

**В.К. ХІЛЬЧЕВСЬКИЙ**

**ГІДРОХІМІЯ  
ОКЕАНІВ І МОРІВ**



КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**В.К. ХІЛЬЧЕВСЬКИЙ**

# **ГІДРОХІМІЯ ОКЕАНІВ І МОРІВ**

**Навчальний посібник**

***Рекомендовано***

***Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для студентів  
географічних факультетів вищих закладів освіти***



УДК 551.464 (075.8)  
ББК 26.221я73  
Х45

Рецензенти:

д-р хім. наук П. М. Линник (Інститут гідробіології НАН України),  
канд. геогр. наук В. І. Осадчий (Український н.-д. гідрометеорологічний інститут),  
канд. геол.-мінералог. наук С. Є. Шнюков (Київський національний  
університет імені Тараса Шевченка)

*Рекомендовано до друку вченою радою географічного факультету  
(протокол № 7 від 17 вересня 2002 року)*

**Хільчевський В.К.**

**Х45** Гідрохімія океанів і морів: Навчальний посібник. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2003. – 114 с.

ISBN 966-594-364-2

Викладено теоретичні та прикладні аспекти гідрохімії океанів і морів, розглянуто походження та баланс солей у Світовому океані, охарактеризовано основні групи хімічних речовин у морській воді. Висвітлено проблеми контролю забруднення та охорони морського середовища, питання міжнародної співпраці в цій галузі. Наведено гідрохімічну характеристику Чорного й Азовського морів.

Призначено для студентів географічних факультетів університетів та інших вищих закладів освіти.

УДК 551.464 (075.8)  
ББК 26.221я73

ISBN 966-594-364-2

© В.К.Хільчевський, 2003  
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
ВПЦ "Київський університет", 2003

# ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	4
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>1. ПОХОДЖЕННЯ ТА БАЛАНС СОЛЕЙ У СВІТОВОМУ ОКЕАНІ. ОСНОВНІ ГРУПИ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН</b> .....	8
1.1. Походження солей та формування сольової маси океану .....	8
1.2. Баланс солей Світового океану .....	12
1.3. Основні групи хімічних речовин у морській воді .....	15
<b>2. ГОЛОВНІ КОМПОНЕНТИ І СОЛОНІСТЬ ВОДИ</b> .....	16
2.1. Головні компоненти і стабільність сольового складу води океанів .....	16
2.2. Солоність та її визначення .....	18
2.3. Розподіл солоності в океанах .....	21
<b>3. ОРГАНІЧНА РЕЧОВИНА</b> .....	27
3.1. Водні організми та автохтонна органічна речовина .....	27
3.2. Алохтонна органічна речовина .....	32
3.3. Зависла та розчинена органічна речовина .....	32
<b>4. РОЗЧИНЕНІ ГАЗИ</b> .....	35
4.1. Джерела надходження газів в океан .....	35
4.2. Розчинність газів у морській воді .....	35
4.3. Режим розчинених газів .....	38
<b>5. БІОГЕННІ РЕЧОВИНИ</b> .....	48
5.1. Стехіометричні співвідношення .....	48
5.2. Сполуки азоту .....	49
5.3. Сполуки фосфору .....	52
5.4. Силіції .....	54
<b>6. МІКРОЕЛЕМЕНТИ ТА РАДІОАКТИВНІСТЬ ВОД ОКЕАНУ</b> .....	57
6.1. Стабільні мікроелементи .....	57
6.2. Природні радіоактивні елементи .....	63
6.3. Штучна радіоактивність вод океану .....	66
<b>7. ДОННІ ОСАДИ ТА МУЛОВІ ВОДИ</b> .....	68
7.1. Склад завислих частинок .....	68
7.2. Склад донних осадів .....	70
7.3. Склад мулових вод .....	73
<b>8. ГІДРОХІМІЯ МОРІВ, ЯКІ ОМИВАЮТЬ ТЕРИТОРІЮ УКРАЇНИ</b> .....	75
8.1. Гідрохімія Чорного моря .....	75
8.2. Гідрохімія Азовського моря .....	84
<b>9. МОНІТОРИНГ ВОД ОКЕАНІВ І МОРІВ ТА ЇХ ОХОРОНА</b> .....	91
9.1. Основні забруднювальні речовини у водах океану .....	91
9.2. Екологічні наслідки забруднення морського середовища .....	95
9.3. Моніторинг морського середовища .....	98
9.4. Оцінка точності гідрохімічних спостережень в океані .....	101
9.5. Засоби захисту морського середовища від забруднення .....	102
9.6. Міжнародне співробітництво в галузі охорони морського середовища .....	106
9.7. Міжнародно-правовий режим використання морського середовища .....	110
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	114

## ПЕРЕДМОВА

Дослідження океанів і морів настільки просунулося вперед, що в комплексі океанологічних наук виділяється ціла низка наукових дисциплін: власне океанологія, морська геологія, морська геоморфологія, морська гідрологія та ін. Серед них чільне місце займає гідрохімія океанів і морів або, як її ще називають, хімія океану чи хімічна океанологія.

Хімія океану викладається як самостійний курс у вищих навчальних закладах, що готують фахівців, діяльність яких так чи інакше пов'язана з вивченням, використанням та охороною ресурсів Світового океану.

Серед відомих видань для студентів, що навчаються за спеціальністю "Океанологія", слід назвати опублікований у Санкт-Петербурзі навчальний посібник "Хімія океану" О.О.Алекіна, Ю.І.Ляхіна (1984 р.), який було використано при створенні даного навчального посібника.

Курс лекцій "Гідрологія та гідрохімія океанів і морів", який читається на кафедрі гідрології та гідроекології географічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, поєднує дві самостійні навчальні дисципліни. Після вивчення основних положень гідрології океанів і морів вивчається гідрохімія – умови формування хімічного складу вод і донних відкладів, його режим, проблеми контролю стану забрудненості та охорони морського середовища, питання міжнародного співробітництва в даній галузі. Це є також логічним поглибленням знань про хімічний склад морських вод, які студенти отримують раніше з курсу загальної гідрохімії.

Навчальний посібник може бути використаний при викладанні нормативного курсу з основ океанології для студентів географічних факультетів університетів, оскільки він доповнює матеріали, наведені в підручнику "Основи океанології" (В.К.Хільчевський, С.С.Дубняк, 2001).

Крім теоретичних питань, у навчальному посібнику наведено гідрохімічну характеристику морів, що омивають територію України – Чорного та Азовського. Автор має досвід участі в наукових дослідженнях антропогенного впливу на ці моря.

Розділ 6 "Мікроелементи та радіоактивність вод океану" написаний спільно доктором географічних наук, професором, завідувачем кафедри гідрології та гідроекології Київського національного університету імені Тараса Шевченка В.К.Хільчевським та кандидатом хімічних наук, доцентом цієї кафедри В.М.Савицьким.

## ВСТУП

Вода океану містить величезну кількість різноманітних сполук у розчиненому стані та у вигляді колоїдів, завислих частинок і живих організмів, тобто є складною багатокомпонентною системою. Наявність у водному розчині хімічних речовин надає водам морів та океанів особливих фізичних властивостей, створює необхідні умови для існування флори та фауни. У свою чергу життєдіяльність організмів та біохімічне окиснення відмерлої органічної речовини впливають на зміну сольового і газового складу води. У води океану з материків, з атмосфери та з надр Землі безперервно надходять різні хімічні сполуки. Але океан і сам є джерелом солей для атмосфери та материків.

Важливими є питання, які мають і практичне значення, – дослідження гідрохімічних основ біологічної продуктивності океану, вилучення з води морів та океанів цінної сировини, боротьба зі шкідливими властивостями морських вод (корозія металів та бетону).

Безперервний рух водних мас океану зумовлює мінливість їх хімічного складу протягом року, сезону доби, а також неоднорідність у різних районах і за глибинами. Такі зміни характеризуються гідрохімічним режимом океанів і морів, вивчення якого є одним з головних завдань хімії океану.

За О.О.Алекініним та Ю.І.Ляхініним (1984), предметом хімії океану є хімічний склад води в океанах (морях) та їх донних відкладах, його походження, режим, просторовий розподіл залежно від хімічних, фізико-хімічних, фізичних і біологічних процесів; хімічний склад завислих частинок, донних відкладів, ґною, організмів (водних) в океані (морі) та його зміни; хімічні та фізико-хімічні процеси, які відбуваються у воді та сумісних з нею середовищах (атмосфера і дно, живі організми, завислі частинки, лід, донні осади).

Хімія океану разом з фізикою, біологією та геологією океанів досліджує єдиний об'єкт – океани і моря. Для хімії океану властиві методи дослідження, започатчені з різних розділів хімії – фізичної, органічної, неорганічної, аналітичної.

Як наукова дисципліна хімія океану значною мірою відноситься до *гідрохімії* – науки про хімію природних вод (океану, морів, річок, озер, підземних вод), цю зумовлено генетичним зв'язком всіх видів природних вод у гідросфері, в якій частка Світового океану становить понад 95 % всієї маси поверхневих вод Землі. Хімія океану належить також до області *геохімії* – науки про хімію Землі як планети. Одночасно хімія океану тісно пов'язана з *океанологією* – комплексною наукою про моря та океани і є одним з її розділів. Нарешті, хімія океану пов'язана із вирішенням проблем *гідрології* – вчення про взаємозв'язки між гідрологічними, гідрохімічними та гідробіологічними процесами у водах, які містяться в різних компонентах навколишнього середовища та впливають на життєдіяльність організмів і мають склад і властивості, сформовані під дією природних і антропогенних факторів (В.К.Хільчевський та ін., 1995).

На різних етапах розвитку знань про океан потреби науки та практики висували перед хімією океану різні завдання. Одним з перших завдань було створення уявлення про *кругообіг хімічного складу вод морів та океанів*.

Е.Маріот, Е.Галлей, Р.Бойль заклали основи розуміння закономірностей кругообігу води в природі: Р.Бойль розробив методи визначення розчинених газів і солоності води, дослідив відмінності хімічного складу води мінеральних джерел і морської води, показав їх різне походження і поставив питання про стабільність сухого залишку морської води.

М.В.Ломоносов у роботі "Про шари земні" вказував на існування кругообігу солей на Землі.

Значним є внесок А.Лавуаз'є в розуміння того, що природна вода існує в трьох фазах і є складним розчином солей. Це дало поштовх для більш чіткого розуміння процесів кругообігу води, створило умови для швидкого зростання знань про склад зокрема морських вод.

Солоність океану досліджував член Російської Академії наук Е.Х.Ленц. Так, під час експедиції О.Е.Коцебу на судні "Предприятие" (1823-1826) Е.Х.Ленц застосував сконструйований ним прилад для взяття проб води з різних глибин океану, який став прототипом сучасного батометра. За даними про солоність і густину води в пробах з різних глибин у різних океанах, він довів і пояснив наявність поверхневих максимумів солоності в тропічних областях і мінімуму поблизу екватора.

Наукова експедиція на англійському судні "Челенджер" (1872-1876) започаткувала наступний етап у розвитку хімії океану – *хімічну океанографію*. Постало завдання вивчення закономірностей просторового розподілу елементів сольового складу, солоності, біогенних речовин, елементів карбонатної системи, складу розчинених газів, мікроелементів у взаємозв'язку з гідрологічними, гідробіологічними та геологічними умовами. Цим питанням було присвячено наступні дослідження вчених різних країн. Слід відзначити експедиції на суднах "Карнегі" (1928-1929), "Дана-II" (1921-1935), "Метеор" (1925-1929), "Діскавері" (з 1930), "Атлантик" (з 1931) та ін.

Під час російських експедицій під керівництвом І.Б.Шпіндлера та Ф.П.Врангеля значні гідрохімічні дослідження були виконані О.О.Лебединцевим у Чорному та Мармуровому морях, які дали змогу виявити наявність сірководню в глибинних шарах Чорного моря (1891-1892).

Після створення в колишньому Радянському Союзі у 1921 р. Плавучого морського наукового інституту океанологічні дослідження отримали подальший розвиток. Були продовжені дослідження хімічного складу вод Баренцового моря М.М.Книпповичем (1923-1926), гідрохімічні дослідження під час найбільшої експедиції під керівництвом Ю.М.Шокальського (1923-1927).

Поряд з великим обсягом загальних океанологічних робіт гідрохімічні дослідження виконувалися в експедиціях на суднах "Седов" (1929), "Сибіряков" (1932), "Челюскін" (1933), "Садко" (1934-1936), "Красін" та ін.

Після деякої перерви, яка була викликана Другою світовою війною, відновилися дослідження Світового океану. Велике значення мають експедиції Інституту океанології на судні "Витязь", на якому було здійснено понад 60 океанічних рейсів. У цих експедиціях під керівництвом С.В.Бруєвича працювала велика група дослідників-гідрохіміків. Морський гідрофізичний інститут НАН України на експедиційному судні "Михайло Ломоносов" проводив гідрохімічні дослідження Атлантичного океану під керівництвом Б.О.Скопінцева.

Гідрометеослужба продовжувала дослідження режиму внутрішніх та українських морів під науковим керівництвом Державного океанологічного інституту. Завдяки роботам таких вчених Севастопольської біологічної станції (заснована 1871 р., тепер Інститут біології південних морів НАН України), як В.О.Водяницький, Н.І.Чигірін, М.О.Добржанська, П.Т.Данильченко та ін., потім – С.В.Бруєвич та Б.О.Скопінцев, Чорне море стало одним з найбільш вивчених у гідрохімічному відношенні.

У зв'язку із загостренням проблеми охорони морських вод від забруднення зусиллями Гідрометслужби (Ю.А.Ізраель, А.І.Сімонов, С.Г.Орадовський) організована система хімічного і біологічного моніторингу морів і океанів.

Сьогодні в Україні, крім зазначених вище установ, гідрохімічні дослідження проводять Севастопольське відділення Українського науково-дослідного гідрометеорологічного інституту Держгідромету України та Центр екології моря Мінекоресурсів України (м. Одеса).

Результати багаторічних гідрохімічних досліджень були узагальнені в цілій низці монографій: по Аральському морю – Л.К.Блінова (1956), по Каспійському морю – С.В.Бруєвича (1937), по Чорному – Б.О.Скопінцева (1975), по Азовському – О.П.Цурикової та Є.Ф.Шульгіної (1964), по арктичних морях – В.П.Русанова та співавторів (1979), по Балтійському морю – Є.Н.Черновської та співавторів (1965), по Тихому океану – колектив авторів за редакцією С.В.Бруєвича (1966), В.О.Сапожнікова (1982), по Атлантичному океану – В.М.Іваненкова (1977). У 10-томній монографії "Океанологія" один том присвячений хімії вод океану (ред. О.К.Бордовський та В.М.Іваненков, 1979) інший – хімії донних осадів океану (ред. І.І.Волков, 1979). Значний обсяг результатів досліджень з хімії океану наведений у гідрохімічному розділі узагальненого видання Атласу океанів (1974, 1977).

Як зазначають Б.О.Скопінцев, А.І.Сімонов і В.М.Іваненков (1975), сучасна хімія океану набуває рис *хімічної океанології*, оскільки обсяг фундаментальних і прикладних завдань постійно розширюється. На сучасному етапі в її розвитку найважливішими є:

- 1) дослідження механізму і кінетики перебігу хімічних, фізико-хімічних та біологічних процесів у взаємозв'язку з фізичними, біологічними і антропогенними факторами;
- 2) дослідження гідрохімічних основ первинного біологічного продукування в океанах і морях;
- 3) вивчення гідрохімічного режиму морів та океанів;
- 4) розробка теорії різноперіодного гідрохімічного прогнозу з метою передбачення гідрохімічного режиму водних об'єктів, інтенсивності і масштабів біологічного продукування в них;
- 5) дослідження механізму і швидкостей обміну хімічними речовинами на поверхні поділу всередині водної товщі океану і на його межах з атмосферою, сушею і дном;
- 6) дослідження хімічного балансу Світового океану;
- 7) вивчення стану і динаміки антропогенного забруднення морів та океанів, а також розробка методів його прогнозування та оцінки гранично допустимого навантаження забруднювальними речовинами.



# 1. ПОХОДЖЕННЯ ТА БАЛАНС СОЛЕЙ У СВІТОВОМУ ОКЕАНІ. ОСНОВНІ ГРУПИ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

## 1.1. Походження солей та формування сольової маси океану

Згідно із сучасними уявленнями (О.П.Виноградов, 1967; О.С.Монін, О.Г.Сорохтін, 1979), планета Земля утворилася шляхом агломерації холодної космічної речовини, яка всі елементи майбутньої атмосфери і гідросфери містила у зв'язаному вигляді. Початкова проторечовина планети розігрівалася завдяки енергії гравітаційного стиснення й особливо тепла радіоактивного розпаду урану, торію і калію-40. Під впливом розігрівання відбувався односторонній процес диференціації речовин на внутрішні оболонки, який завершився через 0,5-1 млрд років після утворення планети. На цій стадії гідросфери й атмосфери ще не існувало.

Хімічний склад води океану за своїм генезисом є продуктом подальших складних і тривалих процесів, тісно пов'язаних з історією розвитку Землі.

Період від 4,1 до 3,4 млрд років від нашого часу (катархей) характеризувався виплавленням базальтів з виділенням водяної пари і газів з верхньої мантії при вулканічних процесах. У процесі дегазації мантії на поверхню Землі потрапили водяна пара (не менше 75 % загального об'єму вулканічних газів), сполуки вуглецю CO<sub>2</sub>, CO і CH<sub>4</sub>, аміак, сірка та її сполуки H<sub>2</sub>S і SO<sub>2</sub>, кислоти дими HCl, HF, HBr, HI, водень, аргон та інші інертні гази. Як припускають вчені, склад давніх вулканічних вивержень мало відрізнявся від сучасного.

При температурі променевої рівноваги (15°C), яка встановлюється в результаті врівноваження потоку сонячного тепла, що поглинається поверхнею Землі, з потоком випромінювання, яке відходить від поверхні Землі, майже вся водяна пара конденсувалася, перетворювалася в рідку воду і давала початок гідросфері. У первинному океані розчинилися практично всі складові частини вулканічних газів. Рівноважна частина газів, які залишилися, формувала початковий тонкий шар атмосфери. Невеликим був об'єм первинної гідросфери, оскільки значна частина конденсованої вологи зв'язувалася при гідратації порід земної кори. Значне зростання об'єму океану почалося приблизно 2,5 млрд років тому, коли океанічна кора набула сучасного вигляду.

Первинний кислий розчин, взаємодіючи з силікатами гірських порід, у процесі ерозії вилучав з них еквівалентні кількості лужних, лужноземельних та інших елементів. У воді встановлювалися кислотно-лужні рівноваги, і океан починав набувати певного сольового складу. Імовірно доти, поки над молодим океаном зберігалися кислі гази, які поповнювалися за рахунок дегазації мантії, океанічний розчин мав кислу або слабкокислу реакцію. Триваюче вивітрювання силікатів і алюмосилікатів та гідроліз солей, які утворювалися, все більше наближали активну реакцію океанічного розчину до нейтральної.

Як вважає більшість вчених, походження головних катіонів сольового складу води океану пов'язане з вивітрянням вивержених гірських порід і наступним виносом катіонів річковим стоком, а походження більшості аніонів – з дегазацією мантиї.

Кількість солей, розчинених в океані, при об'ємі вод Світового океану  $1,37 \cdot 10^9 \text{ км}^3$  становить  $47,8 \cdot 10^{15} \text{ т}$ .

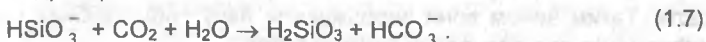
Поступово відбувалися зміни в складі атмосфери. Так, у верхніх шарах первинної атмосфери відбувалися зміни її складу за рахунок фотохімічних реакцій під впливом жорсткого космічного випромінювання



Перші порції кисню, який вивільнювався, повинні були витрачатися на окиснення відновлених газів



Також кисень витрачався на окиснення розчиненого у воді океану двовалентного заліза, до тривалентного гідроксиду  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Водень, як найбільш легкий газ, втрачався в космічному просторі, азот і діоксид вуглецю накопичувалися в атмосфері. Внаслідок постійного приросту  $\text{CO}_2$  в атмосфері та розчинення його в океані відбувалося витіснення в осад силіцієвої кислоти і поява в розчині гідрокарбонатних іонів



Гідрокарбонати надалі сприяли зміні активної реакції води від нейтральної до слабколужної і спільно з процесом



перетворювали склад розчину з початкового хлоридного в хлоридно-гідрокарбонатний, який має буферні властивості.

Дія цих процесів протягом архею і протерозою (3,4-0,56 млрд років тому) призводила до поступової зміни відновних умов в океані та атмосфері на окиснювальні. За даними стратиграфічних і геохімічних досліджень, кисень у помітних кількостях почав з'являтися в атмосфері 2,2 млрд років тому, а в порівняно великих кількостях (0,001 від сучасного) – близько 1,2 млрд років тому. Поява вільного кисню призвела до остаточного окиснення  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$  і переходу похідних сірки  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , що забезпечило появу в океані сульфатних іонів і перетворення води океану в карбонатно-сульфатно-хлоридний розчин. З'явилися й інші іони, які містять кисень: нітритні, нітратні, борної і фосфорної кислоти.

Еволюція складу атмосфери відбувалася одночасно із синтезом органічних речовин. На ранній стадії розвитку Землі в атмосфері ще не було шару озону, який захищав би земну поверхню від жорсткого ультрафіолетового випромінювання. Припускають, що під дією цього випромінювання, а також у

вулканічних еманациях був можливий радіогенний, чи фотогенний синтез органічних речовин. Підтвердженням такої можливості є виявлення в кам'яних вугільних метеоритах серії складних органічних речовин – вуглеводів, жирів, амінокислот і порфіринів, походження яких має фотогенний характер. С.М.Міллер (1955) лабораторними дослідженнями довів, що вплив електричних зарядів на суміш газів  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  призводить до синтезу полігідроксильних сполук, аланіну, гліцину та інших амінокислот – "будівельних" блоків живої речовини. У сучасних вулканічних газах неодноразово знаходили синильну кислоту, альдегіди та різні амінокислоти. Як видно, створювалися умови, сприятливі для виникнення найпростіших живих організмів. Але ще потрібні були мільйони років для їхнього розвитку, оскільки ймовірність сполучення первинних блоків у молекулу білка була вкрай малою.

Давні моря являли собою дуже розведену рідину з протобіологічних речовин. Її концентрування за Ч.Дарвіном та Дж.Берналом могло відбуватися в результаті випаровування мілководних басейнів або на поверхнях поділу фаз – на завислих частинках і в морській піні. Важливим фактором у боротьбі з руйнівними силами зовнішнього середовища могла бути структурна стабілізація агрегатів протобіологічних речовин, зумовлена полімеризацією фрагментів амінокислот, які укріплювалися гідратними оболонками.

З утворенням подвійних сахаро-фосфатних спіральних ниток високополімерних нуклеїнових кислот, які послужили "кодами" для синтезу білків, пов'язується зародження життя. Ці подвійні нитки були здатні за деяких умов розвертатися в одинарні спіралі і синтезувати на кожній з них нову другу спіраль. Таким чином вони породжували пару собі подібних і передавали їм інформацію про процедури синтезу білків.

Наступною стадією розвитку органічних агрегатів могли бути коацерватні краплі, за структурою близькі до протоплазми живої клітини, але без оболонки. Як вважає академік О.І.Опарін, коацерватні краплі були попередниками живих організмів. Створення живої клітини базувалося на властивості молекул ліпідів групуватися в шари чи плівки, які зробили можливим відділення внутрішньої частини коацерватів від навколишнього середовища.

Організми типу вірусів були першими живими організмами, які мали ферментативний спосіб живлення, аналогічний бродінню з використанням готових органічних речовин як джерел енергії. Первинні мікроорганізми, які живилися органічною речовиною небіологічного походження, могли здійснювати безкисневе розкладання білків та амінокислот (гниття) або вуглеводнів (бродіння). У процесі еволюції мікроорганізмів, яка зумовлювалася нестачею готових для живлення речовин, у них розвивалася здатність синтезувати необхідні для самозбереження органічні молекули з неорганічних. Найбільш ефективним способом виявився фотосинтез, процес, який не має аналогів на інших планетах сонячної системи. Першими в цій області були, вірогідно, мікроскопічні синьо-зелені водорості ціанобіти, за структурою клітини і способом розмноження подібні до бактерій.

Фотосинтез привів до остаточної перебудови газової рівноваги океану з атмосферою і створив нову окиснювальну біосферу. Вміст  $\text{CO}_2$  в атмосфері завдяки його поглинанню водоростями різко знизився і регулювався тепер лише швидкістю надходження його з надр Землі. Стабілізувалася карбонатна система океану, що при фотосинтетичному вилученні  $\text{CO}_2$  з води (підвищення рН) і наявності великих концентрацій розчиненого кальцію привело до межі розчинності  $\text{CaCO}_3$  і створило умови для розвитку тих видів фітопланктону, які виділяють з води карбонат кальцію. За відсутності органічних речовин товща вод океану поділилася на три шари: поверхневий активний, проміжний і глибинний. З моменту насичення води карбонатом кальцію головним фактором, стабілізуючим і регулюючим рН розчину, стала карбонатна система натомість діючої раніше алюмосилікатної.

Наявність вільного кисню привела до утворення у верхніх шарах атмосфери шару озону, який захищає поверхню землі від згубного впливу ультрафіолетового випромінювання, і надала можливість рослинному світу розвиватися на суші. Це також сприяло зростанню вмісту кисню в атмосфері. Точка Пастера (вміст атмосферного кисню близько 0,01 від сучасного), при якій організми переходять від використання енергії ферментативного (анаеробного) бродіння до більш ефективного окиснення при диханні, була досягнута близько 600 млн років тому.

Період від 570 млн років тому до наших днів можна назвати заключним у розвитку атмосфери й океану Землі. Він характеризується подальшим зростанням вмісту кисню та азоту в атмосфері, накопиченням в океані добре розчинних продуктів хімічного вивітрювання земної кори (іонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), утворенням потужних товщ осадових вапняків і доломітів в океані, карбонатних, сульфатних і хлоридних солей на дні внутрішніх морів. З материковим стоком в океан почали надходити циклічні солі (іони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) – продукти вивітрювання осадових порід, які повторно повертаються в океан і море. На кінець палеозою (близько 200 млн років тому) хімічний склад океану був в основному сформованим і порівняно мало відрізнявся від сучасного. Доказом може бути склад осадових порід, які утворилися на місці висохлих давніх морів, наприклад Цехштейнового моря на території Західної Європи. Співвідношення між головними іонами цих солей, які добре збереглися під шаром осадових глин, показують подібність із складом вод сучасного океану (табл. 1.1). Хоча в той час було ще більш помітним переважання натрію над калієм і магнієм, хлоридних іонів над сульфатними і дещо меншим було переважання натрію над кальцієм.

**Таблиця 1.1**  
**Співвідношення між масами іонів солей Цехштейнового моря і сучасного океану (за Я.В.Самойловим)**

Іони	Цехштейнове море	Сучасний океан
$\text{Na}^+ : \text{K}^+$	34,5	27,7
$\text{Na}^+ : \text{Ca}^{2+}$	27,9	35,6
$\text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+}$	24,0	8,2
$\text{Cl}^- : \text{Na}^+$	1,63	1,81
$\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-}$	10,1	7,2

Подібність складу давніх морів і сучасного океану свідчить, що після палеозою встановилася динамічна рівновага між надходженням солей від різних джерел у водну товщу океану і вилученням солей у донні відклади. Сольовий баланс океану формується під впливом як зовнішніх факторів (материковий стік, атмосфера, надра Землі), так і процесів, що відбуваються в самому океані (фізичні, хімічні, біологічні та біохімічні).

## 1.2. Баланс солей світового океану

Сольовий баланс океану складається з основних прибуткових (надходження) та видаткових (втрати) статей.

**Надходження солей в океан.** У воду океанів і морів солі надходять: 1) з материковим стоком; 2) з продуктами дегазації мантії; 3) через атмосферу; 4) при розчиненні осадових і вивержених порід на дні океану.

1. Солі, які виносяться в океан материковим стоком, за їх походженням поділяють на: продукти вивітрювання вивержених порід; продукти дегазації мантії, які безпосередньо надходять на материк; солі осадових порід морського походження; морські солі, які виносяться вітром з поверхні океану.

*Материковий стік* за рік становить  $46,0 \cdot 10^3$  км<sup>3</sup>, в тому числі річковий стік  $40,5 \cdot 10^3$  км<sup>3</sup>, льодовий стік  $3,3 \cdot 10^3$  і підземний  $2,2 \cdot 10^3$  км<sup>3</sup> (М.І.Будико, О.О.Соколов, 1974). За О.О.Алекініним (1974), середня мінералізація вод світового річкового стоку дорівнює 76,8 мг/л. Тому весь річковий стік щорічно виносить в океан близько  $3,1 \cdot 10^9$  т солей. При середній мінералізації талих вод Антарктиди та Арктики 10,0 мг/л щорічно від танення прісного материкового льоду в океан надходить  $0,03 \cdot 10^9$  т солей. За І.С.Заккером і Г.П.Калініним (1974), підземний стік в океан з верхньої 200-метрової гідродинамічної зони характеризується мінералізацією від 0,1 до 1,0 г/л і поставляє океану солей близько  $1,2 \cdot 10^9$  т/рік. Крім того, річки щорічно виносять в океан  $18,5 \cdot 10^9$  т твердих завислих частинок, з яких 1 % розчиняється, що дає близько  $0,2 \cdot 10^9$  т солей.

2. Леткі *продукти дегазації мантії* надходять в атмосферу і на дно океану при виверженні вулканів, а також систематично з фумарол, тріщин і гарячих джерел. До складу цих продуктів, крім водяної пари, входять діоксид вуглецю CO<sub>2</sub> (до 15 % за об'ємом), метан (до 3 %), хлор (до 7 %), оксид вуглецю (до 8%), водень (до 5%). При температурі 800-1000 °С з вулканічних лав виділяються, крім водяної пари, кислоти дими HCl і HF, при 500 °С – сірка та її сполуки H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> та інші, при більш низьких температурах – борна кислота і солі амонію. Багато вулканічних газів (NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, S, H<sub>2</sub>S, CO) швидко окиснюються киснем у воді та атмосфері.

За орієнтовними оцінками, надводний та підводний вулканізм щорічно дає в океан  $(0,04-0,06) \cdot 10^9$  т розчинених речовин (М.М.Страхов, 1976).

3. Мінералізація *атмосферних опадів*, які випадають на поверхню океану, становить в середньому 8-10 мг/л. Відповідно при об'ємі опадів  $4,6 \cdot 10^5$  км<sup>3</sup>/рік океан отримує з атмосфери близько  $4,6 \cdot 10^9$  т солей. Частина з них являє собою продукти надр Землі, друга частина має материкове походження, третя частина – це солі, які з'явилися в атмосфері в результаті вітрового виносу бризок і фізичного випаровування солей разом з водяною парю з поверхні океану.

Значна роль еолового виносу пилу материкового і вулканічного походження. На поверхню океану щорічно випадає  $(1,0-1,6) \cdot 10^9$  т пилуватих частинок (середній розмір 10 мкм), головним чином з аридних зон. Припускають, що в міру опускання пилуватих частинок на дно 1-10 % їх загальної кількості розчиняється у воді. Це становить у середньому  $0,05 \cdot 10^9$  т солей (О.П.Лисицин, 1974).

4. *Розчинення донних осадів* може відбуватися на всіх глибинах. Для карбонату кальцію воно обмежене умовами підвищеного вмісту розчиненої  $\text{CO}_2$ . Разом з вивітрюванням алюмосилікатів і частковим розчиненням інших сполук, за орієнтовними оцінками В.М.Іваненкова, загальна кількість донних відкладів, які розчиняються, за рік становить близько 1 % всього осадового матеріалу, тобто  $0,2 \cdot 10^9$  т. Приблизно  $0,1 \cdot 10^9$  т солей надходить у придонні шари океану з ґрунтових розчинів.

**Втрати солей з води океану.** Втрати солей відбуваються при: 1) випаданні солей в осад; 2) відокремленні морів та заток; 3) зриванні бризок води вітром і фізичному випаровуванні солей; 4) просочуванні мулів та порід на дни; 5) адсорбції завислими і донними осадами.

1. Є підстави припускати, що всі іони кальцію, гідрокарбонатів і деяка частина магнію, які приносяться річками, *випадають в осад*, тоді як іони хлоридні, сульфатні, натрію, калію і більша частина магнію залишаються в розчині. За рахунок річкового стоку щорічно випадає  $1234 \cdot 10^6$  т  $\text{CaCO}_3$  і  $71,4 \cdot 10^6$  т  $\text{MgCO}_3$  (О.О.Алекін, 1974). З урахуванням випадання мінеральних колоїдів при змішуванні річкових вод з морськими сумарне осадження солей становитиме  $2,6 \cdot 10^9$  т/рік.

2. Зменшенню сольової маси океану сприяє втрата солей при випаровуванні морської води в *мілководних напівізольованих затоках* і лагунах. Так, затока Кара-Богаз-Гол з солоністю 180 ‰ до будівництва загороджувальної греблі за розрахунками С.В.Бруєвича (1937), сприяла вилученню з Каспійського моря солей  $260 \cdot 10^6$  т/рік.

У минулому від океану відокремлювалися і повністю висихали материкові моря і затоки, після яких залишалися потужні поклади солей. Про масштаби осадоутворення у внутрішніх морях свідчить кількість відкладених карбонатів, які на території Руської платформи становлять 47 % від всієї товщі осадових порід (за О.П.Виноградовим, О.Б.Роновим, 1956). Вміст же солей в осадових породах цієї земної кори досягає  $40 \cdot 10^6$  т, тобто набагато більше, ніж загальна кількість солей у Світовому океані. У наступні епохи частина осадових солей розчинялася підземними водами і виносилася в океан (циклічні солі).

У наш час сумарне осадження солей у напівізольованих басейнах посушливих районів Землі орієнтовно оцінюється в  $0,6 \cdot 10^9$  т/рік.

3. Значними є втрати солей при *виносі бризок води з поверхні океану*, але більша частина цих солей повертається в океан з атмосферними опадами. Інша частина переноситься повітряними потоками на материки, де випадає з дощами. За розрахунками С.В.Бруєвича, Є.С.Кулика і В.М.Іваненкова (1967, 1971), різниця між випаровуванням солей і поверненням їх в океан становить  $0,5 \cdot 10^9$  т/рік. Ця кількість солей з повітряними потоками надходить на материки.

4. Втрати солей на *просочування мулів та інфільтрацію* не піддається оцінці.

5. Про розміри *адсорбції завислими частинками і донними відкладами* можна судити за вбирним комплексом. У глинистих частинок він становить 0,1-0,25 %



для каолініту та до 2 % для монтморилоніту від материнської породи. Але в океан лише річкові води щорічно виносять понад  $12 \cdot 10^9$  т завислих частинок.

Адсорбція головних іонів з океану завислими частинками та донними відкладами оцінюється в  $1,2 \cdot 10^9$  т/рік ( В.М.Іваненков, О.К.Бордовський, 1979).

У таблиці 1.2 наведено складові сольового балансу океану за рік. Як видно з цієї таблиці, щорічне надходження солей із суші і дна океану компенсуються їх вилученням у донні відклади і на материки.

Слід зазначити, що всередині самого океану в результаті перерозподілу відбувається вилучення і одночасне надходження речовин. У широких масштабах йде вилучення з води низки елементів при асиміляції їх організмами і виділення в розчин при біохімічному розпаді органічної речовини.

Ці потужні процеси майже цілком зумовлюють кругообіг силіцієвої кислоти, неорганічного фосфору і зв'язаного азоту в океані.

Якщо врахувати порівняно велику похибку балансових розрахунків ( $\pm 10\%$ ) і величезну масу присутніх в океані солей ( $47,8 \cdot 10^{15}$  т), то виявити певну загальну тенденцію зміни сольової маси океану поки що неможливо.

Але однонаправлені процеси дегазації мантиї та вивітрювання порід поступово збагачують океан хлоридними та сульфатними іонами, а також іонами натрію, калію і магнію, створюючи тим самим позитивний сольовий баланс Світового океану.

**Таблиця 1.2**  
**Зовнішній річний кругообіг суми іонів основного сольового складу вод Світового океану,  $10^9$  т (за В.М.Іваненковим і О.К.Бордовським, 1979)**

Складова кругообігу	Надходження	Втра-ти
Іонний стік		
річковий.....	3,1	—
прісних підземних вод.....	1,2	—
при таненні антарктичного і арктичного льоду материкового походження.....	0,03	—
Надходження солей		
при розчиненні завислих частинок річкового стоку.....	0,2	—
при розчиненні частинок пилу з атмосфери.....	0,05	—
при розчиненні донних осадів.....	0,2	—
при десорбційних і дифузійних процесах.....	0,1	—
при розчиненні вулканічних і поствулканічних продуктів.....	0,05	—
Винос солей на сушу при випаровуванні океанічних вод.....	—	0,5
Осадження і коагуляція солей.....	—	2,6
Осадження солей при випаровуванні морської води в напівізольованих морських лагунах.....	—	0,6
Сорбція іонів донними відкладами і завислими частинками.....	—	1,2
Усього.....	4,9	4,9

### 1.3. Основні групи хімічних речовин у морській воді

Збираючи води з усієї земної поверхні, океан отримує всі хімічні елементи, які існують в земній корі. Величезний об'єм водної маси порівняно з іншими частинами гідросфери зумовлює інертність зміни розчиненої сольової маси в часі. Наявність водообміну між окремими зонами Світового океану утворює умови для перемішування і сприяє хімічній однорідності складу води.

Речовини, присутні у воді океану, поділяються на такі основні групи (О.О.Алекін, Ю.І.Ляхін, 1984):

1) *головні компоненти*, тобто прості та складні іони основного сольового складу ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{C}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) а також борна кислота та її іони. Концентрації виражаються в г/кг (% за масою), мг/кг, інколи в мг/л;

2) *органічні речовини розчинені, завислі та в колоїдній формі* (концентрації виражаються в мг/л або в мг елементів С, N, P на літр);

3) *розчинені гази* ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та ін.). Форми вираження концентрації: мл/л (% за об'ємом), мг/л, ммоль/л;

4) *біогенні речовини* – сполуки азоту, фосфору та силіцію. Вміст цих речовин виражається в мкг або мкмоль індивідуального елемента на літр;

5) *мікроелементи* (мкг/л у розрахунок на індивідуальний елемент) – всі інші елементи, які не увійшли в перші три групи (в тому числі радіоактивні);

6) *забруднювальні речовини*. До них відносять токсичні метали (ртуть, свинець, кадмій, мідь, цинк та ін.), які входять до групи мікроелементів, але часто перевищують фонові концентрації за рахунок антропогенних джерел. Крім того, нафта і нафтопродукти, а також широка низка створених людиною незнаних природі речовин (ксенобіотиків): хлоровані вуглеводні, синтетичні поверхнево-активні речовини (детергенти), феноли та їх похідні.

За сучасних екологічних умов, враховуючи специфіку та актуальність вивчення *радіоактивних елементів* у воді, зокрема морській, доцільніше виділяти їх в окрему групу (В.К.Хільчевський, 1997).

Поділ на групи до певної міри умовний, оскільки деякі головні елементи (калій, кальцій) також засвоюються організмами, а концентрації біогенних елементів часто бувають менші, ніж концентрації мікроелементів.

