

УДК 543.34:517.949.8(262.54)

К МОДЕЛИРОВАНИЮ КРУГОВОРОТА АЗОТА  
В АЗОВСКОМ МОРЕА.М.Бронфман В.Г.Ильичев  
(АзНИИРХ) (НИИМ и ИМ СКНЦ ВШ)

Соединения азота – одна из незаменимых геохимических субстанций – определяют биологическую продуктивность водоемов. В процессе биогенеза азот проходит сложный цикл последовательных превращений с промежуточными продуктами в виде минеральных соединений – аммония, нитритов и нитратов, представляющих собой материальную основу фотосинтеза. Продолжительность полного цикла азота в водоеме определяет формирование продуктивности водоема, исходное же количество связанного азота играет в этом процессе второстепенную роль. Так, по расчетам И.К.Шеломова и А.Я.Алдакимовой /7/, на базе поступающих в Азовское море минеральных соединений азота может быть синтезировано лишь около 3–4% фактически наблюдаемого в море количества органического вещества. Остальная его часть формируется в результате многократного использования промежуточных продуктов распада. По нашим расчетам, выполненным по методу В.Г.Дацко /5/, в среднем для 1952–1973 гг. в течение года в Азовском море завершается около четырех циклов азота; при благоприятном сочетании гидрометеорологических и биохимических условий их число возрастает до 8.

В предлагаемой работе предпринята попытка создать один из транзитных блоков общей имитационной модели Азовского моря, задача которого выдать в последующие блоки информацию о количестве образующегося в процессе круговорота азота его органических и минеральных форм. Из-за недостаточности эмпирических данных не были исследованы анаэробные превращения аминокислот,  $NO_2$  и  $NO_3$  в свободный азот, а также его фиксацию из атмосферы. Цикл рассматривался в следующей последовательности:

остатки животных и растительных организмов  $\longrightarrow$   
 $\longrightarrow$  белковоподобные азотсодержащие соединения  $\longrightarrow NH_4 \longrightarrow$   
 $\longrightarrow$  (белки, аминокислоты)  $\longrightarrow NO_2 \longrightarrow NO_3$  .

Двения круговорота азота будем обозначать соответственно  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  и  $X_5$ . Входом в модель является  $X_1$ , информация по которому поступает из соответствующих блоков общей имитационной модели моря, выходом —  $X_2, \dots, X_5$ . Все расчеты проводились для семи характерных районов Азовского моря, временной шаг счета выбран равным 5 суткам.

Структура и функции общей имитационной модели предполагают, что в рассматриваемый блок, кроме численной информации по  $X_1$ , поступает также информация по следующим факторам: температуре вод моря, содержанию в них кислорода, объему материкового стока и атмосферных осадков, расходам азовского и черноморского потоков через Керченский пролив. Первые два фактора регулируют скорость геохимических циклов в море, остальные являются элементами его баланса. В расчетах приток азота через Керченский пролив принимался равным произведению расхода черноморского потока и средней многолетней концентрации  $N_{\text{орг.}}$  и  $N_{\text{мин.}}$  в Черном море, равной соответственно 250 и 100 мг/м<sup>3</sup> /5/, сток азота в Черное море — равным произведению расхода азовского течения на концентрацию интересующих нас градиентов, полученных для предпроливного района в результате расчета за предшествующую пятидневку. Концентрация азота в атмосферных осадках считалась равной 140 мг/м<sup>3</sup> /4, 6/. Количество связанного азота, поступающего в рассматриваемые районы моря с материалом абразии берегов, принималось постоянным. При этом с некоторой погрешностью допускалось, что в атмосферных осадках азот в основном представлен в виде  $NH_4$ , а в абразионном материале — органическими соединениями почвенного гумуса. В этой связи указанные компоненты соответственно включались в  $X_3$  и  $X_2$ .

Для более полного представления о цикле азота необходима также количественная информация о двухстороннем его обмене в системе "вода-грунт". По аналогии с Рижским заливом Балтийского моря /2/ примем, что в донные осадки ежегодно переходит около 10% от запаса валового азота в пелагиали. Для избранного нами шага времени это составляет 0,14%. Подобная оценка, конечно, является сугубо приближенной, поскольку обмен в системе "вода-грунт" явление двухстороннее и направление и интенсивность миграции зависят от конкретных гидрометеорологических ситуаций /1/.

Чтобы хотя бы частично дифференцировать этот процесс было принято, что донные отложения адсорбируют биогенные элементы при концентрации кислорода выше 4 мг/л. При более низких его концентрациях миграция азота в направлении "пелагиаль - дно" считалась равной нулю. Подобная оценка несовершенна; уточнить эту часть модели - одна из важнейших задач дальнейших исследований.

