

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.Х. Дегтерев

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОЛОЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ
СЕРОВОДОРОДНОЙ ЗОНЫ**

Методические указания
к выполнению практической работы № 2
по дисциплине
«Математическое моделирование экологических процессов»

Севастополь
СевГУ
2024

УДК 551.464(262.5)(076.5)

ББК 26.221.4я73

Д26

Р е ц е н з е н т :

Г.В. Кучерик - канд. техн. наук, доцент

Дегтерев А.Х.

Д26 Математическое моделирование положения границы сероводородной зоны : методические указания к выполнению практической работы № 2 по дисциплине «Математическое моделирование экологических процессов» / А.Х. Дегтерев ; Севастопольский государственный университет. – Севастополь: СевГУ, 2024. – 18 с. – Текст : электронный.

Методические указания составлены с целью помочь студентам в выполнении практической работы на тему «Математическое моделирование положения границы сероводородной зоны». Рассмотрены различные подходы к моделированию границы раздела аэробной и анаэробной зон в водоеме. Описаны как одномерные диффузионные модели, так и двухмерные адвективно-диффузионные модели на примере Черного моря. Анализируется также роль свободных газовых выходов на дне моря.

Предназначены для студентов СевГУ, обучающихся по специальности «Экология и природопользование» и изучающих дисциплину «Математическое моделирование экологических процессов».

УДК 551.464(262.5)(076.5)

ББК 26.221.4я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию на заседании кафедры «Радиоэкология и экологическая безопасность» ИЯЭиП СевГУ, протокол № 9 от 30 апреля 2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Цель работы	4
Общие сведения	4
Совместное моделирование профилей кислорода и сероводорода (диффузионная модель)	8
Модель ячейки вертикальной циркуляции с горизонтальным перемешиванием	10
Задания для самостоятельной работы	17
Рекомендуемая литература	18

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить основные подходы к математическому моделированию вертикального распределения сероводорода в Черном море.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Первичное поступление соединений серы в биосферу происходит в результате дегазации мантии. Однако, современный поток сероводорода в атмосферу в основном обусловлен деятельностью анаэробных бактерий, использующих сульфат-ионы в осадочных породах и в водоемах. Крупнейшим таким водоемом является Черное море, в котором анаэробная зона находится на глубинах от 100 – 200 м до дна. Поскольку глубина моря превышает 2000 м, то на эту зону приходится примерно 90 % объема Черноморского бассейна.

Молекула сероводорода H_2S , как химическое соединение, похожа на молекулу воды. У них схожие химические формулы, близкая пространственная структура. Даже углы раствора молекул почти одинаковые – 108° у воды и 92° у сероводорода. Более того, кислород и сера стоят друг под другом в шестом столбце таблицы Менделеева, соответственно у них похожее строение внешних электронных оболочек ($2s^2 2p^4$ и $3s^2 3p^4$). В связи с этим не удивительно, что В.И. Вернадский считал сероводород вторым по важности химическим соединением в геохимии после воды.

Продукты жизнедеятельности организмов в аэробной зоне моря в виде взвешенного вещества поступают в нижележащие слои воды и в конечном счете падают на дно. Конечными продуктами анаэробной минерализации органического вещества являются, как известно, CO_2 , метан и сероводород. В частности, именно с этим связывают присутствие сероводорода в нефти и природном газе.

Распределение концентрации растворенного сероводорода в водах Черного моря хорошо изучено (табл. 1). В рамках одномерной модели можно говорить о монотонном увеличении этой концентрации с глубиной от верхней границы сероводородной зоны до дна (рис. 1, а). При этом до глубины 750 м она меняется с глубиной сравнительно резко, а глубже – заметно медленнее. И это не удастся объяснить просто изменением коэффициента вертикальной турбулентной диффузии K_z с глубиной (рис. 1, б), если считать, что источник сероводорода находится на дне [3].