Існують також характеристики, які вказують на певні властивості морської води, зумовлені не одним, а кількома компонентами.

Так, *загальна лужність* являє собою суму аніонів усіх слабких кислот, виражену в ммоль  $\text{HCl}$ , необхідних для титрування 1 л морської води до  $\text{pH} = 5,5$ .

*Окиснюваність* (мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ) характеризує витрату атомарного кисню на окиснення органічних речовин різної стійкості, які містяться в морській воді, при дії певних окиснювачів (перманганату, біхромату та ін.) у лужному або нейтральному середовищі.

*Біохімічне споживання кисню* (БСК, мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ) характеризує витрату молекулярного кисню при мінералізації органічної речовини в морській воді бактеріальною флорою за 1, 5, 10, 20 діб і більше (БСК<sub>5</sub> та ін.).

## 2. ГОЛОВНІ КОМПОНЕНТИ І СОЛОНІСТЬ ВОДИ

### 2.1. Головні компоненти і стабільність сольового складу води океанів

До головних компонентів належать 11 елементів основного сольового складу: Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, F. Морська вода містить ці елементи у формі розчинених елементарних іонів, комплексів, іонів і молекул кисневмісних кислот. Іони і сполуки головних компонентів у сумі становлять 99,99 % маси всіх розчинених в океанічній воді мінеральних речовин (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Основний сольовий склад океанічної води

Іони і молекули	У.Дітмар (1884) Cl = 19 ‰		С.В.Брусвіч (1948) Cl = 19,38 ‰	
	‰ за масою	% від суми	‰ за масою	% від суми
Na <sup>+</sup>	10,498	30,58	10,7638	38,66
Mg <sup>2+</sup>	1,292	3,76	1,2970	8,81
Ca <sup>2+</sup>	0,411	1,20	0,4080	1,68
K <sup>+</sup>	0,385	1,12	0,3875	0,82
Sr <sup>2+</sup>	—	—	0,01364	0,03
Cl <sup>-</sup>	18,971	55,26	19,3534	45,09
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,635	7,68	2,7007	4,64
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	0,1427	0,19
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,071	0,21	—	—
Br <sup>-</sup>	0,065	0,19	0,0659	0,07
F <sup>-</sup>	—	—	0,0013	0,01
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	—	—	0,0265	0,02
Сума	34,328	100	35,160	100

Для річкових вод найчастіше спостерігається співвідношення концентрацій:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  і  $\text{Mg}^{2-} > \text{Na}^+$  або  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ . Для солонуватих і морських вод, починаючи з мінералізації 1г/кг, співвідношення змінюється:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ . Така зміна співвідношень між іонами від річкових до морських вод пояснюється послідовним досягненням межі розчинності слабкорозчинних солей у міру підвищення мінералізації води. Між елементами основного сольового складу океанічної води, між кожним з них та їх сумою існує практична стабільність співвідношень концентрацій. Це явище було доведено У.Дітмаром, який виконав повний хімічний аналіз 77 проб води, доставлених з усіх океанів з різних глибин експедицією на англійському судні "Челенджер" (1872-1876), і дістало назву *закону Дітмара*: у воді відкритого океану незалежно від

абсолютної концентрації кількісні співвідношення між головними компонентами основного сольового складу завжди постійні.

Під впливом випаровування, атмосферних опадів, утворення і танення льоду змінюється лише загальна кількість солей, які містяться в морській воді, але їх співвідношення в межах похибок визначення практично не змінюються. Таким чином, якщо відомо точне співвідношення загальної кількості солей і концентрацій всіх основних компонентів у 1 кг води до концентрації будь-якого інгредієнта, то лише за одним визначенням можна обчислити повний сольовий склад океанічної води. Як такий "реперний" інгредієнт було обрано "хлорність", яка являє собою число грамів іонів хлору, еквівалентне сумі галогенів (крім фторидів, які не осаджуються азотнокислим сріблом), що містяться в 1 кг морської води (за визначенням Серенсена). Хлорність вимірюється в грамах на кілограм, промілях (‰). Інколи вживається величина, аналогічна хлорності, але виражена в грамах на літр при 20 °С (хлорозність). Хлорозність дорівнює добутку хлорності на густину води при 20 °С. Титруванням за методом Мора-Кнудсена хлорність легко визначається з точністю до 0,01 ‰.

Стабільність складу океанічної води дещо порушується під опріснюючим впливом материкового стоку в пригирлових ділянках та у внутрішніх морях при утрудненому водообміні з океаном. У складі головних компонентів концентрації катіонів кальцію і магнію, а також сума концентрацій аніонів слабких кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ) піддаються більш ніж на 1 % відхиленням від стабільності співвідношення у зв'язку з біогенним вилученням карбонату кальцію з води в поверхневих шарах і розчиненням його на глибинах.

Знання співвідношення між головними компонентами дає змогу виробити ряд рецептів приготування штучної морської води (табл. 2.2.).

Необхідність у такій воді виникає при виконанні експериментальних лабораторних досліджень, коли треба запобігти впливу розчинених органічних речовин.

Таблиця 2.2

**Склад штучної морської води при хлорності 19 ‰**

С.В.Брусвич та ін.		Дж.Лімен, Ф.Флемінг	
сіль	‰ за масою	Сіль	‰ за масою
NaCl	26,518	NaCl	23,476
MgCl <sub>2</sub>	2,447	MgCl <sub>2</sub>	4,981
CaCl <sub>2</sub>	1,141	CaCl <sub>2</sub>	1,102
KCl	0,725	KCl	0,664
MgSO <sub>4</sub>	3,305	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,917
NaHCO <sub>3</sub>	0,202	NaHCO <sub>3</sub>	0,192
NaBr	0,083	KBr	0,096
		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,026
		SrCl <sub>2</sub>	0,024
		NaF	0,003
Сума	34,421		34,481

## 2.2. Солоність та її визначення

Точно встановлений кількісний зв'язок між хлорністю і сумою солей, при стабільності співвідношень між елементами основного складу, дає можливість визначення загальної мінералізації (солоності) океанічної води.

У 1899 р. рішенням Міжнародної конференції з дослідження моря (м. Стокгольм) спеціальній комісії у складі М.Кнудсена, Дж.Якобсена, С.Серенсена і К.Форха було доручено провести дослідження з виявлення зв'язку  $S\% = f(Cl\%)$ .

М.Кнудсен у 1902 р. запропонував співвідношення, яке ґрунтувалося на результатах хімічного аналізу 9 поверхневих проб води з Балтійського, Північного, Норвезького і Червоного морів

$$S\% = 0,030 + 1,8050Cl\% \quad (2.1)$$

Поняття "солоність" мало такий вигляд: солоність є сумарний вміст у грамах всіх твердих мінеральних розчинених речовин, які містяться в 1 кг морської води за умови, що бром та йод заміщені еквівалентною кількістю хлору, всі вуглекислі солі переведені в оксиди, а всі органічні речовини спалені за температури 480 °С.

У 1940 р. Лаймен та Флемінг з метою усунення умовностей у понятті солоності переглянули співвідношення між  $S\%$  і  $Cl\%$ , врахували нові атомні маси і виразили оксиди кальцію та магнію у вигляді карбонатів, броміди та йодиди – у вигляді іонів (а не через  $Cl$ ) і вивели залежність суми іонів ( $\Sigma\%$ ) від хлорності

$$\Sigma\% = 0,069 + 1,8112Cl\% \quad (2.2)$$

Відхилення величин  $\Sigma\%$  і  $S\%$ , обчислених за  $Cl\%$  при  $S=35\%$ , становить 0,16 % (близько 0,45 %).

Величина  $\Sigma\%$  є ближчою до істинної солоності, ніж  $S\%$ . Але метод Мора-Кнудсена став стандартним методом визначення хлорності і солоності в експедиціях, з його допомогою зроблено сотні тисяч вимірювань на океанологічних станціях у всіх районах Світового океану. Тому для прийнятності накопиченого раніше матеріалу продовжували користуватися поняттям  $S\%$ .

У 1959 р. Керріт і Карпентер, застосувавши статистичні методи, виявили, що формула Кнудсена в деяких випадках не задовольняє вимоги практики. Через можливі відхилення від закону Дітмара солоність при заданій хлорності нерідко змінюється в межах 0,04 %. Основою для уточнення формули Кнудсена стали дослідження лабораторії Р.Кокса з Національного океанографічного інституту Великої Британії, яка провела вимірювання електропроводності, хлорності, солоності та густини великої кількості проб води, відібраних у відкритих районах Атлантичного, Індійського і Тихого океанів з поверхні і глибини. У результаті в 1966 р. Об'єднана група з розробки океанологічних таблиць і стандартів при ЮНЕСКО на сесії в Берклі (США) рекомендувала нове рішення зв'язку між хлорністю і солоністю

$$S\% = 1,80655Cl\%, \quad (2.3)$$

а для суми іонів

$$\Sigma\% = 1,81578Cl\%, \quad (2.4)$$

або

$$\Sigma\% = 1,005109Cl\%. \quad (2.5)$$

Значення солоності за новою формулою точно збігається з її значенням за формулою М.Кнудсена для 35 ‰, а в межах 30-40 ‰ відхиляється не більше ніж на  $\pm 0,004$  ‰.

В ізольованих морях вода може відрізнитися дещо іншим співвідношенням окремих іонів. Тому для таких морів (наприклад, Чорне і Азовське моря) виведені свої емпіричні формули визначення солоності води.

Для невеликих районів моря, які опріснюються материковим стоком, співвідношення між хлорністю і солоністю змішаних вод може бути виведене математичним шляхом при вирішенні формули змішування водних мас. Це співвідношення має вигляд

$$S = [(S_m - S_p)/(Cl_m - Cl_p)](Cl - Cl_p) + S_p, \quad (2.6)$$

де  $S_m$  і  $Cl_m$  – солоність і хлорність морської води,  $S_p$  і  $Cl_p$  – солоність і хлорність річкової води,  $S$  і  $Cl$  – солоність і хлорність суміші цих вод.

Наведене вище рівняння (2.6) виражає залежність солоності води від хлорності в опріснених ділянках моря при відомих значеннях солоності і хлорності річкової і неопрісненої морської води.

Метод визначення хлорності Мора-Кнудсена полягає в осадженні іонів галогенів з рівних об'ємів проби морської води і так званої нормальної води розчином  $\text{AgNO}_3$ , концентрація якого (37,1 г азотнокислого срібла на 1 л) підібрана таким чином, що на титрування 1 ‰ хлорності вимагається 2 мл розчину.

Еталоном для вимірювання хлорності починаючи з 1902 р. була так звана копенгагенська "нормальна" вода з точно встановленою хлорністю 19,380 ‰. Нині міжнародним стандартом хлорності є "нормальна" морська вода з точно встановленою сумою галогенів, вираженої в хлорі з точністю до третього десяткового знаку, яка випускається МАФО – депо нормальної води в м. Шарлоттенлунді (Данія). У Росії нормальну воду виробляє Атлантична лабораторія Інституту океанології ім. П.П.Ширшова. Для приготування стандарту служить вода Атлантичного океану з центральної частини Біскайської затоки.

Дуже важливим завданням є досить точна оцінка густини води в океані. Оскільки похибка при обчисленні солоності за формулою Кнудсена може досягти 0,04 ‰, точності методу вже недостатньо для виявлення мізерних градієнтів густини на великих глибинах океану.

Дослідження британських вчених на чолі з Р.Коксом показали, що кореляція між значеннями густини і хлорності гірша, ніж кореляція між густиною і електропровідністю, внаслідок чого підвищується роль електропровідності як індексу густини та солоності води.

ЮНЕСКО спільно з Національним океанографічним інститутом Великої Британії опублікувало Міжнародні океанографічні таблиці співвідношень між солоністю морської води та її відносною електропровідністю ( $R$ ) при 15 та 20 °С. В основу співвідношень покладені точні вимірювання хлорності та  $R_{15}$  136 проб морської води, відібраних з шару 0-100 м у всіх океанах, а також Балтійському, Середземному, Чорному і Червоному морях. Після переходу



хлорності в солоність за формулою Берклі (2.3) і розрахунку зв'язку методом найменших квадратів отримали наступний поліном

$$S\%_0 = -0,08996 + 28,29720R_{15} + 12,80832R_{15}^2 - 10,67869R_{15}^3 + 5,98624R_{15}^4 - 1,32311R_{15}^5, \quad (2.7)$$

де  $R_{15}$  – відношення електропровідності проби води до електропровідності води солоністю точно 35 ‰ за умови, що обидві проби витримуються при одних і тих же температурах (15 °C для  $R_{15}$ ) і атмосферному тиску.

Поліном (2.7) являє собою новий спосіб визначення солоності води океану. Хлорність тепер отримують шляхом ділення значення солоності з таблиць на коефіцієнт 1,80655.

У вітчизняній океанологічній практиці найбільш широко застосовуються індуктивні (безконтактні) електросолемири типу ГМ-55, ГМ-56 та ГМ-65. Для калібровки приладів використовується морська вода. Похибка вимірювання приладу становить не більше 0,002-0,004 ‰.

Міжнародні таблиці відповідності солоності та відносної електропровідності не розраховані на температури нижче 10 °C. Крім того, все частіше з'являються можливості вимірювання електропровідності *in situ*. Тому виникла необхідність перегляду попереднього співвідношення. Об'єднана група експертів ЮНЕСКО в 1978 р. запропонувала нову шкалу практичної солоності. *Практична солоність S* визначається через відношення  $K_{15}$  електропровідності проби морської води при 15°C і атмосферному тиску до електропровідності відтворюваного стандарту – розчину хлористого калію (32,4356 г/кг розчину) за тих же умов.  $K_{15} = 1$  відповідає  $S = 35$  ‰.

Практична солоність дорівнює

$$S = a_0 + a_1 K_{15}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 K_{15}^{3/2} + a_4 K_{15}^2 + a_5 K_{15}^{5/2}, \quad (2.8)$$

де  $a_0 = 0,0080$ ;  $a_1 = -0,1692$ ;  $a_2 = 25,3851$ ;  $a_3 = 14,0941$ ;  $a_4 = -7,0261$ ;  $a_5 = 2,7081$ ;  $\sum a_i = 35,000$ ;  $2 \leq S \leq 42$ .

Солемири в лабораторних умовах вимірюють безпосередню величину  $R_t$ , але вимірювання *in situ* дають величину  $R$ , яка являє собою відношення електропровідності при  $S = 35$ ,  $t = 15^\circ\text{C}$ ,  $p = 0$ , де  $p$  – тиск, який відраховується від  $10^5$  Па.

$R$  виражається добутком трьох множників

$$R = R_p \cdot r_t \cdot R_i, \quad (2.9)$$

де  $R_p$  – відношення електропровідності *in situ* до електропровідності тієї проби при тій же температурі і  $p = 0$ ;  $r_t$  – відношення електропровідності еталонної води з практичною солоністю 35 при температурі  $t$  до її електропровідності при  $15^\circ\text{C}$ .

За даними вимірювань *in situ*

$$R_t = R / (R_p \cdot r_t). \quad (2.10)$$

За визначенням,  $R_{15}$  має те саме значення, що і  $K_{15}$ , відповідно  $R_{15}$  може бути використане для розрахунку практичної солоності за наведеним вище рівнянням. Необхідно лише ввести поправку  $\Delta S$  на різницю  $R$  і  $R_{15}$ .

Остаточне рівняння для розрахунку практичної солоності набуває такого вигляду

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S, \quad (2.11)$$

де  $\Delta S = \{(t - 15) / [1 + k(t - 15)]\} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$ ,  
 $b_0 = 0,0005$ ;  $b_1 = -0,0056$ ;  $b_2 = -0,0066$ ;  $b_3 = -0,0375$ ;  $b_4 = 0,0636$ ;  
 $b_5 = -0,0144$ ;  $\sum b_i = 0,0000$ ;  $k = 0,0162$ .

Для розрахунку  $R_p$  також запропонований відповідний алгоритм.

Шкала практичної солоності 1978 р. рекомендована до впровадження в океанологічну практику з 1 січня 1982 р.

### 2.3. Розподіл солоності в океанах

Наявність таких процесів, як випаровування та надходження атмосферних опадів материкового стоку, утворення і танення льоду, випадання солей в осад зумовлює неоднорідність солоності в океані. Зазначені процеси відбуваються лише в поверхневому шарі океану. Але турбулентна дифузія, конвективне перемішування, адвективний перенос у кругообігах і вихорах нерозподіляють за глибиною і площею океану солоність і формують специфічні поля солоності в поверхневій, глибинній і придонній зонах океану.

Поверхнєве поле солоності в окремих районах океану формується під значним впливом співвідношення між випаданням атмосферних опадів і випаровуванням. За даними М.І.Будики і О.О.Соколова (1974), в середньому за рік на поверхню океану випадає  $4,6 \cdot 10^5 \text{ км}^3$  води, а  $5 \cdot 10^5 \text{ км}^3$  випаровується з поверхні. Це призводить до того, що в екваторіальних, помірних і полярних областях солоність знижується на 1-3 ‰. Утворення льоду в полярних районах викликає осолонення води в шарі до 200-500 м на кілька сотих і десятих проміле, в свою чергу танення льоду зменшує на 2-5 ‰ солоність води тонкого поверхневого шару 5-20 м.

**Розподіл солоності на поверхні Світового океану.** У поверхневому шарі відкритого океану (рис. 2.1) солоність змінюється в межах 32-37,5 ‰, в пригирлових ділянках зменшується на кілька проміле, в Червоному морі та Перській затоці підвищується до 40-42 ‰. Середня солоність поверхневих вод Світового океану дорівнює 34,73 ‰, Атлантичного океану – 35,30 ‰, Тихого – 34,85 ‰, Індійського і Північного Льодовитого – 34,1 ‰ (М.Степанов, 1974). Стосовно розподілу солоності води на поверхні Світового океану можна вивести такі загальні закономірності.

1 Сезонні зміни солоності (літо-зима) є незначними, рідко перевищують 0,5 ‰, проявляються в меридіональному зміщенні системи ізоліній услід за сезонними коливаннями вологообміну з атмосферою. Аномальними є субполярні райони, в яких за рахунок утворення і танення льоду амплітуда річних коливань велика (понад 0,7 ‰ біля Нової Землі), області значних річних коливань опадів – зони дії мусонів (у Бенгальській затоці близько 3 ‰) і околиці естуаріїв великих річок, витрати яких мають значні річні коливання (у протоці Скаггерак амплітуда мінливості солоності перевищує 5 ‰). У напрямку до низькоширотних зон річна амплітуда коливань солоності зменшується до кількох сотих часток проміле.

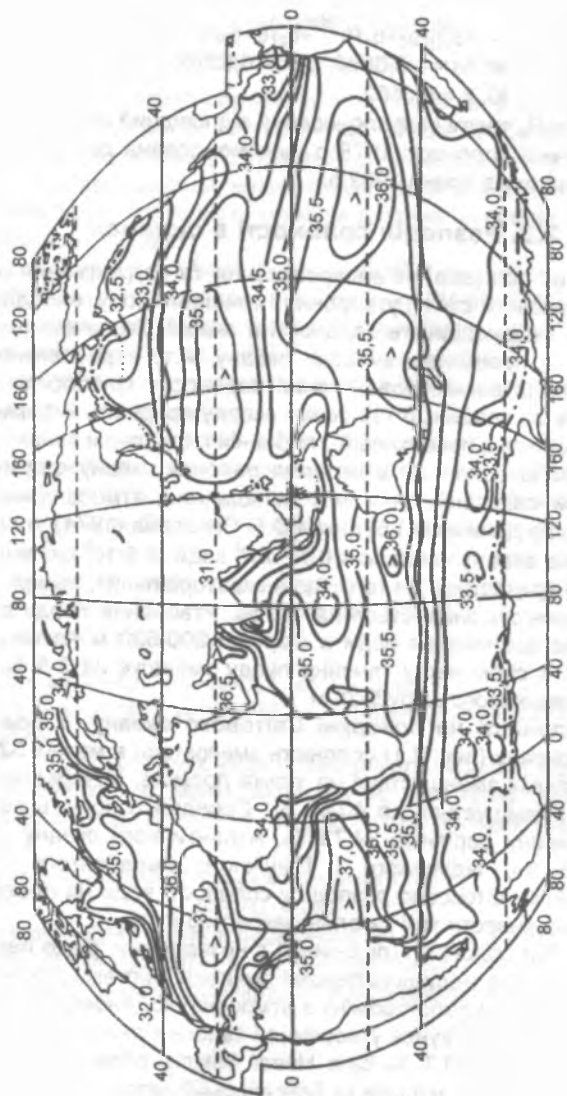


Рис. 2.1. Розподіл солоності (‰) води на поверхні океану в лютому

2. Високоширотні зони відрізняються пониженими значеннями солоності. Особливо сильно опріснений Північний Льодовитий океан, що пояснюється в першу чергу материковим стоком.

3. Максимальна солоність відзначається в тропічних і субтропічних широтах, причому екваторіальна зона уступає їм за значеннями солоності. У тропіках посилений вітровий режим, низькохідні повітряні потоки і мала хмарність забезпечують переважання опадів над випаровуванням. Відповідно два тропічних максимуми солоності в усіх трьох океанах розташовані по обидва боки екватора. Особливо це виражено в Атлантичному океані.

4. Солоність поверхневих вод Тихого океану менша солоності атлантичних вод, особливо у північній півкулі. Якщо над Тихим океаном концентрується велика частина випаровуваної вологи, то Атлантичний океан внаслідок своєї конфігурації поставляє більше вологи материкам та іншим океанам. Наприклад, північнотропічна повітряна маса, яка насичується вологою над Атлантикою, переноситься системою пасатної циркуляції у Тихий океан і дає інтенсивні опади над Панамською затокою. У той час як переносу водяної пари з Тихого океану перешкоджають гірські масиви, що оточують береги Північної та Південної Америки.

5. Зональний розподіл солоності океанічної води порушується дією течій. Так, відрогі теплої Північноатлантичної течії, проникаючи далеко в Арктику, несуть води з солоністю до 35 ‰, а холодна Лабрадорська течія доставляє опріснені (до 32 ‰) води до берегів Північної Америки.

6. Зниження солоності поверхневого шару спостерігається і в місцях підйому глибинних холодних вод з меншою солоністю.

**Розподіл солоності за глибиною.** Зміна солоності за глибинами має більш складний характер, ніж у поверхневому шарі, що пов'язано з густинною стратифікацією вод. Густина води залежить від солоності і температури води. Відповідно можуть існувати води з однаковою густиною, але з різними температурами і солоностями.

При опрісненні поверхневого шару солоність звичайно зростає з глибиною (атахалінність). Зростання солоності під впливом випаровування при сильному прогріванні компенсується зменшенням густини за рахунок підвищення температури. У цьому випадку солоність з глибиною знижується (анахалінність).

В екваторіальній зоні вода зниженої солоності займає дуже тонкий поверхневий шар. Значно потужніші шари високосоленої води північних і південних тропіків. Ці поверхневі води відділені від підстилаючих водних мас чітко вираженим *галоклином* – шаром великих вертикальних градієнтів солоності. За глибинами розташування галоклин звичайно збігається з термоклином (300-700 м). "Язики" зниженої солоності на глибинах 600-1100 м від субантарктики до екваторіальної області вказують на поширення субантарктичних проміжних вод.

Аналогом антарктичних проміжних вод у північній половині Тихого океану є північнотихоокеанська проміжна вода, яка утворюється північніше субполярного фронту (45° пн. ш.) і поширюється на південь на глибинах 300-1500 м.

Розподіл солоності в глибинних водах Світового океану залежить від загальної схеми циркуляції і процесу утворення глибинних і придонних вод в морі Уедделла і деяких районах Індоокеанського сектора Південного океану, а також у Норвезько-Гренландському басейні.

Досить стійкий розподіл солоності за глибинами дає можливість типізації характеру її розподілу в різних районах океану залежно від умов, які впливають на зміну солоності. В.М.Степанов і В.О.Шагін виділяють вісім типів вертикального розподілу солоності у Світовому океані (рис. 2.2):

1. *полярний* (рис. 2.2 а). Вертикальний профіль солоності характеризується сильним опрісненням поверхневого шару до 50-100 м і практично повною однорідністю солоності на глибинах;

2. *субполярний* (рис. 2.2 б). Відрізняється від першого меншим опрісненням, але більшою глибиною проникнення поверхневих вод. У цілому солоність поступово збільшується від 37,5 ‰ на поверхні до 34,60-34,70 ‰ на глибині 1500-2000 м;

3. *помірно-тропічний* (рис. 2.2 в). Має високу солоність біля поверхні (понад 35 ‰) і опріснений (до 34,4 ‰) прошарок вод субполярного походження. З переходом до глибинних вод солоність підвищується до 34,7 ‰ на горизонтах 2500-3000 м;

4. *тропічний* (рис. 2.2 г). Має аналогічний прошарок менш солоних проміжних вод, але від попереднього типу відрізняється наявністю підповерхневого шару високої солоності;

5. *екваторіальний* (рис. 2.2 д). Найбільш поширений у Тихому океані завдяки значній кількості опадів. Опріснення до 34,1 ‰ охоплює верхній шар, далі солоність швидко збільшується до максимальних значень на глибині 150-200 м;

6. *індо-малайський* (рис. 2.2 е). Своєрідна модифікація екваторіального типу. На поверхні спостерігається мінімум солоності (33,8 ‰), на проміжних глибинах 200-500 м замість мінімуму досягається максимум, потім солоність знову знижується до 34,8 ‰ на глибині близько 2000 м;

7. *присередземноморський* (рис. 2.2 ж). Поширений у районах, які прилягають до Середземного та Аравійського морів. На тропічних глибинах має максимум солоності;

8. *північноатлантичний* (рис. 2.2 з). Існує звичайно з помірно тропічним і субполярним типами. Відзначається висока солоність у поверхневому шарі та відсутність опріснених проміжних вод субполярного походження.

Закономірності поширення цих восьми типів по акваторії Світового океану наведено на рис 2.3. Вони широко використовуються при хіміко-океанографічних районуваннях океану.

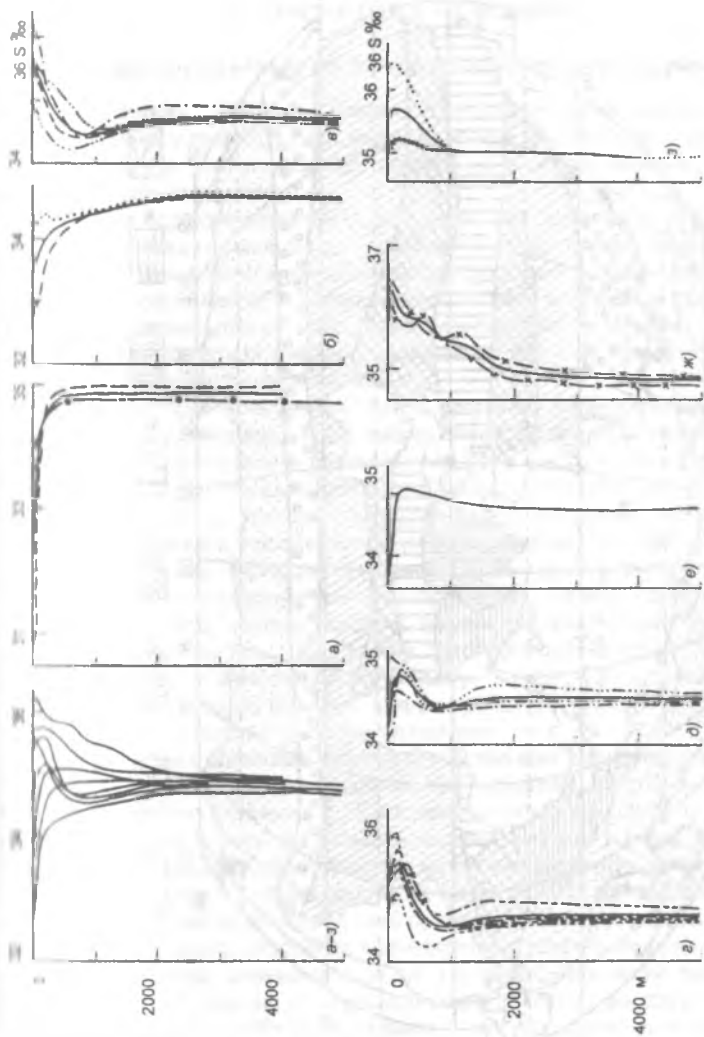


Рис. 2.2. Типи вертикального розподілу солоності (‰) води в океані (позначення в тексті)



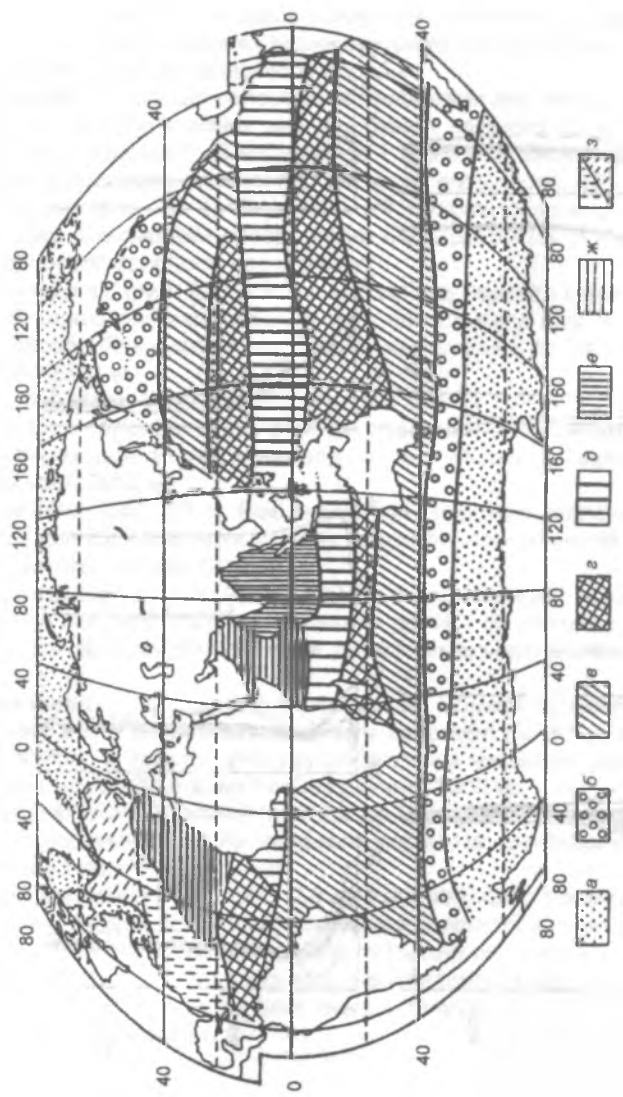


Рис. 2.3. Поширення типів вертикального розподілу солоності води в океані

## 3. ОРГАНІЧНА РЕЧОВИНА

### 3.1. Водні організми та автохтонна органічна речовина

Водні організми і зв'язана з ними органічна речовина відіграє надзвичайно важливу роль у перебігу гідрохімічних процесів в океанах і морях. Органічна речовина, яка утворилася безпосередньо в океані живими організмами, називається *автохтонною*.

Основними гідрохімічними функціями живої речовини (всієї сукупності живих організмів) є синтез первинної органічної речовини фітопланктоном і передача її на наступні трофічні рівні, вилучення з води біогенних речовин, концентрування численних мікроелементів, використання силікатів і карбонатів кальцію і магнію на побудову опорних тканин, перерозподіл компонентів хімічного складу води, транспортування багатьох хімічних елементів у глибинну товщу вод і донні осади океану після відмирання організмів.

За можливостями пересування і типом живлення водні організми поділяються на *планктон*, численні види якого мають слабкі можливості самостійно пересуватися і не здатні протистояти течіям (*ф і т о п л а н к т о н* – автотрофні мікрородорості, які утворюють перший трофічний рівень, *з о о п л а н к т о н* – рослиноїдні та хижі види тварин, які становлять другий трофічний рівень); *нектон* – організми, які вільно плавають, серед яких існують рослиноїдні і хижі види; *бентос* – (ф і т о т з о о б е н т о с) – придонні організми. Окрему велику групу становлять *бактерії* – автотрофні, хемосинтезуючі і гетеротрофні. Усі водні організми пов'язані між собою, утворюючи харчові ланцюги і мережі, на початку яких стоять первинні продуценти – фітопланктон і фітобентос: фітопланктон і фітобентос → рослиноїдний зоопланктон → хижі види зоопланктону → риби → морський звір. Бактерії і гетеротрофи розкладають відмерлі органічні речовини різного походження і мешкають на поверхні завислих частинок і в ґрунтах.

До складу живих організмів входить до 60 хімічних елементів, кількісні співвідношення і функціональна значущість яких неоднакова. Постійними складовими частинами органічної речовини є 15 елементів, п'ять з яких беруть участь у побудові головної маси тканин організмів – водень, вуглець, кисень, азот і фосфор (табл. 3.1). Інші елементи перебувають у малих концентраціях, але їх роль значна, оскільки вони містяться в центрі сполук, які каталізують біохімічні процеси.

Усі речовини, які становлять живі організми, можна поділити на три категорії *тканинні рідини*, *біологічні матеріали* і *скелетні структури*. Тканинні рідини (кров, лімфа, спинномозкові та ін.) пронизують живу тканину. За іонним складом вони близькі до морської води. У скелетних структурах накопичується кремнезем, карбонати кальцію і магнію, деякі сульфати. Разом з органічними тканинними рідинами вони дають зольний залишок після прожарювання біомаси. Ваговий елементарний хімічний склад провідних форм фіто- і зоопланктону має багато спільного (табл. 3.2).

Таблиця 3.1

**Середній склад тканин морських організмів (за О.П.Виноградовим, 1944)**

Елементи	Вміст, %
H, C, O, N, P	< 60
Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Fe	0,05-1
B, F, Si, Mn, Cu, I	< 0,005

Таблиця 3.2

**Середній хімічний склад (в % сухої маси) морських видів фіто- і зоопланктону (за О.П.Виноградовим, 1944)**

Організми	Зола	C	H	N	SI	P	Fe
Водорості							
діатомові	57,81	18,06	3,65	2,49	17,3	0,60	0,38
пiрiдинiєвi	–	33,49	5,58	4,61	8	0,57	1,11
синьо-зелені	15,9	–	–	7,13	2,19	0,83	0,34
Зоопланктон					0,89		
копепода	10,10	45,52	7,22	9,96		1,03	0,30
брахнопода	17,03	40,48	6,31	9,05	0,14	2,03	1,09
					0,96		

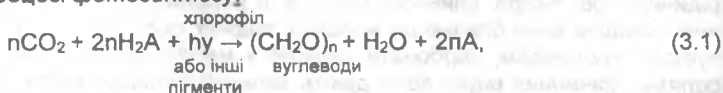
Органічні речовини сухого планктону в середньому містять 68 % білків (протеїнів), 25 % вуглеводів і 7 % жирів.

**Білки (протеїни)** разом з нуклеїновими кислотами синтезуються в кожній живій клітині. Білки складені з численних амінокислотних сполук, які утворюють за допомогою амідних зв'язків довгі поліпептидні ланцюги, що можуть вигинатися спіралями, утворюючи надзвичайно великі макромолекули з молекулярною масою кілька десятків тисяч, наприклад гемоглобін – 64000. Усі прояви життя так чи інакше ґрунтуються на білках. Особливу групу становлять **ферменти (ензими)** – високомолекулярні речовини класу білків, які каталізують різні біохімічні реакції і проявляють дуже вибіркочу дію (гідролази, фосфорилази, оксидо-, редуктази та ін.).

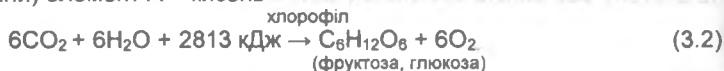
**Вуглеводи** – дуже різноманітний клас органічних сполук, які синтезуються зеленими рослинами, поділяються на три групи: **м о н о с а х а р и д и** (наприклад, глюкоза), **о л і г о с а х а р и д и** (сахароза) і **п о л і с а х а р и д и** (крохмаль, целюлоза та ін.).

**Жири**, які входять до складу внутріклітинних і резервних ліпідів, являють собою складні ефіри трьохатомного спирту гліцерину і вищих або середніх жирних кислот. У молекули жирів також можуть входити фосфати та амідні (-NH<sub>2</sub>) групи.

Виробництво органічної речовини автотрофами ґрунтується на дуже складному процесі **фотосинтезу**.



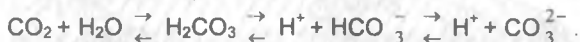
де H<sub>2</sub>A – донор водню (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S або H<sub>2</sub>). У випадку хлорофільної асиміляції (зелені рослини) елемент А – кисень



Зелена забарвлююча речовина рослин неоднорідна, вона складається з синьо-зеленого хлорофілу "а" і жовто-зеленого хлорофілу "б", які перебувають у співвідношенні 3:1.

У ході фотосинтезу з водного розчину вилучаються іони фосфорної, азотної та азотистої кислот (біогенні речовини), а також інші речовини, які фіксуються в органічних сполуках.

Якщо фотосинтез проходить у водному середовищі, то джерелом вуглецю є розчинені компоненти карбонатної системи



Тому зміни вмісту вугільної кислоти супроводжуються змінами концентрації іонів водню і відповідно величини рН розчину.

Основна роль у створенні первинної продукції належить діатомовим, пріридинієвим і синьо-зеленим водоростям. У первинній продукції та біомасі фітопланктону Світового океану діатомові водорості становлять у середньому 77 %, пріридинієві – 22 %, синьо-зелені – 1 %. В океані фотосинтез відбувається в поверхневому шарі потужністю 25-150 м. Фотосинтез практично припиняється при освітленості, яка становить у малопродуктивних районах 0,1 %, у високопродуктивних – 10 % сонячної радіації, що падає на поверхню океану. Цей показник і є об'єктивним критерієм нижньої межі зони фотосинтезу.

Кількісно характеризують фітопланктон та інші види живої речовини такі поняття: *продукція* (для автотрофів – *первинна продукція*) – кількість вираженої через вуглець органічної речовини, створюваної організмами за одиницю часу в одиниці об'єму води або під одиницею площі акваторії; *біомаса* – маса різних видів живої речовини, яка міститься в даний момент часу в одиниці об'єму води або під одиницею площі акваторії.

Продукція фітопланктону є надзвичайно важливою характеристикою кругообігу речовини в океані. Максимальна первинна продукція спостерігається в прибережних районах апвелінгів (явище підйому підводних глибинних водних мас, які збагачують поверхневий шар води поживними солями). Підвищення продукції спостерігається в областях підйому проміжних вод екваторіальної та антарктичної дивергенцій, полярного фронту і в районах помірних і високих широт, яким властиве осінньо-зимове перемішування (рис. 3.1).

Гідробіологи первинну продукцію поділяють на *валову (сумарну) і чисту*. Валова продукція включає чистий приріст і витрати первинної органічної речовини на дихання організмів, які становлять 15-30 % валової. А чиста продукція характеризує кількість органічної речовини, яка надходить на перший рівень гетеротрофів.

Оцінка первинної продукції океану є надзвичайно складною проблемою. Методи, які сьогодні використовуються (склянковий, кисневий, радіовуглецевий, за визначенням хлорофілу "а" та ін.), не можуть урахувати всіх умов іноші і дають значні похибки. Тому оцінки дослідників суттєво відрізняються між собою: Є.Стіман-Нільсен і Є.Йенсен –  $(12-15) \cdot 10^9$  т  $\text{C}_{\text{орг}}/\text{рік}$ ; В.Г.Богоров –  $45 \cdot 10^9$ ; Г.Райлі –  $155 \cdot 10^9$  т  $\text{C}_{\text{орг}}/\text{рік}$ .



