

Е.А. Кубрякова, Г.К. Коротаев

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г. Севастополь***МОДЕЛИРОВАНИЕ МАРГАНЦЕВОГО ЦИКЛА В РАМКАХ  
ОДНОМЕРНОЙ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЧЕРНОГО МОРЯ**

В настоящей работе предложена более полная биогеохимическая модель для глубоководной части Черного моря, основанная на модели Т. Огуза. Предложенная модель учитывает сезонную изменчивость атмосферных параметров, влияние вертикальных движений на термохалинную структуру вод. В работе проводится исследование химической структуры верхнего 600-метрового слоя бассейна. На основе численных расчетов показано, что для получения периодического решения в слое 0 – 600 м необходимо использовать более полную систему химических реакций, которая предложена в работе. В результате проведенных расчетов было получено периодическое решение для всех компонент биогеохимической системы, в том числе для марганца, как одного из основных элементов окислительно-восстановительных процессов в Черном море.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *субкислородная зона, окислительно-восстановительные реакции, растворенный марганец.*

**Введение.** Как известно, Черное море является одним из немногих морских бассейнов, в котором одновременно существуют две абсолютно разные экосистемы: кислородная и бескислородная. Изучение процессов, которые поддерживают стабильную структуру двух экосистем, является актуальным вопросом в настоящее время.

Взаимодействие аэробной и анаэробной толщи вод происходит в переходной области – субкислородной зоне. Структура субкислородного слоя исследовалась в ряде работ по данным контактных измерений [1 – 3]. Согласно современным данным субкислородная зона характеризуется отсутствием как мощного восстановителя – сероводорода, так и мощного окислителя – кислорода [4]. Под отсутствием подразумевается очень малый вертикальный поток кислорода, который не может компенсировать восходящий поток сероводорода. Как было показано в ряде работ, основными процессами, протекающими в переходной области, являются окислительно-восстановительные реакции на основе цикла марганца [4, 5].

Из-за ограниченного количества контактных измерений исследование структуры субкислородной зоны по этим данным затруднительно. В настоящее время для изучения окислительно-восстановительных процессов, обеспечивающих стабильность гидрохимической структуры переходной области, используются математические модели различного уровня сложности, среди которых можно выделить следующие.

Одномерная физико-биогеохимическая модель глубоководной части Черного моря [5] охватывает верхний 150-метровый слой моря. В модели

рассматриваются биологические процессы, параметризуются азотный и окислительно-восстановительный циклы. Реакции, протекающие в субкислородной зоне, в данной модели базируются на реакциях с участием растворенного и взвешенного марганца.

В одномерной модели [4] количественно оцениваются процессы, оказывающие влияние на особенности тонкой гидрохимической структуры зоны контакта кислородных и сероводородных вод Черного моря. Параметризация химико-биологических процессов приводится на основе марганцевого цикла, рассматривается вертикальный столб от 75 м до 125 м.

В одномерной изопикнической модели [6], физические поля которой предполагаются стационарными, рассматриваются процессы, контролируемые окислительно-восстановительный баланс кислородных и бескислородных вод Черного моря. Окислительно-восстановительный цикл протекает за счет реакций с участием растворенных и взвешенных форм марганца и железа. Биологические компоненты представлены растворенным и взвешенным органическим веществом.

В настоящей работе на основе модели [5] была создана более полная физико-биогеохимическая модель глубоководной части Черного моря (раздел 1). В физическую часть модели были добавлены члены, позволяющие учитывать вертикальные движения вод в бассейне [7], которые оказывают существенное влияние на биологическую [8] и химическую [9] структуру моря. Кроме того, область моделирования была расширена со 150 м до 600 м, поскольку, согласно [10, 11], внутри анаэробной зоны окисляется  $2/3$  сероводорода и находится промежуточный максимум растворенного марганца, участвующего в окислительно-восстановительных процессах субкислородной зоны. Таким образом, создана модель, которая учитывает сезонную изменчивость атмосферных параметров и вертикальной скорости течений и позволяет моделировать биологические и окислительно-восстановительные процессы верхнего 600-метрового слоя вод Черного моря.

В разделе 2 кратко описывается воспроизводимая в модели сезонная изменчивость некоторых параметров. В разделе 3 проводится исследование окислительно-восстановительных процессов в субкислородной зоне. В подразделе 3.1 анализируются результаты расчета, проведенные с использованием химических реакций, предложенных в работе [5]. На основе численных расчетов показано, что для описания этих процессов в толще вод 0 – 600 м необходимо использование более полной системы химических реакций. В подразделе 3.2 при использовании этой системы химических уравнений было получено периодическое решение, описывающее сезонную изменчивость физических и химических параметров в глубоководной части Черного моря, и проведен анализ структуры марганцевого профиля.

### **1. Описание модели.**

Полная одномерная модель включает в себя гидродинамическую и биогеохимическую подмодели. Подмодели связаны через коэффициент вертикальной турбулентной диффузии и температуру, которые рассчитываются в гидродинамической части и затем используются для расчета биогеохимических параметров.

Гидродинамическая подмодель, которая ранее полно была описана в [7], построена на основе одномерной модели *POM*<sup>1</sup> и учитывает вертикальную скорость. По вертикали расчет проводится при  $z$ , равной 0; 0,5; ...; 50; 52; ...; 150; 170; ...; 590; 592; ...; 600,0 м. Нижняя граница области моделирования  $H$  составляет 600 м. Система уравнений для всех компонентов модели численно решалась методом прогонки с временным шагом 10 минут на 10 лет до установления периодического решения. Затем, используя полученные значения физических и биогеохимических параметров, расчет был продолжен на 30 лет. Сезонная изменчивость атмосферных параметров задаются по данным реанализа *ERA-40*<sup>2</sup>, проведенного в Европейском центре среднесрочных прогнозов погоды (*ECMWF*<sup>3</sup>) с временной дискретностью 6 ч [12] и осредненного по глубоководной части Черного моря за период 1971 – 2001 гг.