Как уже отмечалось, учет балансовых компонентов не может обосновать расчет фактического содержания в море исследуемых азотсодержащих соединений. Необходимо учитывать также внутренний круговорот азота с разделением его превращений на отдельных участках цикла. По сути дела, задача сводится к построению системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса, и к расчету входящих в них коэффициентов перехода.

Учитывая замкнутость рассматриваемой системы:

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -k_1 x_1 \\ \dot{x}_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2 \\ \dot{x}_3 = k_2 x_2 - k_3 x_3 \\ \dot{x}_4 = k_3 x_3 - k_4 x_4 \\ \dot{x}_5 = k_4 x_4 \end{cases} \quad (I)$$

Входящие в состав приведенных уравнений коэффициенты  $k_i$  в основном зависят от температуры  $T$  и содержания кислорода  $q$ , величина которых определяет скорость круговорота азота в море. Дополняя формулу Крога /3/, учитывающую только термический фактор, запишем

$$k_i(T, q) = (k_0)_i \cdot q \cdot 2^{\frac{T-10}{10}} \quad (2)$$

где  $(k_0)_i$  - скорость реакции при  $T = 10^{\circ}$ .

Указанный способ оценки  $k_i$ , с определенными допущениями, пригоден для расчета  $k_2, k_3, k_4$ . Однако для описания перехода к такому многокомпонентному продукту, каким являются белковоподобные азотсодержащие соединения, т.е. для  $X_1 \rightarrow X_2$ , необходимо несколько уточнить приведенную выше зависимость

Согласно /3/ распад органического вещества ( $L_{\text{орг.}}$ ) до минеральных продуктов описывается уравнением

$$\frac{d}{dt} L_{opz} = -k \cdot L_{opz} \cdot \left(1 - e^{-\frac{q}{q_0}}\right), \quad (3)$$

где  $q$  — константа, характеризующая зависимость скорости разложения от недостатка кислорода ( $q_0 = 0,3 \text{ мгO}_2$ );

$k$  — константа разложения, равная  $k_0 \cdot 2^{\frac{T-10}{10}}$ , ( $k_0 = 0,1$ ).

Допуская, что переход от  $X_1$  к  $X_2$  осуществляется по уравнению (3) и, считая, что значения  $(k_0)_i$  неизвестны, запишем систему (I) в виде

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -(k_0)_1 \cdot x_1 \cdot 2^{\frac{T-10}{10}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{q}{q_0}}\right) \\ \dot{x}_2 = (k_0)_1 \cdot x_1 \cdot 2^{\frac{T-10}{10}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{q}{q_0}}\right) - (k_0)_2 \cdot q \cdot 2^{\frac{T-10}{10}} \cdot x_2 \\ \dot{x}_3 = q \cdot 2^{\frac{T-10}{10}} \cdot [(k_0)_2 x_2 - (k_0)_3 x_3] \\ \dot{x}_4 = q \cdot 2^{\frac{T-10}{10}} \cdot [(k_0)_3 x_3 - (k_0)_4 x_4] \\ \dot{x}_5 = (k_0)_4 \cdot q \cdot 2^{\frac{T-10}{10}} \cdot x_4 \end{cases} \quad (4)$$

Величины  $(k_0)_i$  могут быть найдены при условии, что известны вектор  $\bar{x}(0)$ , т.е. содержание исследуемых ингредиентов в какой-то фиксированный начальный период времени, и  $\bar{x}(\tau)$  — то же в конце этого периода. За начало отсчета принимали значения  $\bar{x}(0)$ , зафиксированные в соответствующих районах Азовского моря в начале июля. Результаты, полученные в начале августа, рассматривали как  $\bar{x}(\tau)$ . Таким образом, полученные количественные характеристики внутреннего круговорота азота относятся к лету. Их значения для остальных сезонов рассчитываются так же.

Коэффициент  $(k_0)_1$  для лета 1971 г., рассчитанный ЭВМ БЭСМ-4, равен 0,0033. Учитывается, однако, что расчет был произведен для интервала, равного одному месяцу, а переход от планктонного детрита к белкам и аминокислотам при температуре воды около  $20^0$  завершается обычно в течение 4–5 суток, действительная величина  $(k_0)_1$  ориентировочно может быть принята равной 0,018. Величина коэффициентов

$$(K_0)_2 = 0,522, (K_0)_3 = 0,114 \text{ и } (K_0)_4 = 119,5.$$

Естественно, что приведенные значения  $(k_0)_i$  могут рассматриваться лишь как первое приближение к действительности. Дальнейшее совершенствование блока, описывающего динамику фитопланктона, позволит получать биомассы и объемы потребления минеральных соединений азота с дискретным шагом, равным 5 суткам. Введение в рассматриваемый блок указанной информации позволит уточнить значения переходных коэффициентов.