Рис. 3.1. Розподіл середньої річної первинної продукції  $\text{mgC}/(\text{m}^2 \cdot \text{день})$  по акваторії Світового океану, за О.І.Кобленц-Мішке (1977): 1)  $< 100$ ; 2)  $100-150$ ; 3)  $150-500$ ; 4)  $250-500$ ; 5)  $> 500$ ; а) за результатами визначень радіовуглецевим методом; б) за опосередкованими даними

Іншим першоджерелом органічної речовини є фітобентос. За оцінками Є.О.Романкевича (1977), чиста продукція фітобентосу становить на рік  $300 \cdot 10^6$  т сухої речовини, або  $112 \cdot 10^6$  т  $C_{орг}$ .

Серед автотрофів, крім фотосинтезуючих водних організмів, в океані існує ще одна категорія – хемосинтезуючі (хемолітотрофні) бактерії. Вони використовують  $CO_2$  як єдине джерело вуглецю, а як джерело енергії – різні відновлені мінеральні сполуки ( $H_2S$ ,  $S^0$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO$ ,  $Fe^{2+}$  та ін.) шляхом їх окиснення. Але хемосинтез через нестачу даних ще не може бути оцінений кількісно.

Гетеротрофні сапрофітні бактерії, які використовують як джерело енергії готувану органічну речовину, охоплюють всі харчові рівні. Сапрофітні бактерії поділяються на аеробні, яким необхідний вільний кисень, та анаеробні, які існують за відсутності кисню. Аеробними мікроорганізмами забезпечується, наприклад, процес нітрифікації, а анаеробними – відновлення сульфатів до  $H_2S$ .

Маса бактерій у товпі води Тихого океану від поверхні до дна коливається в межах  $0,6 - 6,6$  г/м<sup>2</sup>, але величезна питома поверхня сприяє їх високій біохімічній активності. Бактеріальна флора виконує санітарні функції, звільняючи воду від залишків організмів і мінералізуючи органічні сполуки до простих неорганічних речовин ( $CO$ , фосфати, нітрити, нітрати та ін.).

Кількість мікроорганізмів в екваторіальній і тропічній зонах Тихого океану вища, ніж у субарктичному районі: біля поверхні в 10 разів; на глибинах у 3-4 рази. Але області високих широт відрізняються переважанням бактеріальних форм з різноманітною ензиматичною функцією, яка викликає більш глибокий розпад білків, зброджування вуглеводів і більш інтенсивний характер мінералізації органічної речовини. Відмінності в чисельності бактеріального населення компенсуються якісними змінами його складу, тому у високих широтах за низьких температур кругообіг біогенних речовин відбувається досить інтенсивно.

Співвідношення біомас і продукції окремих груп живих організмів океану наведено в табл. 3.3. Як видно з цієї таблиці, біомаса тваринних організмів майже в 20 разів переважає біомасу рослинних. Але забезпечення консументів енергією їжі можливе лише завдяки високій продукції фітопланктону, біомаса якого відновлюється практично щоденно (366 разів на рік). Біохімічна роль бактерій також пов'язана з їх інтенсивним відновленням (до 1000 разів на рік).

**Таблиця 3.3**  
**Загальна біомаса і річна продукція організмів у Світовому океані за сировою масою,  $10^8$  т (за В.Г.Богоровим, 1974)**

Організми	Біомаса (Б)	Продукція (П)	Коефіцієнт відтворення (П/Б)
Продуценти			
фітопланктон	1,5	550	366
фітобентос	0,2	0,2	1
Консументи			
зоопланктон	21,5	53	2,5
зообентос	10	3	0,33
нектон	1	0,2	0,2
Редуценти			
бактерії	0,07	70	1000

### 3.2. Алохтонна органічна речовина

Органічна речовина, яка принесена в океан із-за його меж, називається *лохтонною*. Основними джерелами надходження алохтонної органічної речовини в океан є річковий і підземний стік, еоловий матеріал (через атмосферу), абразія (руйнування) берегів, космогенний матеріал та антропогенне абруднення.

Середній вміст розчиненого органічного вуглецю в річкових водах 5 мг/л. Три об'єми річкового стоку  $40,5 \cdot 10^3 \text{ км}^3$  щорічний винос розчиненої органічної речовини в океан досягає  $202 \cdot 10^6 \text{ т } C_{\text{орг}}$ . На рік, танення гренландського льоду додає близько  $0,45 \cdot 10^6 \text{ т } C_{\text{орг/рік}}$ . Підземний стік, не зв'язаний з річковими системами, дає близько  $59 \cdot 10^6 \text{ т } C_{\text{орг/рік}}$ .

За узагальненими даними багатьох авторів, з території материків океани стримують завислих наносів: Світовий –  $15700 \cdot 10^6 \text{ т}$  сухої речовини на рік; Тихий –  $5370 \cdot 10^6$ , Індійський –  $5960 \cdot 10^6$ , Атлантичний –  $4020 \cdot 10^6$ , Північний Льодовитий –  $342 \cdot 10^6$ . При середньому вмісті  $C_{\text{орг}}$  у завислих частинках 2,5 %, вони дають океану  $392 \cdot 10^6 \text{ т } C_{\text{орг}}$  на рік.

Еолового матеріалу в океан надходить близько  $1600 \cdot 10^6 \text{ т}$  сухої речовини на рік (О.П.Лисицин, 1974). Є.О.Романкевич оцінює середній вміст органічного вуглецю в часточках пилу 20 %. Відповідно еоловий фактор приносить Світовому океану  $320 \cdot 10^6 \text{ т } C_{\text{орг}}$  на рік.

Продукти підводного вулканізму і гідротермальної діяльності містять не більше  $10 \cdot 10^6 \text{ т}$  розчиненого і завислого вуглецю. З підводних виходів нафти, яких в океані налічується близько 190, в океан просочується нафти близько  $0,6 \cdot 10^6 \text{ т}$  на рік. Кам'яні метеорити, які прилітають з космосу в кількості до  $10 \cdot 10^6 \text{ т}$  (за масою), містять не більше  $4 \cdot 10^6 \text{ т } C_{\text{орг}}$  на рік.

Забруднювальні речовини від наземних і водних антропогенних джерел містять близько  $4 \cdot 10^6 \text{ т}$  на рік неприродних органічних сполук. Від продуктів фотосинтезу це становить кілька сотих часток відсотка.

У цілому алохтонні джерела поставляють 2,5-5 % від загальної суми органічного вуглецю, який виробляється в океані.

### 3.3. Зависла та розчинена органічна речовина

**Зависла органічна речовина.** Органічні завислі частинки містять живу і неживу органічну речовину. До їх складу входять живі планктонні водорості, мікрозоопланктон, агрегований бактеріопланктон, залишки різних організмів (детрит), скелетні утворення з включеннями органічної речовини, теригенні та еолові завислі частинки, органічна речовина співосаджена і сорбована з розчину.

У складі завислої органічної речовини виявлені всі основні типи і багато класів органічних сполук, які перебувають в тісному кореляційному зв'язку з  $C_{\text{орг}}$  завислих частинок. Їх просторовий розподіл підлягає закономірностям, встановленим для завислого органічного вуглецю. Але як стверджує Є.О.Романкевич (1977), у міру занурення детриту якісний склад органічної речовини піддається певним змінам, зумовленим процесами гуміфікації. У ряду планктон – завислі частинки – поверхневий шар осадів вміст високомоле-

кулярних білковоподібних сполук зменшується в 100-200 разів, амінокислот – в 10-20 разів, вуглецеводібних сполук – в 1,2-2 рази, ліпідів – в 2-4 рази, а вміст стійких гетерополіконденсованих структур зростає в 10-20 разів.

Якщо розрахувати середні концентрації завислого  $C_{орг}$  у Світовому океані на шельфі (100 мкг/л), над материковим схилом (40 мкг/л) і над ложем океану (10-15 мкг/л), врахувати площі цих акваторій та їх середні глибини, то виявиться, що Світовий океан містить близько  $21 \cdot 10^9$  т завислого  $C_{орг}$ . Основна маса органічних завислих частинок (близько 80 %) міститься глибше фотичної зони, 50 % – глибше 1000 м, де бактеріальна активність низька і окиснення органічної речовини уповільнене. З урахуванням швидкостей відновлення живої органічної речовини і випаданням  $C_{орг}$  у донні осади середній термін перебування завислого  $C_{орг}$  в океані 10-25 років.

**Розчинена органічна речовина.** Її джерелами є продукти бактеріального розкладу відмерлих рослинних і тваринних організмів та їх прижиттєвих виділень. За кількістю вона різко переважає органічну речовину завислих частинок і є панівною формою існування органічного вуглецю в океані.

Незначні концентрації органічної речовини у воді, непростий і різноманітний їх склад, а також високий вміст розчинених солей зумовлюють великі труднощі в розробці методів хімічного аналізу органічної речовини. До 1960-х років використовувалися методи окиснюваності, які дають головним чином уявлення про співвідношення між легкоокиснюваними і стійкими до окиснення фракціями. Надалі розвивалися методи визначення органічного вуглецю, азоту і фосфору, за якими по експериментально встановлених співвідношеннях між даним елементом і сумою органічних речовин розраховують вміст останніх. Визнано найбільш репрезентативним показником кількості органічної речовини органічний вуглець, який становить близько 50 % маси органічної речовини природних вод.

Середній вміст  $C_{орг}$  у Світовому океані становить 1,36-1,56 мг/л (табл. 3.4), а загальна кількість у середньому близько  $1,8 \cdot 10^{12}$  т, що майже в 100 разів більше, ніж маса завислого  $C_{орг}$  ( $21 \cdot 10^9$  т).

**Таблиця 3.4**

**Середній вміст (мг/л) вуглецю розчиненої органічної речовини в океанах (за Є.О.Романкевичем, 1977)**

Шар, м	Тихий океан	Індійський океан	Атлантичний океан
0-100	1,47	1,71	1,83
100-200	1,29	1,68	1,63
200-1000	1,23	1,53	1,56
>1000	1,11	1,39	1,40
Вся товща	1,22	1,48	1,50

Як видно з табл. 3.4, вміст органічного вуглецю в усіх океанах зменшується з глибиною. Глибинні води (>1000 м) містять  $C_{орг}$  на 20-25 % менше, ніж шар 0-100 м. Це зумовлено динамічною рівновагою між надходженням  $C_{орг}$  на глибини за рахунок конвективного занурення вод, адвективного пере-



носу і розчинення органічних завислих частинок та його зменшенням при мінералізації, хімічному розкладанні, агрегуванні та осадженні.

В океанах існують райони з підвищеним і пониженим вмістом розчиненого  $C_{орг}$ . Вміст розчиненого вуглецю в Атлантичному океані на всіх горизонтах помітно перевищує концентрації, які спостерігаються в інших океанах. Для Атлантичного океану характерний менший вік проміжних і глибинних водних мас і найбільша кількість новоутворень органічної речовини.

Розчинену органічну речовину поділяють за складом на чотири основні класи: 1) *вуглеводи* – безазотисту органічну речовину; 2) *білки* і продукти їх розкладання – азотовмісну органічну речовину; 3) *ліпіди* – ефіри жирних кислот, які містять ортофосфорний радикал; 4) *складні гумінові та фульвові речовини*.

В океані значно переважає автохтонний водний гумус планктонного походження. Він утворюється при розкладанні та гуміфікації прижиттєвих виділених організмів та їхніх залишків і характеризується підвищеною біохімічною стійкістю.

При середньорічній продукції фітопланктону в Світовому океані  $120 \text{ г C/m}^2$  частка водного гумусу планктонного походження становить  $3,6 \text{ г C/m}^2$  (3%). Материковий стік за Б.О.Скопінцевим (1975) поставляє  $0,56 \text{ г C/m}^2$  водного гумусу теригенного походження.

Динаміка органічної речовини в океані пов'язана не лише з виділенням кисню при фотосинтезі у фотичній зоні, але й із споживанням органічних завислих і розчинених речовин, що оцінюється за допомогою такої характеристики, як БСК (*біохімічне споживання кисню*). Аналіз кінетичних кривих БСК дозволяє оцінити здатність органічних речовин до окиснення (нестійка або стійка фракції) і загальний вміст розчинених органічних речовин. В останньому випадку застосовується кисневий еквівалент, який дорівнює  $2,52 \text{ мг O}_2$  на  $1 \text{ мг C}$  нестійкої (та яка засвоюється) органічної матерії і  $2,10 \text{ мг O}_2$  на  $1 \text{ мг C}$  водного гумусу.

Враховавши закономірності розподілу в океанах фітопланктону, бактерій, кількості органічної речовини, яка засвоюється, середньої температури у шарах води Б.О.Скопінцев (1975) оцінив середньорічне БСК у водах Світового океану такими значеннями:  $2,15 \text{ ‰ O}_2$  за об'ємом для шару 0-100 м,  $0,07$  для шару 100-1000 м і  $0,0027$  для шару 1000-4000 м.

За умов встановленої динамічної рівноваги щорічне зменшення розчиненої органічної речовини повинно компенсуватися його надходженням. У поверхневому активному шарі 0-200 м, де переважає нестійка органічна речовина, кругообіг відбувається швидше і термін її перебування приблизно дорівнює одному року. В інших шарах, які містять більшу частину стійкої речовини, термін перебування значно подовжується і на глибинах 1000-4000 м може становити 1000-1500 років.

## 4. РОЗЧИНЕНІ ГАЗИ

### 4.1. Джерела надходження газів в океан

Безпосередній контакт океану з атмосферою зумовлює наявність у воді всіх газів із складу атмосфери. Як відомо, основними за об'ємом в атмосфері є  $N_2$  - 78,1 %,  $O_2$  - 20,9,  $Ar$  - 0,93,  $CO_2$  - 0,03 % та ін.

Крім основних газів, в океан з атмосфери надходять мікродомішки:  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_3$ ,  $H_3BO_3$ .

За рахунок біохімічних процесів продукування і деструкції органічної речовини поставляються у водний розчин або вилучаються з нього  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  та інші вуглеводні,  $NH_3$ ,  $H_2S$  та інші гази.

Від процесів дегазації мантиї Землі і метаморфізації гірських порід у глибинних шарах земної кори залежить поява в океані таких газів, як  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ .

Донні відклади можуть виділяти вуглеводневі гази, які утворюються при складному метаморфозі органічної речовини:  $CO_2$ ,  $CH_4$ , етан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$  та ін.

Останнім часом посилюється притік через атмосферу деяких газів, які надходять від промисловості:  $CO$ ,  $CO_2$ , оксиди азоту, вуглеводні.

Газовий режим водних мас визначається всією сукупністю діючих в океані біохімічних, хімічних, фізичних і гідродинамічних процесів.

### 4.2. Розчинність газів у морській воді

Процес розчинення газу у воді є зворотним. Якщо швидкості абсорбції і десорбції однакові, то виникає стан рівноваги між концентраціями газу в газовій фазі і розчині. Рівноважна концентрація газу в розчині характеризує його розчинність у воді за даних умов. Збільшення числа молекул газу (тобто його тиску) над розчином викликає збільшення їх абсорбції водою. Відповідно розчинність газу у воді прямо пропорційна його тиску над розчином і виражається законом Генрі

$$C = KP, \quad (4.1)$$

де  $C$  – рівноважна концентрація газу в розчині;  $K$  – коефіцієнт абсорбції, значення якого залежить від індивідуальних властивостей газу і прийнятої системи одиниць;  $P$  – тиск газу над розчином. Коефіцієнт абсорбції являє собою розчинність (в % за об'ємом або мг/л) газу при  $P = 1$  і заданих температурі і солоності. Інколи застосовують коефіцієнт Бунзена  $\alpha = K/1000$ .

Для атмосферних газів рівновага регулюється законом Генрі–Дальтона, згідно з яким розчинність в рідині кожної складової частини суміші газів пропорційна парціальному (частковому) тиску даної складової частини над розчином

$$C = KP_i, \quad (4.2)$$

де  $P_i$  – парціальний тиск газу.

Таким чином, розчинність індивідуального газу залежить лише від того тиску, який він створює, перебуваючи над розчином. Парціальний тиск окре-

мого газу становить частину загального тиску суміші газів, яка пропорційна об'ємній частці газу в суміші. Зокрема, тиск атмосферного повітря складається з парціальних тисків всіх газів, які входять до складу повітря

$$P_{\text{пов}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{\text{Благ.гази}} + P_{CO_2} = 1013,2 \text{ Па.} \quad (4.3)$$

У цілому закон Генрі–Дальтона стосується лише ідеальних чи дуже розбавлених розчинів. Але при тиску до  $10^{15}$  Па відхилення значень  $C$  від обчислених за даним законом не перевищують 1-3 %.

Будова і властивості молекул, а також хімічна природа газів впливають на характер взаємодії газів з розчинником та на їхню розчинність у воді. Найбільш високою розчинністю відзначаються гази ( $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ), молекули яких вступають у хімічну взаємодію з водою, утворюють водневі зв'язки і дають продукти, які дисоціюють у розчині (табл. 4.1).

Електронна оболонка молекули кисню, яка має всередині подвійний зв'язок, більш рухлива і менш жорстка, ніж електронна оболонка молекули азоту, в якій атоми сполучені потрійним зв'язком. З такого погляду стає зрозумілим, чому вода, яка контактує з повітрям, збагачується киснем. Співвідношення  $C_{O_2}/C_{N_2}$  у воді стає більшим, ніж у повітрі, хоча в атмосфері парціальний тиск  $N_2$  майже в чотири рази вищий, ніж парціальний тиск  $O_2$ .

Таблиця 4.1

*Коефіцієнти абсорбції деяких газів (% за об'ємом) у прісній воді при різних температурах і тиску газу 1013,2 гПа з уточненнями з довідника "Морська вода" (1979)*

Газ	t°C				
	0	10	15	20	30
$N_2$	23,74	18,81	17,04	15,59	13,45
$NH_3$	1299000	910000	801000	709000	590000
Ar	53,68	41,64	37,48	34,04	28,85
HCl	507000	474000	458000	442000	411000
He	9,41	8,97	8,82	8,73	8,64
$O_2$	49,10	38,16	34,24	3105	26,30
$SO_2$	79800	56600	473000	39400	27200
$H_2S$	4620	3360	2910	2550	2010
$CO_2$	1716	1190	1009,5	865	663,3
CO	30,04	24,15	21,92	20,40	18,87

Газ, розчинений у воді, завжди прагне до рівноваги, яка відповідає його парціальному тиску в атмосферному повітрі, що прискорюється багатьма фізичними факторами, такими як турбулентність і конвективне перемішування.

Сірководень, сірчаний газ, аміак, хлористий водень при надзвичайно мізерному їх парціальному тиску в атмосфері не можуть накопичуватися в поверхневому шарі морів. Якщо ж під дією певних місцевих умов вони з'являються у воді, то досить швидко виділяються в атмосферу.

З підвищенням температури розчинність газів у воді звичайно зменшується (див. табл. 4.1). Це пов'язано із збільшенням кінетичної енергії молекул газу, яка сприяє подоланню сил тяжіння молекул води.

Наявність електролітів у водному розчині також зменшує розчинність газів (ефект "висолювання"). Дія солей, імовірно, пояснюється тим, що катіони й аніони утруднюють проникнення молекул неполярних газів у структурні порожнини між молекулами води. Вплив концентрації  $C$  електроліту в розчині на розчинність газу виражається експериментальним рівнянням І.М.Сеченова

$$\ln(S^*/S) = kC, \quad (4.4)$$

де  $S^*$  – розчинність даного газу в чистій воді;  $S$  – розчинність його в розчині електроліту;  $k$  – емпірична постійна, яка залежить від властивостей газу, складу електроліту і температури.

В океанології дані про розчинність газів у морській воді отримують експериментальним шляхом і виражають функцією температури і хлорності (солоності). У табл. 4.2 як приклад наведено коефіцієнти абсорбції газу азоту.

Таблиця 4.2

**Розчинність азоту в морській воді (% за об'ємом)  
при тиску газу 1013,2 гПа (за Є.Дугласом, 1965)**

t°C	C% <sub>г</sub>						
	15	16	17	18	19	20	21
0	19,31	19,04	18,77	18,50	18,24	17,97	17,70
10	15,54	15,36	15,18	15,00	14,81	14,63	14,45
20	13,09	12,92	12,78	12,63	12,48	13,32	12,17
30	11,46	11,34	11,23	11,11	11,00	10,88	10,77

Оцінка розчинності кисню здійснюється за допомогою експериментальних даних Д.Х.Карпентера (1966), Є.І.Гріна–Д.Є.Керріта (1967) і І.Н.Мюррея–І.П.Райлі (1969), різниці між якими не перевищують 0,05 % за об'ємом. Апроксимація сучасних емпіричних даних і складання інтерполяційних таблиць (Океанографічні таблиці) виконується шляхом використання рівняння Р.Ф.Вейса.

Дуже важливою характеристикою є *ступінь насичення води киснем* – виражене у відсотках відношення, визначене на горизонті вмісту до його норми, тобто розчинності кисню. Ця характеристика дозволяє оцінити надлишок  $O_2$  при фотосинтезі або його дефіцит від деструкції органічної речовини.

Значення розчинності діоксиду вуглецю і газоподібних вуглеводнів у чистій та морській воді, необхідні для розрахунку парціального тиску  $CO_2$  і суми неорганічного вуглецю у воді, також представлені в Океанографічних таблицях. Слід зазначити, що у зв'язку з труднощами хіміко-аналітичного характеру розчинність вуглеводневих газів ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  та ін.) вивчена поки що слабо.

Рівноважні концентрації та коефіцієнти розчинності газів ( $N_2$ ,  $Ar$ ,  $H_2$ ,  $He$ ,  $O_2$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ ,  $CH_4$ ,  $Ne$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) у морській воді, яка контактує з повітрям при нормальному тиску, широко представлені в довіднику "Морська вода".

### 4.3. Режим розчинених газів

**Кисень.** Розчинений кисень має велике значення для розвитку життя та існування організмів у воді океану. Концентрації кисню спостерігаються в межах від 1,5 до 8,5 ‰ за об'ємом. Вони досить мінливі і визначаються співвідношенням інтенсивності двох груп процесів, які збагачують чи збіднюють воду киснем. До першої групи належать: а) абсорбція кисню океаном з атмосфери при відносному його вмісті у воді менше 100 %; 2) продукування кисню водною рослинністю при фотосинтезі; 3) горизонтальна або вертикальна адвекція кисню у збіднені шари динамічними факторами.

До групи процесів, які зменшують вміст кисню у воді, належать: 1) виділення кисню в атмосферу з океану (десорбція) при відносному його вмісті понад 100 %; 2) різноманітні біологічні (дихання організмів), біохімічні (дихання бактерій та біохімічне окиснення органічних речовин) і хімічні (окиснення відновлених форм  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  та ін.) процеси.

За глибинами розподіл кисню складний, дуже залежить від динаміки водних мас. На рис. 4.1 зображено типові вертикальні профілі розчиненого кисню для трьох океанів. За концентраціями кисню товщу вод океанів можна поділити на три зони: 1) поверхневу; 2) проміжну; 3) глибинну.

*Поверхнева зона* найбільш насичена киснем. За своїм положенням вона збігається з квазіоднорідним шаром океану. У свою чергу поверхнева зона може бути поділена на підзони (шари): 1) поверхневого шару; 2) найбільшого фотосинтезу; 3) нижню перехідну.

Поверхневий шар разом з наступним шаром найбільшого фотосинтезу становлять фотичну зону. Вміст кисню в поверхневому шарі рідко перевищує 105-106 ‰ насичення, залежить головним чином від температури і змінюється від 8-9 ‰ за об'ємом у полярних широтах до 4,5 ‰ за об'ємом у районі екватора. Товщина цього шару обмежується глибиною вітрового перемішування.

За найбільш сприятливих умов освітленості та мінерального живлення для розвитку фітопланктону в півзоні найбільшого фотосинтезу вміст кисню у вегетаційний період перевищує 110 ‰ насичення. У цілому *фотичною зоною* вважається поверхневий шар, у якому утворення кисню при фотосинтезі переважає над його споживанням на окиснення органічних речовин і дихання живих організмів. Глибина, на якій ці два процеси урівноважуються, називається *глибиною кисневої компенсації*. У верхньому шарі розвиток фотосинтезу також може досягати високої інтенсивності, особливо на початку вегетаційного періоду. Річний хід вмісту в поверхневому шарі Північної Атлантики в порівнянні з мінливістю розчинності кисню і температури наведено на рис. 4.2.

У період осінньо-зимової конвекції вміст кисню зростає за рахунок поглинання кисню з атмосфери, оскільки вода недонасичена киснем, а після весняного спалаху цвітіння фітопланктону починає зменшуватися завдяки виділенню кисню з поверхневого шару в атмосферу за рахунок прогрівання води. З початком осіннього охолодження вміст кисню починає зростати, деякий час залишаючись вище норми, що свідчить про осінній спалах фітопланктону.

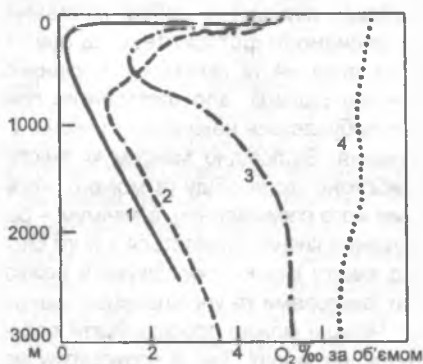


Рис.4.1. Розподіл розчиненого кисню за глибинами в Тихому (1), Індійському (2), Атлантичному (3) океанах і в області утворення атлантичних глибинних вод південніше від Гренландії (4), за Г.Ваттенбергом

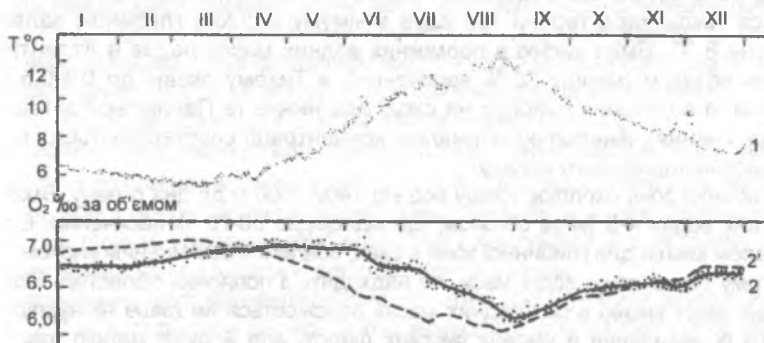


Рис. 4.2. Річний хід температури води (1), фактичного вмісту (2) і розчинності кисню (2') в поверхневій воді Атлантичного океану, за О.О.Алексіним та Ю.І.Ляхінін (52° 41' пн. ш., 35° 30' з. д., 1980)

Горизонт компенсації спостерігається, як правило, на глибинах 25-50 м, змінює своє положення в різних районах океану залежно від сезонів, інтенсивності фотосинтезу та динаміки діяльного шару.

З горизонту компенсації починається нижня підзона верхньої зони, яка характеризується зменшенням вмісту кисню. Цьому сприяють ослаблення і припинення фотосинтезу, а також зростання густини води, яке ускладнює водообмін нижніх шарів води з поверхневими. У цій підзоні переважає споживання кисню на окиснення відмерлої органічної речовини. Осінньо-зимова конвекція, яка досягає 250 м у Північній Атлантиці, компенсує весняно-літнє зменшення кисню в нижній підзоні.

В океані спостерігаються періодичні добові коливання вмісту кисню, пов'язані із залежністю інтенсивності фотосинтезу від освітленості.

Споживання кисню на дихання та окиснення порівняно мало залежить від добової мінливості сонячної радіації, але фотосинтез повністю зумовлюється нею. Тому протягом дня відбувається накопичення кисню у воді, а в темну пору доби лише його витрачання. Відповідно максимуму вмісту розчиненого кисню буде спостерігатися приблизно після обіду (в момент, коли спадаюче продукування кисню стане рівним його споживанню), а мінімум – рано вранці (в момент, коли зростаюче продукування кисню зрівняється з його споживанням). У відкритому океані добовий хід вмісту кисню прослідкувати важко, оскільки він завульговується динамічними факторами та уповільненою швидкістю газового обміну через поверхню океану. Чіткіше можна прослідкувати добовий хід кисню в прибережних районах і внутрішніх морях. Так, в Азовському морі В.Г.Дацко спостерігав добову мінливість кисню з амплітудою 1-2 ‰ за об'ємом.

*Проміжна зона* характеризується наявністю в ній мінімальних концентрацій розчиненого кисню на глибинах від 200 до 1400 м. Верхня половина проміжної зони збігається з головним термоклинном і стрибком густини. Відзначається також характерний збіг ядра мінімуму кисню з глибиною залягання ізотерми 8 °С. Вміст кисню в проміжних водних масах падає в Атлантиці до 1 ‰ за об'ємом (менше 30 % насичення), в Тихому океані до 0,4-0,5 ‰ за об'ємом, а в окремих районах на сході йде нижче (в Панамській затоці – до 5 % насичення). Аналогічні мінімальні концентрації спостерігаються і в північній частині Індійського океану.

*Глибинна зона* охоплює товщу вод від 1400-1600 м до дна океану. Вміст кисню в цих водах 4-5 ‰ за об'ємом, що відповідає 50-70 % насичення. Єдиним джерелом кисню для глибинної зони є свіжі, збагачені розчиненим киснем, холодні і тому більш важкі водні маси, які надходять з полярних областей. Відносно високий вміст кисню в цих водних масах пояснюється не лише як наслідок хорошого їх насичення в умовах високих широт, але й дуже малою швидкістю споживання кисню на окиснення органічної речовини при низьких температурах. У міру "старіння" глибинних водних мас і віддалення їх від джерела відновлення вміст кисню в них все більш знижується. Мінімальним вмістом кисню порівняно з іншими океанами відзначаються глибинні водні маси Тихого океану.

Вміст кисню в проміжній і глибинній зонах, імовірно, мало змінюється за сезонами і з року в рік. Але певна різноперіодна мінливість кисневого режиму повинна існувати і в глибинних зонах хоча б за рахунок періодичних коливань гідрометеорологічного режиму в момент контакту вод з атмосферою. Порушення водообміну в окремих частинах океану і морях зменшує надходження кисню в глибинні шари і призводить не лише до зниження вмісту кисню, але інколи навіть до повного його зникнення.

Як відомо, кисень має стабільні ізотопи  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ . За дослідженнями О.П.Виноградова ізотопний склад кисню води океану відрізняється від прісної води. Ефект "важчання" пояснюється переважним випаровуванням легкої

води  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , що приводить до деякого збагачення  $^{16}\text{O}$  поверхневої води океану. Розчинений кисень на глибинах у шарі 500-1000 м ще важчий, і максимум збагачення ізотопом  $^{16}\text{O}$  збігається з положенням кисневого мінімуму океану. Зазначене "важчання" пов'язане з переважним поглинанням  $^{16}\text{O}$  у процесах дихання і біохімічного окиснення органічної речовини. При фотосинтезі також у першу чергу поглинаються легкі фракції  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  і  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ .

З іншого боку, ізотопний обмін зумовлює високе збагачення морських карбонатів ізотопом  $^{18}\text{O}$ . Вапнякові фрагменти планктону, які утворюють карбонатні осади на значних площах дна океану, захоронюють значні маси важкого кисню. Це явище важливо враховувати при вирішенні різних питань палеоокеанології.

**Азот.** Вміст розчиненого азоту в поверхневих шарах близький до насичення і змінюється до температури від 14,1 у високих широтах до 8,2 ‰ за об'ємом поблизу екватора відповідно. У глибинних шарах океану вміст азоту залежить від атмосферного тиску і температури, при якій вода спочатку мала контакт з атмосферою, а також від перемішування з водними масами, які мають інший вміст азоту. Якщо прийняти, що внаслідок своєї хімічної та біологічної пасивності азот зберігає концентрацію незмінною, то визначення вмісту азоту дозволяє приблизно оцінити температуру глибинної водної маси, коли вона була на поверхні океану.

Оскільки залежність розчинності азоту і кисню від температури та солоності практично однакова, то за фактичним вмістом азоту можна розрахувати початковий вміст кисню. Для цього використовується співвідношення Х.Харвея

$$\text{O}_2 (\text{‰ за об'ємом}) = 0,577\text{N}_2 (\text{‰ за об'ємом}) - 0,22. \quad (4.5)$$

Глибинні води океану також близькі до насичення азотом. Відхилення від насичення звичайно не перевищують  $\pm 5\%$ . При змішуванні вод, насичених азотом, але з різною температурою, суміш приходить у стан перенасичення. Тому при підйомі холодних глибинних вод і змішуванні їх з теплими поверхневими створюються невеликі перенасичення азотом.

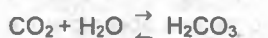
Нормальний вміст елементарного азоту може порушуватися біохімічними процесами. Так, азотфіксуючі бактерії здатні переводити вільний азот у його сполуки.

Навпаки, процес переводу нітратів у вільний азот відзначається в анаеробних зонах. Наприклад, у верхніх безкисневих шарах Чорного моря, в яких за рахунок відновлювальної дії сірководню спостерігається збільшення вмісту вільного азоту до 105 % насичення



Методики визначення розчиненого азоту дуже складні, тому до цього часу відомості про вільний азот в океані досить обмежені.

**Діоксид вуглецю.** На відміну від кисню та азоту, діоксид вуглецю частково взаємодіє з водою і розчиненими карбонатами, утворюючи вугільну кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і включається в карбонатну систему



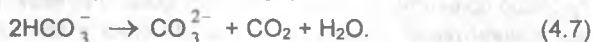


$\text{H}_2\text{CO}_3$  становить близько 1 % суми  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ . Вода океану містить у середньому  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$  близько 1 мг/л, а з продуктами дисоціації вугільної кислоти, тобто з аніонами карбонатних солей, значно більше (до 45 мг/л). Якщо перерахувати карбонатні та гідрокарбонатні іони на  $\text{CO}_2$ , то виявиться, що океан містить діоксиду вуглецю майже в 60 разів більше, ніж атмосфера.

Процесами, які збільшують вміст діоксиду вуглецю в океані, є окиснення органічних речовин безпосередньо у воді та донних відкладах. До них належить дихання водних організмів, різні види біохімічного розпаду та окиснення органічних залишків. Досить імовірно також надходження  $\text{CO}_2$  в океан при підводних вулканічних виверженнях з надр Землі через розломи на дні океану.

Крім того, діоксид вуглецю і продукти його взаємодії з осадовими породами виносяться в океан річковим стоком.

Зменшення вмісту діоксиду вуглецю відбувається перш за все за рахунок фотосинтезу. При цьому використовується не лише молекулярний  $\text{CO}_2$ , але й  $\text{CO}_2$ , що виділяється з  $\text{HCO}_3^-$  при інтенсивному фотосинтезі



Діоксид вуглецю витрачається на розчинення карбонатів і хімічне вивірювання мінералів на дні океану за схемою



Крім зазначених протилежно напрямлених процесів, велике значення має взаємодія океану з атмосферою, в результаті якої океан поглинає або виділяє  $\text{CO}_2$ . Напрямок обміну в кожному конкретному випадку залежить від співвідношення парціальних тисків діоксиду вуглецю ( $P_{\text{CO}_2}$ ) в атмосфері і поверхневому шарі води. Основним принципом при цьому є їхнє вирівнювання в обох середовищах. Тобто атмосфера підтримує певну концентрацію  $\text{CO}_2$  в океані, а океан виступає регулятором вмісту  $\text{CO}_2$  в атмосфері. У табл. 4.3 наведено процеси, які впливають на зміну парціального тиску  $\text{CO}_2$  у поверхневих шарах океану.

Таблиця 4.3

*Процеси, які впливають на зміну парціального тиску  $\text{CO}_2$  в поверхневих шарах океану*

Збільшення парціального тиску $\text{CO}_2$	Зменшення парціального тиску $\text{CO}_2$
Підвищення температури води	Зменшення температури води
Дихання організмів	Фотосинтез
Окиснення органічних речовин	Розчинення $\text{CaCO}_3$

У зв'язку із згоранням палива вміст  $\text{CO}_2$  в атмосфері досягає в наш час  $340 \cdot 10^{-6}$  об'єму в абсолютно сухому повітрі. Відповідно  $P_{\text{CO}_2}$  атм, обчислене з урахуванням атмосферного тиску й абсолютної вологості повітря, дорівнює в середньому близько  $330 \cdot 10^{-3}$  гПа. Рівноважна концентрація  $\text{CO}_2$  у поверх-

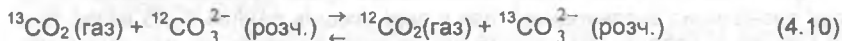
невій воді океану при температурі, наприклад, 20 °С і хлорності води 19 ‰ за законом Генрі–Дальтона становитиме

$C_{CO_2} = L P_{CO_2} = 331,7 \cdot 10^{-4} \cdot 330 \cdot 10^{-3} = 0,011 \text{ ммоль/л} = 0,484 \text{ мг/л} = 0,25\%$  за об'ємом, де L- розчинність CO<sub>2</sub>.

З глибиною P<sub>CO<sub>2</sub></sub> зростає як природний результат окиснення органічних речовин та відсутності вирівнювального впливу атмосфери. Особливо збільшується P<sub>CO<sub>2</sub></sub> в зонах утрудненого водообміну, зокрема в шарі кисневого мінімуму. Максимальне значення P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, 1200·10<sup>-3</sup> гПа, досягається у східній частині екваторіально-тропічного району Тихого океану при температурі близько 8 °С на глибині 400-500 м. Тоді при хлорності 19 ‰ концентрація молекулярного CO<sub>2</sub> становитиме 2,552 мг/л або 1,30 ‰ за об'ємом.

Вуглець має стабільні ізотопи <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C (1,108 ‰) і радіоактивний ізотоп <sup>14</sup>C. У воді океану виявлено процеси, які приводять до фракціонування ізотопів і порушення відношення <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C. У процесі фотосинтезу швидкість поглинання <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> більша, ніж <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, з ефектом фракціонування близько 2 ‰. Тому тканини рослин та їхніх похідних (нафта, бітуми, вугілля та ін.) мають відносно більш високий вміст "легкого" вуглецю порівняно з водою. Зменшення "легкого" вуглецю в океані та атмосфері поповнюється розкладанням органічних речовин та спалюванням палива.

За О.П.Виноградовим (1967), при встановленні карбонатних рівноваг типу



відбувається деяке збагачення карбонатних і гідрокарбонатних іонів "важким" вуглецем. У результаті морські карбонати кальцію мають найбільш високий вміст <sup>13</sup>C.