Биогеохимическая подмодель состоит из биологического, азотного и окислительно-восстановительного блоков. Временная изменчивость всех биогеохимических параметров описывается уравнениями переноса диффузии, которые имеют общий вид:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + (W + w_s) \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ (K_H + v_b) \frac{\partial F}{\partial z} \right] + R(F),$$

где  $F$  – концентрация компоненты биогеохимической подмодели, мкМ;  $W$  – вертикальная скорость, м/с [7];  $w_s$  – скорость оседания параметра (отлична от нуля только для диатомовых водорослей, растворенного органического вещества и взвешенного марганца), м/с;  $K_H$  – коэффициент вертикальной турбулентной диффузии, м/с<sup>2</sup>;  $v_b$  – фоновое значение турбулентной диффузии, м/с<sup>2</sup>;  $R(F)$  – слагаемое типа источников-стоков, описывающее взаимодействие компоненты  $F$  биогеохимической подмодели с другими.

*Биологический блок* представлен двумя компонентами фитопланктона ( $P_b$ ,  $P_f$ ), микро- и мезозoopланктоном ( $H_s$ ,  $H_l$ ), бактериопланктоном ( $B$ ), динофлагеллятой *Noctiluca scintillans* ( $Z_n$ ).

В качестве начальных условий для биологического блока принимаются равные малые концентрации всех компонент. Граничные условия в общем виде задаются следующим образом:

$$\left[ (K_H + v_b) \frac{\partial F}{\partial z} \right] + (W + w_s) F = 0, \text{ при } z = 0, H. \quad (1)$$

Параметризация взаимодействия биологических компонент содержит безразмерные параметры, которые выбирались согласно данным, приведенным в [13].

<sup>1</sup> *POM* – *Princeton Ocean Model* – гидротермодинамическая модель, созданная в Принстонском университете.

<sup>2</sup> *40 Year Re-analysis Data Archive. (ECMWF Re-Analysis)* – проект повторного анализа данных о параметрах глобальной атмосферы и условиях на поверхности за 45-летний период с сентября 1957 по август 2002 гг.

<sup>3</sup> *ECMWF* – *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* – Европейский центр среднесрочных прогнозов погоды (г. Реддинг, Великобритания).

Слагаемые типа источников-стоков для биологического блока описываются выражениями:

$$R(P_f) = (1 - \chi)\sigma_f\Phi P_f - G_s(P_f)H_s - G_l(P_f)H_l - G_n(P_f)Z_n - \lambda_f P_f^2;$$

$$R(P_d) = (1 - \chi)\sigma_d\Phi P_d - G_s(P_d)H_s - G_l(P_d)H_l - G_n(P_d)Z_n - \lambda_d P_d^2;$$

$$R(H_s) = \gamma_s[G_s(P_f) + G_s(P_d) + G_s(D) + G_s(B)]H_s - [G_l(Z_s)H_l + G_n(Z_s)Z_n] - \mu_s H_s - \lambda_s H_s;$$

$$R(H_l) = \gamma_l[G_l(P_f) + G_l(P_d) + G_l(D) + G_l(H_s) + G_l(Z_n)]H_l - \mu_l H_l - \lambda_l H_l;$$

$$R(Z_n) = \gamma_n[G_n(P_f) + G_n(P_d) + G_n(D) + G_n(H_s)]Z_n - G_n(Z_n)H_l - \mu_n Z_n - \lambda_n Z_n;$$

$$R(B) = [G_b(DON) + G_b(D)]B - G_s(B)H_s - \mu_b B,$$

где  $\chi$  – скорость экссудации;  $\sigma_f$ ,  $\sigma_d$  – максимальная скорость роста фитопланктона (флагелляты, диатомовые водоросли);  $\Phi$  – функция ограничения роста фитопланктона [5];  $G_s$ ,  $G_l$ ,  $G_n$ ,  $G_b$  – коэффициенты потребления для микро- и мезозoopланктона, динофлагелляты и бактериопланктона;  $\lambda_f$ ,  $\lambda_d$ ,  $\lambda_s$ ,  $\lambda_l$ ,  $\lambda_n$  – коэффициент смертности для флагеллят, диатомовых водорослей, микро- и мезозoopланктона, динофлагелляты;  $\gamma_s$ ,  $\gamma_l$ ,  $\gamma_n$  – коэффициент ассимиляции для микро- и мезозoopланктона, динофлагелляты;  $\mu_s$ ,  $\mu_l$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_b$  – коэффициент экскреции для микро- и мезозoopланктона, динофлагелляты и бактериопланктона.

Блок азотного цикла включает в себя растворенное и взвешенное органические вещества ( $D_n$ ,  $P_n$ ), аммоний ( $\text{NH}_4^+$ ), нитриты ( $\text{NO}_2$ ), нитраты ( $\text{NO}_3^-$ ). В качестве начальных условий используются начальные профили аммония и нитратов (показаны на рис. 1) и равные малые значения для остальных веществ. Граничные условия для всех веществ задаются согласно (1). На нижней границе области моделирования задается концентрация аммония, равная 44 мкМ. Эта величина взята как значение концентрации данного вещества на нижней границе начального профиля.

