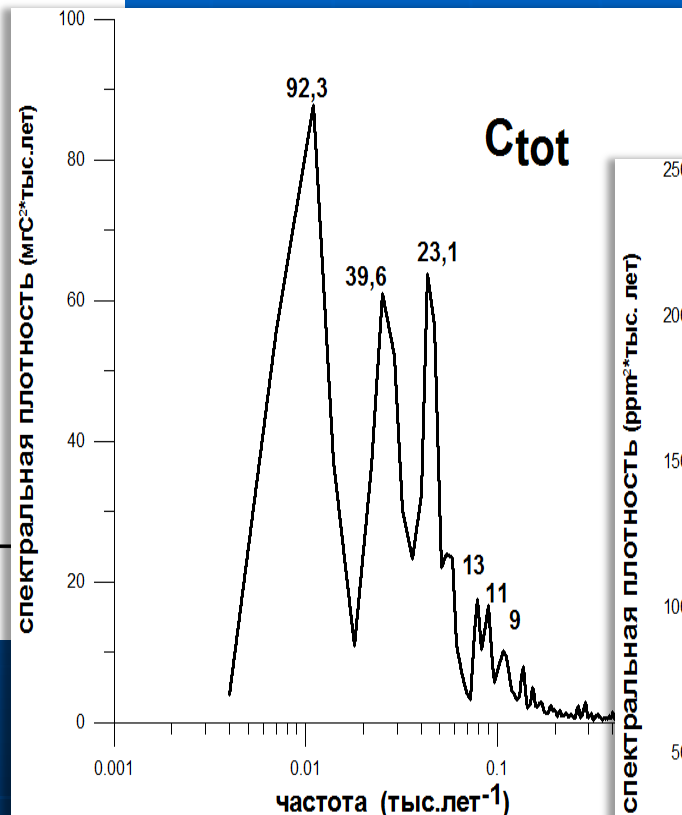
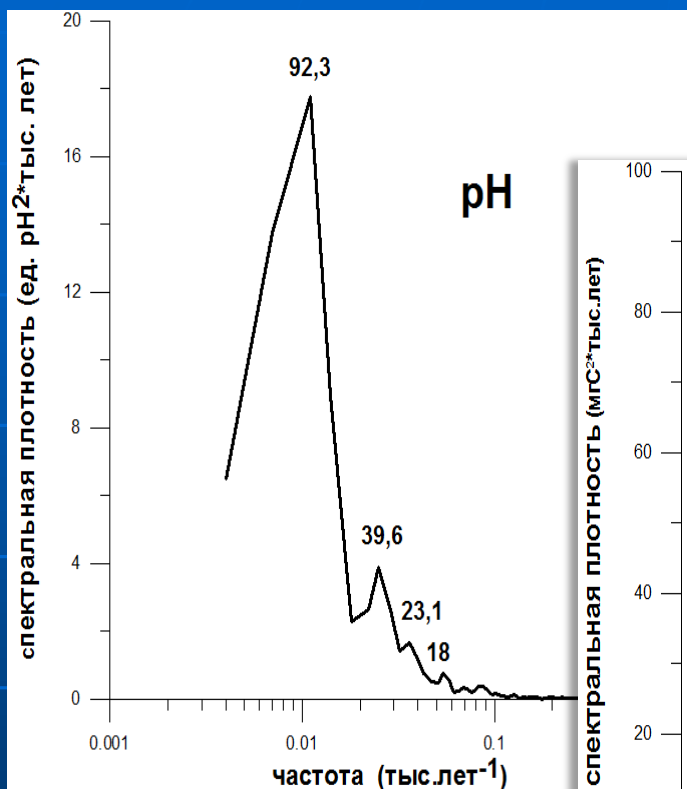
В изменениях карбонатного равновесия вод Океана четвертичного времени можно выделить две основные составляющие (что не исключает наличие и других):

Цикл с периодом 90 – 120 тыс.лет .

Цикл с периодом 20 - 30 тыс.лет.

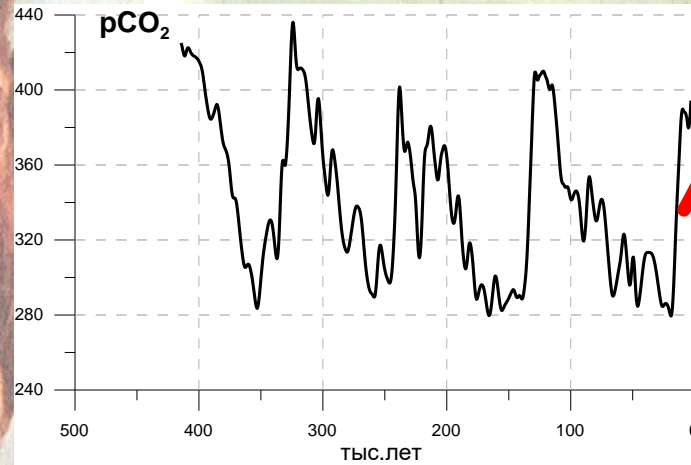
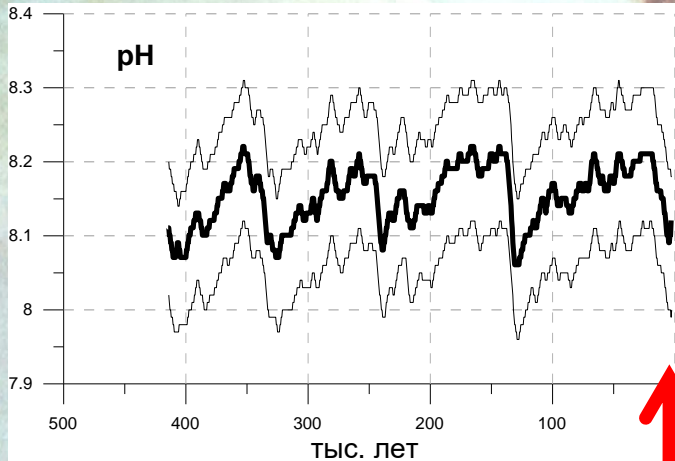
Циклы изменения содержания двуокси углерода и величины рН за последние 400 - 500 тыс.лет были ассиметричны по времени. Фаза роста pCO_2 и уменьшения рН составляли только около 10% времени цикла.

Амплитудно-частотный спектр изменения величин $p\text{CO}_2$, C_{tot} и $p\text{H}$ в поверхностных водах Мирового океана в четвертичное время



Циклы 96 и 40 тыс.лет выделены В.А.Большаковым (2003) как результирующие циклы воздействия эксцентриситета орбиты, прецессии и угла наклона земной оси.

Современное время



Currently the stage of growth of global temperature is over.

**Борисенков Е.П., Пасецкий В.М.
Тысячелетняя летопись необычных явлений природы. 1988. при переходе от одних климатических условий к другим увеличивается количество аномальных явлений**

A photograph of a sunset over the ocean. The sun is low on the horizon, casting a golden glow across the sky and reflecting on the water. The sky is filled with scattered clouds, some of which are illuminated by the setting sun. The water in the foreground shows gentle ripples and a reflection of the sunset colors.

Спасибо за внимание

Вопросы есть?