Радіоактивний вуглець <sup>14</sup>C утворюється в атмосфері під впливом космічних нейтронів, має період напіврозпаду 5600 років. <sup>14</sup>C одразу окиснюється до <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> і включається в загальний кругообіг вуглецю. Розрахунок за інтенсивністю космічного потоку нейтронів (2 ± 0,5)см<sup>2</sup>/с показує, що в атмосфері, гідросфері та біосфері має бути близько 60 г рівноважного <sup>14</sup>C. Але повністю рівноважного стану між середовищами не спостерігається. У зразках, які містять вуглець і позбавлені контакту з атмосферою, частка <sup>14</sup>C з часом зменшується внаслідок його розпаду. На вимірюваннях вмісту <sup>14</sup>C у карбонатних донних осадах, захороненій органічній речовині та глибинних водних масах ґрунтується "радіокарбоневий" метод визначення їх віку. За допомогою цього методу було показано, що глибинні водні маси в різних частинах Атлантичного океану мають вік від 600 до 900 років. Вік глибинних водних мас Тихого океану перевищує 1500 років. Але на результати визначень впливає "омолоджуючий" ефект органічних і карбонатних завислих частинок, які занурюються з поверхневих шарів, мінералізуються і поставляють у водні маси додаткові порції <sup>14</sup>C.

Нині відбуваються суттєві порушення природної радіовуглецевої рівноваги між атмосферою та океаном. Так, при спалюванні палива (вугілля, нафта, природні гази), в якому вміст  $^{14}\text{C}$  дуже малий за рахунок радіоактивного розпаду, з середини XIX ст. почалося розбавлення атмосферного  $^{14}\text{CO}_2$  індустриальним  $^{12}\text{CO}_2$ . Ефект розбавлення в наш час перевищує 2 %. Крім того, випробовування ядерних вибухів суттєво підвищили вміст  $^{14}\text{C}$  в атмосфері порівняно з 1940 р. Під час вибухів атомних і водневих бомб  $^{14}\text{C}$  утворюється з  $^{13}\text{C}$  з виділенням  $\gamma$ - випромінювання.

**Нейтральні гази.** Вода океанів насичена He, Ne, Ar, Kr, Xe. Вміст цих газів регулюється температурою води, атмосферним тиском і перемішуванням газів атмосфери з поверхневим шаром океану. Практично для всіх цих газів концентрації у воді дуже близькі до значень, які треба чекати при їх розчиненні з атмосфери (He –  $n \cdot 10^{-6}$  мл/кг, Ne –  $n \cdot 10^{-5}$  мл/кг, Ar –  $n \cdot 10^{-2}$  мл/кг, Kr –  $n \cdot 10^{-6}$  мл/кг, Xe –  $n \cdot 10^{-6}$  мл/кг).

У свій час В.Д.Уррі (1935) спостерігав, що вміст суми He + Ne у воді океану змінюється за глибинами паралельно вмісту розчиненого кисню і мінімум кисню збігається з мінімумом вмісту цих газів. Імовірно, біохімічні процеси певною мірою здатні впливати на концентрації нейтральних газів.

Інколи вміст He, Kr і Xe проявляє відхилення в бік перевищення фактичних концентрацій над очікуваною нормою. Вчені припускають, що причиною цього є фізичні фактори і підводний вулканізм.

**Вуглеводневі гази.** Через мізерні концентрації та хіміко-аналітичні труднощі визначення вуглеводневі гази у воді океанів раніше було важко вивчати. І лише в 1970-ті роки застосування газоадсорбційної хроматографії та герметичних пробовідбірників дозволило ідентифікувати вуглеводні та їх мікроконцентрації в окремих районах океану.

Концентрації розчинених вуглеводневих газів характеризуються порядком  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  ‰ за об'ємом. Із загальної суми 94-99 % становить частка метану, а сумарна концентрація гомологів рідко перевищує  $10^{-6}$  ‰ за об'ємом.

У поверхневих водах відкритих акваторій океанів і морів вміст метану ( $\text{CH}_4$ ) змінюється від  $4,0 \cdot 10^{-5}$  до  $8,6 \cdot 10^{-5}$  ‰ за об'ємом, перевищуючи рівноважні концентрації на 30-80 %. У прибережних районах океану, особливо в затоках і естуаріях, концентрація метану може зростати на 1-3 порядки.

Основними джерелами газоподібних вуглеводнів у морському середовищі є такі процеси: 1) розчинення атмосферних компонентів; 2) забруднення акваторій нафтою і нафтопродуктами; 3) біохімічне розкладання органічних речовин анаеробними бактеріями у водній товщі; 4) хімічне і біохімічне розкладання білків, жирів і вуглеводів у процесі діагенетичного перетворення органічних речовин донних відкладів; 5) міграція з більш глибоких шарів донних відкладів, в яких вуглеводні продукуються під впливом термобаричних факторів.

Роль кожного з перелічених джерел визначається місцевими умовами, відповідно змінюється якісний і кількісний склад вуглеводнів та їх розподіл у водній товщі.

Дослідження А.А.Геодекяна та ін. (1979) дозволили виявити загальні закономірності складу і розподілу вуглеводневих газів залежно від потужності шару донних відкладів у різних областях Світового океану. Перша група, до якої відносяться відкриті райони морів і океанів, у яких товща донних осадів не перевищує 1 км, характеризується малим вмістом розчинених вуглеводневих газів і зменшенням їх концентрації від поверхневого шару вод океану до дна. Тут ненасичені вуглеводні переважають над насиченими, а джерелом вуглеводневих газів є біохімічні процеси у водних масах. Друга група акваторій, яка охоплює шельфові райони, під якими товщина донних осадів перевищує 1 км і може досягати 5 км, відрізняється збільшенням вмісту вуглеводнів від поверхні до дна і вирівнюванням концентрацій граничних сполук. Аномально високі концентрації  $(8-16) \cdot 10^{-4} \%$  за об'ємом уже свідчать про наявність потужних джерел термokatалітичного перетворення органічних речовин, нафтогазоносних шарів усередині донних відкладів. У цих випадках міграційні джерела газів переважають над біохімічними.

Результати досліджень режиму вуглеводневих газів у морях і океанах відкривають великі перспективи використання газометричних даних для індикації підводних родовищ нафти.

**Сірководень.** Існування в окремих районах океанів і морів анаеробних зон зумовлює наявність розчиненого сірководню у воді. Межа між аеробними та анаеробними зонами поділяє області з окиснювальними і відновлювальними умовами і є шаром найбільших контрастів хімічних і біохімічних властивостей у Світовому океані.

В океанології сірководнем умовно називають суму молярних концентрацій похідних сірководню

$$\sum H_2S = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]. \quad (4.11)$$

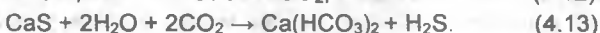
За умови наявності у воді кисню сірководень нестійкий. Уже в перехідних шарах, у яких спостерігається співіснування сірководню з киснем, відбувається окиснення  $H_2S$ , що проходить у дві стадії. Спочатку відбувається хімічне окиснення  $H_2S$  до тіосульфату  $S_2O_3^{2-}$  і сульфату  $SO_4^{2-}$  у відношенні 1:1, потім тіосульфат за участю бактерій доокиснюється до сульфату. Кінетику окиснення  $H_2S$  вивчено ще недостатньо, а результати обчислення швидкостей окиснення  $H_2S$  для реальних умов Чорного моря мають неоднозначний характер.

Виникнення анаеробних зон зумовлене головним чином перевищенням швидкостей споживання кисню на біохімічне окиснення органічних речовин над швидкістю його надходження при слабкій вертикальній циркуляції вод і високій первинній продукції.

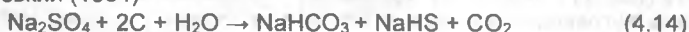
Сірководень в океанах і морях з'являється завдяки перебігу двох процесів, які відбуваються за участю мікроорганізмів: 1) відновлення сульфатів специфічними бактеріями, які використовують кисень сульфатів при розкладанні органічної речовини (сульфатредукція); 2) гниття органічних сполук, що містять сірку.

П.Т.Данильченко і М.І.Чигирін (1926) показали, що 99,5 % загальної кількості  $H_2S$  у Чорному морі утворюється за рахунок *відновлення сульфатів* і

лише 0,5 % H<sub>2</sub>S – за рахунок гнильного розпаду органічних речовин, що містять сірку. Вони виходили із такої схеми реакції



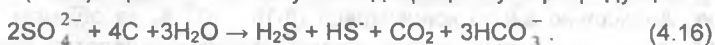
З урахуванням переважання іонів HS<sup>-</sup> в системі дисоціації H<sub>2</sub>S можливий варіант схеми сумарного процесу сульфатредукції, який запропонував О.В.Рождественський (1964)



або



О.О.Алексін (1966) виразив в іонному вигляді процес сульфатредукції



Результатом відновлення сульфатів при окисненні органічної речовини є зменшення з глибиною відношення SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl ‰, а також збільшення лужності і вмісту вільного CO<sub>2</sub>, яке спостерігається в анаеробних зонах.

Концентрації сірководню в природних шарах анаеробних зон можуть досягати високих значень. Наприклад, у Чорному морі – 7,5 ‰ за об'ємом. Як правило, збільшення вмісту H<sub>2</sub>S супроводжується відновленням нітратів до аміаку.

Слід зазначити, що у відкритому океані, вентиляція глибин якого відбувається досить інтенсивно, присутність сірководню не відзначалася. Розташування стійких, періодично виникаючих анаеробних сірководневих зон Світового океану наведено на рис. 4.3. У північній півкулі це Чорне море, западина Кар'яко (Карибське море), западина Орка (Мексиканська затока), западини Червоного і Балтійського морів, норвезькі фіорди, затока-фіорд Сааніш (Британська Колумбія), каліфорнійський шельф, райони Аравійського моря й Оманської затоки, а також періодично виникаючі анаеробні зони деяких естуаріїв і острівних заток. Потужність анаеробних зон у різних районах змінюється від кількох десятків метрів до 1000 м.

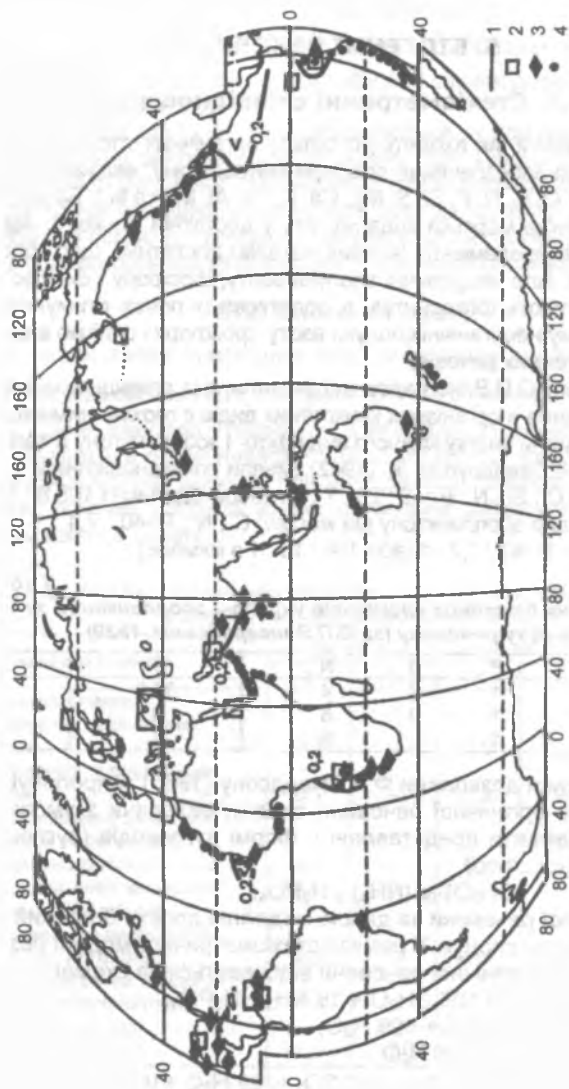


Рис. 4.3. Розташування постійних і періодичних анаеробних і сірководневих зон в океані: 1) концентрація кисню, % за об'ємом; 2) сірководневі та анаеробні зони; 3) райони масових заморів риби; 4) апвеллінги

## 5. БІОГЕННІ РЕЧОВИНИ

### 5.1. Стехіометричні співвідношення

Усі хімічні елементи, які входять до складу органічних сполук і необхідні живим організмам для забезпечення процесів метаболізму, вважаються біогенними елементами (H, O, C, N, P, Si, S, Mg, Ca, K, Fe, Al, Mn та ін.). Більшу частину з перелічених елементів морська вода містить у достатній кількості, навіть мізерних концентрацій мікроелементів (важких металів) достатньо, щоб задовольнити потреби організмів. Але неорганічні сполуки азоту, фосфору і силіцію у випадку їх вичерпання лімітують фотосинтез, а додаткова їх поява стимулює розвиток фітопланктону. Тому неорганічні сполуки азоту, фосфору і силіцію виділяються в групу головних біогенних речовин.

В.І.Вернадський і О.П.Виноградов встановили, що співвідношення між вмістом хімічних елементів в організмах конкретних видів є геохімічними константами (табл. 5.1). Враховуючи частку кожного виду фіто- і зоопланктону в загальній масі планктону океану, Х.Свердруп та ін. (1942) вивели співвідношення в середньому для фітопланктону C : Si : N : P=42 : 28 : 7 : 1 (масові одиниці) і 108,8 : 31 : 15,5 : 1 (молярна форма); для зоопланктону (за масою) C : N : P=40 : 7,4 : 1 і для планктону в цілому C : N : P=47 : 7,2 : 1 (або 106 : 16 : 1 в мкмоль).

Таблиця 5.1

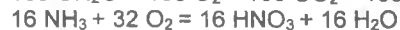
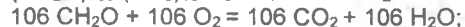
Співвідношення біогенних елементів у фіто- і зоопланктоні за масою на суху речовину (за О.П.Виноградовим, 1939)

Планктон	P	N	Si	C
Діатомовий	1	4	30,8	31
Піридинієвий	1	8	4	60
Синьо-зелений	1	9	1	40

Ці співвідношення дозволили Ф.А.Річардсону (1965) запропонувати стехіометричну модель органічної речовини океану, виходячи з умови, що найбільш важливі елементи представлені у формі вуглеводів (вуглець), аміаку (азот) і фосфатів (фосфор)



Склад органічної речовини за даною моделлю досить близький до складу природних органічних сполук. У рамках стехіометричної моделі розкладання, гідролізу і окиснення органічної речовини відбувається за схемою



Розрахунки показують, що при окисненні 1мг  $C_{\text{орг}}$  витрачається 3,47 мг (2,43 мл) кисню, виділяється 0,79 мкмоль P і 12,64 мкмоль N.

За умови вичерпання запасу кисню окиснення органічної речовини відбувається за рахунок кисню нітратів (процес денітрифікації)



Після вичерпання нітратів окиснення органічної речовини відбувається за рахунок кисню сульфатів (процес сульфатредукції)



Зокрема, накопичення аміаку і сульфідів у сірководневій зоні Чорного моря добре відповідає цій схемі.

Співвідношення між С, N, P і Si зберігаються як при синтезі, так і при розкладанні органічної речовини у воді океану, але мають значення лише для "свіжої" органічної речовини і для валових форм елементів.

Стехіометричні співвідношення можуть бути застосовані для розрахунку первинної продукції органічної речовини, продукції кисню, вилучення біогенних речовин з води при фотосинтезі та для оцінки біохімічного споживання кисню.

## 5.2. Сполуки азоту

Як і в інших типах природних вод, неорганічні сполуки азоту в океані представлені амонійними  $\text{NH}_4^+$ , нітритними  $\text{NO}_2^-$  та нітратними  $\text{NO}_3^-$  іонами, які мають єдине джерело утворення. З річковим, підземним стоком і атмосферними опадами в океан надходить близько  $0,1 \cdot 10^9$  т/рік зв'язаного азоту, а фітопланктон щорічно вилучає при фотосинтезі близько  $7,7 \cdot 10^9$  т N (табл. 5.2). Отже, основні потреби живих організмів забезпечуються внутрішнім кругообігом азоту в океані.

Таблиця 5.2  
Річний баланс розчинених силіцію, фосфору і зв'язаного азоту в океані (за В.М.Іваненковим, 1979)

Складові балансу	Si, $10^4$ т		P, $10^4$ т		N, $10^9$ т	
	1	2	1	2	1	2
Надходження елементів						
розчинених, з річковим стоком.....	0,2	—	2,0	—	0,051	—
розчинених, з підземним стоком.....	0,1	—	0,2	—	0,007	—
при розчиненні завислих частинок теригенного і вулканічного походження...	0,1	—	0,5	—	—	—
при розчиненні завислих частинок біогенного походження і метаболітів морських організмів.....	30,6	—	1067,	—	7,615	—
з атмосферними опадами	—	—	3	—	0,046	—
Вилучення фітопланктоном з води при фотосинтезі .....	—	31,0	—	1070	—	7,729
Усього	31,0	31,0	—	1070	7,729	7,729

Примітка. 1 – надходження, 2 – витрачання.

Неорганічний азот при інтенсивному фотосинтезі може бути повністю асимільованим, у зв'язку з чим фотосинтез призупиняється. Зворотний перехід азоту із складних органічних сполук у його мінеральні форми відбуваєть-



ся в процесі прямої і непрямой регенерації. Пряма регенерація має місце безпосередньо в зоні фотосинтезу, коли під дією бактерій і ферментів продукти життєдіяльності тварин швидко мінералізуються і частина органічного азоту знову переходить у мінеральні форми. Непряма регенерація азоту зумовлена розпадом органічного детриту на глибинах океану.

Амонійний азот  $\text{NH}_4^+$  є першим неорганічним продуктом складного процесу біохімічної трансформації органічного азоту. Він може безпосередньо засвоюватися рослинами або піддаватися подальшому окисненню в процесі нітрифікації. Перша стадія цього процесу здійснюється за допомогою бактерій-нітрифікаторів (сімейство *Bacteriaceae*, рід *Nitrosomonas* Win.) за схемою



Нестійкі нітритні іони під впливом інших бактерій (сімейство *Bacteriaceae*, рід *Nitrobacter* Win.) окиснюються до нітратів



Обидві реакції є екзотермічними, тому енергія, що виділяється, використовується бактеріями. Процес нітрифікації відбувається лише в аеробних умовах.

Крім фотосинтезу, до процесів які зменшують вміст неорганічного азоту, належать перехід органічного азоту з детритом у мулові товщі океану та денітрифікація, що відбувається за участю особливої групи бактерій (сімейство *Pseudomonadaceae*) в анаеробних умовах.

Режим сполук азоту у фотичній зоні океану підпорядкований закономірностям внутрішньої мінливості, яка узгоджується з динамікою фітопланктону (рис. 5.1). Весною розвиток фітопланктону зменшує вміст нітратів, нітритів і амонію до дуже низького рівня. Восени їх концентрація зростає за рахунок мінералізації органічної речовини і процесів вертикальної конвекції.

У відкритих регіонах океану діє термодинамічна тенденція до перетворення всіх форм зв'язаного азоту в нітрати, тому в глибинних шарах океану проміжні продукти окиснення амонію присутні в незначних кількостях. Вміст нітратів в океані змінюється від аналітичного нуля на поверхні у вегетаційний період до 400-500 мкг N/л (30-40 мкмоль N/л) у глибинних шарах.

Концентрації нітритів рідко перевищують 20-30 мкг N/л (1,5-2,5 мкмоль N/л). Режим нітритів зумовлюється продуктивністю району та інтенсивністю нітрифікації. У фотичній зоні їх концентрації підвищуються восени із затуханням фотосинтезу. Особливістю вертикального розподілу нітритів є існування підповерхневого максимуму в шарі стрибку густини на глибинах 50-150 м, найбільш яскраво вираженого на початку осіннього періоду. У високопродуктивних районах підповерхневий максимум може досягати 0,1-2,0 мкмоль N/л, у малопродуктивних не перевищує 0,01-0,05 мкмоль N/л. У районах надзвичайно високої продуктивності (біля західних берегів Африки, Південної Америки, в Аравійському морі та Бенгальській затоці) на глибинах 300-800 м, де вміст кисню не перевищує 0,2 мл/л і

відбувається відновлення нітратів, виникає глибинний максимум нітритів з концентраціями до 3-10 мкмоль N/л (рис. 5.2).

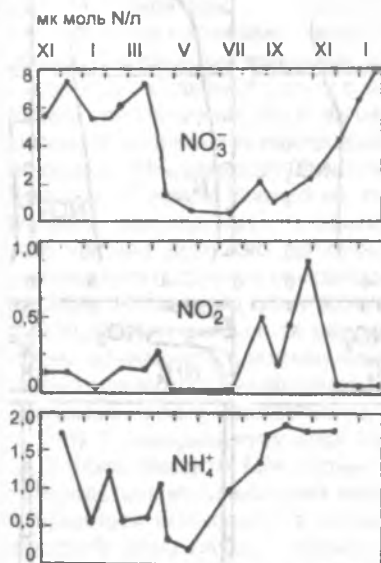


Рис. 5.1. Сезонні зміни неорганічних сполук розчиненого азоту у водах Ла-Маншу з листопаду 1930 р. по січень 1932 р., за Л.Купером

Амонійний азот присутній головним чином у верхній продуктивній зоні океану, де його концентрації не перевищують 20-25 мкг N/л (1,4-1,8 мкмольN/л). Як і для нітритів, для амонійного азоту характерна наявність максимуму під зоною фотосинтезу (див. рис. 5.2), далі з глибиною вміст амонію зменшується до аналітичного нуля. У високопродуктивних районах на глибинах проміжного максимуму нітритів існує і максимум амонійного азоту. Річний хід вмісту  $\text{NH}_4^+$  (див. рис. 5.1) у фотичній зоні є аналогічним мінливості нітритів.

Вміст органічного азоту в океані значно поступається неорганічному, але це співвідношення надзвичайно залежить від умов споживання і регенерації. Тому вміст органічного азоту дуже мінливий по вертикалі і в часі. У зоні фотосинтезу в період цвітіння водоростей органічний азот переважає над неорганічним, але в глибинній зоні основними є неорганічні форми зв'язаного азоту, зокрема нітрати.

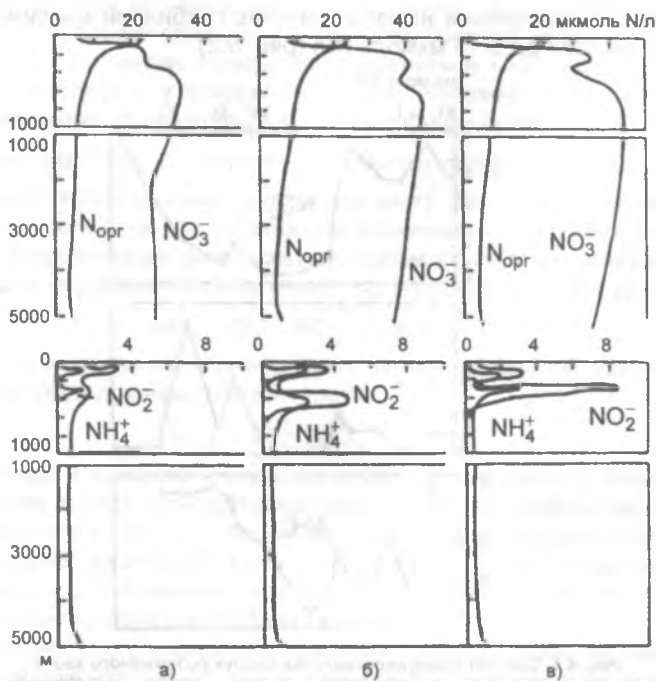


Рис. 5.2. Розподіл органічних і неорганічних форм азоту у високопродуктивних районах Атлантичного (а), Індійського (б) і Тихого (в) океанів, за Ю.Ф.Лукашевим (1973, 1977) та І.В.Соколовою (1979)

### 5.3. Сполуки фосфору

З фосфором також відбувається цикл послідовних переходів в органічні та неорганічні сполуки. Валовий вміст азоту можна представити за такою схемою

$$P_{\text{вал}} = P_{\text{орг}}^{\text{завис}} + P_{\text{неорг}}^{\text{завис}} + P_{\text{орг}}^{\text{розч}} + P_{\text{неорг}}^{\text{розч}} \quad (5.7)$$

Основним джерелом фосфору в океані є материковий стік. За О.П.Лисициним (1974), в океан вноситься щорічно  $25 \cdot 10^6$  т завислого неорганічного фосфору, з них  $0,5 \cdot 10^6$  т розчиняється, інша частина осідає на дно. Менше вносять річки розчиненого фосфору –  $2,0 \cdot 10^6$  т/рік.

Річкові води мають високу концентрацію органічного фосфору, яка нерідко досягає 70 % валового вмісту. Вилучення фосфору фітопланктоном у цілому по Світовому океану становить  $1070 \cdot 10^6$  т (див. табл. 5.2). Таким чином, всі потреби живих організмів задовольняються внутрішнім кругообігом фосфору в океані.

Найбільш поширеною і вивченою формою є розчинений неорганічний фосфор іонів ортофосфорної кислоти. Фосфати у водному розчині піддають-

ся гідролізу і утворюють рівноважну систему з іонів  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{3-}$  та  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , кількісні співвідношення між якими визначаються величиною рН і константами рівноваги, які залежать від температури.

Неорганічний фосфор засвоюється рослинами, переводиться у фосфорорганічні сполуки і стає важливим компонентом живлення зоопланктону та інших морських тварин. Перехід фосфору з органічної форми в неорганічну відбувається під дією ферментів кишкових трактів тварин або в процесі переробки фекалій, напівперетравленої їжі і залишків організмів гетеротрофними бактеріями уже в фотичній зоні (пряма регенерація). Мінералізація більш стійких фосфорорганічних сполук з детриту відбувається за участю бактерій на глибинах океану (непряма регенерація), звідки фосфати повертаються в поверхневий шар під впливом динамічних процесів. Деяка частина завислого органічного фосфору досягає донних відкладів, в яких відбувається подальша мінералізація органічної речовини. Основною відмінною кругообігу фосфору від циклу азоту є те, що мінералізація фосфорорганічних сполук відбувається швидше за рахунок їхньої будови. Крім того, рослини можуть частково асимілювати з розчину найпростіші фосфорорганічні сполуки, що не характерно для азоторганічних речовин.

Вміст фосфатів у Світовому океані змінюється в широких межах: 0-100 мкг P/л (0-35 мкмоль P/л). У поверхневому шарі добова мінливість концентрацій фосфору мала, її важко виявити. Міжсезонна мінливість виражена досить чітко. Взимку спостерігається максимальний вміст фосфатів, оскільки винос з нижніх шарів відбувається інтенсивно, а споживання фосфатів незначне. Весною вміст фосфатів різко падає, оскільки з прогріванням води слабшає вертикальна конвекція і бурхливо розвивається фітопланктон. На кінець літнього сезону вміст фосфатів досягає мінімуму. Річна мінливість фосфатів у фотичному шарі добре виражена в субарктичному районі Північної Атлантики (рис. 5.3). Амплітуда річного ходу вмісту фосфатів за акваторією океану змінюється від максимальної у полярних районах (1,5 мкмоль P/л) до незначної у малопродуктивних районах.

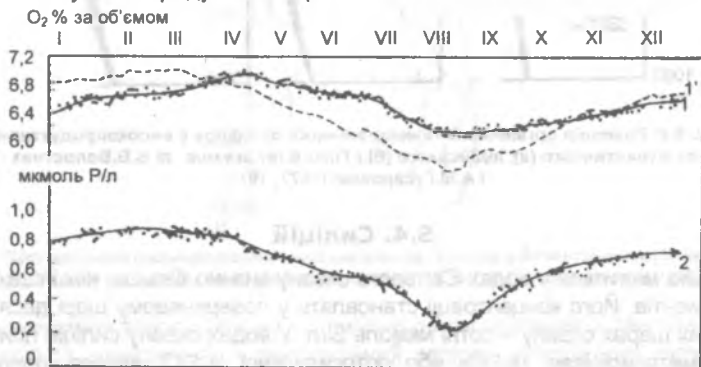


Рис. 5.3. Річний хід середньозваженого вмісту фосфатів (2) у шарі 0-50 м Північної Атлантики (52° 40' пн. ш., 35° 30' з. д., 1980) порівняно з мінливістю фактичного вмісту (1) та розчинності (1') кисню

Споживання фосфатів фітопланктоном можна оцінити порівнюючи величину фосфору, яка вилучається при фотосинтезі, із загальними запасами його в океані та фотичній зоні. Сумарний вміст фосфору у Світовому океані досягає  $9,88 \cdot 10^9$  т (С.В.Бруєвич, В.М.Іваненков, 1971). Якщо при фотосинтезі вилучається щорічно  $1,07 \cdot 10^9$  т фосфору, то це становитиме  $\frac{1}{98}$  загальних запасів. Оскільки споживання фосфатів відбувається лише в межах верхнього 150-метрового шару, де зосереджена  $\frac{1}{200}$  частина всього океанічного фосфору, то без урахування регенерації фосфор поверхневої зони повинен цілком витрачатися на продукування органічної речовини. Розрахунки на прикладі Тихого океану повністю підтверджують це положення: швидкість "обігу" фосфору у фотичній зоні Перуанського апвелінгу становить 41 добу, західнотропічного району – 258 діб, східноекваторіального району – 317 діб, лише в субарктичному районі – 478 діб і в Антарктиді – 766 діб (В.В.Сапожников, 1977). Як видно, при динамічних процесах велике значення має пряма регенерація фосфору.

З глибиною в океані зростає вміст розчиненого неорганічного фосфору і змінюється співвідношення між неорганічними і органічними формами (рис. 5.4). У високопродуктивних районах океану в шарі фотосинтезу вміст сумарного органічного фосфору досягає 30-50 % від валового, у міру мінералізації він знижується до 5-10 % на горизонтах 200-500 м, до 2-5 % на глибинах 50-1000 м і глибше 1000 м не виходить за межі похибки визначення.

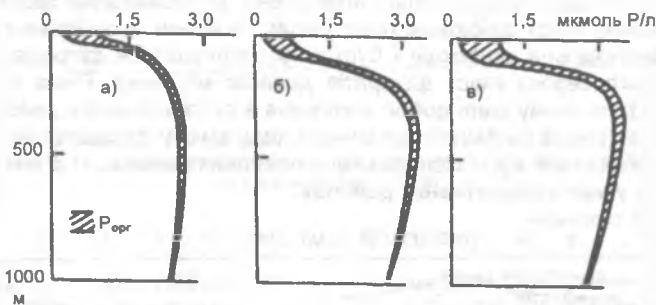


Рис. 5.4. Розподіл органічного та неорганічного фосфору у високопродуктивних районах Атлантичного (а), Індійського (б) і Тихого (в) океанів, за Б.В.Волостних (1973) і А.М.Гусаровою (1977, 1978)

## 5.4. Силіцій

Силіцію міститься у водах Світового океану значно більше, ніж інших біогенних елементів. Його концентрації становлять у поверхневому шарі десятки, а в істинних шарах океану – сотні мкмоль Si/л. У водах океану силіцій присутній у вигляді метасиліцієвої  $H_2SiO_3$  або ортосиліцієвої  $H_4SiO_4$  кислот, продуктів їх асоціації та полімеризації, колоїдних частинок аморфного кремнезему  $x SiO_2 \cdot n H_2O$  і деякої кількості дисперсного кристалічного  $SiO_2$  у складі кварцу, силікатів

і алюмосилікатів. Частина силіцію міститься в завислих високодиспергованих залишках силікатних скелетів організмів. За С.В.Бруєвичем (1953), основною формою силіцію в океані є істинно розчинена силіцієва кислота в недисоційованому стані (до 96 % суми розчинених компонентів). Вміст завислого силіцію на 1-2 порядки менший, ніж розчиненого.

Річки щорічно виносять  $4,91 \cdot 10^9$  т сумарного силіцію, з якого частка розчиненого становить  $0,195 \cdot 10^9$  т (В.В.Гордєєв, 1981). Загальний запас силіцію у Світовому океані  $29,2 \cdot 10^{11}$  т. Вилучення силіцію фітопланктоном при фотосинтезі досягає  $31 \cdot 10^9$  т/рік (див. табл. 5.2). Таким чином, потреби організмів у силіції забезпечуються внутрішньокеанічними процесами.

Головним шляхом вилучення силіцію з води є біогенний, хімічне його випадання з розчину не відбувається. Включаючись у скелети діатомових, радіолярій, силікофлагеллят і деяких інших організмів, силіцій після складного ланцюга трансформації, зумовленої розчиненням тонких скелетних фрагментів і новим поглинанням з води, частково надходить у донні осади. Вся товща вод океану недонасичена силікатами, які мають порівняно високу розчинність, тому дна досягає лише невелика частина силіцію, що вилучається. Всі ж радіолярієві та діатомові мули займають до 10 % площі океану.

Розподіл розчиненого силіцію за глибинами в загальних рисах схожий з розподілом азоту і фосфору: мінімальний вміст спостерігається в поверхневих шарах, де він споживається рослинами, а з глибиною концентрація силіцію підвищується завдяки мінералізації органічних решток і частковому розчиненню фрагментів, які містять силіцій (рис. 5.5).

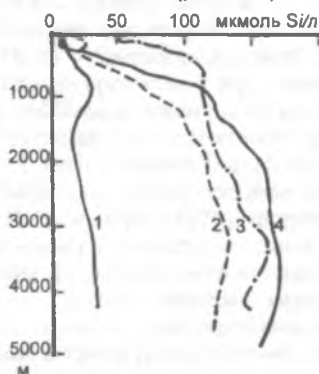


Рис. 5.5. Вертикальний розподіл розчиненого силіцію на станціях в Атлантичному (1), індійському (2), Тихому (4) океанах і Антарктичному секторі (3), за О.Б.Богоявленським (1966)

Сезонні зміни вмісту силіцію відповідно до споживання організмами характеризуються зменшенням у вегетаційний період і зростанням після припинення асиміляції (рис. 5.6).

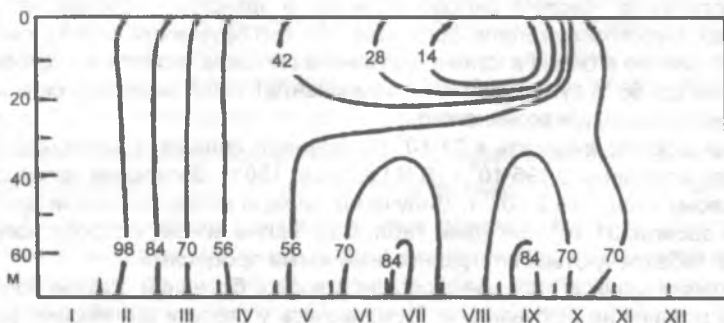


Рис. 5.6. Приклад сезонних змін вмісту розчиненого силіцію (мкг Si/l) у водах Ла-Маншу, за Ф.Армстронгом і Р.Батлером (1960)

В антарктичних водах, як показали дослідження М.В.Аржанова (1974), силіцій виступає лімітуючим біогенним елементом: влітку силіцій споживається в таких масштабах, що його запас, накопичений за зимовий період, виявляється практично повністю витраченим і не встигає поповнитися. Але цей приклад не є типовим для всього океану.

## 6. МІКРОЕЛЕМЕНТИ ТА РАДІОАКТИВНІСТЬ ВОД ОКЕАНУ

### 6.1. Стабільні мікроелементи

До мікроелементів у складі води океану належать елементи, концентрація яких не перевищує 1 мг/л. Група мікроелементів найчисленніша (понад 60) порівняно з іншими, але концентрації окремих елементів настільки мізерні, що в сумі вони не перевищують 0,01 % маси всіх розчинених солей.

У хімії океану елементи, які містяться у воді в малій кількості, умовно поділяються на дві групи: 1) стабільні мікроелементи, які не володіють радіоактивністю; 2) природні радіоактивні елементи.

Інтерес до *стабільних мікроелементів* викликаний їх активною участю в геохімічних, геологічних і біологічних процесах в океані. Важливе фізіологічне значення мікроелементів: Ва – високотоксичний, але в незначній кількості необхідний всім тканинам і органам живих істот; V – бере участь у процесах фотосинтезу, каталізує окиснювально-відновні процеси; Cr – може брати участь у процесах кровотворення; Mn – у процесах дихання, фотосинтезу, обміну азоту і заліза, синтезу хлорофілу, зв'язаний з вітамінами (В<sub>1</sub>); Co – входить до складу органічного комплексу вітаміну В<sub>12</sub>; Cu – впливає на ізотопний обмін, фотосинтез і синтез хлорофілу, входить до складу гемоціанину – основного дихального пігменту, бере участь у синтезі гемоглобіну; Cd – має певний вплив на деякі ферменти і гормони.

Більшість мікроелементів – важких металів при перевищенні граничних концентрацій стають токсичними для тварин і рослин. Так, за спостереженнями С.О.Патіна та ін. (1974) у Каспійському морі присутність ртуті, міді і кадмію в кількості 1мкг/л і вище протягом 7 год. денного часу значно пригнічує фотосинтез, причому найбільшу токсичність має ртуть. За концентрації ртуті 50 мкг/л асиміляція вуглецю фітопланктоном практично припиняється. Навпаки, цинк у кількості 1 мкг/л помітно (на 25 %) прискорює продукційні процеси, а присутність кобальту не змінює процеси фотосинтезу.

За В.В.Гордєєвим і О.П.Лисициним (1979), форми вмісту мікроелементів доцільно поділяти на розчинену і завислу, в кожній з яких виділяється ще кілька форм. До розчинених форм елемента належить вільна іонна форма, неорганічні комплекси з основними аніонами морської води (хлоридами, сульфатами, карбонатами, гідроксидами), органічні комплекси з розчиненими органічними речовинами, а також деяка частина колоїдів.

Можна припустити, що співвідношення між окисненими і відновленими формами зсунуте в бік безперечного переважання окиснених форм мікроелементів, оскільки вода океану добре аерується. Тому індивідуальні іони стійкі в таких ступенях окиснення, як  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Для подальшого окиснення марганцю необхідний більш високий потенціал, ніж +0,4 В. У складі іонів, які містять кисень, елементи проявляють максимальний ступінь окиснення:  $CrO_4^{2-}$ ,  $HAso_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  та ін.



Оцінку складних іонів і неорганічних комплексів мікроелементів з головними іонами морської води ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) виконують за формою термодинамічних розрахунків з використанням коефіцієнтів активності іонів і констант стійкості їх сполук. Найбільш імовірні види неорганічних складних іонів і комплексів елементів наведено в табл. 6.1.

Молекулярно розчинні органічні комплекси мікроелементів можуть виникати при відмиранні і розпаді планктонних організмів, коли багато металоорганічних сполук (біологічно активні речовини) переходять в розчин. Виявлено, що розчинність деяких металів, наприклад заліза, суттєво підвищується в результаті їх комплексування з гумусовими кислотами і фульвокислотами.

Колоїдно-розчинні форми представлені в основному часточками гідроксидів, оксидів, гідратів, гуматів та інших органічних комплексів заліза і марганцю. На поверхні таких часточок можуть сорбуватися й інші елементи. Розчинена органічна речовина, сорбуючись на колоїдних часточках, підвищує їх стабільність у розчині. Завислі форми існування дуже різноманітні.

Важливим є питання про стійкість розчинних форм мікроелементів, які присутні в розчині у вигляді іонів. Розчинність цих форм лімітується іонами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HS}^-$ , а також, імовірно,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{I}^-$ . Уявлення про стан мікроелементів у морській воді можна отримати при зіставленні їх аналітичних (виявлених) концентрацій із розрахованими, які отримані виходячи з даних про добуток розчинності найменш розчинних сполук металів з присутніми у воді іонами. Такі дослідження вказують на значну ненасиченість води океану мікроелементами. В окремих випадках можлива розчинність перевищує виявлену концентрацію в десятки разів. Такий стан мікроелементів в океанах і морях, незважаючи на їхнє безперервне поповнення річковим стоком, пояснюється постійними процесами сорбції на колоїдах і завислих частинках та біологічним вилученням.