Слагаемые типа источников-стоков для блока, описывающего азотный цикл, задаются выражениями:

$$\begin{aligned} R(P_n) = & (1 - \gamma_s)[G_s(P_f) + G_s(P_d) + G_s(B)]H_s + \\ & + (1 - \gamma_l)[G_l(P_f) + G_l(P_d) + G_l(H_s) + G_l(Z_n)]H_l + \\ & + (1 - \gamma_n)[G_n(P_f) + G_n(P_d) + G_n(H_s)]Z_n + \\ & + [\lambda_f P_f^2 + \lambda_d P_d^2 + \lambda_s H_s + \lambda_l H_l + \lambda_n Z_n] - \\ & - [\gamma_s G_s(P_n)H_s + \gamma_l G_l(P_n)H_l + \gamma_n G_n(P_n)Z_n + G_b(P_n)B] - \\ & - \varepsilon[f_n(\text{O}_2) + f_d(\text{O}_2)]P_n, \end{aligned} \quad (2a)$$

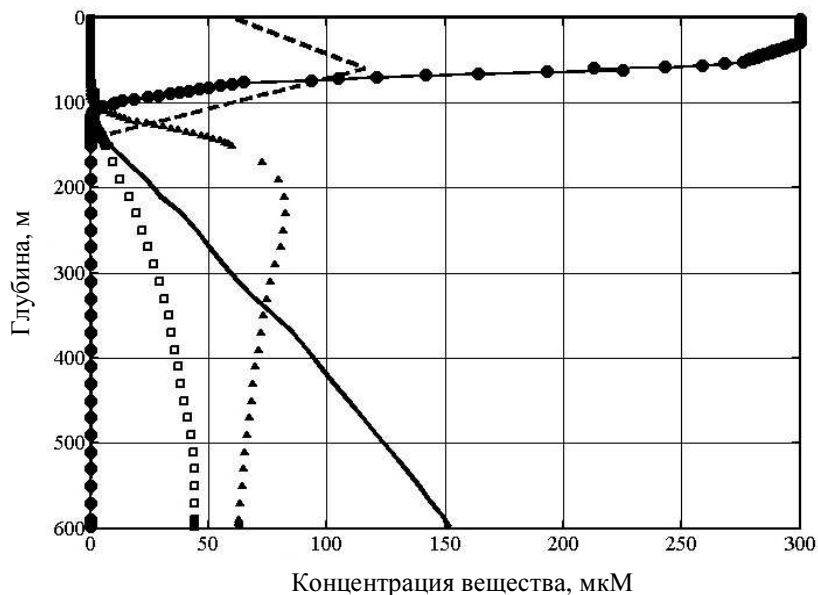


Рис. 1. Начальные профили сероводорода (сплошная линия), аммония ( $\square$ ), нитратов ( $\text{NO}_3 \cdot 20$ , штриховая линия), растворенного марганца ( $\text{Mn}^{2+} \cdot 10$ ,  $\blacktriangle$ ), кислорода ( $\bullet$ ).

$$R(D_n) = \chi[\sigma_f \Phi P_f + \sigma_d \Phi P_d] + (1 - \kappa)[f_n(\text{O}_2) + f_d(\text{O}_2)]P_n - G_b(D_n)B; \quad (26)$$

$$R(\text{NH}_4^+) = \kappa \varepsilon [f_n(\text{O}_2) + f_d(\text{O}_2)]D - \Phi \left( \frac{\beta_a}{\beta_t} \right) (\sigma_f P_f + \sigma_d P_d) + \quad (2в)$$

$$+ [\mu_s H_s + \mu_l H_l + \mu_n Z_n + \mu_b B] - k_1 f_n(\text{O}_2) \text{NH}_4^+ - k_8 \text{NH}_4^+ \text{MnO}_2;$$

$$R(\text{NO}_2) = k_1 f_n(\text{O}_2) \text{NH}_4^+ - k_2 f_n(\text{O}_2) \text{NO}_2 + k_3 f_d(\text{O}_2) \text{NO}_3^- - \quad (2г)$$

$$- k_4 f_d(\text{O}_2) \text{NO}_2;$$

$$R(\text{NO}_3) = k_2 f_n(\text{O}_2) \text{NO}_2 - k_3 f_d(\text{O}_2) \text{NO}_3^- - \Phi \left( \frac{\beta_a}{\beta_t} \right) (\sigma_f P_f + \sigma_d P_d) - \quad (2д)$$

$$- \alpha_7 k_7 \text{NO}_3^- \text{Mn}^{2+},$$

где, согласно [5],  $\beta_a$  – функция ограничения аммония,  $\beta_n$  – функция ограничения нитрата,  $\beta_t = \beta_a + \beta_n$ . Коэффициенты уравнений (2а) – (2д) описаны в табл. 1. Согласно [5] функция  $f_n(\text{O}_2)$  представляет ограничение по кислороду на эффективность протекания процесса при концентрации кислорода  $[\text{O}_2] \geq 3$  мкМ и имеет вид:

$$f_n(\text{O}_2) = \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + R_O},$$

где  $R_O = 10$  мкМ – константа насыщения.

Таблица 1. Коэффициенты азотного и окислительно-восстановительного блоков согласно данным, приведенным в [6, 13]

Название и обозначение коэффициента	Значение
Скорость разложения взвешенного органического вещества, $\varepsilon$	0,15 мкМ в день
Часть взвешенного органического вещества, которая непосредственно преобразовывается в аммоний, $\kappa$	0,85
Стехиометрические коэффициенты, $\alpha_0, \alpha_\varepsilon, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_5, \alpha_6, \alpha_7, \alpha_8$	8,6; 0,2; 5,3; 8,6; 0,5; 0,5; 0,4; 1,5
Скорость окисления аммония кислородом, $k_1$	0,1 мкМ в день
Скорость окисления нитрита кислородом, $k_2$	0,25 мкМ в день
Скорость восстановления нитрата, $k_3$	0,05 мкМ в день
Скорость восстановления нитрита, $k_4$	0,01 мкМ в день
Скорость окисления сероводорода кислородом, $k_5$	0,05 мкМ в день
Скорость окисления растворенного марганца кислородом, $k_6$	0,1 мкМ в день
Скорость окисления растворенного марганца нитратом, $k_7$	0,1 мкМ в день
Скорость окисления аммония взвешенным марганцем, $k_8$	0,1 мкМ в день
Скорость окисления сероводорода взвешенным марганцем, $k_9$	100,0 мкМ в день
Скорость распада карбоната марганца, $k_{10}$	190 м/день
Скорость восстановления сероводорода, $k_s$	0,001 мкМ в день
Скорость оседания взвешенного марганца, $w_s$	15,0 м/день