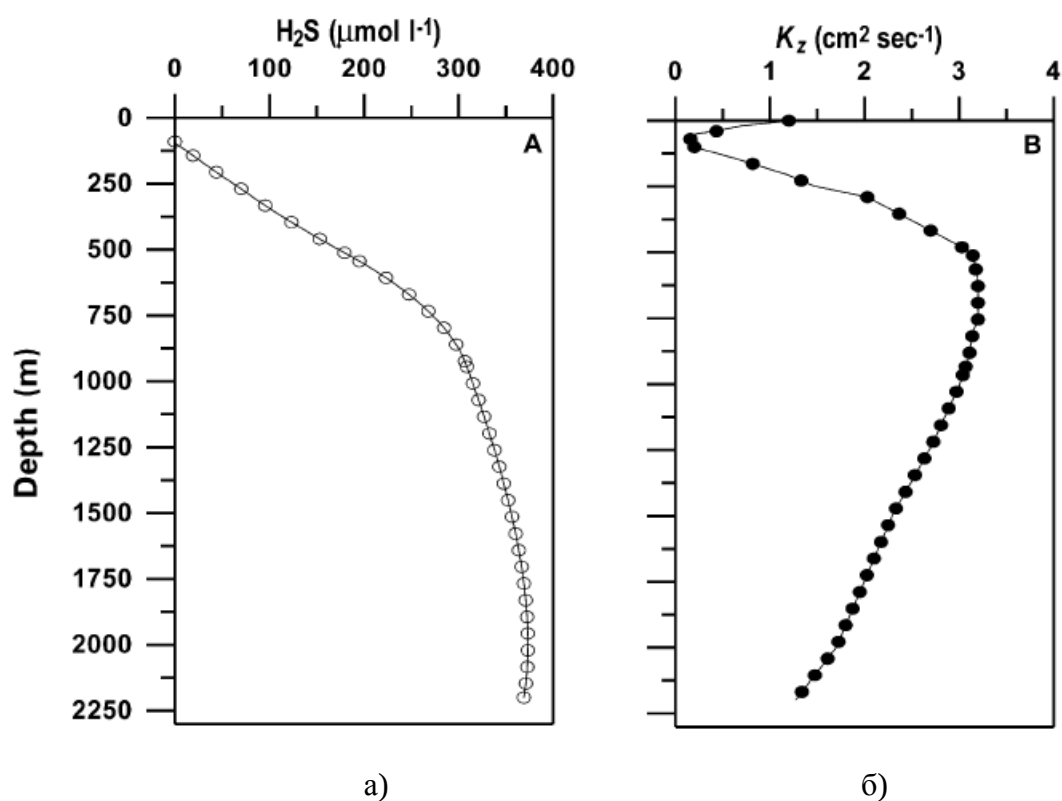


Рис. 1. Изменение с глубиной концентрации сероводорода и коэффициента вертикальной турбулентной диффузии в Черном море [1, 3]

В связи с этим была предложена гипотеза о существовании распределенного источника сероводорода в слое 500 – 1000 м (рис. 2).

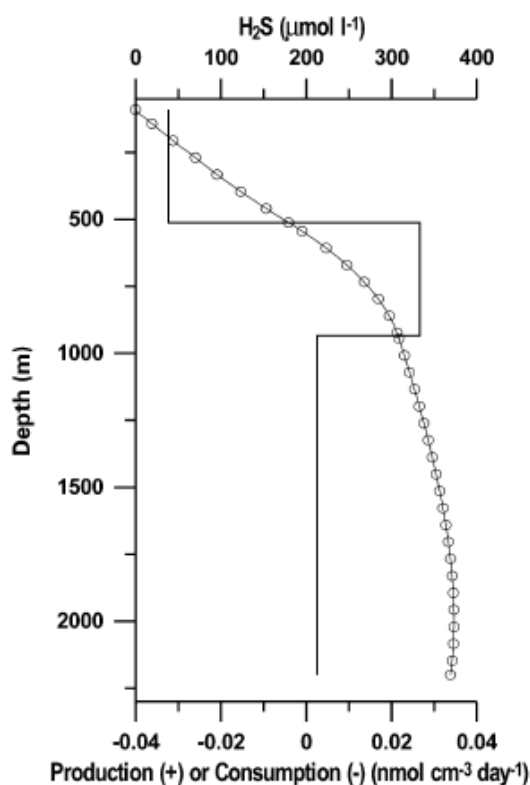


Рис. 2. Распределенные стоки и источники сероводорода в Черном море по результатам моделирования [3].