Схильність до адсорбції пропорційна заряду іона та його радіусу, тому мікроелементи, в більшості важкі метали, які утворюють дво- і тривалентні іони сорбуються набагато менше, ніж головні катіони води океану. Експериментальні дані мають в основному якісний характер, оскільки далеко не повністю відтворюють умови океану, але вони досить ясно показують роль процесів адсорбції у долі мікроелементів (табл. 6.2). Найвищими адсорбційними властивостями володіють високодисперсні завислі частинки глинистих мінералів. Енергія поглинання глинистими мінералами зростає в ряду:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Для сильних сорбентів – аморфних оксидів заліза і марганцю по зростанню ролі сорбції можна представити такий ряд:  $\text{V} - \text{Cr} - \text{Ga} - \text{Ni} - \text{Co} - \text{Pb} - \text{Cu}$ . Добрі сорбуючі властивості проявляє  $\text{CaCO}_3$  в момент виділення з перенасиченого розчину.

Таблиця 6.1

Середні концентрації мікроелементів в океанічних і річкових водах та завислих частинках (зведення В.В.Гордєєва і О.П.Лисицина, 1979)

Елемент	Хімічні форми елемента	Океанічні води			Річкові води	
		Концентрація розчиненої форми, мкг/л	Термін перебування в океанічній воді, роки	Концентрація завислої форми, мкг/л	Концентрація розчиненої форми, мкг/л	Частка завислої форми від загальної, %
Li	$\text{Li}^+$	180	$2,3 \cdot 10^6$	0,0034	2,6	89,1
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	1,0	100	1,1	160	99,6
Sc	$\text{Sc}^{3+}$ , $\text{Sc}(\text{OH})_3$	$8 \cdot 10^{-4}$	900	$3 \cdot 10^{-4}$	0,002	99,9
Ti	$\text{H}_4\text{TiO}_4$	1,0	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,03	3,0	99,9
V	$\text{VO}_2(\text{OH})_3$	1,5	$8 \cdot 10^{-4}$	0,008	1,0	98,5
Cr	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$	0,28	6000	0,03	1,0	98,5
Mn	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnSO}_4$ , $\text{MnCl}^+$	0,40	$1 \cdot 10^{-4}$	0,03	10,0	98,3
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	5,0	200	1,0	410	98,5
Co	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{CoSO}_4$	0,04	$3 \cdot 10^4$	0,002	0,3	98,9
Ni	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiSO}_4$	0,5	$9 \cdot 10^4$	0,03	2,5	94,5
Cu	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{CuCO}_3$ , $\text{Cu}^{2+}$	1,4	$2 \cdot 10^4$	0,12	7,0	85,5
Zn	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnCl}^+$	5,0	$2 \cdot 10^4$	0,30	20,0	88,8
Ga	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	0,03	$1 \cdot 10^4$	0,0012	0,2	98,8
Ge	$\text{Ge}(\text{OH})_4^-$ , $\text{Ge}(\text{OH})_3$	0,05	-	-	0,08	-
As	$\text{HAsO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , $\text{H}_3\text{AsO}_4$	2,0	$5 \cdot 10^4$	-	1,4	-
Se	$\text{SeO}_3^{2-}$ , $\text{HSeO}_3^-$	0,1	$2 \cdot 10^4$	-	0,2	-

Елемент	Хімічні форми елемента	Океанічні води			Річкові води	
		Концентрація розчиненої форми, мкг/л	Термін перебування в океанічній воді, роки	Концентрація завислої форми, мкг/л	Концентрація розчиненої форми, мкг/л	Частка завислої форми від загальної, %
Rb	Rb <sup>+</sup>	120	4·10 <sup>5</sup>	0,1	2,0	97,1
Y	Y(OH) <sub>3</sub>	0,015	700	0,0016	0,7	95,1
Nb	NbO <sub>2</sub>	0,006	2·10 <sup>4</sup>	—	0,02	99,9
Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	2·10 <sup>5</sup>	0,01	1,0	75,4
Ag	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,10	4·10 <sup>4</sup>	0,003	0,2	77,4
	AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>					
Cd	CdCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Cd <sup>+</sup>	0,08	1·10 <sup>5</sup>	0,0023	0,2	64,7
	SnCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>					
Sn	SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03	—	0,001	0,05	—
Sb	SbO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,3	7000	0,001	1,0	51,4
	Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>					
I	I <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	4·10 <sup>5</sup>	0,003	0,2	—
Cs	Cs <sup>+</sup>	0,3	6·10 <sup>5</sup>	4·10 <sup>4</sup>	0,04	99,0
Ba	Ba <sup>2+</sup>	18	1200	0,07	20	91,0
	BaSO <sub>4</sub>					
La	La(OH) <sub>3</sub>	0,003	180	2·10 <sup>-4</sup>	0,2	98,8
Ce	Ce(OH) <sub>3</sub>	0,0012	—	6,8·10 <sup>-4</sup>	0,06	—
W	WO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,10	1·10 <sup>5</sup>	—	0,03	—
Au	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,004	2·10 <sup>5</sup>	—	0,002	—
Hg	HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,03	8·10 <sup>4</sup>	—	0,08	—
	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
Tl	Tl <sup>+</sup>	0,01	—	6·10 <sup>-4</sup>	—	—
Pb	PbCO <sub>3</sub> , PbCl <sub>2</sub>	0,03	400	0,03	1,0	98,8
	Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>					
Bi	BiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,03	—	2·10 <sup>-4</sup>	—	—
	Bi(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>					
Ra	Ra <sup>2+</sup>	1·10 <sup>-7</sup>	—	1·10 <sup>-10</sup>	3,9·10 <sup>-7</sup>	—
Th	Th(OH) <sub>4</sub>	1·10 <sup>-4</sup>	33	6·10 <sup>-5</sup>	0,1	97,5
U	UO <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	3,0	3·10 <sup>6</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	0,5	55,7

Таблиця 6.2

Адсорбція мікроелементів з морської води деякими сорбентами, %  
(за К.Краускопфом, 1956)

Елемент	Адсорбент			
	гідратований Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	глина	планктон	CaCO <sub>3</sub>
Zn	95	99	40 (48)	30 – 100
Cu	96	94	54	36 – 94
Pb	86	96	-	20 – 80
Ni	30 (94)	10	8	20 – 80
Co	35 (91)	18	8	60 – 90
Hg	50 (95)	96	98	
Ag	22 (20)	20	49 (95)	
Cr	10 (49)	8	10	
Mo	25 (56)	35	15	
V <sup>4+</sup>	96	27	16	

У табл. 6.2. концентрація адсорбата  $(0,6-2,5) \cdot 10^{-4}$  % для перших семи елементів,  $(2-10) \cdot 10^{-4}$  % для наступних. Друга цифра в дужках позначає адсорбцію у відсотках для більш низьких концентрацій металів у межах  $(0,1-0,7) \cdot 10^{-4}$  %. Концентрація адсорбенту для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02- 0,1 г/л, для глини 7-20 г/л. Температура 18-23 °С, рН = 7,7-8,2.

Таким чином, колоїди і мінеральні завислі частинки є потужним фактором регулювання концентрацій мікроелементів у розчині і транспортуванні їх у донні відклади океанів.

Значна роль у здійсненні кругообігу мікроелементів в океані належить живим організмам, які вилучають багато елементів з розчину і накопичують у своїх тканинах. Концентрування мікроелементів організмами (відношення концентрації елемента в сухій речовині організму до концентрації його у воді океану) може досягати великих значень (табл. 6.3). Виходячи з річної первинної продукції та середнього вмісту елементів у фітопланктоні Світового океану, було розраховано щорічне вилучення розчинених мікроелементів фітопланктоном (табл. 6.4). Результати розрахунків показують, що розчинені метали, які надходять з річковим стоком, багаторазово використовуються планктоном, перш ніж потраплять на дно океану.

Дослідження показали чітко виражену різницю у співвідношеннях між завислими і розчиненими формами мікроелементів при переході річкових вод до океанічних. Якщо в річковому стоці в морські басейни переважаючою формою є зависла, то з переходом через затоки і відкриті моря до океану переважаючою стає розчинена форма. Концентрації розчинених форм мікроелементів в океані значно перевищують концентрації завислих форм. Пояснюється це тим, що в океан потрапили найбільш рухливі розчинені форми мікроелементів.

Таблиця 6.3

Фактор накопичення мікроелементів у морських організмах у порівнянні з морською водою (відношення концентрацій) (за Р.Р.Бружсом і М.Г.Рамсбі, 1965)

Елемент	Бурі водорості	Морський гребневик	Устриця	Мідія
Ni	200–100	12000	4000	14000
V	10–300	4500	1500	2500
Zn	400–1400	28000	110300	9100
Mo	2–5	90	30	60
Cr	100–500	2000 000	60 000	320 00
Co	4500	–	–	–
Ag	10–150	2300	18700	330
Pb	140	5300	33000	4000
Cu	–	3000	13700	3000
Cd	–	2260 000	318000	100 000
Fe	–	291500	68200	196 000
Mn	–	55000	4000	13500

Таблиця 6.4

Кількість елементів (т), які необхідні для забезпечення первинної продукції фітопланктону Світового океану за рік, і надходження цих елементів з річковим стоком (за В.В.Гордєєвим і О.П.Лисициним, 1979)

Елемент	Середній вміст у фітопланктоні	Вилучення фітопланктоном за рік (А)	Річний внос річками у розчині (Б)	А/Б
Al	0,012	$2,2 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^8$	3,9
Ti	0,003	$5,6 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	50,8
Fe	0,14	$2,6 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^7$	17,3
Mn	0,0013	$2,4 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^5$	6,8
Ba	0,006	$1,1 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^5$	15,7
Cu	0,006	$1,1 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^5$	44
Zu	0,085	$1,6 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^5$	225
Ni	0,0012	$2,2 \cdot 10^6$	$7,9 \cdot 10^4$	24,7
Pb	0,0025	$4,5 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^4$	12,8
Cd	0,0001	$1,9 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^3$	26,8
Ag	0,000025	$4,5 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^3$	6,3

За даними В.В.Гордєєва і О.П.Лисицина (1979), у периферійних районах океану осідає близько 90 % маси елементів, зв'язаних із завислими частинками, а в пелагічних районах океанів практично всі елементи на 80-90 % перебувають у розчиненій формі.

Велика рухливість мікроелементів підтверджується і порівняно коротким терміном його перебування в океані. Як видно з табл. 6.1, максимальний термін перебування до 4 млн років властивий лужним металом літію і рубідію. Для інших металів він виражається десятками тисяч років, а для лантану становить лише 180 років. Імовірно, протягом багатьох мільйонів років історії океану величезна кількість мікроелементів від вивітрювання вивержених порід була перенесена з материків через водну товщу океану в донні відклади.

Дослідження, виконані на сьогоднішній день, дозволяють зробити такі загальні висновки щодо закономірностей просторового розподілу мікроелементів в океані:

1. Завдяки сильному впливу адсорбційних процесів та життєдіяльності організмів зміни концентрацій мікроелементів не пропорційні змінам солоності.

2. Концентрації більшості мікроелементів у морях вищі, ніж у прибережних океанічних водах, і мінімальні у відкритому океані.

3. Частина мікроелементів, яка зв'язана з живою та відмерлою органічною речовиною, ймовірно, має режим, подібний до режиму біогенних речовин. Ці мікроелементи, як і біогенні речовини, вилучаються з води організмами у верхніх шарах океану, а потім на глибинах у міру мінералізації органічних решток вивільнюються і переходять у розчин.

## 6.2. Природні радіоактивні елементи

Явище радіоактивності було відкрито в 1896 р., коли А.Бекерель виявив, що солі урану випускають невідомі пронизуючі промені. Таку ж властивість у 1898 р. М.Склодовська-Кюрі виявила у сполук торію і назвала її радіоактивністю.

До *природних радіоактивних елементів*, які внаслідок їх особливих властивостей виділяються в окрему групу, належать: 1) окремі ізотопи звичайних елементів, які за своїми концентраціями в океані близькі до мікроелементів ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ , та ін.); 2) уран і торій, які утворюють довгі ряди сімейств радіоактивних елементів та ізотопів різної тривалості життя, від мільярдів років до мізерних часток секунди; 3) ізотопи елементів, які виникають під дією космічних променів ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{32}\text{Si}$  та ін.).

Джерелами природних радіоактивних елементів в океані є: 1) теригенний матеріал – річкові води (рідкий і твердий стік), льодовий стік, еоловий перенос, абразія берегів, атмосферні опади; 2) вулканогенний матеріал; 3) космогенний матеріал.

Характерною рисою радіоактивних елементів є нестійкість їх ядер, які розпадаються з утворенням інших елементів або ізотопів даного елемента та виділенням радіоактивних випромінювань ( $\alpha$ - і  $\beta$ -частинки та  $\gamma$ -промені). Ізотопи – це різновиди атомів хімічного елемента, електричний заряд ядра яких однаковий, а маса різна. Активність радіоактивних елементів вимірюється в беккерелях ( $1\text{Бк} = 1\text{розпад/секунду}$ ). Несистемною одиницею виміру є кюрі ( $1\text{Ки} = 3,7 \cdot 10^{10}\text{ Бк}$ ).

Наявність радіоактивних елементів створює природний радіоактивний фон океану, головна роль в якому належить  $^{40}\text{K}$  (понад 90 % природної радіоактивності морської води). Другий за інтенсивністю випромінювання –  $^{87}\text{Rb}$ , активність інших елементів невелика (табл. 6.5). Питоме значення радіоактивності вод Світового океану становить 11,1 Бк/л, що в 180 разів менше радіоактивності граніту і в 40 разів менше радіоактивності осадових порід на материках.

Поширеність в акваторії та розподіл по вертикалі  $^{40}\text{K}$  в океанах залежить від режиму солоності вод, оскільки калій є одним із компонентів основного сольового складу, а також від складу привнесених завислих частинок. У середньому  $1\text{ м}^3$  морської води містить до 45 мг  $^{40}\text{K}$ . Розпад  $^{40}\text{K}$  відбувається за схемою



Таблиця 6.5

Вміст природних радіоактивних елементів у воді океану [зведення з даних Е.Піггото (1965), Е. Д.Гольдберга (1965), Ю.В.Кузнецова (1976) та ін.]

Елемент	Період напірзпаду, роки	Ізотопна розповсюдженість, % <sup>a</sup>	Концентрація, мг/л (межі)	Активність, $3,7 \cdot 10^{-2}$ Бк	Випромінювання
<sup>3</sup> H	1,2 · 10	$1,0 \cdot 10^{-16}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	В
<sup>14</sup> C	$5,5 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	В
<sup>10</sup> Be	$2,7 \cdot 10^6$	—	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	В
<sup>40</sup> K	$1,3 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	45,0	$3,0 \cdot 10^{-2}$	В+γ
<sup>87</sup> Rb	$5,0 \cdot 10^{10}$	27,8	35,0	2,7	А
<sup>235</sup> U	$7,1 \cdot 10^8$	0,7	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	А
<sup>238</sup> U	$4,5 \cdot 10^9$	99,3	1,1–3,7	$6,8 \cdot 10^{-1}$	А
<sup>226</sup> Ra	$1,6 \cdot 10^3$	100	$(2,2-130) \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	А
<sup>228</sup> Ra	6,7	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	В+γ
<sup>231</sup> Ra	$3,4 \cdot 10^4$	100	$(3-5) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	А
<sup>228</sup> Th	1,9	—	$4 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	А
<sup>230</sup> Th	$8,0 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-3}$	$(3-400) \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	А
<sup>232</sup> Th	$1,4 \cdot 10^{10}$	100	$(0,6-219) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	А

Примітка. \* Відношення вмісту даного ізотопу до загального вмісту всіх атомів даного елемента.

При цьому нейтрон ядра перетворюється в протон з випусканням електрона, відбувається β-розпад. Або



протон ядра перетворюється в нейтрон, захопивши електрон з К-оболонки. На місце захопленого електрона переходить інший з більш високого енергетичного рівня, надлишок енергії виділяється у вигляді γ-випромінювання.

Розпад <sup>87</sup>Rb відбувається за схемою



У середньому 1 м<sup>3</sup> морської води містить близько 35 мг <sup>87</sup>Rb, що відповідає 1 % активності <sup>40</sup>K.

З інших радіоактивних елементів найбільший інтерес становлять елементи сімейства <sup>238</sup>U, в тому числі <sup>226</sup>Ra. Уран і радій, як і всі мікроелементи, поширені в літосфері та гідросфері (табл. 6.6).

Таблиця 6.6

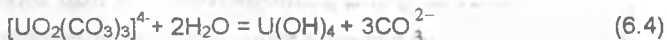
Межі вмісту урану і радію в природних водах (за І.В.Стариком та ін., 1963)

Об'єкт	$10^{-4}$ г У/л	$10^{-13}$ г Ра/л
Океани	1,3–3,0	0,22–20
Внутрішні моря	1,5–2,8	0,90–20
Річки	0,012–47,0	0,30–60
Мінеральні джерела	0,018–120	65–3800

Річковий стік впливає на розподіл урану в поверхневих водах морів і океанів: у районах, де притік річкових вод значний, вміст урану суттєво нижчий, ніж середній. Наприклад, концентрація <sup>238</sup>U в Азовському морі становить 2,1 мг/л, а в центральних частинах Атлантики 3,0, Тихого та Індійського

океанів – 3,4-3,5 мкг/л. Розподіл розчиненого урану на вертикальних розрізах океану у більшості випадків рівномірний.

Уран присутній у воді океанів і морів у формі розчинених уранілкарбонатних комплексних іонів  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , які є стійкими при рН більше 7,5. При менших рН він переходить у продукти гідролізу типу  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ , які легко сорбуються завислими частинками. Якщо понижується Eh, то комплексний іон переходить у чотиривалентні сполуки урану



Ці сполуки надзвичайно малорозчинні, схильні до утворення псевдоколоїдів і нестійкі у водних розчинах.

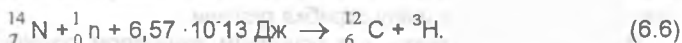
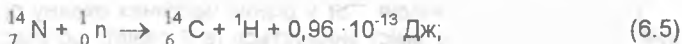
Світовий океан містить урану близько  $4 \cdot 10^9$  т, але ще більше його в ґрунтах. Якщо вважати, що в океані існує збалансована рівновага між надходженням і витратою урану, то щорічне його відкладання на дно характеризується виносом річками, тобто близько  $20 \cdot 10^3$  т (приймавши середній вміст урану  $6 \cdot 10^{-7}$  г/л).

Уран має тісний геохімічний зв'язок з кальцієм, який пояснюється подібністю їх іонних радіусів. Це зумовлює поведінку урану у воді річкового стоку і карбонатах, що осаджуються. Велике значення має фактор біогенного концентрування урану. Причому в геохімічних і біологічних процесах  $^{238}\text{U}$  зв'язується краще, ніж  $^{235}\text{U}$  тому вода океану дещо збагачується важким ізотопом.

$^{226}\text{Ra}$  розподілений у поверхневих водах океанів порівняно рівномірно, його концентрації змінюються в межах  $(3-6) \cdot 10^{-8}$  мкг/л. На глибинах вміст  $^{226}\text{Ra}$  коливається, досягаючи мінімуму (близько  $7 \cdot 10^{-9}$  мкг/л) в шарі 300-700 м. Такі концентрації менші, ніж у материкових водах, а також менші, ніж концентрація, яка повинна бути при рівновазі радію з ураном. Це дає підставу вважати, що радій вилучається з води набагато швидше, ніж уран.

Інший ізотоп радію  $^{228}\text{Ra}$  має більш високі концентрації у поверхневих водах прибережних районів всіх океанів, що пояснюється річковим стоком. Концентрація  $^{228}\text{Ra}$  за глибинами зменшується від поверхневих шарів до проміжних і глибинних горизонтів, але знову зростає в придонних водах. Період напівропаду  $^{228}\text{Ra}$ , який дорівнює 6,7 року, робить його зручним індикатором як трасер при дослідженні океанічних процесів у шкалі часу 3-30 років.

Серед природних радіоактивних елементів, які виникають під дією космічних променів, можна назвати довгоіснуючі  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  (тритій),  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{32}\text{Si}$ , а з короткоіснуючих  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{32}\text{Pb}$  та ін. Найбільший інтерес з них викликають  $^{14}\text{C}$  і важкий водень  $^3\text{H}$ . Обидва ці елементи утворюються у верхніх шарах атмосфери під дією космічних часточок високої енергії з атомів азоту шляхом захоплення нейтронів за схемою



Тривалість життя тритію набагато менша, ніж радіовуглецю, період його напівропаду близько 12,5 року. Як наслідок, накопичення його в гідросфері незначне. У 10 см<sup>3</sup> повітря міститься лише 1 атом тритію, а в усій атмосфері – 1 моль (6 г). З'єднуючись з киснем, тритій утворює молекули важкої води НТО ( $^1\text{H}^2\text{HO}$ ) і DTO ( $^2\text{H}^3\text{HO}$ ), які внаслідок атмосферної дифузії і конвекції



надходять в океан. Вміст тритію в поверхневих шарах океану близько 0,6-1,0 Т.О./л, де Т.О. – тритієва одиниця, яка відповідає вмісту 1 атому тритію на  $10^8$  атомів протію  $^1\text{H}$ . У глибинних шарах океану вміст тритію залежить від віку води, наприклад на глибинах Атлантичного океану 0,02 Т.О. Тритій може бути хорошим індикатором для дослідження динаміки водних мас.

### 6.3. Штучна радіоактивність вод океану

Усі живі організми на планеті, в тому числі і морські, протягом багатьох поколінь піддавалися опроміненню радіоактивного фону океану і пристосувалися до нього.

З відкриттям явища *штучної радіоактивності* (І.Жоліо-Кюрі, 1934 р.) та ланцюгової ядерної реакції (О.Ган та Ф.Штрассман, 1939р.) з'явилася можливість штучного розщеплення, яке супроводжується виникненням ряду радіоактивних елементів, які не лише збільшують вміст радіоізоотопів, що вже є у природному стані, але і викликають появу нових елементів з високою активністю. Важливими штучними радіоізоотопами є  $^{90}\text{Sr}$  (період напіврозпаду 28 років) і  $^{137}\text{Cs}$  (період напіврозпаду 33 роки).

Джерелами штучних радіоізоотопів в океані є: вибухи ядерних пристроїв, енергетичні установки, які працюють на ядерному паливі, заводи з переробки ядерного палива та науково-дослідні центри.

За даними ООН, з 1945 по 1962 рр. за рахунок випробувань ядерної зброї утворилося  $51,28 \cdot 10^{16}$  Бк  $^{90}\text{Sr}$  і  $97 \cdot 10^{16}$  Бк  $^{137}\text{Cs}$ . Кількість продуктів ділення, які утворюються в результаті роботи ядерних установок, до 1980 р. становила  $(20-70)10^{20}$  Бк.

Під час вибухів атомних і термоядерних бомб утворюється велика кількість радіоактивних ізоотопів, з яких найбільшу небезпеку становлять довгоіснуючі  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  і короткоіснуючі  $^{24}\text{Na}$  і  $^{56}\text{Mn}$ . Деякі з цих речовин виникають як продукти ділення ядер, інші – як штучні елементи під час дії потужних радіоактивних випромінювань на гірські породи і гази атмосфери в момент вибуху ( $^{24}\text{Na}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  та ін.).

Після ядерного вибуху більша частина продуктів, які утворилися, вносився у верхні шари атмосфери, де вони залучаються в повітряні потоки і можуть існувати протягом багатьох років, забруднюючи атмосферу землі. Таким чином, починаючи з 1945 р. у результаті ядерних випробувань атмосфера виявилася резервуаром для продуктів ядерних вибухів, з якого вони поступово осідають на поверхню суші та океану із завислими частинками та з атмосферними опадами. Виявлено, що найбільше випадання радіоактивних аерозолів і опадів відбувається в середніх широтах.

Найбільш небезпечним за своєю біологічною дією є  $^{90}\text{Sr}$ . Потрапивши в організм людини і тварини, він накопичується в кістковому мозку, вражаючи його найважливіші кровотворні функції.

Вертикальний розподіл  $^{90}\text{Sr}$  у різних частинах океану приблизно однаковий. З глибиною його вміст знижується (в 8 разів), що вказує на перешкоду його розподілу нижче шару стрибка густини.

Дослідження свідчать, що основним джерелом радіоактивного забруднення океану і в 1970-ті роки залишалася глобальне випадання продуктів ядерних вибухів з атмосфери (табл. 6.7), хоча інтенсивність випадань поступово знижувалася. Так, порівняно з 1969 р. середня концентрація тритію в поверхневих водах Північної Атлантики в 1975 р. зменшилася на 3,8 Т.О.

**Таблиця 6.7**

**Розподіл  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  і  $T$  у поверхневому шарі Атлантичного океану в 1975 році**  
(за С.М.Вакуловським та ін., 1981)

Район	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	T, T.O.	$^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$
	$3,7 \cdot 10^{-4}$ Бк			
Середземне море	0,16	0,22	—	1,7
Центральна частина Північної Атлантики	0,10	0,15	4	1,5
Біскайська затока і прибережні піренейські води	0,11	0,14	5	1,4
Прибережні води західного узбережжя Північної Америки	0,15	0,15	11	1,0
Північно-Східна Атлантика	0,27	0,11	6	1,0

Поведінка штучних радіонуклідів в океані подібна до поведінки стабільних мікроелементів. За хімічними властивостями радіоактивні елементи не відрізняються від своїх стабільних ізотопів. Вони також сорбуються мінеральними й органічними завислими частинками, асимілюються живими організмами (табл. 6.8), а частина з них залишається в океані в розчиненому стані й у вигляді повільно завислих частинок, що осідають.

**Таблиця 6.8**

**Коефіцієнти накопичення радіоактивних елементів у морських організмах**  
(за Г.Г.Полікарповим, 1984)

Організми	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{91}\text{Y}$	$^{144}\text{Ce}$
Динофлагелята	6	—	—	340
Зелені водорості	1–4	—	630–900	340–2400
Діатомові водорості	1–17	1–2	—	2000–3300
Бурі водорості	14–40	27–30	220	350
Кишководорожнинні	1	7	40	140
Ракоподібні	0,1–8	2–15	100–110	180–220
Молюски (черепашка)	10	0	250	40
Молюски (тіло)	0,9	6–12	12	360
Риби (ікра)	0,8	—	100–10000	—

Біологічні накопичення радіоактивних елементів гідробіонтами створює загрозу майбутньому флори і фауни океану, а в перспективі використанню харчових ресурсів морів і океанів людиною, як небезпечних для здоров'я. Тому розробка методів подальшої утилізації відходів атомної промисловості є життєво важливою проблемою.

## 7. ДОННІ ОСАДИ ТА МУЛОВІ ВОДИ

### 7.1. Склад завислих частинок

Комплекс осадових елементів поділяють на дві форми – завислу та умовно-розчинну, яка включає колоїдні частинки. З першої форми утворюються донні осади, друга бере участь в утворенні осадів лише тоді, коли під впливом ряду процесів вони переходять у завислу форму.

Вміст завислих частинок коливається в широких межах: від 0,05 до 1000 мг/л. Максимальні значення спостерігаються лише у водах прибережних районів. Як відзначають О.О.Алекін та Ю.І.Ляхін (1984), просторовий розподіл завислих частинок у поверхневому шарі океану підлягає двом типам зональності: циркумконтинентальній та широтно-кліматичній (рис. 7.1). Безпосередній вплив суші відчувається на відстані до 500-1500 км від берега. Циркумконтинентальна зональність проявляється у підвищенні каламутності води поблизу материків за рахунок посилення теригенного компонента з наближенням до джерел виносу (гірла рік, абразійні береги) і збільшення вмісту біогенних завислих частинок у високопродуктивних шельфових апвелінгах і дивергенціях.

Для широтно-кліматичної зональності, в якій змінюються зони підвищеного і пониженого вмісту завислих частинок, виділяються три основні планетарні зони: північна, екваторіальна і приантарктична. Вони збігаються з розташуванням підйомів глибинних вод, де відбуваються інтенсивні процеси біологічного продукування.

Розподіл завислих частинок у пелагіалі океану має максимум у приповерхневих горизонтах і зменшення концентрацій у глибинних горизонтах за рахунок часткового розчинення органічних речовин, аморфного кремнезему, карбонату кальцію і деяких мінеральних складових. Другий максимум завислих частинок спостерігається, як правило, у добре вираженому стрибку густини води. Гранулометричний склад завислих частинок характеризується двома максимумами: в межах фракцій 0,5-1,0 і 25-50 мкм. Перший максимум забезпечується диференціацією теригенного матеріалу в океані в міру поширення від материків. Другий максимум – біогенного походження і зумовлений кремністими і карбонатними фрагментами організмів. Теригенний максимум залишається практично незмінним по всій товщі океану, біогенний максимум добре виражений у поверхневих шарах, а з глибиною зменшується за рахунок часткового розчинення завислих частинок.

Велика кількість тонкодисперсного матеріалу робить завислі частинки сильним адсорбентом. Питома поверхня існуючих, наприклад, у Тихому океані завислих частинок становить 60-190 м<sup>2</sup>/г. Вміст завислих частинок у стовпі води океану під 1 м<sup>2</sup> поверхні коливається в межах 2000- 9000 г/м<sup>2</sup> із сумарною поверхнею до 40000 м<sup>2</sup>. Особливо інтенсивно адсорбуються завислими частинками важкі метали та інші мікроелементи. Внаслідок цього тонкозернисті глибоководні осади будуть набагато більше збагачені мікроелементами, ніж прибережні грубодисперні осади.



Рис. 7.1. Розподіл завислих частинок у поверхневих шарах води Світового океану за даними мембранної ультрографі-  
 льтрації, за О.О.Алексієвим та Ю.І.Ляхніним (1984). Концентрація завислих частинок, мг/л: 1) < 0,25; 2) 0,25-0,5; 3) 0,5-1,0;  
 4) 1,0-2,0; 5) > 2,0.

За О.П.Лисичиним (1974), близько 19 % всього матеріалу припадає на абіогенні (теригенні, вулканогенні та ін.) речовини, які транзитом через всю водну товщу, сорбуючи певну кількість розчинених і колоїдних частинок, досягають дна і там захороняються. З решти 81 % (біогенні завислі частинки) в осаді надходить лише невелика частинка органічних речовин (десяті і соті частки відсотка від загальної продукції), 1-10 % біогенного кремнезему, близько 1 %  $\text{CaCO}_3$ . Основна частина біогенних завислих частинок мінералізується, розчиняється і знову включається в біологічний кругообіг.

Надзвичайно важлива роль у транспортуванні завислих частинок на дно океану належить механізму біофільтрації, теорія якого розвинута в роботах О.П.Лисичина (1983) та ін. Найдрібніші рештки планктонних організмів (2-10 мкм) і теригенні мінеральні частинки (близько 1 мкм) повинні осаджуватися під дією гравітаційних сил із швидкістю 5,5-7 м/рік і досягати глибини 5 км більш ніж за 700 років. Тому можна було б чекати, що такі частинки будуть рівномірно розподілятися у водній товщі та в донних відкладах по всій акваторії океану. Але реально області поширення планктонних організмів майже збігаються з областями скупчення їх скелетних залишків на дні. Це свідчить про наявність особливого механізму седиментації, яким є біофільтрація. Основна частина зоопланктону добуває їжу, фільтруючи океанічну воду і вилучаючи часточки розмірами до 0,3 мкм. У процесі переробки їжі органічні та мінеральні найдрібніші завислі частинки концентруються у фекальних грудочках-пелетах, які мають розміри від кількох десятків мікрометрів до 1-4 мм і швидкість осідання на 3-4 порядки вищу, ніж це спостерігається в елементарних початкових частинках. Біофільтрація – явище глобальних масштабів. Якщо маса мезо- і мікрозоопланктону у Світовому океані оцінюється в  $5 \cdot 10^9$  т сирої маси, а добова потреба зоопланктону в їжі становить 50-70 % його власної маси, то для забезпечення своїх харчових потреб зоопланктон повинен споживати близько  $2 \cdot 10^9$  т  $\text{C}_{\text{орг}}$  і відфільтрувати 50-100 тис км<sup>3</sup> океанічної води на добу. Механізмом біофільтрації можна пояснити і той факт, що дуже тонкі панцирі багатьох кокколітофорид і діатомових не розчиняються у водній товщі, а досягають дна на великих глибинах і там накопичуються.

## 7.2. Склад донних осадів

За характером осадоутворення виділяють три основні зони океану: *літораль* (район шельфу) на глибинах до 200 м, *батіаль* – від 200 м до 1,5-2,0 км і *пелагіаль* – глибше 1,5-2,0 км.

Завислий матеріал, поступово змінюючи свій склад за рахунок окиснювальних та обмінно-адсорбційних реакцій, повільно осідає й утворює донні осадки, ґрунти або мули океану. Чим дрібніші часточки, тим далі переносяться вони від джерела надходження. Тому літоральні осадки відзначаються грубою зернистістю, великою мілкістю гранулометричного і хімічного складу, а пелагічні осадки містять найбільш тонкодисперсні фракції теригенного матеріалу. За О.П.Виноградовим (1967), осадки шельфу займають 8 % загальної площі океанів, осадки батіальні – 18 %, пелагічні – 74 %.

Незважаючи на те, що донні осадки відрізняються між собою за фізичними властивостями, мінералогічним і хімічним складом, за переважаючими ком-

понентами їх можна поділити на такі основні типи: 1) теригенні; 2) карбонатні; 3) кременисті; 4) глинисті.

Середній мінеральний та хімічний склад основних типів пелагічних осадів наведено в табл. 7.1 і 7.2.

Таблиця 7.1

**Середній мінералогічний склад (% за масою) пелагічних осадів**  
(за Р.Ревелем, 1957)

Складові	Пелагічні мули				
	глибоководні глини	глобигериновий	птероподовий	діатомовий	радіолярійсвий
Карбонат кальцію	10,7	64,7	73,9	2,7	4,0
Кремнезем	0,7	1,7	1,9	73,1	54,4
Інші неорганічні Фракції	88,9	33,6	24,2	24,2	41,6

Таблиця 7.2

**Хімічний склад (%) пелагічних мулів різних типів (за О.П.Виноградовим, 1967)**

Компоненти	Пелагічні мули			Компоненти	Пелагічні мули		
	вапнякові	кременисті	червоні глини		вапнякові	кременисті	червоні глини
	<b>Макроелементи</b>				<b>Мікроелементи</b>		
SiO <sub>2</sub>	26,96	63,91	55,55	Sr	0,111	0,0230	0,045
TiO <sub>2</sub>	0,38	0,65	0,84	Ba	0,136	0,105	0,200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,97	13,30	17,48	Cu	0,0338	0,0370	0,040
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	5,66	7,04	Pb	0,0153	0,0180	0,0175
FeO	0,87	0,67	1,13	Co	0,0091	0,020	0,010
MnO	0,33	0,50	0,48	Ni	0,0232	0,033	0,030
CaO	0,30	0,75	0,93	Ga	0,0012	0,0018	0,0020
MgO	1,29	1,95	3,42	La	0,01	0,0080	0,0090
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,27	0,14	Zn	0,014	0,017	0,0126
CaCO <sub>3</sub>	50,9	1,09	0,79	Hf	0,0003	-	0,0006
MgCO <sub>3</sub>	2,16	1,04	0,83	V	0,030	0,046	0,039

Великі площі дна океану покриті вапняковим глобигериновим мулом, який складається із скелетних фрагментів планктонних форамініфер, вибудованих з CaCO<sub>3</sub> з малою домішкою MgCO<sub>3</sub>. Форамініферові і птероподові мули містять 30-90 % CaCO<sub>3</sub>, інша частина доповнена глинистим матеріалом. Птероподові мули займають лише вузьку смугу в південній половині Атлантичного океану. У цілому карбонатні мули розташовуються на глибинах, які не перевищують 3500 м у Тихому океані і 400 м в Атлантичному.

Діатомові та радіолярієві мули на 40-90 % складені аморфним кремнеземом SiO<sub>2</sub> скелетних фрагментів відповідних планктонних організмів. Інша частина складу припадає на глинисті фракції, вапнякові та інші рештки організмів.

Червоні глини займають найбільш глибоководні ділянки дна океанів. Вони забарвлені оксидами заліза в бурій аж до червоного колір. Головною масою глинистого матеріалу є дуже дрібнозернисті (розміри мікрметри і частки мікрметра) глинисті мінерали, в основному слюди (іліт, монтморилоніт та ін.), постійно визначаються аутигенні мінерали (філіпсіт, гібсіт, палагоніт), а також мінерали оксидів заліза і марганцю.

Сучасні донні осади в районах дельт та окраїнних морів можуть перевищувати 5 км за потужністю, в пелагічних районах океану – 300-600 м. Абсолютний вік, за яким розраховується швидкість накопичення окремих шарів осадів, визначається різними опосередкованими методами: палеомагнітним, радіометричним, спорово-пилковим та ін. Швидкість відкладання мулів змінюється від < 1мм/1000 років для червоних глин Тихого океану до > 100 мм/1000 років в окремих високопродуктивних шельфових районах (рис. 7.2).

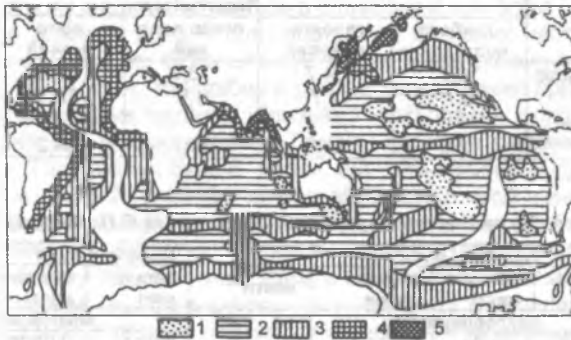


Рис. 7.2. Швидкості сучасного осадонакопичення в океанах, мм за 1 тис. років, за О.П.Лисициним (1974): 1) < 1; 2) 1-10; 3) 10-30; 4) 30-100; 5) > 100

Важливе значення для швидкості накопичення осадів має відношення площі суші, яка дренується річками, що впадають в океан, до площі океану. Так, Атлантичний океан має це відношення (0,68), у 6 разів більше, ніж Тихий океан (0,11). Тому для Атлантичного океану характерні більш високі швидкості утворення осадів (див. рис. 7.2).

За тривалий час накопичення та ущільнення осадів у їх товщі відбуваються складні процеси: цементація осадів, дегідратація колоїдів, окиснення або відновлення металів, утворення або окиснення сульфідів, іонний обмін між муловими розчинами і мінералами, розпад органічних речовин та їх глибока метаморфізація тощо. Спільно ці процеси забезпечують діагенез донних осадів. У результаті діагенетичних перетворень формуються осадові породи і рудні родовища на дні океанів і морів.