Аэробная скорость разложения вещества уменьшается с уменьшением концентрации кислорода и исчезает, когда концентрация становится меньше 3 мкМ. Когда количества кислорода недостаточно, то разложение органического вещества происходит анаэробно с использованием нитратов. Этот процесс происходит при концентрации кислорода  $[O_2] < 3$  мкМ и контролируется функцией

$$f_d(O_2) = \frac{K_O}{O_2 + K_O},$$

где  $K_O = 2,5$  мкМ. Максимальная скорость анаэробного разложения вещества при концентрации кислорода, равной нулю, и уменьшается при возрастании его концентрации. При  $[O_2] \geq 3$  мкМ  $f_d(O_2) = 0$ .

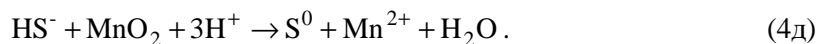
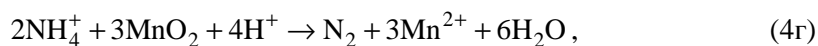
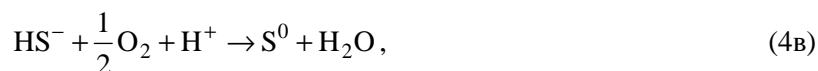
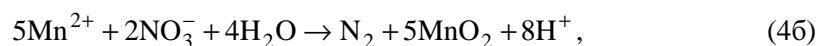
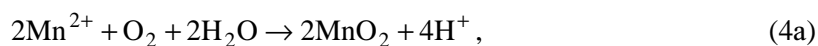
Окислительно-восстановительных процессы описываются в третьем блоке биогеохимической подмодели и проходят при участии кислорода ( $O_2$ ), нитратов ( $NO_3^-$ ), сероводорода ( $HS^-$ ), аммония ( $NH_4^+$ ), растворенного и взвешенного марганца ( $Mn^{2+}$ ,  $MnO_2$ ), элементной серы ( $S^0$ ). В качестве начальных условий используются начальные профили кислорода, нитратов, сероводорода, растворенного марганца (см. рис. 1) [5, 6]. Граничные усло-

вия задаются согласно (1). Для уравнения кислорода граничные условия на поверхности моря задаются следующим образом:

$$\left[ (K_H + v_b) \frac{\partial O_2}{\partial z} \right]_{z=0} = V_p [O_2^{sat} - O_2|_{z=0}], \quad (3)$$

где  $V_p = 3$  м/день – скорость поступления кислорода из атмосферы в море;  $O_2^{sat}$  – концентрация насыщения кислородом, рассчитывается по уравнениям UNESCO [14] через значения температуры и солёности.

На нижней границе области моделирования задаются концентрации сероводорода и растворенного марганца, равные 152,0 и 6,27 мкМ, соответственно. Выбор этих значений аналогичен выбору значения концентрации аммония на нижней границе. Химические уравнения, описывающие окислительно-восстановительные процессы в модели:



Слагаемые типа источников-стоков для окислительно-восстановительного блока описываются выражениями:

$$R(O_2) = \alpha_0[\sigma_d \Phi P_d + \sigma_f \Phi P_f] - \alpha_e \mathcal{E}_n(O_2) P_n - \alpha_2 k_1 f_n(O_2) NH_4 - \alpha_3 k_2 f_n(O_2) NO_2 - \alpha_5 k_5 O_2 HS^- - \alpha_6 k_6 O_2 Mn^{2+}, \quad (5a)$$

$$R(HS^-) = -k_5 O_2 HS^- - k_9 HS^- MnO_2, \quad (5б)$$

$$R(S^0) = k_5 O_2 HS^- + k_9 HS^- MnO_2 - k_3 S^0, \quad (5в)$$

$$R(Mn^{2+}) = \alpha_8 k_8 NH_4^+ MnO_2 + k_9 HS^- MnO_2 - k_6 O_2 Mn^{2+} - k_7 NO_3^- Mn^{2+}, \quad (5г)$$

$$R(MnO_2) = k_6 O_2 Mn^{2+} + k_7 NO_3^- Mn^{2+} - \alpha_8 k_8 NH_4^+ MnO_2 - k_9 HS^- MnO_2. \quad (5д)$$

Коэффициенты уравнений (5a) – (5д) приведены в табл. 1.

## 2. Сезонная изменчивость некоторых параметров модели.

Учет сезонной изменчивости атмосферных параметров и вертикальной скорости течений позволил получить корректное периодическое воспроизведение как физических, так и биогеохимических параметров. Представленные на рис. 2 сезонные профили температуры и солёности описывают основные термохалинные особенности структуры: холодный промежуточ-

ный слой в весенне-осенний период, ярко выраженный квазиоднородный слой в августе.