Машинный расчет  $(k_0)_i$  выполнялся методом последовательных приближений, причем коэффициенты, которые позволяют получить значения  $X_i$ , близкие к действительно наблюдающимся в момент  $\tau$ , считались истинными и в неизменном виде принимались для дальнейших расчетов. Блок-схема подбора  $(k_0)_i$  представлена на рис.1, где  $b_i$  - конечный вектор рассматриваемой системы (в данном случае ее состояние в начале августа);  $\varepsilon_i$  - первоначальное, заведомо малое значение  $(k_0)_i$ , от которого начинается его приближение;  $\delta$  - заданная точность приближения  $X_i(\tau)$  и  $b_i$ ;  $n$  и  $m$  - верхняя и нижняя границы интервала для  $(k_0)_i$ . Величину  $n$  при  $S = 0$  вычисляли по блоку 1, дальнейший расчет  $(k_0)_i$  осуществлялся по блоку 2 (условие  $S = 1$ ).

Зная численные значения  $(k_0)_i$  можно перейти к расчету вектора азота  $\bar{X}_2(t)$  для любого заданного района моря ( $k$ ) в момент  $t$ , расчет представлен на рис.2, в котором  $\bar{v}_2(t)$  - вектор, включающий: а) внешние поступления азота с речным стоком, атмосферными осадками, абразией берегов; б) - обмен через Керченский пролив и в) информацию о массе отмерших организмов и фитопланктона, выдаваемую другими блоками имитационной модели Азовского моря. Переход азота в донные отложения при условии содержания кислорода  $CO_2$  более 4 мл/л может быть оценен коэффициентом  $K = 0,1$ . При  $CO_2$  менее 4 мл/л обмен в системе "вода-грунт" считался равным нулю.

Предлагаемый подход и способ расчета концентрации отдельных продуктов круговорота азота в Азовском море был испытан на примере лета 1971 г. и показал удовлетворительные результаты. Решение же задачи для всего годового цикла делает необходимым выполнение специальных гидрохимических наблюдений, позволяющих получить  $(k_0)_i$  для остальных периодов года.