Таблица 1 - Распределение сероводорода в Черном море

Hydrogen sulfide inventory in the Black Sea (compiled from our data)

Layer (m)	Weighted average $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	$\Sigma\text{H}_2\text{S} \times 10^9$ (t)	$\Sigma\text{H}_2\text{S}$ (mol m^{-2})
100–200	21 ^a	0.022	2.0
200–300	66	0.068	6.5
300–500	140	0.283	28.1
500–1000	274	1.315	132.1
1000–1500	339	1.469	159.1
1500–2000	368	1.220	150.7
2000–2200	368 ^b	0.210	40.7
Total		4.587	519.2

Растворимость сероводорода, как и других газов, пропорциональна глубине водоема, что делает возможным накопление большого количества растворенного сероводорода именно в глубинных водах. Важно и то, что растворимость сероводорода сильно зависит от температуры воды (табл. 2). С учетом того, что в глубинных водах Черного моря она равна 9 °C, в 1 л воды в случае Черного моря его может содержаться более 5 г в виде

растворенного газа. При этом максимальные концентрации сероводорода в Черном море всего 0,01 г/л.

Таблица 2 - Растворимость газов в воде (г/л) при давлении 1 атм.

Температура, °С	Кислород	Сероводород	Метан
10	0,054	5,11	0,030
20	0,043	3,93	0,024
30	0,036	3,00	0,020

Для Черного моря известны многочисленные «сипы» [1, 3] в виде поднимающихся кверху пузырьковых «облаков», называемых также «факелами». Кроме того, хорошо изучены грязевые вулканы на дне Черного моря, действие которых связано со значительными выбросами газов. Хорошо известно и о высоком содержании сероводорода в грунтовых водах на кавказском побережье моря (до 400 мг/л).

Из глубин Черного моря поступает сероводород и за счет вертикального перемешивания воды распространяется в вышележащие слои, вплоть до глубины 100 - 200 м. Верхний же слой моря является аэробным, как за счет процессов фотосинтеза в нем, так и вследствие газообмена поверхностных вод с атмосферой. Концентрация кислорода максимальна в верхних 10 - 20 м и потом уменьшается с глубиной, а концентрация сероводорода наоборот растет с глубиной, начиная от верхней границы сероводородной зоны.

Верхняя граница сероводородной зоны устанавливается на определенной глубине в результате сбалансированности потоков кислорода и сероводорода. При постоянном потоке кислорода из верхнего слоя и сероводорода из морских глубин достигается динамическое равновесие, которое фиксирует положение границы сероводородной зоны.

Совместное моделирование профилей кислорода и сероводорода (диффузионная модель)

Проблема состоит в том, что в окрестности границы сероводородной зоны и кислород, и сероводород являются неконсервативными примесями. Вообще говоря, можно рассматривать их отдельно (как две разные примеси), однако есть подход, позволяющий решить эту задачу путем рассмотрения единой субстанции – “обобщенного кислорода” [2].

Процесс химического взаимодействия кислорода и сероводорода описывается реакцией:



Это означает, что если в одной жидкой частице оказывается одновременно и кислород, и сероводород, то за некоторое время, зависящее от скорости окисления, 1 моль сероводорода “уничтожает” 2 моля кислорода. После такого взаимодействия в частице может находиться либо кислород, либо сероводород. В этом смысле сероводород можно рассматривать как “антикислород” и описывать реакцию “аннигиляции” в пропорции 1:2. То есть молярная концентрация сероводорода C_1 соответствует отрицательной концентрации кислорода $-2C_1$.