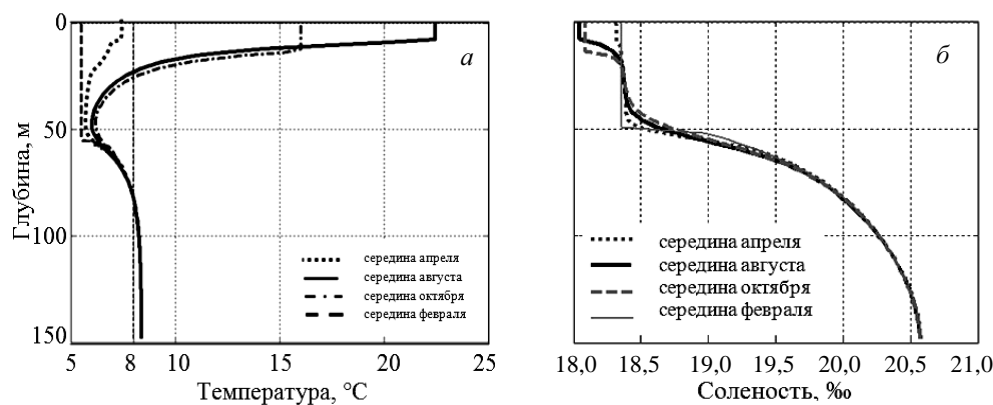


Рис. 2. Сезонные профили: а – температуры; б – солёности.

Для описания биологических параметров существенную роль играет распределение нитратов. На рис. 3, а представлена пространственно-временная изменчивость концентрации нитратов. Видно, что до марта, периода цветения фитопланктона, концентрация нитратов на поверхности увеличивается за счет зимней конвекции. После этого происходит потребление нитратов фитопланктоном и содержание биогенов в поверхностном слое моря уменьшается. На глубине около 50 м в течение всего года наблюдается максимум нитратов. На диаграмме (см. рис. 3, б) видно, что для глубоководной части моря максимум фитопланктона приходится на март, когда верхний слой моря насыщен биогенами и условия освещенности благоприятны для фотосинтеза.

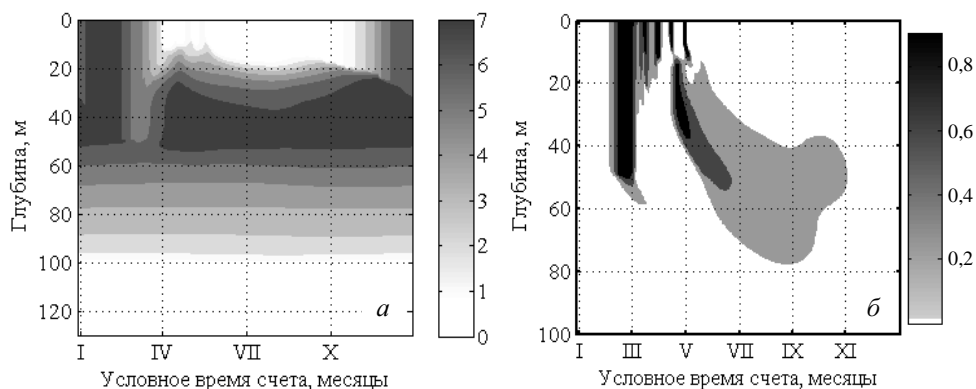


Рис. 3. Пространственно-временная изменчивость концентрации (в мкМ): а – нитратов, б – фитопланктона.

### 3. Моделирование марганцевого цикла

#### 3.1. Первый численный эксперимент.

На границе субкислородной – анаэробной зон протекают окислительно-восстановительные реакции. Эти реакции контролируют нисходящий поток



нитратов и восходящие потоки аммония и сероводорода. Как отмечалось ранее, в процессах взаимодействия двух различных экосистем Черного моря марганцу принадлежит роль особого химического элемента, свойства которого в значительной мере чувствительны к изменению окислительно-восстановительных условий среды [11]. Как видно из профиля концентрации растворенного марганца (см. рис. 1), в поверхностных водах наблюдается низкое содержание растворенного марганца (0,2 мкМ); для субкислородной зоны характерен скачок его концентрации с последующим достижением максимальных концентраций (до 8 мкМ) в первых десятках метров анаэробной зоны; ниже этой области наблюдается уменьшение содержания растворенного марганца до 6 мкМ.

Растворенный марганец под действием вертикальных движений и процессов диффузии поднимается с глубины своего промежуточного максимума (около 200 – 300 м) до нижней границы субкислородной зоны, где происходит его окисление растворенным кислородом и нитратами, поступающими из аэробной зоны, с образованием оксида марганца (IV). Последний вступает в реакции с поднимающимися из глубины аммонием и, что наиболее важно, сероводородом. При взаимодействии оксида марганца (IV) с сероводородом происходит восстановление сульфида водорода до серы. Таким образом, оксид марганца (IV) выступает своеобразным барьером, который препятствует поступлению сероводорода, опасного химического соединения для всего живого, в верхние слои экосистемы.

В рамках предложенной модели проведено моделирование окислительно-восстановительных процессов согласно уравнениями (4а) – (4д). Расчет проводился на 30 лет.

Анализ полученных результатов показал, что в течение всего расчетного времени происходило увеличение концентрации растворенного марганца на нижней границе субкислородной зоны (см. рис. 4). Содержание растворенного марганца в этой области не соответствует данным из наблюдений [6, 11]. Накопление этой формы марганца на данной глубине происходит в результате восстановления взвешенной формы марганца в процессе взаимодействия с сероводородом. В то же время наблюдалось уменьшение концентрации растворенного марганца вплоть до исчезновения его промежуточного максимума на глубинах 250 – 300 м. Это произошло в результате процессов вертикальной адвекции и диффузии, которые привели к перераспределению растворенного марганца внутри анаэробной зоны (см. рис. 4) и нарушению профиля вещества. Последствием увеличения концентрации растворенного марганца в субкислородной зоне является уменьшение концентрации нитратов (см. рис. 5), с которыми марганец вступает в реакцию с образованием оксида марганца (IV). Существование баланса нитратов в системе важно, поскольку нитраты являются источником питания для двух групп фитопланктона, а значит, являются определяющим элементом для поддержания баланса всей экологической системы.

Таким образом, применение системы уравнений (4а) – (4д) при моделировании 600-метрового слоя моря не позволило получить корректное пространственно-временное изменение одного из основных химических элементов окислительно-восстановительных процессов.