У сучасних донних осадах виділяються такі морфологічні форми органічної речовини: 1) органічні детрит і агрегати (стійкі до розкладання волокнисті та грудкові частинки переважно автохтонного походження); 2) рештки рослинності суші та макрофітів, пилки і спори (переважно алохтонного, а поблизу берегів суміш автохтонного й алохтонного походження); 3) органічна речовина біогенного вапнякового і силікатного скелетного матеріалу, яка містить 0,1-2,7 %  $C_{орг}$  у силікатних фрагментах; 4) органічна речовина, пов'язана пелітовим (глинистим) матеріалом у процесі сорбції з розчину; 5) органічна речовина кісткових решток іхтіофауни, яка звичайно становить частки відсотка, а у високопродуктивних районах 1-6 % загального  $C_{орг}$ ; 6) органічна речовина вивержених порід (0,1-0,2 %  $C_{орг}$ ); 7) нафтопродукти та інші антропо-

генні органічні речовини, частка яких помітна, але поки що невелика. Розподіл  $C_{орг}$  в осадах Світового океану підлягає циркумконтинентальній і широтно-кліматичній зональності, яка проявляється в підвищенні концентрації  $C_{орг}$  у периферійних районах океану. У шарі 0-50 см мінералізується близько 50-75 % органічної речовини, яка надходить в осади.

Абсолютна маса  $C_{орг}$ , який надходить в осади величезної площі ложа океану становить лише 2,5 % загальної маси органічної речовини осадів океану. Переважна частина  $C_{орг}$  відкладається в осадах шельфу і материкових схилів, де вміст  $C_{орг}$  змінюється від 0,5 до 20 % (сухої речовини). Умови розпадання і мінералізації органічної речовини тут зовсім відрізняються від умов ложа океану. Якщо в глибоководних червоних глинах кількість аеробних сапрофітних бактерій незначна (від одиниць до кількох сотень клітин на 1 г глин), то на літоралі і шельфах вона зростає до багатьох мільйонів клітин на грам. У відновлених мулах переважають сульфатредукуючі і з'являються метанутворюючі бактерії. Основна кількість метану (не менше 80 %) утворюється за рахунок відновлення вуглекислоти воднем.

Діагенез органічної речовини у відновлених осадах є основою формування покладів нафти і рудних родовищ на дні океану.

### 7.3. Склад мулових вод

Ґрунти океану являють собою складну гетерогенну систему, просякнуту водою, на яку припадає значна частина загальної маси. Вологість свіжих осадів обернено пропорційна крупності частинок:

Крупність частинок, мкм 250-500; 64-125; 4-16; 1-4 <1.

Вміст води, % за об'ємом 45,0; 46,9; 66,2; 85,8; 98,2.

Тиск нового осадового матеріалу призводить до стискування й ущільнення осаду, тому його вологість зменшується в міру заглиблення. Але навіть на глибинах понад 600 м від поверхні дна вміст води все ще досягає 30 %.

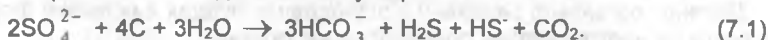
Вода, якою просякнуті донні осади, тривалий час перебуваючи в тісному контакті з осадовою неорганічною та органічною речовиною, разом з ними піддається діагенетичним перетворенням, змінює свій склад і утворює мулові води різного ступеня метаморфізації.

*Відкритий океан.* Удалині від берегів обмінні катіони вбирного комплексу завислих частинок, які досягли дна, перебувають у стані рівноваги з океанічною водою. Пелагічні осади характеризуються дуже малим вмістом стійкої до наступних перетворень органічної речовини. Створюються стабільні фізико-хімічні умови, які характеризуються високим ступенем окиснення ( $E_H = +600$  мВ) і близькою до нейтральної реакцією середовища. Тому в мулових водах поверхневого 10-метрового шару осадів спостерігаються лише невеликі коливання елементів основного сольового складу, які не змінюють у цілому макросклад мулових вод. Характерною рисою мулових вод окиснених осадів є зменшення загальної лужності, яке супроводжується зниженням рН. Цей ефект зумовлений кислотопродюю до гідратованого діоксиду марганцю і адсорбцією карбонатного іона  $CO_3^{2-}$  колоїдами мінералів глин та гідроксидами заліза і марганцю.



Як показало буріння, в глибині осадової товщі відбуваються суттєві зміни катіонного складу мулових вод, зумовлені діагенетичною доломітизацією карбонатів, підводним вивітрюванням вивержених порід і силікатних мінералів. Спостерігається збільшення концентрацій кальцію і стронцію, зменшення вмісту магнію, тенденція до зменшення вмісту калію і натрію. Збагачення мулових вод кальцієм і стронцієм відбувається в результаті заміщення магнієм кальцію і стронцію в біогенному  $\text{CaCO}_3$ . Особливо помітно зміни макро складу мулових вод виражені в осадах на глибинах понад 100 м від поверхні.

*Околиці океану.* В районах, де осади збагачені органічною речовиною і відрізняються високими темпами седиментації, хімічний склад мулових вод значно змінюється. На західних шельфах Африки, Центральної та Південної Америки вміст  $\text{C}_{\text{орг}}$  у поверхневому шарі осадів становить 3,5-20 %. Тому тут розвивається відновлювальне середовище з практично повним витратанням кисню і зниженням окиснювально-відновного потенціалу до +69.....- 260 мВ. Головний процес, який перетворює сольовий комплекс мулової води в цих умовах – мікробіологічне відновлення сульфатів



Відновлення сульфатів призводить до виділення сірководню, утворення карбонатних іонів та підвищення рН до 7,5-8,0. При досягненні добутку розчинності  $\text{CaCO}_3$  починається його осадження. У результаті цих процесів у мулових водах по вертикалі осадів знижуються концентрації сульфатів і кальцію, зростає загальна лужність, в осадах накопичується тонкодисперсний діагенетичний кальцій,  $\text{H}_2\text{S}$  і продукти його дисоціації. У міру розкладання азотовмісної частини органічної речовини в муловій воді переходить амоній, концентрація якого різко зростає вже у верхньому шарі осадів. У мулових водах такого типу амоній стає макрокомпонентом.

Як видно, в периферійних районах океану мулові води перетворюються в хлоридно-лужні безсульфатні (або малосульфатні) води, збагачені продуктами мінералізації органічної речовини. Концентрація йоду по вертикалі зростає до 500-кратної порівняно з водою океану. Спостерігаються високі концентрації мінерального фосфору, які перевищують у 30 разів і більше концентрації його в придонних водах. Вміст силіцію в мулових водах шельфів настільки високий, що стає близьким або дещо перевищує розчинність аморфного кремнезему.

## 8. ГІДРОХІМІЯ МОРІВ, ЯКІ ОМИВАЮТЬ ТЕРИТОРІЮ УКРАЇНИ

### 8.1. Гідрохімія Чорного моря

Чорне море входить у систему Атлантичного океану, з яким воно з'єднується через Середземне море. Сполучення Чорного моря з Атлантичним океаном утруднене внаслідок того, що протоки Гібралтар, Дарданелли і Босфор, які з'єднують ці водойми, є досить вузькими. Глибоко врізане в сушу Чорне море належить до внутрішніх морів. Площа моря 420 тис. км<sup>2</sup>, об'єм 547 тис. км<sup>3</sup>, середня глибина 1315 м, найбільша глибина – 2210 м. Чорне море за межами його північно-західної частини є величезною котловиною з порівняно плоским дном і досить крутими берегами.

У Чорне море впадають такі великі річки, як Дунай, Дніпро, Ріоні, Чорох, Єшіль – Ірмак, Саларя та багато малих річок.

Близько 5 тис. років тому через протоку Босфор відновився зв'язок солонуватоводного Новоексинського басейну із Середземним морем. Це стало початком сучасного існування Чорного моря.

Як показують дослідження хімічного складу мулових вод донних відкладів на горизонті 10 м від поверхні дна, раніше солоність води Новоексинського басейну становила 4–6,8 ‰ (С.В.Брусевич, 1952). З відкриттям протоки Босфор у Чорне море стали проникати високосолоні середземноморські води, які заповнили глибини моря. Збільшення річкового стоку призвело до виникнення різких градієнтів густини між поверхневим розпрісненим і глибинним осолоненим шарами. Розчинений кисень на глибинах швидко вичерпався. На окиснення органічних речовин бактерії використовували кисень з розчинених сульфатів, у результаті відбувалася сульфатредукція з накопиченням сірководню. Таким чином забезпечувався перехід умов середовища від окиснювальних до відновних.

*Водний і сольовий баланс* Чорного моря складається з припливу і відпливу через протоки, материкового стоку, атмосферних опадів та випаровування (табл. 8.1). У протоці Босфор співіснують дві протилежні направлені течії: глибинна із Середземного моря з солоністю 35 ‰ і поверхнева з Чорного моря з солоністю близько 18 ‰.

Таблиця 8.1  
*Водний баланс Чорного моря (км<sup>3</sup>/рік): I – за С.В.Брусевичем (1953, 1960), II – за Є.В.Солянкіним (1963)*

Надходження	I		Втрати	II	
	I	II		I	II
Річковий стік	350	345	Випаровування	350	332
Опади	225	119	Через Босфор	400	340
З Босфору	175	176	В Азовське море	–	32
З Азовського моря	–	53			
Сума	750	694	Сума	750	740

Як видно з табл. 8.1, дані двох дослідників по однакових статтях балансу суттєво відрізняються між собою. Можна надати перевагу розрахункам Є.В.Солянкіним.

кіна, який врахував водообмін між Чорним і Азовським морями, а для оцінки внеску атмосферних опадів використовував дані спостережень на кораблях.

Вертикальна циркуляція вод у морі сильно утруднена через надходження великого об'єму річкових вод у поверхневий шар і солоних вод з Мармурового моря через Босфор у глибинні шари. У результаті створюється різка площинна стратифікація в шарі 0-200 м. При середній солоності вод Чорного моря 21,9 ‰, солоність поверхневих шарів становить 17,5-18 ‰, а на глибині 200 м підвищується до 22 ‰ і монотонно зростає до 23,3 ‰ біля дна (рис. 8.1). Баланс головних іонів у воді Чорного моря наведено в табл. 8.2.

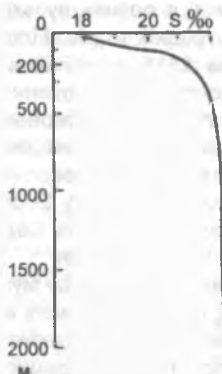


Рис. 8.1. Середня солоність Чорного моря

Таблиця 8.2

Баланс головних іонів у воді Чорного моря,  $10^6$  т/рік

Статті надходження і втрати	$\text{Cl}^- + \text{Br}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
<b>Надходження</b>					
Річковий стік	5,6	11,8	54,9	17,5	3,4
Атмосферні опади	—	—	—	—	—
З Босфору	3435	80,9	25,1	73,2	229,5
З Азовського моря	338	50	8,9	9	22,9
<b>Сума</b>	<b>3779</b>	<b>543</b>	<b>89</b>	<b>100</b>	<b>256</b>
<b>Втрати</b>					
Через Босфор	3433	483,6	66,4	84,1	233,8
В Азовське море	322	45,4	6,3	7,9	21,9
Випаровування	—	—	—	—	—
<b>Сума</b>	<b>3755</b>	<b>529</b>	<b>73</b>	<b>92</b>	<b>256</b>

Осінь-зимова конвекція досягає глибини 50-100 м, на якій постійно спостерігається мінімальна температура 6-7 °С. У шарі 1500-2000 м придонна конвекція відбувається за рахунок геотермічного потоку тепла, тому гідрологічні й гідохімічні характеристики тут швидко вирівнюються. Внаслідок витіснення вод Чорного моря водами з Мармурового моря повне відновлення водної маси Чорного моря могло б відбуватися за 2250-2500 років. Але фак-

тичний обмін між поверхневим і глибинним шарами відбувається швидше, з вертикальними швидкостями  $(0,3- 0,95) \cdot 10^{-4}$  см/с.

Горизонтальна циркуляція вод має циклонічний характер. Згідно зі схемою М.М.Книповича (1938) на периферії моря відзначаються основні течії, а у відкритому морі існують три циклонічні кругообіги: західний, східний і центральний. У цих кругообігах спостерігається куполоподібний підйом ізольованих всіх гідрологічних і гідохімічних елементів.

**Головні іони та солоність води.** Розподіл солоності на поверхні моря характеризується її незначним (від 17,5 до 18,3 ‰) збільшенням з північного заходу на південний схід. Це пояснюється вже згаданим впливом річок, які впадають у північно-західну частину моря. Понижена солоність (до 5-10 ‰) спостерігається також у вузькій прибережній смузі, поблизу гирл великих річок. Невелике опріснення біля Керченської протоки пояснюється проникненням сюди менш солоних вод Азовського моря. Величина солоності поверхневих шарів води змінюється за сезонами, що найбільш чітко проявляється в опріснених районах. Взимку солоність дещо підвищується у зв'язку із зменшенням притоку річкових вод і утворенням льоду в північно-західній частині, що також сприяє осолоненню морських вод. Влітку значний річковий стік і надходження азовської води підтримують розпріснення, а морські течії поширюють його на схід і до південно-західного берегу Криму.

Середня солоність поверхневих вод Чорного моря та концентрації головних іонів у них майже в два рази менші, ніж відповідні показники у водах Світового океану (табл. 8.3). Лише вміст гідрокарбонатів, які є індикатором впливу річкових вод, у чорноморській воді значно більший, ніж в океанічній.

**Таблиця 8.3**  
**Середні значення вмісту головних іонів у водах Чорного та Азовського морів, а також океану, ‰**

Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Σi
<b>Чорне море</b>							
5,795	—	0,697	0,253	10,23	1,441	0,198	18,614
<b>Азовське море</b>							
5,795	0,132	0,428	0,172	6,538	0,929	0,169	11,865
<b>Сиваш</b>							
6,26	—	0,77	0,31	11,13	1,65	0,21	20,33
<b>Океан</b>							
10,56	0,38	1,27	0,41	18,98	2,65	0,14	34,45

Для всіх головних іонів характерне зростання їхнього вмісту з глибиною. Лише для сульфатів характерним є зростання концентрацій до глибин 750-1000 м, а потім певний спад.

Солоність води Чорного моря розрахунковим способом визначається за формулою

$$S_{\text{‰}} = 0,184 + 1,795 \text{ Cl } \text{‰}. \quad (8.1)$$

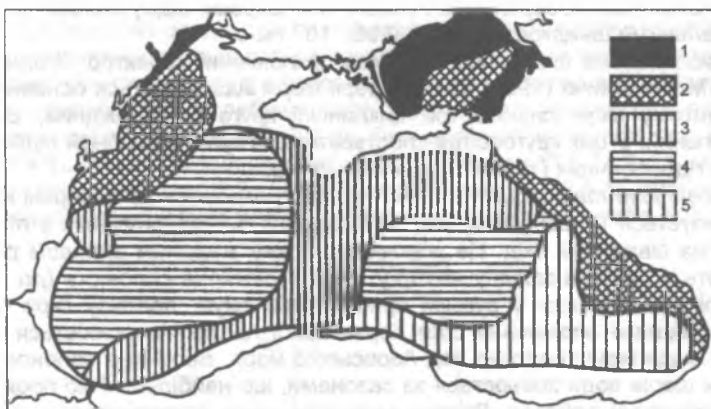


Рис. 8.2. Первинна продукція г С/ (м<sup>2</sup> · день) в Чорному (серпень-жовтень) та Азовському морях (червень-серпень): 1) 1-2 г С/ (м<sup>2</sup> · день); 2) 0,5-1,0; 3) 0,2-0,5; 4) 0,1-0,2; 5) 0,05-0,1

Розподіл фіто- і зоопланктону зумовлюється обмеженістю вертикальної циркуляції вод. Нижня межа життя в аеробних умовах збігається з глибиною, на якій зникає кисень і з'являються сліди H<sub>2</sub>Si у центральних районах 100-125 м, на периферії 160-180 м. За даними М.О.Добржанської (1954), первинна продукція фітопланктону простежується до глибини 50 м, максимуми спостерігаються в квітні-травні та у жовтні, мінімум – у грудні. Як видно з рис. 8.2, найбільші значення первинної продукції властиві прибережним, найменше центральним і південно-східним районам моря. За Б.О.Скопінцевим (1975) середня річна продукція фітопланктону становить 3,6 · 10<sup>3</sup> т/(м<sup>2</sup>/рік) за сирово речовиною і близька до середньої продукції Світового океану. (2,6-8,5) · 10<sup>3</sup>г/(м<sup>2</sup>/рік). У Чорному морі серед фітофагів домінують водорості і кокколитофори.

Відношення річної продукції фітопланктону до річної продукції зоопланктону становить 2, тоді як в океані 10. Чому така невідповідність? Своєрідність Чорного моря відображається і в характеристиках бактеріальної флори. У поверхневих шарах види бактерій типові для всіх аеробних зон. У глибинних шарах моря мешкають такі мікроорганізми:

1) сульфатредукуючі; 2) тіонові (сірчані), які окиснюють відновлені сполуки сірки; 3) азотфіксатори; 4) сапрофіти, які розкладають білки, вуглеводи, хітин.

Розподіл числа бактерій по вертикалі має два максимуми (рис. 8.3 і табл. 8.4) в поверхневому шарі 0-50 м і в шарі співіснування O<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S. Перший зумовлений розвитком гетеротрофної мікрофлори, яка використовує продукти життєдіяльності планктонних організмів та їх залишки. Другий максимум пояснюється переважно процесом хемосинтезу за рахунок окиснення сполук земної кори. У глибинних шарах сірководневої зони кількість бактерій зменшується через нестачу органічної речовини, яка засвоюється. У придонному шарі вона різко зростає до 390 · 10<sup>3</sup> в 1 мл завдяки збільшенню вмісту органічної речовини, яка засвоюється, на поверхні донних відкладів.

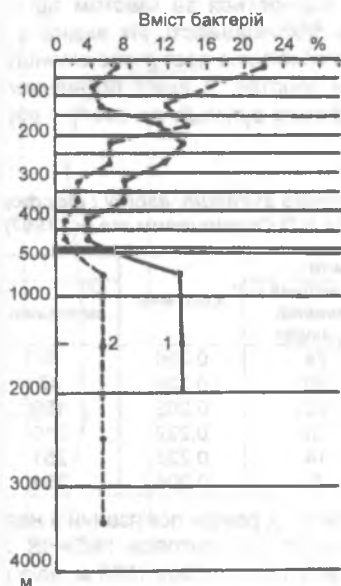


Рис. 8.3. Середня чисельність бактерій у різних шарах води Чорного моря (1) і Тихого океану (2) у відсотках від загальної їх кількості в усьому стовпі води

Таблиця 8.4  
Загальна кількість бактерій у воді Чорного моря (середні дані)

Глибина, м	Кількість бактерій, $10^6$ в 1 мл води
0–150	60–150
200–300	200–400
500–2000	10–20
біля дна	350–390

Розподіл завислих частинок у водній товщі Чорного моря залежить від близькості джерел завислих частинок (материковий стік, розмивання берегів і дна, біологічна активність) і пов'язаний із стійкістю водних шарів. У верхньому 100-метровому шарі максимальний вміст завислих частинок (1,5–2,0 мг/л) збігається з положенням максимумів стійкості. На глибині 95–130 м вміст завислих частинок є мінімальним – 0,8 мг/л. На горизонтах 100–180 м у проміжній області між кисневою і сірководневою зонами спостерігається глибинний максимум завислих частинок (2,0–2,5 мг/л), утворений в основному відмерлим фітопланктоном. Товщина цього шару в літньо-осінній період досягає 50 м, взимку не перевищує 5–10 м. Нижче шару максимуму завислих частинок їх концентрація знижується, а потім знову поступово зростає. Багато завислих частинок припадає на органічні агрегати. Присутній у завислих частинках  $\text{CaCO}_3$  має в основному біогенне походження, його середній вміст становить 12,3 %, а в мінеральній формі – 33,4 %.

Органічна речовина оцінюється за вмістом органічного вуглецю, азоту, фосфору і різних форм окиснюваності. Як видно з табл. 8.5, нижче 200 м вміст органічного азоту з глибиною поступово зменшується, вміст загального і мінерального фосфору зростає, а вміст органічного фосфору змінюється мало. Відношення органічного вуглецю до азоту у верхньому шарі становить 15, у нижньому – 11.

Таблиця 8.5  
Розподіл вмісту органічного вуглецю, азоту і фосфору у воді Чорного моря  
(за Б.О.Скопінцевим та ін., 1967)

Глибина, м	Вуглець, мг/л		Азот, мг/л	Фосфор, мг/л		
	сумарний	у колоїдній і завислій фракціях		загальний	мінеральний	органічний
0 – 10	3,69	24	0,236	8	3,8	4,2
100	3,32	20	0,226	47	32	15
200	3,50	25	0,202	159	134	25
500	2,86	20	0,222	216	188	28
1000	2,55	14	0,223	251	217	34
2000	2,25	9	0,206	264	231	33

Вміст розчинених газів та їх режим пов'язаний з наявністю сірководневої зони на глибинах Чорного моря. Концентрація  $H_2S+HS^-$  зростає від 0,19 мг/л на горизонті 200 м до 9,6-11,5 мг/л на глибині 1500 м, далі вона майже стабільна. У перехідній зоні 150-200м спостерігається зміна знаку окиснювально-відновного потенціалу води від додатного до від'ємного (рис. 8.4). У верхньому шарі 0-50 м режим розчиненого кисню підлягає загальним для всіх аеробних басейнів закономірностям. Вміст  $O_2$  тут може досягати 80-120 % повного насичення (табл. 8.5). З розвитком весняно-літнього термокліну і початком вегетаційного періоду на глибині 20-30 м ступінь насичення киснем досягає 140 %. Ізолінія вмісту  $O_2$ , близького до нуля, практично збігається з нижньою межею поширення зоопланктону, залягаючи дещо нижче верхньої межі присутності  $H_2S$ . Найменша товщина кисневої зони (125 м) розташована в центральних областях західної і східної частини моря. До периферії моря і до центральної лінії, яка поділяє західну і східну циркуляцію вод, вона зростає до 200-225 м. На рис. 8.5 показано розташування шару, в якому відбувається окиснення сірководню.

Вміст вільного азоту у верхньому шарі до 200 м близький до норми розчинності (97-100 % насиченості). Глибше 200 м він перевищує розрахункове значення насичення в середньому на 0,6 мг/л. Але, як вважають М.М.Чигирін і П.Т.Данильченко (1930) таке перенасичення пояснюється виділенням азоту в бактеріальному процесі сульфатредукції. Цей процес локалізований у верхній частині сірководневої зони, в яку ще проникають нітрати з верхніх шарів. В анаеробних умовах у результаті ферментативного розпаду вуглеводів і жирних кислот утворюється метан, вміст якого на глибинах близько 1500 м досягає 160 мкг/л.

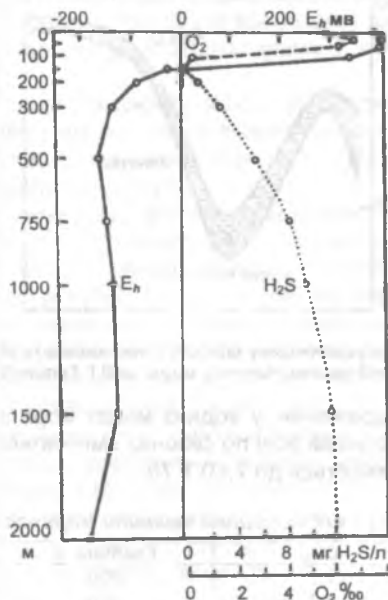


Рис. 8.4. Вертикальний розподіл окисно-відновного потенціалу (мВ) та кисню (‰ за об'ємом) і сірководню (мг/л)

Розподіл вмісту кисню у воді відкритої частини Чорного моря Таблиця 8.6

Глибина, м	Кисень		Температура, °С	Солоність, ‰
	мг/л	% насичення		
0	5,60	100	21,93	18,21
15–20	7,76	111	9,51	18,37
50	5,38	71	7,63	18,77
75	1,89	27	7,76	19,56
100	0,81	11	8,05	20,09
150	0,19	3	8,49	20,84
200	0,07	0,3	8,64	21,31
300	0,0	0	8,79	21,70

Вміст молекулярного  $\text{CO}_2$  та його парціальний тиск безперервно зростає з глибиною. Причому, якщо в поверхневому шарі води (до глибини 50 м) парціальний тиск вуглекислого газу близький до атмосферного, то на глибинах збільшується майже в 10 разів. Вміст  $\text{CO}_2$  зростає від 1,7 моль/л у поверхневому шарі до 12,9 моль/л у сірководневій зоні (табл. 8.7). При цьому в 1,5 раза зростає і вміст сумарної вугільної кислоти. С.В.Бруевич (1953) відзначав, що результуючим процесом у Чорному морі є віддача вільного  $\text{CO}_2$  в атмосферу.



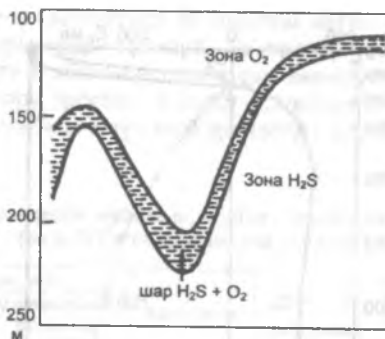


Рис. 8.5. Розташування шару співіснування кисню та сірководню в південно-східній частині Чорного моря, за Я.Г.Гололобовим (1953)

Як показують спостереження, у водних масах моря значення рН при атмосферному тиску у фотичній зоні по сезонах змінюється в межах 8,15-8,45, а в напрямку до дна знижується до 7,60-7,70.

Таблиця 8.7  
Розподіл вмісту  $CO_2$  у воді відкритої частини Чорного моря,  $10^2$  моль/л

Глибина, м	$CO_2$	Глибина, м	$CO_2$
0	1,7	200	6,2
10	1,7	500	6,9
50	2,4	1000	7,8
100	5,8	2000	12,9

Вміст біогенних речовин та їх режим у воді Чорного моря характеризується певною специфікою. Мінімальні концентрації спостерігаються у фотичній зоні і мають значні сезонні коливання. На горизонті 200 м концентрація аміачного азоту майже на порядок вища, ніж на поверхні (табл. 8.8). Глибше діяльність нітрифікуючих бактерій повністю припиняється і подальше зростання вмісту аміачного азоту пов'язано з діяльністю бактерій-амоніфікаторів на дні моря, звідки амоній завдяки турбулентній дифузії поширюється по всій анаеробній зоні.

Таблиця 8.8  
Середній багаторічний вміст біогенних речовин ( $mg/m^3$ ) у воді Чорного моря (за Б.О.Скопінцевим, 1975)

Глибина	Азот			Фосфати	Силікати
	аміачний	нітритів	нітратів		
0	39	0,4	11	5	1467
50	51	0,6	9	14	1691
100	81	0,7	25	40	2282
150	181	0,8	11	—	2863
200	263	0,8	6	136	3371
300	385	0,5	3	157	4224
500	818	0,1	0	188	5094
1000	1143	0	0	217	6123
2000	1346	0	0	243	8300

Концентрація нітратів внаслідок нітрифікації стає максимальною на глибині 100-150 м. Нижче в шарі 150-300 м проникаючі зверху нітрати піддаються відновленню бактеріями-денітрифікаторами і сірководнем до вільного азоту і нітриту.

Нітрити в цьому шарі утворюють максимум також за рахунок окиснення проникаючого з глибин аміаку. Різко відновлювальне середовище глибше 300 м робить неможливим існування нітритів і нітратів, тому у всій глибоководній товщі вони практично відсутні.

Вміст фосфатів нижче шару фотосинтезу плавно зростає до 240 мг/м<sup>3</sup> на глибині 1250 м, а надалі вглиб практично не змінюється.

Вміст розчинених силікатів збільшується від поверхні до дна (від 1467 мг/м<sup>3</sup>). Значно більш високі концентрації силікатів у Чорному морі, ніж в океані, зумовлені масовим розвитком діатомових водоростей і впливом материкового стоку.

*Вміст і режим мікроелементів* у воді Чорного моря мають також свої особливості. Пов'язано це з тим, що форми вмісту деяких металів відрізняються в кисневій і сірководневій зонах. У верхній зоні марганець і залізо перебувають у завислому стані важкорозчинних сполук типу гідроксидів. Глибше 300 м гідроксиди переходять у розчинні закисні сполуки. Потім залізо утворює важкорозчинний FeS, який випадає в осад, Mn переходить у донні осади головним чином на мілководдях, де немає H<sub>2</sub>S. Розподіл арсену (As) аналогічний розподілу Fe, вміст Co і Ni зростає з глибиною до дна, вміст Cu, Zn і Mo убуває вниз по вертикалі, вміст Al, Pb, Sb, Hg і V змінюється мало. Найчастіше концентрації зазначених мікроелементів помітно перевищують концентрації, які характерні для океану.

Виявлені хімічними аналізами в кисневій зоні концентрації Ag, Cu, Hg, Ni, V, Zn, Co значно менші їх рівноважних концентрацій за розчинністю, що зумовлено адсорбцією завислими частинками та використанням їх планктоном. Знайдений вміст Fe і Mn значно більший норми, оскільки ці елементи утворюють розчинні органо-мінеральні комплекси та колоїди. У сірководневій зоні сульфідні контролюють лише вміст Fe і частково Cu і Zn, оскільки їх концентрації близькі до розрахункових за добутком розчинності сульфатів. Концентрації Mn значно менші сульфідної розчинності і контролюються, імовірно, карбонатними іонами.

*Хімічний склад донних осадів* Чорного моря відзначається неоднорідністю по вертикальному профілю. У верхніх шарах осадів Eh має значення близько – 200 мВ, як і в природній воді. При переході в новоексинські відклади (з 300 см від поверхні осаду) Eh стає менш від'ємним і в шарі 1000-1030 см набуває додатного знаку. У шарах з додатним Eh з'являються оксидні форми заліза. Величина рН сучасних осадів має тенденцію до зниження з глибиною по колонці до 7,40 на горизонті 1170 см.

Вміст органічної речовини в сучасних донних осадах зростає від периферії моря до центру котловин (рис. 8.6), перевищуючи 2-3 %, що приблизно в 5 разів більше, ніж в океанічних осадах. У глибоководних мулах Чорного моря є присутніми багато безформних органічних частинок. Максимальні концентрації H<sub>2</sub>S у поверхневому шарі осадів, які збігаються з пониженим вмістом сульфатів, роз-

ташовуються на периферії котловин і в центральній частині моря. Ця особливість зумовлена надходженням в осади відносно свіжої, нестійкої органічної речовини з районів максимальної біопродуктивності.

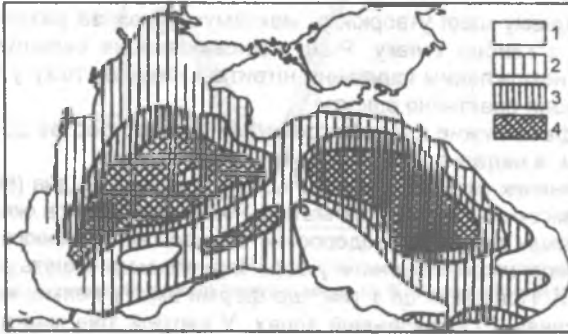


Рис. 8.6. Вміст органічного вуглецю у відсотках на натуральний осад Чорного моря, за М.М.Страховим та ін. (1971): 1) <1; 2) 1-2; 3) 2-3; 4) >3%

Майже по всій товщі водні маси Чорного моря перебувають у стані слабкого перенасичення карбонатом кальцію в результаті чого спостерігається досить високий вміст  $\text{CaCO}_3$  у донних осадах моря – понад 50 %  $\text{CaCO}_3$  на натуральний осад, у західній, східній та північно-західній частинах Чорного моря.

## 8.2. Гідрохімія Азовського моря

Азовське море – це напівзамкнений мілководний басейн площею 37 тис. км<sup>2</sup>, об'ємом 320 км<sup>3</sup>, середньою глибиною близько 9 м (максимальна до 14 м). Воно з'єднане з Чорним морем через Керченську протоку (мінімальна ширина 5 км, середня глибина 4 м). Об'єм річкового стоку в Азовське море становить приблизно 1/8 об'єму всього моря. Мілководність сприяє тому, що вітрове перемішування проникає до дна, тому між водною масою і потужними товщами мулових відкладів відбувається постійний обмін органічними і біогенними речовинами.

Водний і сольовий баланс Азовського моря формується під значним впливом водообміну через Керченську протоку, в якій як і в Босфорі, існують дві протилежно направлені течії: опріснена (в середньому 11,6 ‰) з Азовського моря та осолонена (в середньому до 17,6 ‰) з Чорного моря. Зменшення річкового стоку посилює притік чорноморських вод і підвищує середню солоність моря. У табл. 8.9 наведено складові водного і сольового балансу Азовського моря, а в табл. 8.10 – баланс головних іонів.

До зарегулювання стоку Дону і Кубані середня солоність води Азовського моря становила 10,91 ‰. Після вилучення частини річкового стоку на господарські потреби солоність підвищилася за період 1953-1955 рр. до 12,49 ‰. Солоність води неоднорідна по акваторії моря. Найбільш опріснена північно-східна частина, особливо гирло р. Дон і Таганрозька затока (до 6-7 ‰). Максимальні значення солоності спостерігаються в прикерченському районі моря (до 13 ‰).

Таблиця 8.9

**Водний і сольовий баланс Азовського моря після зарегулювання річкового стоку (за А.П.Цуриковою і Є.Ф.Шульгіною, 1964)**

Надходження	Об'єм води, км <sup>3</sup>	Сума іонів, тис. т	Втрати	Об'єм води, км <sup>3</sup>	Сума іонів, тис. т
Річковий стік	38,8	15273	<b>У Чорне море</b>	47,4	554580
Атмосферні опади	13,8	765	<b>Випаровування</b>	35,3	-
Із Сиваша	0,3	6099	<b>У Сиваш</b>	1,4	15834
З Чорного моря	31,2	556296			
Всього	84,1	578433	<b>Всього</b>	84,1	570414

Таблиця 8.10

**Баланс головних іонів у воді Азовського моря, тис. т (за А.П.Цуриковою і Є.Ф.Шульгіною, 1964)**

Статті надходження і втрати	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ΣI
<b>Надходження</b>							
Річковий стік	1944	660	1595	6088	3504	1482	15273
Атмосферні опади	80	24	104	281	214	62	765
Із Сиваша	93	231	1876	63	495	3339	6099
З Чорного моря	7488	20904	173160	5928	43056	305760	556296
Сума	9605	21819	176737	12360	47269	310643	578433
<b>Втрати</b>							
У Чорне море	8058	20382	173484	8058	44556	300042	554580
У Сиваш	238	588	4942	224	1274	8568	15834
Випаровування	-	-	-	-	-	-	-
Сума	8296	20970	178426	8282	45830	308610	570414
Різниця між надходженням і втратою	1309	849	1689	4078	1439	2033	8019

Особливі умови існують у Сиваських лиманах, де через напівпустельний посушливий клімат випаровування настільки велике, що інколи солоність перевищує 100 ‰ і відбувається садка солей.

У табл. 8.10 наведено баланс головних іонів у воді Азовського моря, який дає змогу в загальних рисах охарактеризувати деякі процеси, зокрема такі, як седиментація CaCO<sub>3</sub>. У морі акумулюється близько 67 % всіх принесених річками іонів Ca<sup>2+</sup> і HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, або близько 36 % всіх солей принесених річками в Азовське море. В Азовське море також надходить Mg<sup>2+</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> більше, ніж витрачається.

**Головні іони та солоність води.** Іонний склад води відкритої частини Азовського моря нагадує всі характерні риси вод океану, але відрізняється від них відносною бідністю іонами хлору і натрію та підвищенням вмістом переважаючих іонів вод суші – кальцію, гідрокарбонатів і сульфатів (див. табл. 8.3). Вода Чорного моря за цими показниками займає проміжне положення.

Вода Азовського моря відрізняється від води океану співвідношенням іон/Cl ‰ (табл. 8.11). За всіма іонами ці співвідношення вищі, ніж у воді океану. Особливо різко вони відрізняються для гідрокарбонатів і кальцію.

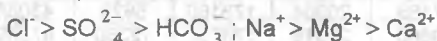
Таблиця 8.11

**Співвідношення іон/Cl ‰ (хлорні коефіцієнти)  
Азовського моря і Світового океану**

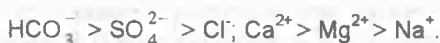
Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Σі
Азовське море						
0,56	0,02	0,07	0,03	0,15	0,03	1,86
Таганрозька затока						
0,55	0,05	0,16	0,61	1,16	1,72	4,91
Світовий океан						
0,56	0,02	0,07	0,02	0,14	0,007	1,82

В Азовському морі виділяється чотири райони, в яких може спостерігатися своєрідний режим головних іонів: передпротоковий район Керченської протоки, присиваський район, Таганрозька затока і гирлова область р. Кубань.

Найбільш контрастним районом, у якому відбувається змішування азовської води з водою р. Дон, є Таганрозька затока. Тут зустрічаються два різних типи вод: морська (азовська) хлоридно-натрієва вода з мінералізацією 11-22 ‰ і характерним морським співвідношенням іонів



та річкова гідрокарбонатно-кальцієва вода середньої мінералізації 0,42 ‰ з іонним складом



У вузькій мілководній затоці досить чітко проявляються всі перехідні стадії іонних співвідношень від типово річкових до морських. Характерною гідрохімічною межею між солонуватими і прісними водами гирла можна вважати ізогаліну в 2 ‰.

А.П.Цурікова (1964) встановила зв'язок між солоністю та хлорністю води Азовського моря

$$S ‰ = 0,23 + 1,792 Cl ‰, \quad (8.2)$$

$$S ‰ = 0,263 + 1,664 Cl ‰ + 0,0294 Cl^2 ‰. \quad (8.3)$$

Формула (8.2) дає хороші результати при солоності понад 4‰, формула (8.3) – при солоності 2,0-7,4 ‰.

Ю.В.Істошин (1969) запропонував таку формулу для розрахунку солоності води Азовського моря

$$S ‰ = 0,21 + 1,794 Cl ‰. \quad (8.4)$$

Розглядаючи середні сезонні значення солоності азовської води, можна помітити, що їх зміни в самому Азовському морі за сезонами після зарегулювання р. Дон стали незначними. У цілому підвищення солоності відбувається від весни до літа й осені.

Зростання водокористування для зрошення, яке збіглося із природно зумовленою кліматичною депресією зволоженості всього водозбірного басейну моря, знизило об'єм річкового стоку на кінець 1970-х років до  $28 \text{ км}^3/\text{рік}$ . Це зумовило зміну характеру водообміну в Керченській протоці. Відношення притоку солоних чорноморських вод до стоку азовської води збільшилося з 0,67 у період малотрансформованого річкового стоку до 0,73 у сучасний період. Як свідчать дані досліджень, з 1952 р. у морі відбувається поступове накопичення солей у середньому  $2,5 \text{ млн т/рік}$ , що стало причиною зміни солоності морської води. Так, солоність води Азовського моря в період 1923-1951 рр. становила 10,9 ‰, за 1952-1970 рр. збільшилася до 11,8 ‰, до 1980-х років досягла 13,8 ‰. Змінився розподіл солоності в самому морі. Якщо раніше Таганрозька затока інтенсивно промивалася в період водопілля і солоність плавно наростала до Керченської протоки, то зараз підвищена солоність зберігається в затоці практично постійно. Майже повністю зникла зона опріснення біля берегів Кубані, де в минулому мешкала молодь тарані і судака. Відзначається масовий розвиток чорноморських організмів (медузи, молюски та ін.). Вони споживають необхідні для риб поживні речовини і знищують ікру, личинки і молодняк риб.

*Значення рН* азовської води у відкритому морі має яскраво виражений сезонний характер. Слабкіше виражений добовий хід рН. Протягом року рН змінюється від 8,1 до 8,75, влітку – від 8,2 до 8,5. Після тривалої штільової погоди в придонних горизонтах рН помітно знижується.