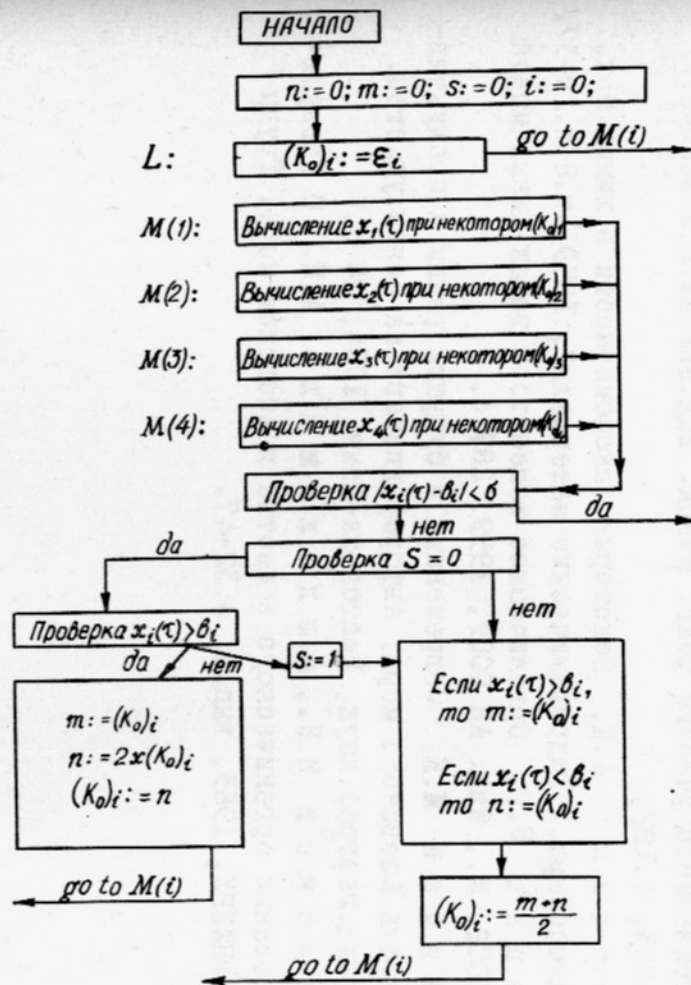


Рис.1

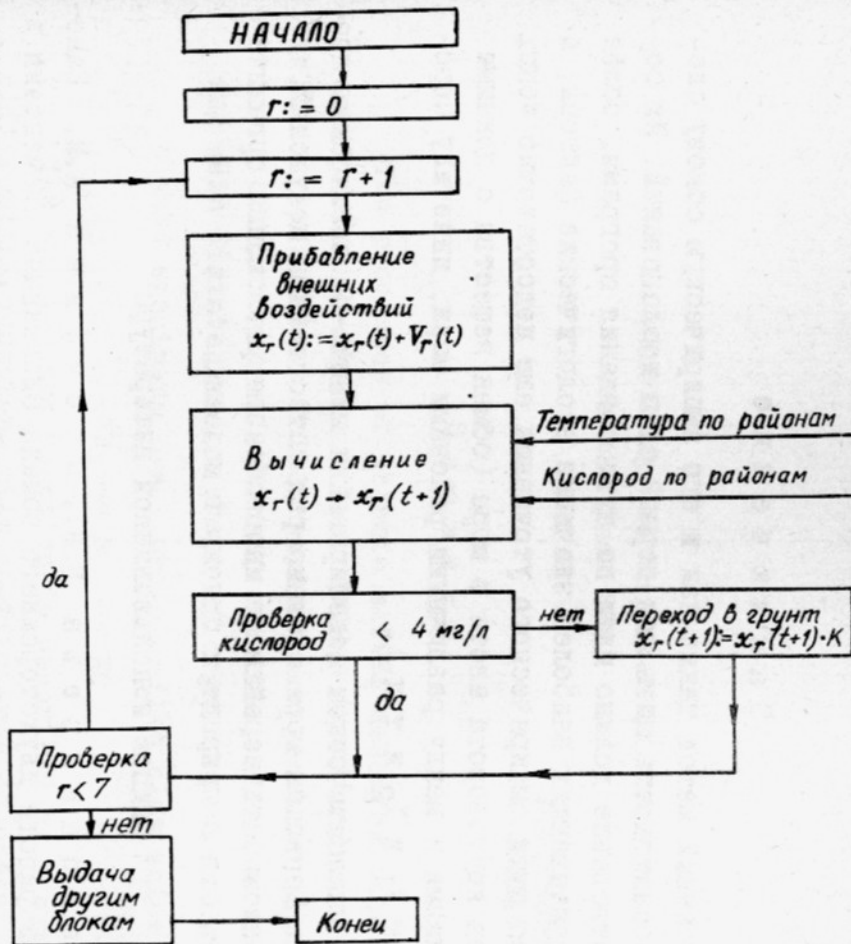


Рис.2

## З а к л ю ч е н и е

Описанный метод также как и его эмпирическую основу следует рассматривать лишь как первый этап исследований. Их совершенствование должно идти по пути создания программ, более полно учитывающих наиболее значимые экологические факторы, а также по пути эмпирического уточнения еще недостаточно ясных моментов круговорота азота в море (обмен вещества с донными отложениями и между различными районами моря, кинетику переходов от  $X_1$  к  $X_2$  и т.д.).

При математическом моделировании химико-биологических процессов в Азовском море сделано ряд естественных допущений, что дает возможность перейти от многообразия разложения органических веществ в природе к одному в модели.

### Список использованной литературы

1. А л е к с а н д р о в а З.В., Б р о н ф м а н А.М. Закономерности двухстороннего обмена биогенными элементами в контактном слое "вода-грунт" на примере Азовского моря. Тез. докл. VI научной конф. по химии моря. М., 1972, с.4-6.
2. А у н и н ь ш Э.А. Биогенные элементы в воде Рижского залива. Тр. ГОИН, 1963, вып.83, с.74-83.
3. Б и о л о г и ч е с к и е процессы и самоочищение на загрязненном участке реки. Минск, изд. БГУ им. В.Л. Ленина, 1973, с.192.
4. Г и р е н к о А.Х. Некоторые закономерности в химии вод, атмосферы. "Гидрохимические материалы", 1959, т.8, с.19-37.
5. Д а ц к о В.Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М., Изд. АН СССР, 1959, 287 с.
6. С п и ч а к М.К. Современный и будущий режим и продуктивность Азовского моря. Автореф. диссерт. на соиск. уч. степ. канд. географ. наук, Ростов-на-Дону, 1964, 24 с.
7. Ш е л о м о в И.К., А л д а к и м о в а А.Я. О продуцировании органического вещества в Азовском море. Труды АЗНИИРХ, 1963, вып.6, с.32-47.

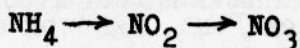
To modelling the turnover of nitrogen  
in the Azov Sea.

A.M. Bronfman,  
V.G. Ilyichev

S u m m a r y

The processes of organic matter decomposition are very complicated in the Azov Sea. From a practical point of view it is impossible to follow ways of emergence of such mineral forms of nitrogen as ammonia, nitrites, nirates. The following main disintegration chain of organic matter is compiled:

Dead specimens → protein-like clay acids →



The multi-stage reaction is described by a system of differential equations with coefficients dependent upon the oxygen content and temperature. The model includes also such environmental factors as an inflow of nitrogen with atmospheric precipitation, river runoff etc. Some parameters of the model, e.g. constants of chemical reaction rates are obtained by comparing the results of computations with actual observations.