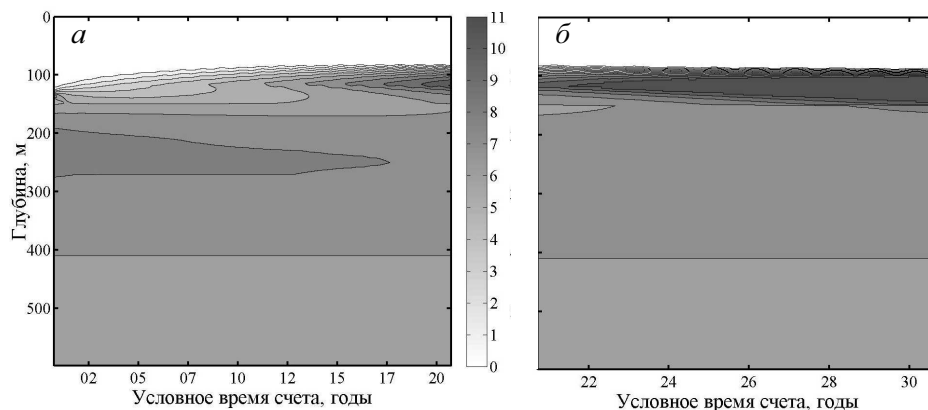


Рис. 4. Пространственно-временная изменчивость растворенного марганца  $Mn^{2+}$  (в  $\mu M$ ) согласно первому модельному расчету: *a* – первые 20 лет расчета; *б* – последние 10 лет расчета.

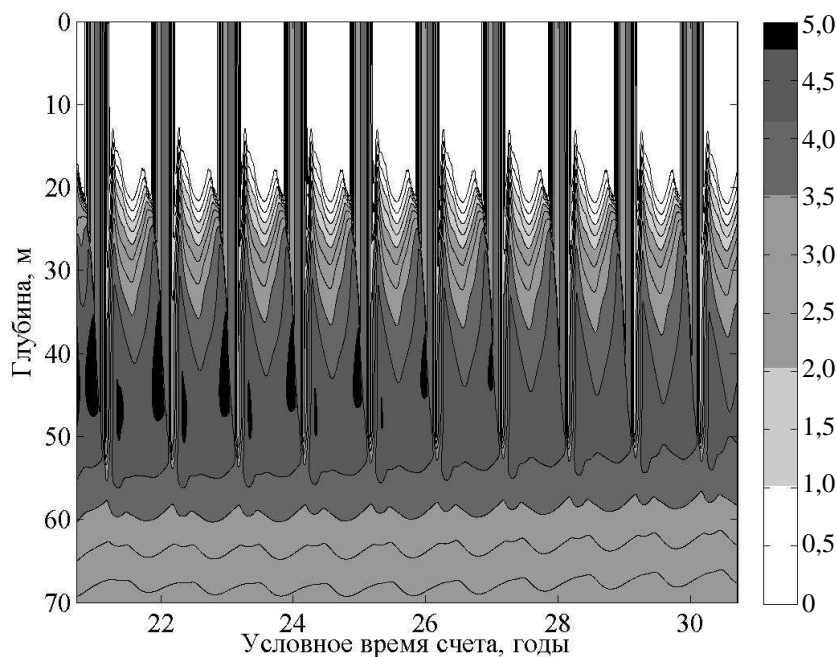


Рис. 5. Пространственно-временная изменчивость концентрации нитратов  $NO_3^-$  (в  $\mu M$ ) согласно первому модельному расчету (последние 10 лет).

### 3.2 Второй численный эксперимент.

Отметим, что в [5, 13] при использовании уравнений (4а) – (4д) было получено периодическое решение для центральной части бассейна, но они были применены для верхнего 150-метрового слоя моря, на нижней границе которого задавалась постоянная концентрация растворенной формы марганца и не учитывался промежуточный максимум вещества внутри анаэробной зоны.

Следовательно, для описания процессов в толще вод 0 – 600 м необходимо использование более полной системы химических реакций.

Существует необходимость включить те процессы, которые препятствуют увеличению содержания растворенного марганца вблизи нижней границы субкислородной зоны, сохраняя в то же время его промежуточный максимум внутри анаэробной зоны. Одним из решений этой задачи может служить включение реакций, описанных в [15].



Эти реакции (6a, 6b) описывают переход растворенного марганца в его взвешенную форму – карбонат марганца (II) – в верхних слоях анаэробной зоны и затем растворение карбоната марганца (II) в более глубоких слоях моря.

Следует отметить, что карбонат марганца (II) обладает высокой скоростью осаждения, в результате чего он быстро опускается в глубокие слои анаэробной зоны и восстанавливается до растворенной формы марганца в слое его промежуточного максимума. Тем самым происходит поддержание содержания растворенного марганца на уровне 8 мкМ на глубинах 200 – 300 м.

Исходя из этого, перепишем слагаемое типа источники-стоки (5г) для уравнения растворенного марганца и добавим слагаемое для уравнения карбоната марганца (II):

$$R(\text{Mn}) = \alpha_8 k_8 \text{NH}_4 \text{MnO}_2 + k_{10} \text{MnCO}_3 - k_6 \text{O}_2 \text{Mn}^{2+} - k_7 \text{NO}_3 \text{Mn}^{2+} , \quad (7a)$$

$$R(\text{MnCO}_3) = k_9 \text{HS}^- \text{MnO}_2 - k_{10} \text{MnCO}_3 . \quad (7b)$$

Граничные условия на нижней границе области моделирования для карбоната марганца (II) задавались следующим образом:

$$\left[ (K_H + v_b) \frac{\partial \text{MnCO}_3}{\partial z} \right] = 0, \text{ при } z = 0, H .$$

Модельный расчет, проведенный с уточнением системы уравнений, описывающей окислительно-восстановительные реакции, позволил получить периодическое решение для всех компонент экологической системы, в том числе и для растворенного марганца. На рис. 6, представляющем собой пространственно-временную диаграмму распределения  $\text{Mn}^{2+}$ , хорошо просматриваются периодические меняющаяся концентрация вещества на нижней границе субкислородной зоны и наблюдается промежуточный максимум вещества (8 мкМ) на глубинах 210 – 300 м.