*Лужність води* Азовського моря перевищує океанічну. Протягом року вона коливається у відкритому морі від 1,9 до 3,9 (середня 2,7) і зумовлена впливом річкового стоку (наприклад, лужність води р. Дон становить 2-5).

*Вміст розчинених газів* у воді та їхній режим зумовлюються гідрометеорологічними й гідробіологічними факторами в басейні Азовського моря: обміном поверхневих шарів води з атмосферою, прогріванням і охолодженням водних мас, нерівномірним припливом річкових і чорноморських вод, розвитком і затуханням життєдіяльності організмів, циркуляційними процесами.

Кисневий режим моря зумовлений в першу чергу хорошою аерацією, чому сприяє значний річковий стік, вітрове перемішування та мілководність моря, а також інтенсивними процесами фотосинтезу. Завдяки цьому більшу частину року в поверхневому шарі спостерігається перенасиченням киснем, яке у вегетаційний період нерідко досягає 200 % (рис. 8.7).

Середній сезонний вміст кисню на різних глибинах і в різних районах Азовського моря неоднаковий (табл. 8.12).

Під впливом фотосинтезу режим кисню має також добовий характер з амплітудою до 2 ‰ за об'ємом (рис. 8.8).

Незначне насичення вод Азовського моря вільною вуглекислою ( $\text{CO}_2$ ) пов'язане з інтенсивним розвитком процесів фотосинтезу в морі та енергійним вітровим перемішуванням всієї товщі води, яка перешкоджає нагромадженню  $\text{CO}_2$  у придонних шарах. Лише в штільову погоду влітку бувають випадки, коли біля дна нагромаджується значна кількість  $\text{CO}_2$ , знижується рН і утворюється кисневий дефіцит, що призводить до відомих в Азовському морі явищ заморів. Середній сезонний вміст  $\text{CO}_2$  на різних глибинах моря наведено у табл. 8.13.

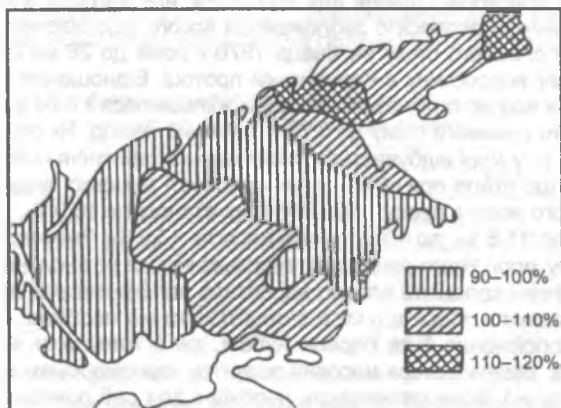


Рис. 8.7. Відсоток насичення поверхневих шарів води Азовського моря киснем у червні 1954 р., за В.Г.Дацком (1959)

Таблиця 8.12  
Розподіл середнього вмісту (мг/л) і насичення киснем (%) різних районів Азовського моря за сезонами

Район	Вміст кисню/насичення киснем			
	весна	літо	осінь	Зима
Відкрите море	8,11/102	5,58/92	6,76/94	8,68/98
Таганрозька затока	8,04/98	5,86/94	7,46/95	9,28/99
Поблизу гирла р. Дон	7,26/97	5,98/96	6,62/92	9,26/98

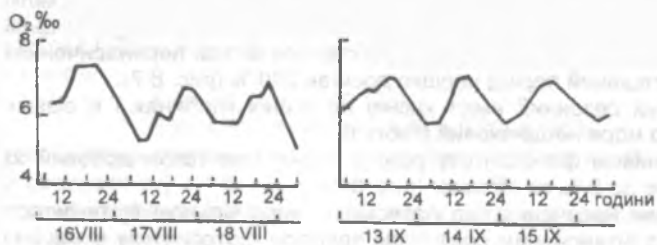


Рис. 8.8. Добові коливання вмісту розчиненого кисню в поверхневих шарах води Азовського моря, за В.Г.Дацком (1959)

Таблиця 8.13

Розподіл середнього вмісту оксиду вуглецю у воді Азовського моря за сезонами

Сезон	Горизонт	Температура, °С	pH	CO <sub>2</sub> · 10 <sup>-5</sup> Моль/л
<b>Відкрите море</b>				
Весна	0	8,8	8,44	1,4
	дно	4,9	8,28	1,8
Літо	0	21,5	8,28	1,6
	дно	20	8,20	2,1
Осінь	0	7,7	8,30	1,9
	дно	6,9	8,27	2,1
Зима	0	3,2	8,29	2,2
	дно	3,6	8,15	3,2
<b>Таганрозька затока</b>				
Весна	0	11,8	8,38	2
Літо	0	22,7	8,49	1,4
Осінь	0	13,8	8,45	1,4
Зима	0	0,9	8,37	2,1

Навесні завдяки фотосинтезу і низьким температурам води споживання вуглекислоти переважає над її виділенням, внаслідок чого море по всій товщі недонасичене вуглекислою і перенасичене киснем.

Влітку концентрація CO<sub>2</sub> значно підвищується, оскільки завдяки високим температурам води значно активізуються процеси окиснення. Вуглекислоти виділяється більше, ніж споживається її на фотосинтез. Особливо інтенсивно ці процеси відбуваються у придонних шарах, де створюються умови для скопчення CO<sub>2</sub> і утворення кисневого дефіциту.

Восени і взимку концентрація CO<sub>2</sub> збільшується через підвищення її розчинності.

Висока активна продуктивність і мілководність Азовського моря зумовлюють значне перенесення органічної речовини сестону від пелагіалі до дна. У теплу пору року, коли спостерігається найбільш активна седиментація, вміст хлорофілу "а" в осадах досягає 20,7 мг/100г сухої речовини, чисельність бактерій – 4,0 млрд кл/г сирого ґрунту, БСК<sub>5</sub> ґрунтових розчинів збільшується до 4,85 г O<sub>2</sub>/м<sup>2</sup>, в окремих халістатичних зонах до 8,58г O<sub>2</sub>/м<sup>2</sup>. Процеси розкладання органічної речовини можуть створювати сприятливі передумови для формування анаеробних умов у придонних шарах води. Контрастні ситуації з вмістом кисню в нижніх шарах моря залежно від стану погоди наведені на рис. 8.9 і 8.10. Така різка стратифікація кисню в морі внаслідок погодних умов – явище досить своєрідне, яке спостерігається лише в Азовському морі.

Ослаблення вітрової активності (18-річні цикли) та посилення сольової стратифікації за рахунок підтоку чорноморських вод зумовлюють щорічне утворення значних збіднених киснем (менше 60 % насичення) придонних зон, які займають понад 25 % всієї акваторії моря.

Як показали дослідження (О.М.Бронфман, та ін. 1979), суттєве пригнічення кисневого режиму придонних вод моря викликається впливом забруднювальних речовин, головними з яких є нафтопродукти і детергенти. За існуючих масштабів стоку цих речовин збільшення їхнього вмісту на 0,1 мг/л зменшує вміст кисню в придонних водах на 0,01 і 0,50 % за об'ємом відповідно. Кожний міліграм нафтопродуктів і детергентів, акумульований у поверхневому шарі відкладів, зменшує вміст кисню в придонній воді на 0,1 і 0,30 % за об'ємом відповідно.



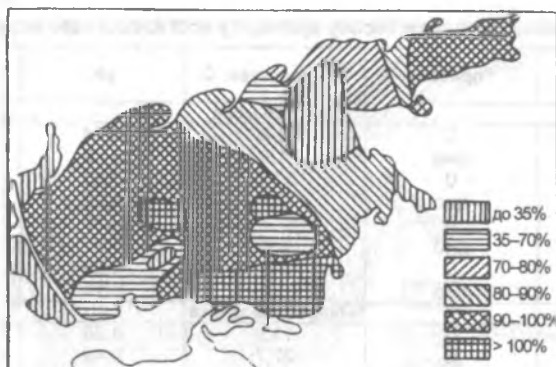


Рис. 8.9. Відсоток насичення киснем придонних шарів води Азовського моря в липні 1954 р., за В.Г.Дацком (1959)



Рис. 8.10. Відсоток насичення киснем придонних шарів води Азовського моря в липні 1954 р., за В.Г.Дацком (1959)

Вилучення річкового стоку, яке триває і надалі, помітно впливає на біологічну продуктивність моря. На 1985 р. річковий стік в Азовське море зменшився на  $14 \text{ км}^3/\text{рік}$  (33%), а наприкінці ХХ ст. становив  $19 \text{ км}^3/\text{рік}$  (44%). Відповідно середня солоність досягла 14 ‰ (І.О.Шикломанов, 1979). З метою відновлення біопродуктивності Азовського моря передбачається здійснення гарантійних водогосподарських попусків у період нересту риби, меліорація природних і створення штучних нерестилищ, штучне відтворення цінних видів риби. У свій час було запропоновано проекти будівництва гідровузла в Керченській протоці для регулювання водообміну між Азовським і Чорним морями з метою обмеження надходження солоних вод, а також перекидання частини стоку р. Волга ( $15\text{-}20 \text{ км}^3/\text{рік}$ ) у р. Дон.

## 9. МОНІТОРИНГ ВОД ОКЕАНІВ І МОРІВ ТА ЇХ ОХОРОНА

### 9.1. Основні забруднювальні речовини у водах океану

Об'єднаною групою експертів з наукових аспектів глобального забруднення морів (ГЕЗАМП, 1969) запропоновано визначення поняття "забруднення", згідно з яким *під забрудненням розуміють* "внесення людиною прямо або опосередковано речовин чи енергії в морське середовище (включаючи естуарії), яке викликає такі шкідливі наслідки, як збитки живим ресурсам, небезпеку для здоров'я людей, утруднення морської діяльності, включаючи рибальство, погіршення якості морської води та зменшення її корисних властивостей". Це визначення охоплює забруднювальні речовини з токсичними властивостями, теплове забруднення, патогенні мікроби, тверді відходи, завислі речовини, біогенні сполуки та ін.

Стосовно водного середовища *джерелом забруднення (забруднювачем)* вважається джерело, яке вносить в океани і моря забруднювальні речовини, мікроорганізми чи тепло. *Забруднювальною речовиною* називається речовина, яка викликає порушення норми якості води.

До джерел забруднення належать нафтовидобувна і нафтопереробна промисловість, відходи морського транспорту, промислові та господарсько-побутові стічні води, сільськогосподарське виробництво. У морське середовище забруднювальні речовини можуть проникати водним, підземним та еоловим шляхом. Групи токсичних компонентів, які забруднюють морське середовище, наведено в табл. 9.1.

**Нафта і нафтопродукти** є найпоширенішими забруднювальними речовинами у Світовому океані. У наш час в океан щорічно надходить така кількість нафтових вуглеводнів, що становить 0,25 % світового видобутку нафти за рік. Найбільші втрати нафти пов'язані з її транспортуванням з районів видобутку. Аварійні ситуації, зливання за борт танкерами промивних і баластних вод – все це зумовлює наявність постійних полів забруднення на трасах морських шляхів (рис. 9.1). У зв'язку із швидким розвитком видобутку нафти на шельфі не зменшуються втрати при бурінні та скиданні нафти в резервуари. Значним джерелом забруднення є винос в океан материкових вод, які містять нафтопродукти у відходах промисловості та судноплавства. Кількісну оцінку різних джерел нафтового забруднення вод Світового океану на середину 70-х років наведено в табл. 9.2. За сучасними даними, у Світовий океан надходить вже понад 10 млн т нафти і нафтопродуктів.

Нафта являє собою в'язку масляну рідину, як правило, темно-коричневого кольору із слабкою флюоресценцією, складається переважно з насичених аліфатичних і гідроароматичних вуглеводнів (від  $C_5$  до  $C_{70}$ ) та містить 80-85 % C, 10-14 % H, 0,01-7 % S, 0,01 % N і 0-7 %  $O_2$ .

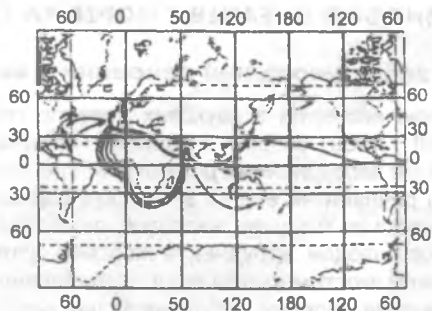


Рис. 9.1. Картохема основних напрямків транспортування нафти морськими шляхами. Ширина стрілок пропорційна тоннажу перевезень. Штриховкою зображено перевезення за період з 1967 до 1976 рр.

Таблиця 9.1

Найпоширеніші токсичні компоненти забруднення Світового океану (за С.О.Патіним, 1989)

Групи та компоненти забруднення	Ступінь біологічної небезпеки	Поширення	Групи та компоненти забруднення	Ступінь біологічної небезпеки	Поширення
Радіонукліди:			Метали :		
- стронцій-90	++	глобальне	- ртуть	++	глобальне
- цезій-137	++	глобальне	- кадмій	++	глобальне
- плутоній-238	++	глобальне	- свинець	(+)	глобальне
- тритій	++	глобальне	- цинк	+	локальне
- церій-144	++	глобальне	- мідь	+	регіональне
Хлороорганічні токсиканти:			- арсен	(+)	регіональне
- ДДТ і його метаболіти	++	глобальне	- хром	(+)	локальне
- поліхлоровані біфеніли	++	глобальне	- марганець	-	локальне
- альдрин	++	глобальне	Нафта і нафтопродукти	+	глобальне
- дільдрин	++	локальне	Детергенти	-	регіональне
- ліндан	++	локальне			

Примітка.\* Ступінь небезпеки для морських організмів: "++"- сильна, "+"- значна, "(+)"- слабка, "?"- невизначена, "-"- незначна.

Таблиця 9.2

Джерела забруднення вод Світового океану нафтою і нафтопродуктами  
(за П. Д. Гольдбергом, 1975)

Джерела	10 <sup>6</sup> т/рік
Морські перевезення	2,2
Видобуток нафти у відкритому морі	0,1
Прибережені нафтопереробні підприємства	0,2
Промислові відходи	0,3
Міські стічні води	0,3
Материковий стік	1,6
Природні надходження з підводних родовищ	0,6
Надходження з атмосферними опадами	0,6
Сума	5,9

Основні компоненти нафти – вуглеводні (до 98 %) поділяються на чотири класи: парафіни (алкани) – стійкі насичені сполуки  $C_nH_{2n+2}$ , молекули яких виражені прямим чи розгалуженим ланцюгом атомів вуглецю; нафтени (циклопарафіни) – насичені циклічні сполуки  $C_nH_{2n}$ , два атоми вуглецю в молекулі можуть бути заміщені алкільними групами –  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  та ін.; ароматичні вуглеводні – ненасичені циклічні сполуки ряду бензолу, які містять у кільці на 6 атомів вуглецю менше, ніж відповідні нафтени, атоми водню в цих сполуках також можуть заміщатися алкільними групами; олефіни (алкени) – ненасичені нециклічні сполуки з двома або одним атомом водню в кожному атомі вуглецю в молекулі, яка має прямий або розгалужений ланцюг.

Пенсільванська і кувейтська нафти кваліфікуються як парафіністи, бакинські та каліфорнійські – переважно нафтоєні, інші – промислових типів.

Сира нафта, як основний вантаж нафтоналивних суден, становить близько 80 % всього нафтового забруднення океанів.

Потрапивши в морське середовище, нафта спочатку розтікається у вигляді поверхневої плівки, утворюючи нафтові плями – сілки різної потужності. При цьому відбувається випаровування легких фракцій: нафта втрачає до 50 % свого складу, дизельне паливо – до 75 %, дуже ефективно йде усунення бензинових і газових фракцій. Близько 5 % розлитої нафти розчиняється у воді. З нафтових компонентів найбільшу розчинність мають токсичні ароматичні вуглеводні. Через кілька днів (до 10) після розлиття в сілку залишаються важкі фракції з температурою кипіння вище  $370^\circ C$ . Паралельно йде сорбція вуглеводнів на завислих частинках, емульгування нафтових залишків, а в подальшому – ущільнення і осідання в донні відклади. Емульсії "нафта у воді" характерні для нафти, яка містить багато поверхнево-активних речовин, нестійкі у часі. Для важких високомолекулярних фракцій властиве утворення стійких емульсій "вода в нафті", з яких виникають і довго плавають на поверхні океану смоляні кульки та грудочки.

Сильно забруднені нафтою і нафтопродуктами Ірландське, Північне, Середземне, Аравійське, Південнокитайське, Жовте моря, а також Мексиканська, Венесуельська, Біскайська та Перська затоки.

У цілому доля нафти в морі визначається сумою таких процесів: випаровування, емульгування, розчинення, окиснення, утворення нафтових агрегатів, седиментація та біодеградація. Співвідношення між цими процесами вимагає детального вивчення. Самоочищення моря від нафтопродуктів зумовлюється головним чином хімічним і мікробіологічним окисненням до простих сполук, інші процеси сприяють лише видозміненню та перерозподілу нафти із слику. Хімічне окиснення нафтових компонентів можливе під впливом деяких каталізаторів (ванадій та ін.) та ультрафіолетової радіації. Але швидкість біодеградації суттєво вища. Відомо понад 200 видів морських бактерій і грибів, які з різною швидкістю і вибірковістю утилізують вуглеводні.

**Важкі метали** (ртуть, свинець, кадмій, цинк, мідь, арсен та ін.) належать до числа поширених і досить токсичних забруднювальних речовин. Вони широко застосовуються в різних промислових виробництвах, тому промислові стічні води, незважаючи на очисні заходи, містять сполуки важких металів. Певна кількість цих сполук надходить в океан через атмосферу.

Так, близько половини річного виробництва ртуті різними шляхами потрапляє в океан (9-10 тис. т), з них близько 3 тис. т – через атмосферу. В океан через атмосферу щорічно надходить 3,6 тис. т свинцю від спалювання кам'яного вугілля і нафти, близько 200 тис. т – від роботи двигунів внутрішнього згорання, в паливі яких тетраетилсвинець використовується як антидетонатор (О.О.Алексін, Ю.І.Ляхін, 1984).

Значна частина металів вилучається з води, акумулюючись в морських організмах і сорбуючись завислими частинками, але в багатьох випадках концентрації металів перевищують фонові значення.

**Хлоровані вуглеводні та фосфорорганічні сполуки** становлять велику групу штучно створених речовин (ксенобіотиків), які застосовуються в промисловості і сільському господарстві для боротьби із шкідниками рослин і тварин. Ці речовини називаються *пестицидами*. Вони поділяються на гербіциди (для боротьби з бур'янами), інсектициди (для боротьби з комахами), фунгіциди (для боротьби з грибами) та багато інших.

У світовій практиці застосовується близько 100 тисяч препаратів на основі 900 хімічних сполук. Понад 250 тис. т пестицидів надходить щорічно на світовий ринок, близько 1,5 млн т уже ввійшло до складу водних і наземних екосистем водним та еоловим шляхом.

Усі пестициди токсичні і швидко діють на організми, для яких призначені; слабозрозумні у воді, але в органічних розчинниках і жирових тканинах тварин розчиняються добре.

Хлорорганічні сполуки (ХОС) отримують шляхом хлорування ароматичних або гетероциклічних рідких вуглеводнів. До них належать ДДТ (дихлордифенілтрихлоретан та його похідні), різноманітні похідні циклодісена (елдрин, ендрин, гептахлор) і ліндан – один з численних ізомерів ГХЦГ (гексахлорциклогексану). ХОС дуже стійкі, існують до кількох десятків років.

Поліхлорбіфенілі (ПХБ), які є похідними ДДТ без аліфатичної частини, нараховують 210 теоретичних гомологів та ізомерів. ПХБ – масло, добре розчинне у тваринних ліпідах.

Фосфорорганічні сполуки (ФОС) – це складні ефіри різних спиртів ортофосфорної кислоти або однієї з її похідних, тіофосфорної. У цю групу входять кращі з сучасних інсектицидів, для яких характерна вибірковість стосовно комах. Більшість органофосфатів піддається досить швидко розкладається в ґрунті і воді. Синтезовано понад 50 тисяч активних речовин, з них особливо відомими стали малатіон, фозалон, дурсбан, діазінон та ін.

**Детергенти – синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР).** Вони входять до складу численних і різноманітних миючих засобів, широко застосовуються в промисловості та побуті і є обов'язковою складовою частиною стічних вод, які потрапляють у морське середовище.

Найпоширеніші аніоноактивні СПАР, до яких належать алкілсульфати, сульфоноли, алкілсульфонати. Тривалий час широко застосовувався біохімічно стійкий тетрапропиленбензолсульфонат.

Неіоногенні СПАР є продуктами конденсації оксиду етилену зі спиртами, фенолами або карбоновими кислотами. За обсягом виробництва вони становлять 10 % сумарного виробництва і найчастіше використовуються для промислових цілей (синтаноли, проксаноли, проксаміни та ін.).

Катіоноактивні речовини належать до четвертинних солей, які містять алкільний радикал з прямим ланцюгом з 12-18 атомів вуглецю, а також метильні, етильні або бензольні групи й атоми галогену.

Загальна властивість СПАР полягає у здатності адсорбуватися на поверхні поділу фаз і знижувати їх поверхневу енергію.

У всіх промислово розвинених країнах інтенсивне зростання виробництва детергентів почалося з 70-х років. Так, у США в 1964 р. виробництво синтетичних миючих засобів становило 1 % від виробництва мила, а в 1974 р. зросло до 54 %.

Як виявлено дослідженнями, багато хімічних сполук у морському середовищі проявляють *канцерогенні та мутагенні властивості*. Це хлоровані аліфатичні вуглеводні з коротким ланцюгом атомів вуглецю в молекулі, вінілхлорид, пестицидні препарати і особливо поліциклічні ароматичні сполуки (ПАС), з яких найбільш відомий і поширений бенз(а)пірен. Основне відоме джерело бенз(а)пірена (БП) – піроліз органічних матеріалів при спалюванні різних відходів і палива, в тому числі нафти. 4,5 л бензину в двигуні внутрішнього згорання дають в середньому 0,09 мг БП. За даними вчених, деякі морські рослини і тварини можуть синтезувати БП. Наприклад, водорості та морські трави поблизу західного узбережжя Центральної Америки містять БП до 0,58 мкг/л.

## 9.2. Екологічні наслідки забруднення морського середовища

Практично всі забруднювальні речовини є токсичними і здатні концентруватися в організмах з підвищенням трофічного рівня в морських екосистемах.

Найбільш токсичними із складу *нафти* є легкі та ароматичні низькомолекулярні фракції. Але низькомолекулярні фракції швидко випаровуються із сліків, тому мають малий негативний вплив. Найбільшу небезпеку становлять поліароматичні вуглеводні. Початковий етап впливу нафтового

забруднення викликає збільшення первинної продукції органічних речовин, яке змінюється різким його зниженням. Живлення насиченим нафтою планктоном призводить до зниження товарної якості риби. Катастрофічні розливи нафти у прибережних районах викликають масову загибель водної та донної фауни і флори, а особливо вражають птахів. Так, у Північній Атлантиці і Північному морі від забруднення оперення і нафтової інтоксикації щорічно гине 150-450 тис. птахів. Нафта впливає на структуру популяцій морських організмів і призводить до зниження стабільності екосистем. Це проявляється в зміні співвідношення видів і родів, зменшенні видової різноманітності, появі індикаторних видів, значним розвитком вуглеводневоокиснюючої мікрофлори, біомаса якої токсична для багатьох гідробіонтів.

Нафтове забруднення утруднює газообмін води з атмосферою, виснажує запас розчиненого кисню, необхідного для живих організмів. Так, на повне окиснення 1 л нафти витрачається стільки кисню, скільки розчинено в середньому в 400 000 л морської води.

Тяжкими бувають наслідки нафтового забруднення у високих широтах океану. Якщо в помірній зоні океану 50 % нафти окиснюється повністю через тиждень, то в арктичних морях розлита нафта може зберігатися близько 50 років.

Дизельне паливо набагато токсичніше, ніж сира нафта і може призводити до масової загибелі риб у районах забруднення.

Крім екологічного, нафтова плівка на поверхні океану може мати вплив на деякі важливі фізичні процеси. Поверхневий натяг у нафти в 3-4 рази менший, ніж у чистої води, тому 1 т нафти може покрити плівкою 12 км<sup>2</sup> поверхні океану; теплопровідність (молекулярна) набагато вища, ніж у води; теплоємність у 1,5-2,5 рази вища; обмін газами через нафтову плівку на 50 % слабший, ніж через водну поверхню. Звідси очевидно, що покриття нафтою плівкою значних просторів океану буде впливати на випаровування, теплообмін між океаном і атмосферою, а це може призвести до зміни клімату.

У деяких місцях, особливо в портах, кількість нафти і нафтопродуктів у донних відкладах перевищує 20 % від їхньої сирової ваги. При хвильовому перемішуванні накопичена в донних відкладах нафта знову надходить у поверхневі шари і слугує джерелом вторинного забруднення морського середовища.

Підраховано, що при очищенні танкерів втрачається близько 1 % нафти від загального обсягу перевезень. Такі заходи, як дозвіл на відкачування баластних вод не ближче 30-100 миль від берега, не вирішує проблем ліквідації забруднення моря, а лише дещо зменшує небезпеку надходження нафти і нафтопродуктів до берегової лінії.

У зв'язку із збільшенням тоннажу танкерів та інших морських суден зростає ймовірність раптового надходження нафти в морську воду при їхньому пошкодженні, що викликає особливо тяжкі наслідки для морського середовища. Так, у результаті однієї з аварій танкера "Амоко Кадиз" (табл. 9.3) поблизу північно-західного узбережжя Франції нафтою було забруднено 360 км берега. Гинули риба і птахи, стали отруйними істотні молюски, які розводилися в місцевих затоках.

## Найбільші катастрофи танкерів у Світовому океані

Назва танкера	Рік	Місце катастрофи	Кількість вилитої нафти, тис. т
Атлантик Емперс	1979	Поблизу о. Тобаго	280
АБТ Саммер	1991	700 миль від узбережжя Анголи	260
Кастилло де Белвер	1983	Біля узбережжя Південної Африки	257
Амоко Кадиз	1978	Біля п-ва Бретань	227
Гавен	1991	Біля м. Генуя, Італія	140
Одіссей	1988	700 миль від Нової Шотландії	132
Торрі Каньйон	1967	Біля узбережжя Великої Британії	119
Уркійола	1976	Біля узбережжя Іспанії	108
Гавайан Петріот	1977	300 миль від Гонолулу	99
ІнDEPENDЕНТА	1979	Протока Босфор	93
Браер	1993	Поблизу Шетландських островів	85
Харк 5	1989	120 миль від узбережжя Марокко	80
Джакоб Маєрск	1975	Португальське узбережжя	80
Сі Емпрес	1996	Узбережжя Великої Британії	75
Катина П.	1992	Поблизу узбережжя Мозамбіку	72
Уафра	1972	Поблизу Південної Африки	65
Ассими	1983	55 миль від Маската, Оман	53
Метула	1974	Біля узбережжя Чилі	53
Ексон Валдез	1989	Поблизу узбережжя Аляски	37

Для багатьох важких металів і пестицидів характерні високі коефіцієнти накопичення в морських організмах при передачі енергії їжі з одного трофічного рівня на інший. Накопичення важких металів (ртуть, свинець, кадмій) в організмах і тканинах риб викликає патологію кров'яної плазми, вражає зяброву мембрану, безпосередньо впливає на хромосоми. Відзначалися численні випадки отруєння людей після харчування рибою, забрудненою метилртуттю (хвороба Мінамата).

При отруєнні живих клітин пестицидами відбувається сорбція отрути, розчинення жирів і ліпоїдів, порушуються окисно-відновні та осмотичні процеси, поверхнево-молекулярні та біоелектричні явища. Накопичення пестицидів у живих організмах призводить до різкого зниження їх репродуктивної здатності.

Токсична дія детергентів проявляється за порівняно малих концентрацій. За концентрацій СПАР 1мг/л спостерігається загибель деяких видів планктону, а за 5 мг/л – заморні явища. Неіоногенні СПАР є більш токсичними для морських організмів, ніж аніоноактивні.

Присутні у морських і прісних водах СПАР спільно з вуглеводнями нафти здійснюють руйнівну дію на тканини зябрів і кишечника риб, оскільки СПАР розчиняють слизисту оболонку, а ароматичні вуглеводні викликають значне виділення слизу.

Більшість забруднювальних речовин (нафтопродукти, пестициди, детергенти, сполуки токсичних металів, радіоізотопи) мають малу розчинність і перш ніж перейти у водну масу, накопичуються безпосередньо на поверхні



океану, вступаючи в близький контакт з нейстонним біоценозом. Нейстон складається переважно з ікринок, личинок і мальків риб, яєць і личинок багатьох безхребетних, які тяжіють до дуже тонкого поверхневого шару води. У нейстоні багато видів (наприклад, устриці, мідії, краби, креветки, омари, лангусти, камбала, тріска, кефаль, бички та ін.) представлені лише яйцями, личинками і молоддю, а дорослі особи живуть на дні чи поблизу нього. Отже, у нейстоні проживають найбільш вразливі істоти, для яких виявляються смертельними дози забруднювальних речовин, за яких існування дорослих особин тих самих видів є досить безпечним.

Екологічні наслідки забруднення морського середовища за Ю.А.Ізраєлем та О.В.Цибань (1981) можуть проявлятися в таких ефектах:

1) біологічні ефекти забруднення, серед яких виділяються фізіологічні наслідки, що викликають в організмах зміни адаптивного характеру або зміни окремих функцій організму – дихання, росту, розмноження, виживання та ін. Генетичні перебудови (мутації) можуть сприяти пристосуванню організмів до нових хімічних умов. Разом з тим доведено, що мутації нерідко пов'язані з початковим етапом канцерогенезу (виникненням злоякісних пухлин);

2) популяційно-біоценологічні ефекти забруднення включають зміну середньої біомаси популяцій, зміну числа родів або сімейств морських організмів, зміну співвідношення між чисельністю окремих таксономічних груп гідробіонтів і значний розвиток індикаторних видів.

Евтрофування морських водойм супроводжується змінами співвідношень між процесами продукції та деструкції органічної речовини.

### 9.3. Моніторинг морського середовища

Негативні прояви антропогенного впливу на навколишнє середовище зумовили необхідність отримання інформації про зміни, що відбуваються, та їх причини. Тому на доповнення до існуючих геофізичних служб почали створювати спеціальну систему спостережень, яку назвали *системою моніторингу* антропогенних змін стану природного середовища.

Уперше створення такої системи було обґрунтовано в 1971 р. Науковим комітетом з проблем навколишнього середовища (СКОПЕ) Міжнародної ради наукових асоціацій.

Слід зазначити, що спочатку моніторингом вважали систему повторних спостережень за елементами навколишнього природного середовища у просторі і часі з певною метою відповідно до складеної раніше програми. Надалі загально-вживаним стало визначення моніторингу, зроблене Ю.А.Ізраєлем (1974): *моніторингом* називається система спостережень, оцінки і прогнозу стану навколишнього природного середовища, яка дозволяє виділити зміни стану біосфери на природному фоні під впливом людської діяльності.

Згідно з даним визначенням перед системою моніторингу і геофізичними службами стоять такі завдання:

1) спостереження за станом зміни біосфери, виділення змін, зумовлених діяльністю людини, узагальнення результатів спостережень;

2) визначення тенденцій і прогноз можливих змін стану біосфери;

3) оцінка змін та їх тенденцій у стані біосфери шляхом порівняння з критеріями (ГДК – гранично допустимі концентрації, ГДН – гранично допустимі навантаження), які встановлюють межу можливих екологічних збитків.

Дослідження з моніторингу, які тривалий час здійснюються в рамках Програми ООН з навколишнього середовища (ЮНЕП), поділяються на такі: моніторинг кліматичних умов, моніторинг великомасштабного переносу і седиментації забруднювальних речовин, моніторинг для цілей охорони здоров'я, моніторинг відновлюваних природних ресурсів, моніторинг океану.

У моніторингу океану першочергова увага приділяється моніторингу забруднення відкритого моря. Дані збираються спеціальними суднами і літаками, виконується хімічний аналіз проб води. Найбільш розробленою є програма регіонального моніторингу середземноморських країн. Успішно проводяться дослідження Балтійського моря за міжнародним проектом "Балтика", Чорного моря – за міжнародним проектом причорноморських країн, в якому бере участь Україна.

*Моніторинг забруднення морських водойм* має свої особливості і спрямований на вивчення важливих з практичного погляду питань (Ю.А.Ізраель, Н.К.Гасиліна та ін., 1978): 1) контроль за рівнем забруднення вод і донних відкладів за фізичними, хімічними і біологічними показниками, особливо в курортно-оздоровчих і рибогосподарських зонах; 2) вивчення балансу забруднювальних речовин у морях та їх затоках з урахуванням процесів на межі поділу вода – атмосфера і вода – дно; 3) вивчення закономірностей просторових і часових змін концентрацій забруднювальних речовин, встановлення зв'язку цих змін із природними циркуляційними процесами, з гідрометеорологічним режимом і особливостями господарської діяльності.

Основна мета розв'язання проблеми забруднення для океанології полягає в розробці обґрунтованих пропозицій щодо скорочення скидання відходів у морське середовище до такої міри, щоб процеси утилізації забруднювальних речовин постійно превалювали над процесами забруднення і призводили до усунення порушень в екологічних системах Світового океану і Землі в цілому. Ця мета досягається вирішенням таких головних завдань: 1) спостереження за динамікою рівнів забруднення вод океану і визначення тенденцій у змінах рівня забруднення; 2) прогноз динаміки рівнів забруднення океанічних вод; 3) розробка пропозицій щодо запобігання скиданню забруднювальних речовин у морське середовище.

На рис. 9.2. наведено схему геохімічного моніторингу морського середовища (за Ю.А.Ізраелем, 1981).

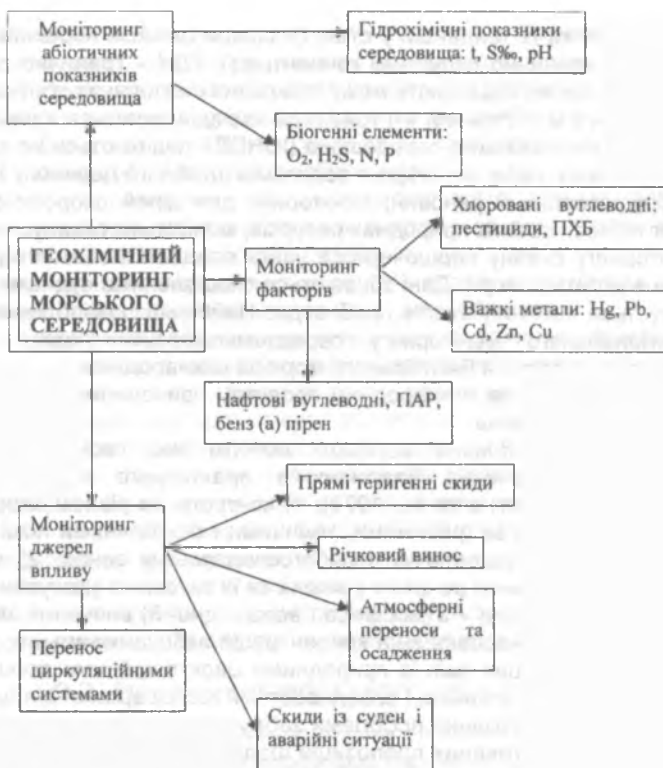


Рис. 9.2. Схема геохімічного моніторингу морського середовища

Основними принципами організації моніторингу є: 1) комплексність виконання хімічних визначень (у воді, завислих частинках, ґрунтах і атмосфері) і метеорологічних спостережень, особливо на станціях I категорії – в місцях скидання забруднювальних речовин і II категорії – у забруднених районах морів і океанів; 2) контроль динаміки рівнів забруднення морських вод шляхом проведення тривалих систематичних спостережень за фоновими концентраціями забруднювальних речовин у найбільш віддалених від джерел забруднення районах на базових станціях III категорії; 3) контроль переносу забруднювальних речовин шляхом організації спостережень на океанографічних розрізах в основних циркуляційних системах Світового океану; 4) узгодженість моніторингу хімічного забруднення вод океану як підсистеми моніторингу навколишнього природного середовища з моніторингом впливу на морські організми.

## 9.4. Оцінка точності гідрохімічних спостережень в океані

Основними особливостями морської води як об'єкта хімічного аналізу є: висока солоність (до 35‰ і більше), зумовлена великими концентраціями головних іонів; слабколужна реакція середовища (рН близько 7,6-8,4); незначний вміст завислих частинок; порівняно малий вміст біогенних речовин; дуже низькі концентрації мікроелементів і забруднювальних речовин. Ці особливості висувають специфічні вимоги до хімічного аналізу морських вод.

Солоність морських вод значно ускладнює застосування *методів аналітичної хімії* при аналізі гідрохімічних показників. Для врахування солоності при колориметричних визначеннях, наприклад біогенних речовин, готують стандартні розчини не на дистильованій воді, а на морській воді з солоністю, близькій до солоності даних проб. При визначенні мікроелементів і забруднювальних речовин ідуть шляхом їх вилучення з води з дальшим концентруванням.

Надзвичайно низькі концентрації забруднювальних речовин і мікроелементів викликають найбільші хіміко-аналітичні труднощі. Як зазначають О.О.Алексін і Ю.І.Ляхін (1984), аналіз цих компонентів за складністю можна порівняти з аналізом напівпровідникових матеріалів і особливо чистих речовин. Для виділення і концентрування мікрокомпонентів застосовуються різні методи екстракції з метою забезпечення достатньої точності аналізу. Для екстракції органічних забруднювальних речовин застосовують найбільш оптимальні з великої групи органічних розчинників (*n*-гексан, бутилацетат та ін.). Виділені екстракти підлягають очищенню від супутніх компонентів, що заважають визначенню, за допомогою колонкової або тонкошарової хроматографії.

Аналітична хімія морської води висуває досить серйозні вимоги до якості реактивів, води і посуду, які застосовуються. Для усунення супутніх компонентів, що заважають визначенню певної речовини, доводиться додатково очищати навіть реактиви кваліфікації "особливо чисті". Дистильована вода, яка застосовується при аналізі, також вимагає додаткової очистки шляхом подвійної перегонки або пропускання її через колонки іонів.

Методики хіміко-аналітичних робіт, які застосовуються в океанології викладені в спеціальних посібниках "Керівництво з методів хімічного аналізу морських вод" за редакцією С.Г.Орадовського (1977) і "Методи гідрохімічних досліджень океану" за редакцією О.К.Бордовського і В.М.Іваненкова (1978).

Результати всіх гідрохімічних визначень, як правило, містять *похибки*, які виникають через суб'єктивні та об'єктивні причини і поділяються на *випадкові, систематичні та грубі*. Випадкові похибки методів є об'єктивними, вони не супроводжуються великими відхиленнями від істинного значення параметра, який вимірюється й оцінюється чутливістю методу. Систематичні похибки з'являються через несправність або невірне градування приладів, внаслідок забруднення реактивів, а також недотримання певних положень методик. Грубі похибки бувають наслідком грубих прорахунків або упущень. Завдання дослідника полягає в тому, щоб своєчасно виявити й усунути помилкові дані. Для цього існують системи критеріїв, які досить повно викладає В.М.Іваненковим (1978).