Выше изложенные предположения и результаты полученных расчетов по модели, можно проиллюстрировать схемой марганцевого цикла для 600-метровой области глубоководной части моря, изображенной на рис. 7.

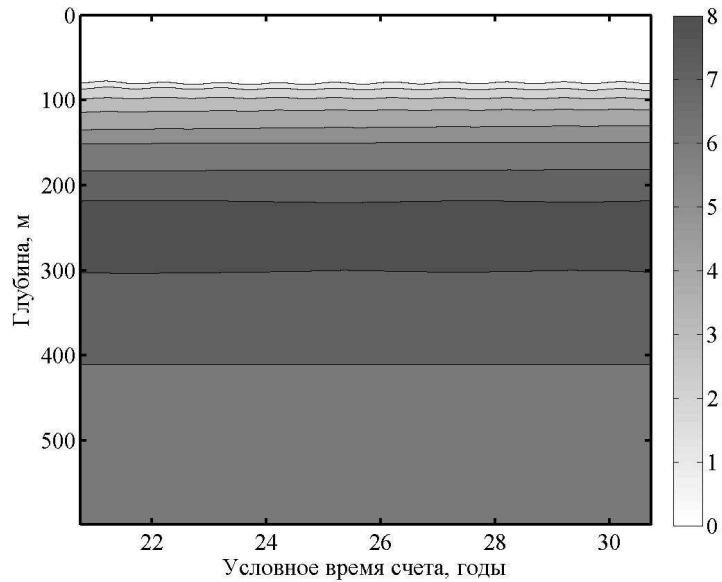


Рис. 6. Пространственно-временная изменчивость растворенного марганца  $Mn^{2+}$  (в  $\mu M$ ) согласно второму модельному расчету.

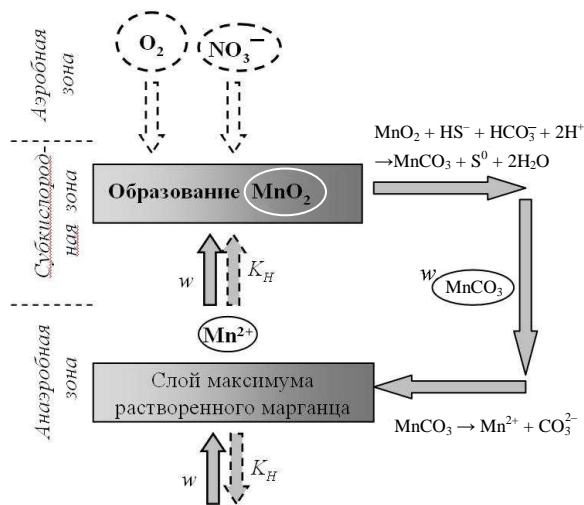


Рис. 7. Схема марганцевого цикла для 600-метровой области глубоководной части Черного моря.

Растворенный марганец под действием процессов вертикальной турбулентной диффузии и вертикальных движений поступает из глубоких слоев анаэробной зоны, в частности из слоя своего промежуточного максимума, вверх. На нижней границе субокислородной зоны  $Mn^{2+}$  вступает в реакцию окисления с растворенным в воде кислородом и нитратами, которые поступают из аэробной зоны. В результате этого взаимодействия образуется оксид марганца (IV), который затем вступает в реакцию с сероводородом. Образовавшийся карбонат марганца обладает высокой скоростью оседания. Внутри анаэробной зоны, ко-

гда происходит изменение условий на бескислородные, карбонат марганца растворяется с образованием растворенного марганца, тем самым поддерживая слой промежуточного максимума постоянным.

Структура субкислородной зоны, полученная во втором численном эксперименте, представлена на рис. 8. Представленные на рис. 8 профили сероводорода, растворенного марганца, серы и нитратов описывают основные особенности субкислородной зоны и качественно совпадают с судовыми измерениями [5].

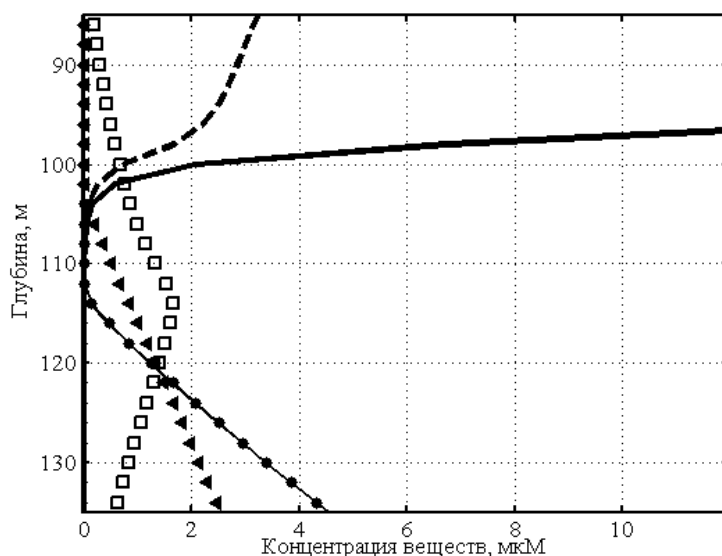


Рис. 8. Профили сероводорода (—●—), растворенного марганца (▲), элементарной серы (□), нитратов (штриховая линия), кислорода (сплошная).

### Закключение.

Одним из важных химических элементов, участвующих в процессах окисления и восстановления в Черном море, является растворенный марганец. Поэтому в работе был рассмотрен окислительно-восстановительный цикл глубоководной части моря на базе реакций с участием марганца. На основании проведенных численных экспериментов был сделан вывод, что для корректного описания окислительно-восстановительных процессов, протекающих на границе субкислородной-анаэробной зон, следует учитывать образование твердой фазы марганца – карбоната марганца (II). За счет высокой скорости оседания карбонат марганца (II) быстро опускается в более глубокие слои анаэробной зоны и восстанавливается, тем самым поддерживая промежуточный максимум содержания растворенного марганца на глубинах 200 – 300 м.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Konovalov S.K., Murray J.W.* Variations in the chemistry of the Black Sea on a time scale of decades (1960 – 1995) // *Journal of Marine Systems*. – 2001. – Vol. 31. – P. 217-243.
2. *Oguz T.* Role of physical processes controlling oxycline and suboxic layer structures in the Black Sea // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2000. – Vol. 16, № 2. – P. 101029-101042.
3. *Murray J.W., Izdar E.* The 1988 Black Sea Oceanographic Expedition: Overview and new discoveries // *Oceanography*. – 1989. – Vol. 2. – P. 15-21.
4. *Якушев Е.В.* Моделирование тонкой гидрохимической структуры редокс-зоны Черного моря / Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря. – М.: Наука, 2002. – С. 201-211.
5. *Oguz T., Ducklow H., Malanotte-Rizzoli P.* Modeling distinct vertical biogeochemical structure of the Black Sea: Dynamical coupling of the oxic, suboxic, and anoxic layers // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2000. – Vol. 14, № 4. – P. 1331-1352.
6. *Konovalov S.K., Murray J.W., Luther G.W. et al.* Processes controlling the redox budget for the oxic/anoxic water column of the Black Sea // *Deep-Sea Res. Part II*. – 2006. – Vol. 53. – P. 1817-1841.
7. *Кубрякова Е.А., Коротаев Г.К.* Влияние вертикальной скорости на воспроизведение изменчивости термохалинной структуры верхнего слоя морского бассейна // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2011. – Вып. 25, том 2. – С. 220-239.
8. *Basturk O., Tugrul S., Konovalov S. et al.* Effects of Circulation on the Spatial Distributions of Principle Chemical Properties and Unexpected Short-and Long-Term Changes in the Black Sea / Ecosystem Modeling as a Management Tool for the Black Sea: Proceedings of the NATO TU Black Sea project NATO ASI Series B: Environmental security. – Kluwer: Dordrecht. – 1997. – Vol. 47. – P. 39-55.
9. *Konovalov S.K., Ivanov L.I., Samodurov A.S.* Fluxes and budget of sulfide and ammonia in the Black Sea anoxic layer // *Journal of Marine Systems*. – 2001. – Vol. 31. – P. 203-216.
10. *Еремеев В.Н., Иванов Л.И., Коновалов С.К. и др.* Роль потоков кислорода, сульфидов, нитратов и аммония в формировании гидрохимической структуры основного пикноклина и анаэробной зоны Черного моря // *Морской гидрофизический журнал*. – 2001. – № 1. – С. 64-82.
11. *Розанов А.Г., Волков И.И.* Марганец в Черном море / Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря. – М.: Наука. – 2002. – С. 190-200.
12. *Uppala S.M., Kallberg P.W., Simmons A.J. et al.* The ERA-40 re-analysis // *Quart. Journ. Royal. Meteorol. Soc.* – 2005. – Vol. 131, № 612. – P. 2961-3012.
13. *Oguz T., Murray J.W., Callahan A.* Modeling redox cycling across the suboxic-anoxic interface zone in the Black Sea // *Deep-Sea Res. I*. – 2001. – Vol. 48. – P. 761-787.
14. *United Nations Education, Science, and Cultural Organization*, Progress on oceanographic tables and standards 1983 – 1986: work and recommendations of UNESCO/SCOR/ICES/IAPSO Joint Panel, Tech. Pap. Mar. Sci. – 1996. – Vol. 50. – 59 p.
15. *Konovalov S.K., Samodurov A.S., Oguz T. et al.* Parameterization of iron and manganese cycling in the Black Sea suboxic and anoxic environment // *Deep-Sea Res. I*. – 2004. – Vol. 51. – P. 2027-2045.

Материал поступил в редакцию 15.12.2012 г.

*АНОТАЦІЯ* У даній роботі запропонована удосконалена біогеохімічна модель Чорного моря, яка була основна на моделі Т. Огуза. Запропонована модель враховує сезонну мінливість атмосферних параметрів, вплив вертикальних рухів. У роботі проводиться дослідження хімічної структури верхнього 600-метрового шару глибоководної частини басейну. На основі чисельних розрахунків показано, що для отримання періодичного рішення в шарі 0 – 600 м необхідно використовувати більш повну систему хімічних реакцій, яка запропонована в роботі. В результаті проведених розрахунків було отримано періодичне рішення для всіх компонент біогеохімічної системи, у тому числі для марганцю, як одного з основних елементів окисно-відновних процесів у Чорному морі.

*ABSTRACT* In this paper an improved biogeochemical model of the Black Sea on the basic model T. Oguz was proposed. The proposed model takes into account the seasonal variability of atmospheric parameters, the influence of vertical motions. In this paper the investigation of the chemical structure of the upper 600-m layer of the deep basin was carried out. On the basis of numerical calculations it was shown in order to get the periodic solutions in the layer 0 – 600 m it is need to use a more complete set of chemical reactions, which is offered in this paper. As a result of these calculations periodic solution for all components of the biogeochemical system, including manganese, as an essential element of redox processes in the Black Sea, was obtained.