Сучасні океанологічні прилади і методи ки за умови їх належного застосування забезпечують високу точність гідрохімічних визначень: солоність – до  $\pm$  ( 0,002-0,005) ‰; кисень – до 0,02 ‰ за об'ємом; рН – до 0,01; лужність – до 0,005; біогенні речовини – до 1% із застосуванням фотоелектроколориметрів і до 0,1-0,2 % із застосуванням спектрофотометрів. Але на практиці внаслідок систематичних і грубих помилок, похибки зростають.

Однією з причин, які викликають великі випадкові несистематичні помилки, є вплив на хімічний склад проб води кородованої внутрішньої поверхні латунних батометрів БМ-48. Залежно від ступеня корозії та забруднення батометра і терміну перебування в ньому проби води знижуються концентрації: кисню на 0,02-0,50 ‰ за об'ємом; фосфатів на 0,03-0,20 мкмоль Р/л; нітратів на 0,03-3,0 мкмоль N/л; амонію на 0,02-2,0 мкмоль N/л, але завищуються значення рН на 0,01-0,15, загальна лужність на 0,05-0,10 і лужно-хлорний коефіцієнт на 0,0005-0,0030.

Металеві батометри починають піддаватися корозії у результаті зношування тонкого олов'яного внутрішнього покриття. Для захисту батометрів від корозії використовується спеціальний лак ЕДН. Велике значення має догляд за батометрами, промивання їх прісною водою після кожного опускання в море.

Перевертання батометрів не на заданому горизонті або неповне їхнє закривання з наступним фільтруванням води під час підйому батометричної серії також призводять до значних похибок. При цьому значення гідрохімічних показників не будуть відповідати заданому горизонту спостережень, вони становлять дещо усереднене між кількома сусідніми горизонтами. У подібних випадках сумнівне значення виявляється по відхиленнях кривих, вертикального розподілу умов питомої густини, кисню, рН або інших елементів, які не можна пояснити.

Помітні систематичні помилки в гідрохімічних визначеннях звичайно дають однакове завищення або заниження результатів по всій вертикалі від поверхні до дна. Такі похибки можуть бути виявлені зіставленням з даними спостережень інших експедицій або із середніми багаторічними значеннями досліджуваних характеристик на горизонтах спостережень у даному районі океану чи моря. Звідси витікає обов'язкове для всіх дослідників правило: перед початком експедиційних робіт необхідно вивчити наукову літературу, щоб попередньо отримати вичерпне уявлення про виявлені закономірності просторового розподілу і межі мінливості відповідних гідрохімічних інгредієнтів у районі досліджень.

## **9.5. Засоби захисту морського середовища від забруднення**

Технічні засоби захисту призначені для усунення забруднювальних і токсичних речовин із суднових вод, боротьби з розливами нафтою, очистки господарського-побутових і промислових стічних вод.

**Захист морського середовища при експлуатації суден.** Внаслідок неповного згорання пального, окиснення домішок і введення присадок у пальне і масла у складі відпрацьованих газів може знаходитися до 1 % токсичних речовин. Вони складаються в основному з CO, оксидів азоту N<sub>2</sub>O<sub>y</sub>, SO<sub>2</sub>, незгорілих вугле-

воднів  $C_2H_4$  (в тому числі альдегіди), твердого фільтрату вільного вуглецю (сажа), високотоксичного бенз(а)пірена, сполук свинцю.

Для очистки і нейтралізації газових викидів суднових енергетичних установок застосовуються такі пристрої:

1) каталітичні нейтралізатори. Їх дія основана на безполум'яному окисненні продуктів неповного згорання пального  $CO$  і  $C_2H_4$  в  $CO_2$  і  $H_2O$ , а також на розкладанні  $NO_2$  в  $O_2$  і  $N_2$ . Нейтралізатори розміщують, як правило, у випускних колекторах або трубопроводах;

2) полум'яні нейтралізатори – спеціальні камери, в яких відбувається догоряння горючих елементів відпрацьованих газів при  $700-850^\circ C$ , для чого в камеру підводять додаткове пальне або підключають електродвигун.  $CO$ , альдегіди, завислі частинки пального і мастил окиснюються до  $CO_2$  і  $H_2O$ , але негорючі речовини залишаються незмінними;

3) рідинні нейтралізатори – пристрої, в яких відпрацьовані гази пропускають через шар рідини (як правило, води). При цьому знешкоджуються розчинні речовини (альдегіди, оксиди сірки, вищі оксиди азоту), вловлюється сажа, рідкі аерозолі мастила і пального, гасяться розпечені частинки пального. Без змін залишаються  $CO$  і  $NO$ ;

4) комбіновані системи, які складаються з вище зазначених пристроїв.

Для вилучення забруднених речовин (нафтопродуктів) із скидних вод найчастіше застосовують системи грубої і тонкої очистки.

**Заходи з боротьби з розливами нафтою.** Якщо значна кількість нафти в результаті непередбачених розливів потрапила на поверхню моря, то насамперед необхідно зупинити чи зменшити її поширення. З цією метою застосовуються різні *механічні методи*, з яких треба відзначити відстійно-вловлювальні, всмоктувальні, адгезійні та адсорбційні.

У доках чи закритих водоймах затримання сліків досягається застосуванням звичайних бонових загороджень, які робляться у вигляді трубчастих камер. Надійним засобом стримування розлитої нафти при незначних швидкостях течії є пневматичний бар'єр. Повітря під тиском подається в перфорований трубопровід, укладений на дні. Бульбашки повітря, що виділяються, створюють потік води, спрямований угору. У результаті утворюється водяний бар'єр. Вода відтікає по обидва боки бар'єру і перешкоджає руху нафти. Для концентрування і відкачування нафти застосовують різного роду сепаратори. Як правило, це воронкоподібні ємності, обладнані пристроями для підтримування їх на плаву і насосами для всмоктування нафтової плівки з тонким шаром води. Продуктивність плавучих сепараторів досягає 100 т нафти за годину.

В основі деяких способів збирання нафти лежить розбризкування по поверхні нафтової плями розплавленого парафіну або розчину полівінілового пластику. Затверділі шматки матеріалу потім усуваються разом з нафтою.

Груба очистка здійснюється в сепарувальних пристроях відстійного типу, в яких від води відокремлюються грубодисперсні часточки нафтопродуктів. Тонка очистка здійснюється у фільтрах коалесцирувального чи флотаційного типів. Ступінь очистки досягає 99 %.

У сучасному морському флоті елементи суднового обладнання конструюються так, щоб забезпечити повне згорання пального і усунення протікання.

Складніші проблеми виникають при експлуатації нафтоналивного флоту, оскільки після вивантаження нафти на зворотному шляху танки необхідно заповнити водою, вимагається також періодична очистка танків від залишків нафти.

Емульсійний метод, розроблений М.П.Нестеровою і О.Б.Таубман (1973) дозволяє забезпечити повне відмивання танків і виключити надходження нафтопродуктів у море. Використовується властивість препаратів "МЛ" (миючий лабораторний) утворювати малостійкі емульсії, які самочинно поділяються на нафтопродукт і миючий розчин. При обробці танків миючим розчином залишки нафти диспергуються, змиваються з поверхні металу і у складі рухливої емульсії відкачуються насосом у танк-відстійник, в якому емульсія швидко руйнується і розшаровується. Відмиті нафтопродукти можуть бути використані як паливо без додаткової очистки, а миючий розчин знову надходить на відмивання танкерів.

Розливу нафту, поширення якої зупинили загородженнями, можна вилучати за допомогою деяких синтетичних або природних сорбентів. Ефективним засобом є пінополіуретан, отриманий на основі складних полієфірів. Він поглинає нафту у 18 разів більше, ніж його власна маса. Поліуретанову піну розкидають на поверхні моря, через 5 хв збирають і віджимають нафту. В Англії виготовляють високоефективний адсорбційний олефільний поліуретановий матеріал бібоніл, здатний абсорбувати нафти в 100 разів більше власної маси. З природних матеріалів корисна солома, яка утримує нафти в 10-30 разів більше власної маси. Деревна стружка і торф адсорбують нафту в чотири-, п'ятиразовій кількості.

Емульгатори і диспергуючі речовини застосовуються, як правило, щоб роздробити залишки сліку, перевести їх в емульсії і цим прискорити біохімічне руйнування нафти. Застосування високої поверхневої активності неіоногенних СПАР призводить до утворення високодисперсних і стабілізованих емульсій типу "нафта у воді". Широко застосовуються вітчизняні емульгатори (марки ДН і ЕПН-5), зарубіжні – "Корексит-7664" і "Берол-198".

Усування нафти біологічними методами. У природних умовах фізичні процеси забезпечують перенесення (дрейф) нафти, а хімічні і біологічні – її руйнування. Так, одна особина копеподи *Calanus* може споживати до 150 мкг нафти на добу, а для повної популяції це споживання може становити 0,3 г/(м<sup>3</sup>добу). Організми-фільтратори, наприклад чорноморські мідії, здатні усувати через зябри до 20 мг/л нафти у вигляді псевдофекалій, які складаються із слизу з нафтовими крапельками. Усі ці тварини не засвоюють спожиту нафту, а роблять її доступною для мікроорганізмів. Відомо понад 100 видів бактерій, які окиснюють нафтопродукти. В аеробних умовах бактеріями руйнуються практично всі вуглеводні від метану до самих найважчих залишків. Найлегше руйнуються сполуки ряду C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, з них для бактерій найбільш прийнятні ароматичні. У поверхневому шарі донних відкладів при вмісті кисню менше 0,5 мг/л і рН менше 6,0 переважаючою над бактеріями формою можуть виявитися гриби у вигляді плісені та дріжджів, які здатні також окис-

нювати нафту. Так, вчені спостерігали ріст *Penicillium* і *Candida* на парафінових і олефінових вуглеводнях.

У Мексиканській затоці нормальна щільність широкого ряду дріжджів рідко перевищує 10 життєздатних одиниць на 100 мл води, але після розливу нафти із свердловин їх кількість зростала до 50-1100. Тому американськими вченими був запропонований метод, який передбачає виробництво мікрокапсул, які містять мікроорганізми та необхідні для них речовини (ензими і поживні солі), які розкидаються в забруднених районах для очищення морських акваторій від нафти. Проміжні продукти деградації нафти, як і самі бактерії, становлять основу життєдіяльності багатьох вищих організмів. Цей матеріал потрапляє в наступні ланки трофічного ланцюга тварин-сапрофітів, таких як поліхета.

Кожен з багатьох охарактеризованих методів усунення нафти з водної поверхні має певні переваги і недоліки. На думку вчених і практиків, найбільш перспективним є застосування комбінації методів у такій послідовності: механічні – сорбуючі – диспергуючі – біологічні.

**Очистка господарсько-побутових і виробничих стічних вод.** Для очистки господарсько-побутових стічних вод широко використовується біохімічний метод, який також застосовується і для очистки виробничих стічних вод. В основу методу покладено створення аеробних умов, при яких патогенні мікроорганізми відмирають, аеробні бактерії та найпростіші організми мінералізують розчинні та завислі органічні частинки, а також окиснюють відновлені органічні сполуки ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2^-$  та ін.). Усі ці процеси відбуваються у ставках-відстійниках, на полях зрошення, в аеротенках з пневматичною чи механічною аерацією, в біофільтрах, окиснювальних ставках і водоймах. Після біохімічної очистки у воді залишаються мінеральні речовини, не повністю зруйновані органічні речовини і тонкодисперсні завислі частинки. Доочищення води відбувається в біологічних ставках або піщаних фільтрах. Для найбільш повної очистки стічних вод від органічних речовин застосовують багатоступінчасті біологічні системи. Можливість біологічного окиснення встановлюють за показниками біохроматної окиснюваності (БО) чи хімічного споживання кисню (ХСК,  $\text{BO} = \text{ХСК}$ ) і за повним біохімічним споживанням кисню ( $\text{БСК}_{\text{пов}}$ ). За відношення  $(\text{БСК}_{\text{пов}}/\text{ХСК}) \cdot 100 \geq 50\%$  органічні речовини стічних вод піддаються біохімічному окисненню.

Для очистки виробничих стічних вод застосовуються механічні, хімічні, фізико-хімічні, термічні та комбіновані методи.

**Механічні методи** застосовуються для очистки води від грубодисперсних домішок і масел за допомогою спеціальних апаратів: ґрат, фільтрів, відстійників, гідроциклонів, центрифуг та ін.

**Хімічні методи** мають за мету зміну форми сполуки у стічній воді в результаті реакцій окиснення та відновлення (озонування, хлорування). Самостійне використання хімічних методів часто не дає повної очистки стічних вод від органічних і неорганічних домішок. Тому їх комбінують з фізико-хімічними і біологічними методами.



До фізико-хімічних методів належать флотаційні, екстракційні, електрохімічні та сорбційні методи.

Процес флотації складається з дії молекулярних сил, які сприяють злипанню органічної речовини (наприклад, нафти) з бульбашками диспергованого у стічній воді повітря і спливанню утвореної системи на поверхню.

Процес рідинної екстракції – спосіб вилучення із стічних вод фенолів, жирних кислот та інших органічних речовин. Він, як правило, багатоступінчастий і складається з низки послідовних процесів змішування початкової стічної води з розчинником (екстрагентом) і поділу рідких фаз, які не змішуються.

Електрохімічні методи використовують електричний струм для окиснення і відновлення речовин, які містяться у стічних водах. Ці методи найчастіше поєднують з механічними і сорбційними методами очистки.

Сорбційні методи застосовують дешеві сорбенти (торф, глину, стружку), а також активоване вугілля та іоніти для усунення токсичних речовин стічних вод.

Термічні методи залежно від умов режиму і складу стічних вод поділяються на дві групи: 1) окиснення органічних речовин киснем повітря при температурі 800°C і тиску нижче  $2 \cdot 10^5$  Па (вогневе спалювання); 2) окиснення органічних речовин при тиску вище  $2 \cdot 10^5$  Па, температурі 200-300°C і неповному випаровуванні води (рідинно-фазне окиснення). Метод рідинно-фазного окиснення спільно з біохімічним методом очистки найбільш економічний порівняно з іншими.

Слід зазначити, що роздільна система каналізації та очистки стічних вод (господарсько-побутових і виробничих) застосовується в населених пунктах дуже рідко. Частіше обидва види стічних вод потрапляють в загальноміський колектор (виробничі після попередньої очистки від специфічних забруднювальних речовин) і надходять на очисні споруди, на яких застосовується комбінація перелічених вище методів очистки.

Найбільш ефективною щодо економії засобів і раціонального використання водних ресурсів є очистка стічних вод до нормативів, які існують для водних систем оборотного водопостачання. Багато виробництв обладнано власним циклом кругообігу води, коли певний об'єм води, пройшовши багатоступеневу систему очистки, багаторазово циркулює у виробництві, а скидання стічних вод мінімальне або не відбувається зовсім.

## **9.6. Міжнародне співробітництво в галузі охорони морського середовища**

Принципи міжнародного права, які регулюють охорону морського середовища:

1. Принцип охорони екологічної рівноваги, що визначає певні права й обов'язки держав (заборона захоронення шкідливих речовин на дні, скидання їх із суден у море і річки тощо).

2. Держава своєю діяльністю в межах своєї юрисдикції не повинна шкодити морському середовищу інших держав. Цей принцип фігурує майже в кожній угоді з охорони навколишнього середовища. Учасники Наради з без-

пеки і співробітництва в Європі включили його в заключний акт Наради від 1 серпня 1975 р. (Гельсінські, Фінляндія).

3. Неприпустимість забруднення вод відкритого моря в результаті будь-якого виду діяльності.

4. Обов'язкове дотримання міжнародних стандартів всіма без винятку державами. Єдині вимоги до конструкції суден, їх обладнання, якості матеріалів та інші вимоги, необхідні для об'єднання зусиль усіх країн для захисту морського середовища.

5. Обов'язковість консультацій, якщо морському середовищу відкритого чи територіального моря загрожує небезпека забруднення.

6. Зобов'язання держав застосовувати заходи, спрямовані на поліпшення всіх аспектів гієни зовнішнього середовища, що підтверджує Міжнародний пакт про економічні, соціальні і культурні права, прийнятий у 1966 р. Цей принцип зумовлений тим, що проблеми навколишнього середовища внесли новий екологічний зміст у такий міжнародно-правовий інститут, як права людини.

7. Забруднення Світового океану, який регулює газовий склад атмосфери і тепловий баланс планети, розглядається як порушення екологічної безпеки планети. У результаті війни в Індокитаї виникло поняття "екоцид" (знищення екосистеми з метою позбавлення населення країни нормальних умов існування). У В'єтнамі американська армія розбризувала гербіцид 2,4-Д ("оранж") над джунглями для боротьби з партизанами, що мало катастрофічні наслідки для флори і фауни країни. Під час війни Іраку проти Кувейту в січні–лютому 1991 р. величезні об'єми нафти з кувейтських промислів були спрямовані іракською стороною в Перську затоку, що призвело до значних екологічних збитків у регіоні.

Масове застосування гербіцидів і дефоліантів призводить до отруєння суміжного морського середовища (марецид). До марециду можна віднести і деякі дії мирного часу: випробування ядерної зброї, захоронення радіоактивних відходів і отруйних речовин, скидання в море небезпечних промислових відходів. Ці дії заборонені міжнародним правом.

**Міжнародні організації з проблем навколишнього середовища.** Протягом останніх десятиліть при ООН і ЮНЕСКО створені міжнародні спеціалізовані установи, діяльність яких спрямована на розв'язання проблем навколишнього середовища.

На XXVII сесії Генеральної асамблеї ООН було прийнято широку програму досліджень в галузі навколишнього середовища, яку очолює Рада керуючих (ЮНЕП). ЮНЕСКО вже багато років здійснює програму досліджень по темі "Людина і біосфера" в тісному зв'язку з міжнародними науковими спілками і міжурядовими організаціями.

Міжурядова океанологічна комісія (МОК) розробляє питання наукових досліджень Світового океану. Комісія реалізує довгострокову програму океанологічних досліджень, моніторинг океану та інші заходи.

Всесвітня метеорологічна організація (ВМО) поклала початок діяльності все-світньої служби погоди, мета якої – поліпшення умов збору метеорологічних даних і дослідження забрудненості атмосфери над сушею та океаном.

Всесвітня організація охорони здоров'я (ВОЗ) розробляє гігієнічні норми і критерії якості середовища, в тому числі морського, готує міжнародні програми із спостереження за умовами середовища, розв'язує проблеми подолання негативних явищ навколишнього середовища, які завдають шкоди здоров'ю людей.

Продовольча і сільськогосподарська організація ООН (ФАО) вивчає питання ерозії та забруднення ґрунтів отрутохімікатами, охорони і раціонального використання біологічних ресурсів суші і моря.

Міжурядова морська консультативна організація (ІМКО) розробляє і впроваджує в життя міжнародні правила з попередження забруднення морів і океанів нафтою та іншими шкідливими і токсичними речовинами.

Міжнародне агентство з атомної енергії (МАГАТЕ) працює над проблемою забруднення навколишнього середовища радіоактивними речовинами.

Різні аспекти охорони навколишнього середовища входять до компетенції Міжнародного союзу охорони природи і Міжнародної ради наукових спілок.

**Міжнародні угоди з попередження забруднення Світового океану нафтою та іншими небезпечними і шкідливими речовинами.** Першою міжнародною угодою, яка встановила певні зобов'язання держав у цій галузі, була Лондонська конвенція з попередження забруднення моря нафтою 1954 р. з поправками 1962 р. Конвенція заборонила зливання нафти із суден, установила заборонені зони, зобов'язала кожну державу, яка підписала конвенцію, застосувати необхідні заходи для обладнання окремих портів пристроями для приймання нафтових залишків. У 1969 р. сесія ІМКО прийняла нові поправки до конвенції, за якими було відмінено всі заборонені для зливання нафти зони, натомість забороненим оголошено весь Світовий океан. Як виключення, судна можуть зливати лише 60 л нафти на 1 милю шляху, причому якомога далі від берега.

Після катастрофи танкера "Торрі Каньйон" і величезних збитків, яких зазнала Велика Британія, на конференції ІМКО в Брюсселі (листопад 1969 р.) було розроблено два документи: Міжнародна конвенція про право втручання у відкритому морі у випадку аварій, які викликають забруднення моря нафтою, і Міжнародна конвенція про цивільну відповідальність за збитки, викликані забрудненням нафтою. Конвенції набули чинності в 1975 р.

Восени 1972 р. у Лондоні на міжурядовій конференції представники 80 держав виробили Конвенцію з попередження забруднення моря скидами відходів та інших матеріалів (набула чинності в 1975 р.). Додаток I Конвенції містить так званий чорний перелік речовин, повністю заборонених до скидання: хлорорганічні сполуки, ртуть і кадмій та їх сполуки, нафта і нафтопродукти, речовини для ведення хімічної та біологічної війни. Додаток II містить "сірий" перелік речовин, що скидаються за спеціальними дозволами. Ці речовини швидко знезаражуються хімічними або біологічними процесами в морі. Додаток III містить правила, що регулюють скидання. Конвенція передбачає заборону захоронення на дні взагалі всіх відомих небезпечних речовин і матеріалів.

Під егідою ІМКО восени 1973 р. в Лондоні відбулася конференція, на якій було прийнято нову Міжнародну конвенцію з попередження забруднення із суден. Усі

шкідливі речовини за ступенем шкідливості поділено на 4 категорії. Встановлюється заборона скидання речовин усіх категорій, а винятки, що припускаються, залежать від категорій. У всіх дозволених випадках скидання може здійснюватися на відстані не менше 12 миль від берега і на глибині не менше 2,5 м з дотриманням встановленої швидкості: Додатки до Конвенції регулюють правила скидання стічних вод з суден (після попередньої очистки на судні), правила скидання сміття, всіх видів пластмас (певна відстань від берега, швидкість судна, подрібнення і дезінфекція відходів). В особливих районах (Середземне море із затоками, Балтійське море із затоками, Чорне, Червоне із затоками, Перська і Оманська затоки) забороняється будь-яке скидання. Судна повинні зберігати всі нафтові залишки і брудний баласт, а потім скидати їх лише в приймальні пристрої.

Асамблея ІМКО в 1973 р. створила Комітет із захисту морського середовища, в обов'язки якого входить координація діяльності з попередження забруднення і контролю за забрудненням із суден, сприяння здійсненню положень Конвенції.

**Міжнародні угоди з попередження радіоактивного забруднення Світового океану.** У 1963 р. було підписано Московський договір про заборону випробувань ядерної зброї в атмосфері, космічному просторі та під водою.

Велике значення для попередження радіоактивного забруднення Світового океану має Договір про заборону розміщення на дні океанів і морів та в їх надрах ядерної зброї та інших видів зброї масового знищення.

Значною небезпекою радіоактивного забруднення морського середовища є занурення радіоактивних відходів на дно морів і океанів, яке досягло таких масштабів, що ці питання досліджує МАГАТЕ. Так, США в період 1946-1970 рр. захоронили 86758 контейнерів з радіоактивними відходами. Вченими багатьох країн доведена небезпечність подібних дій, тому суворі обмеження на захоронення радіоактивних матеріалів знайшли відображення в Лондонській конвенції 1972 р.

Істотною шкодою є забруднення скиданням відходів суднами з ядерними енергетичними установками. Тому Брюссельська конвенція 1962 р. про відповідальність операторів ядерних суден, Брюссельська конвенція 1971 р. про цивільну відповідальність у справі морських перевезень матеріалів, які розщеплюються, присвячені проблемі відповідальності за нанесення збитків у результаті використання ядерної енергії.

Недопустимим є випробування ядерної зброї на островах, оскільки це справляє шкідливий вплив на екологічний стан Світового океану. Так, після вибухів атомних бомб на атолі Бікіні радіоактивність води на поверхні океану в районі випробувань зросла в мільйон разів. Навіть через чотири місяці після вибуху вона залишалася в три рази більшою, ніж природна на відстані 6500 миль.

**Регіональне співробітництво.** Окремі райони Світового океану мають певну специфіку, врахувати яку з метою охорони морського середовища можуть лише держави відповідного регіону.

Балтійське море – найбільша напівізольована водойма з інтенсивним судноплавством і високим ступенем забрудненості. У березні 1974 р. на конференції у Хельсінкі, в якій брали участь всі прибалтійські держави, спостерігачі від Чехословаччини, Норвегії та багатьох міжнародних організацій

(ЮНЕП, ФАО, ІМКО, ВОЗ, МОК, ЮНЕСКО та ін.) було прийнято Заключний акт, Конвенцію із захисту морського середовища Балтійського моря, 6 додатків і 7 резолюцій з різних питань. Ця Конвенція конкретизує всі положення Лондонської конвенції 1973 р. стосовно "особливих районів", яким є Балтика.

Для Північного моря найбільш небезпечним є забруднення нафтою в результаті інтенсивного судноплавства та видобутку нафти на материковому шельфі. Заходи з попередження забруднення нафтою містяться в Угоді про співробітництво з питань боротьби проти забруднення вод Північного моря вуглеводневими сполуками від 1969 р., підписаній у Бонні. За угодою все море поділяється на вісім зон. Шість зон закріплено за державами: Данією, ФРН, Нідерландами, Норвегією, Швецією і Великобританією, дві інші зони – групові. Відповідальність учасників зводиться до спостереження за подіями, які загрожують розливами нафти. Північне море включено в сферу дії і другої угоди – Конвенції з попередження забруднень морського середовища скиданням речовин із суден і літальних апаратів, підписаної в 1972 р. в Осло 12 прибережними державами. Конвенція охоплює величезний район північно-східної Атлантики, Північного Льодовитого океану і Баренцового моря до острова Колгуєв. У 1974 р. в Парижі було скликано конференцію 15 держав, які прийняли і відкрили для підписання Конвенцію з попередження забруднення морського середовища наземними джерелами, поширену на ті ж райони.

Середземне, Червоне моря та Перська затока займають одне з перших місць за ступенем забрудненості. На Середземне море, як "особливий район", поширюються положення всіх міжнародних конвенцій, присвячених охороні океану від забруднень. Тому в 1976 р. в Барселоні під егідою ЮНЕП відбулася конференція держав середземноморського регіону, яка виробила Конвенцію про захист Середземного моря від забруднень. Конвенцією створена система моніторингу Середземного моря. На конференції у Спліті (1977 р.) 15 середземноморських держав прийняли "голубий план" – програму досліджень басейну Середземного моря й охорони його від забруднень, розраховану до 2000 р.

## **9.7. Міжнародно-правовий режим використання морського середовища**

**Міжнародно-правове регулювання рибальства та інших морських промислів** в океані встановлюється з метою раціонального промислу, що не порушує відтворення біомаси океану. Прибережні держави в риболовних зонах, які прилягають до їх територіальних вод, резервують за своїми громадянами переважні або виключні права на ведення рибного чи інших морських промислів. Підписано значну кількість багатосторонніх і двосторонніх угод, які регулюють рибний та інші примисли у відкритому морі. Наприклад, Конвенція 1949 р. з рибальства у північно-західній частині Атлантичного океану, Конвенція 1946 р. з регулювання китобійного промислу, Конвенція 1957 р. із збереження морських котиків північної частини Тихого океану та ін.

**Міжнародно-правовий режим дна і надр** – мало розроблена область сучасного морського права. Промислова діяльність на дні океану, на відміну, наприклад, від торгового і військового мореплавства, є ще "нетрадиційним"

видом морекористування, яке почало розвиватися в 60 – на початку 70-х рр. ХХ ст. Найбільш чітко врегульовані питання правового режиму шельфу.

Згідно з Женевською конвенцією 1958 р. про континентальний шельф під терміном "*континентальний шельф*" розуміють: а) поверхню і надра морського дна підводних районів, які прилягають до берега, але перебувають за межами зони територіальних вод, до глибини 200 м чи за цією межею до того місця, до якого глибина вод дозволяє розробку природних багатств; б) поверхню і надра подібних підводних районів, які прилягають до берегів островів.

Конвенція визнає за прибережними державами суверенні права на розвідку і розробку їх природних багатств: мінеральних та інших неживих ресурсів поверхні та надр морського дна, живих організмів. Інші держави не можуть робити це без згоди прибережної держави.

Межа шельфу може визначитися за згодою зацікавлених держав відповідно до правил, які встановлені конвенцією. Наприклад, у колишнього Радянського Союзу такі угоди були з Фінляндією, Польщею, тогочасною НДР.

Особливість правового режиму полягає в тому, що він не стосується правового статусу вод відкритого моря, які його вкривають, а також повітряного простору над ними. Згідно з конвенцією, прибережна держава може будувати на шельфі, утримувати і експлуатувати необхідні споруди, а також створювати 600-метрові зони безпеки навколо них. Передбачено, що ці споруди не повинні міститися на міжнародних морських шляхах.

У 1982 р., після багаторічної роботи експертів усіх країн, III конференція ООН прийняла нову Конвенцію з морського права, яка створює договірно-правову базу мирного використання просторів і ресурсів Світового океану в інтересах всіх країн і народів. Конвенція містить близько тисячі міжнародно-правових норм, які регламентують усі основні питання використання морських просторів, живих і мінеральних ресурсів моря.

Дно і надра океану за межами шельфу відкриті для використання виключно в мирних цілях усіма державами без будь-якої дискримінації. Причому розвідка і розробка природних ресурсів не повинна суперечити принципам свободи судноплавства, рибальства, наукових досліджень та ін.

**Міжнародно-правовий режим наукових досліджень** має на меті забезпечення сприятливих умов для проведення багатосторонніх досліджень океану, а також атмосфери і космосу з морських акваторій. Діяльність дослідницьких суден у різних акваторіях океану визначається статусом цих акваторій, принципом свободи відкритого моря.

**Міжнародно-правовий режим акваторій океану** включає правову регламентацію внутрішніх морських вод кожної держави, яка має вихід до моря, територіальних вод та вод відкритого моря.

**Внутрішні морські води (ВМВ)** – це моря, обмежені з усіх боків сушею, яка становить територію лише однієї держави. До ВМВ відносять також порти внутрішні і зовнішні рейди та бухти, береги яких належать одній державі. Затоки вважаються ВМВ, якщо ширина входу в них не перевищує 24 милі, а береги належать одній державі. Режим ВМВ поширюється також і на так звані історичні затоки (наприклад, Біскайська затока). ВМВ повністю підпадають під юрисдикцію прибережної держави, правила судноплавства і рибальства в них вста

новлюються винятково законами даної держави. Допуск суден іноземних держав у ВМВ дозволяється лише на основі міжнародних угод.

*Територіальні води (ТВ) (територіальне море)* – це морський пояс, який прилягає до узбережжя чи ВМВ держави і становить частину її території. На ТВ, їх поверхню та надра, повітряний простір над ними поширюється суверенітет прибережної держави. Режим ТВ регулюється міжнародною Конвенцією про територіальне море і прилеглу зону 1958 р., а також внутрішнім законодавством окремої держави.

Відлік ТВ відбувається від лінії найбільшого відпливу або від кордонів внутрішніх вод, або від так званих базисних ліній. Міжнародне право не дозволяє розширення ТВ за межі 12 миль, хоча деякі держави Південної Америки в односторонньому порядку встановили більш широкі межі ТВ (до 200 миль). Судна всіх держав користуються правом мирного проходу через ТВ за умови дотримання положень Конвенції. Прохід не повинен порушувати безпеку прибережного поясу держави, підводні човни можуть проходити лише в надводному положенні тощо. Деякими державами встановлено, що іноземні військові кораблі можуть проходити через їхні ТВ і заходити у ВМВ лише за умови попереднього дозволу уряду. Морський промисел, гідрографічні роботи та дослідження в ТВ більшості держав (за відсутності спеціальних угод) забороняються.

*Відкрите море (ВМ)* – це частина Світового океану, розташована за межами ТВ будь-якої держави і перебуває в загальному користуванні всіх держав. Користування водами ВМ здійснюється на основі загальноновизнаного в міжнародному праві принципу свободи ВМ, який встановлює, що жодна держава не може поширювати свою владу на ВМ і повітряний простір над ним. Цей принцип закріплений і конкретизований Конвенцією про відкрите море 1958 р. Усі держави мають право на торгове і військове мореплавство у ВМ, рибальство, морський промисел, прокладання кабелю і трубопроводів, проведення наукових досліджень, літаки всіх держав можуть вільно літати над ВМ.

Будь-яке судно, перебуваючи у водах ВМ, підкоряється владі лише тієї держави, під прапором якої воно плаває. Винятком з цього правила є право іноземного військового корабля за наявності певних підстав зупинити й оглянути судно у ВМ (наприклад, підозра в піратстві, контрабанді та ін.). Існують також спеціальні регламентовані зони, розташовані в різних акваторіях океану (риболовецькі, зони консервації живих ресурсів ВМ, райони тимчасово небезпечні для плавання у зв'язку з випробуванням зброї та ін.). Розмір цих зон та умови їх встановлення повинні відповідати основним принципам і нормам сучасного міжнародного права, Статуту ООН, женецьким конвенціям з морського права 1958 р. та іншим міжнародним угодам.

Важливе значення має правовий режим міжнародних проток і каналів. *Міжнародні протоки* – це протоки, що є світовими водними шляхами і використовуються для міжнародного судноплавства. У зв'язку з цим вони є відкритими для проходу суден усіх держав на умовах рівноправ'я незалежно від того, перекриваються вони ТВ прибережних держав чи ні. До такої категорії міжнародних проток належать, зокрема, Гібралтарська, Ла-Манш (Англійський канал), Па-де-Кале (Дуврська), Баб-ель-Мандебська, Сінгапурська, Магелланова та ін. Особливий правовий статус мають міжнародні протоки, які є єдиним

виходом із закритих морів у відкриті. Режим судноплавства по таких протоках регламентується спеціальними міжнародними угодами, які в деяких випадках містять обмеження водного доступу в закриті моря військових кораблів неприбережних держав (наприклад, Чорноморські, Балтійські протоки).

**Міжнародні канали** за правовим статусом треба відрізнити від міжнародних проток, які є природними морськими шляхами. Міжнародні канали як штучні споруди (наприклад, Кольський, Суецький, Панамський), розташовані на території відповідної держави, є невід'ємною частиною її території і підлягають її юрисдикції з урахуванням міжнародно-правової регламентації. Міжнародні морські канали можуть здаватися в оренду іншій державі. Так, згідно з американсько-панамською угодою 1903 р., США отримали в безстрокову оренду Панамський канал.

Режим плавання через міжнародні канали регулюється міжнародними конвенціями. В основі цього режиму – принцип свободи проходу суден усіх країн; повага з боку держав-користувачів каналом до суверенних прав держави, по території якої проведено канал; вилучення каналу із сфери військових дій у випадку збройного конфлікту; обов'язкова виплата встановлених зборів за прохід.

**Правовий режим повітряного простору над відповідними акваторіями** тісно пов'язаний з правовим режимом океану. Так, повітряний простір над внутрішніми морськими водами і територіальними водами даної держави перебуває під її повним і виключним суверенітетом. Право "мирного прольоту" над цими акваторіями без дозволу прибережної держави не допускається. Регулярні міжнародні рейси авіакомпаній здійснюються за встановленими в міжнародних угодах повітряними трасами, а епізодичні польоти – лише з дозволу відповідної держави. Повітряний простір над морем відкритий для користування всіх держав і вільний для польотів усіх аеронавігаційних апаратів.

**Міжнародно-правовий режим торговельного судноплавства** встановлюється для того, щоб сприяти свободі торговельного судноплавства всіх країн на основі рівності та взаємної вигоди, безпеці торгового мореплавства, перевезенню пасажирів і вантажів як у відкритому морі, так і в іноземних водах і портах, а також дотриманню імунітету державних торгових суден. Важливе значення мають норми, які встановлюють відповідальність за порушення правил торгового судноплавства.

**Міжнародно-правовий режим військового мореплавства** має сприяти забезпеченню свободи військового мореплавства всіх країн, його безпеки, попереджати інциденти в морі, підтримувати правопорядок на морях і океанах. Він передбачає особливі права військових кораблів у відкритому морі – права переслідування правопорушників на морі, боротьби з піратством, работорівлею і деякими іншими міжнародними злочинами. Військові кораблі користуються імунітетом, привілеями і правами як у відкритому морі, так і в іноземних територіальних водах і портах. Встановлено порядок заходу іноземних військових кораблів у води інших держав, особливе правове положення екіпажу на березі іноземної держави тощо. Є також норми, які визначають правила ведення морської війни, права нейтральних держав у цій війні.



## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

### Основна

1. *Алекин О.А., Ляхин Ю.И.* Химия океана. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – 343 с.
2. *Пелешенко В.І., Хільчевський В.К.* Загальна гідрохімія. – К.: Либідь, 1997. – 384 с.
3. *Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Черного моря. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 226 с.
4. *Хорн Р.* Морская химия : Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 400 с.
5. *Хільчевський В.К., Дубняк С.С.* Основы океанології. – К.: ВПЦ "Київ. університет", 2001. – 242 с.

### Додаткова

6. *Богданов Ю.А., Каплин П.А., Николаев С.П.* Происхождение и развитие океана. – М.: Мысль, 1978. – 160 с.
7. *Герлах С.А.* Загрязнение морей. Диагноз и терапия: Пер. с англ. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 263с.
8. *Иваненков В.Н.* Химия вод Атлантического океана: В кн.: Атлантический океан. – М.: Мысль, 1977. – С. 172-223.
9. *Михайлов В.И.* Динамика и прогноз загрязнения океанических вод. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 144 с.
10. *Нельсон-Смит А.* Нефть и экология моря: Пер. с англ. – М.: Прогресс, 1977. – 302 с.
11. *Орадовский С.Г.* Руководство по методам химического анализа морских вод. – Л.: Гидрометеоиздат, 1977. – 208 с.
12. *Патин С.А.* Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. – М.: Пищепромиздат, 1979. – 379 с.
13. *Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода. Справочное руководство. – М.: Наука, 1979. – 327 с.
14. *Симонов А.И.* Проблемы химического загрязнения вод Мирового океана. – В кн. Исследование океанов и морей. – М.: Гидрометеоиздат, 1983 С. 87-100.
15. *Химия океана. Т.1. Химия вод океана / Под ред. О.К.Бордовского, В.Н.Иваненкова.* – М.: Наука, 1979. – 520 с.
16. *Химия океана. Т.2. Геохимия донных осадков / Под ред. И.И. Волкова.* – М.: Наука, 1979 – 536 с.
17. *Химия Тихого океана / Под ред. С.В.Бруевича.* – М.: Наука, 1966. – 358 с.
18. *Цурикова А.П., Шульгина Е.Ф.* Гидрохимия Азовского моря. – Л.: Гидрометеоиздат, 1964. – 258 с.
19. *Юдицкий Ф.Л.* Защита окружающей среды при эксплуатации судов. – Л.: Судостроение, 1978. – 158 с.

Навчальне видання

ХИЛЬЧЕВСЬКИЙ Валентин Кирилович

# ГІДРОХІМІЯ ОКЕАНІВ І МОРІВ

Навчальний посібник

Редактор *І. Нечасва*  
Технічний редактор *А. Правдивець*

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"



Підписано до друку 27.05.03. Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Вид. № 86. Гарнітура Arial. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Наклад 100. Ум. друк. арк. 7. Обл.-вид. арк. 10. Зам. № 23-1253.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"  
01030, Київ, б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43,

☎ (38044) 239 3222; (38044) 239 3172; (38044) 234 0105; факс (38044) 234 3120.

Свідоцтво внесено до державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02.