Гидродинамический перенос такой примеси будем описывать диффузионным уравнением, аналогичным уравнению теплопроводности:

$$\partial C / \partial t = - \partial / \partial z (A_z \partial C / \partial z) , \quad (2)$$

где A_z – зависящий от глубины коэффициент вертикальной турбулентной диффузии. Это уравнение решалось численно, шаг по времени брался одни сутки. Предполагалось, что за такой промежуток времени реакция окисления (1) в жидкой частице происходит полностью. В качестве граничных условий для концентрации обобщенного кислорода $C(z,t)$ задавалась положительная концентрация на верхней границе и отрицательная – на нижней. Такой

подход к моделированию распределения сразу двух примесей применяется и в других областях, например, в теории горения.

За верхнюю границу принималась глубина H_v , соответствующая толщине верхнего перемешанного слоя. Здесь задавалась постоянная концентрация кислорода C_0 , равновесная с атмосферой. Зимой $C_0 = 0,31$ ммоль/л, летом $C_0 = 0,25$ ммоль/л. На нижней границе, за которую бралось дно моря, задавалась постоянная концентрация $C_n = -0,70$ ммоль/л, соответствующая концентрации сероводорода 0,35 ммоль/л. При этих граничных условиях и постоянном по глубине A_z решением уравнения (2) является линейный профиль, тогда как реальный профиль концентрации сероводорода в море имеет квазиэкспоненциальный вид. Именно поэтому в работах [2,3] и учитывалась зависимость $A_z(z)$, которая бралась из условия солевого баланса в море [1]. В соответствии с ней A_z менялась в диапазоне от 0,2 до 4 см²/с. При этом установившийся профиль распределения концентрации имел вид, изображенный на рис. 3.

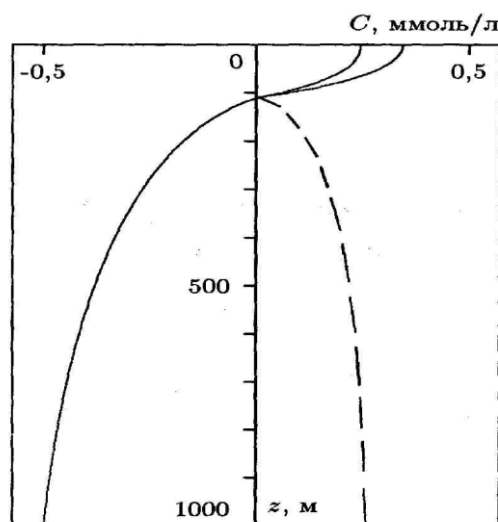


Рис. 3. Установившийся профиль концентрации обобщенного кислорода (штриховой линией показан пересчитанный профиль сероводорода)

Расчет проводился отдельно для зимы и для лета, что достигалось путем присвоения параметрам H_b и C_0 их сезонных значений. Как видно из рис. 3, профиль кислорода при этом заметно менялся, тогда как профиль сероводорода оставался консервативным. Границей сероводородной зоны при этом считалась глубина, на которой $C = 0$. Она устанавливалась на глубине от 100 до 110 м, что соответствует данным измерений.

Проводился также численный эксперимент, при котором каждые шесть месяцев менялись значения H_b и C_0 . Задавалось $H_b = 10$ м летом и 40 м – зимой, при этом сезонный сдвиг границы сероводородной зоны определялся в большей степени изменением H_b . В целом же устанавливался квазипериодический режим, при котором профиль $C(z)$ менялся между положениями, соответствующими сезонным значениям параметров.

Сравнение рассчитанного профиля с данными наблюдений показывает, что модель несколько занижает концентрацию сероводорода ниже 500 м. Коэффициент A_z варьирует здесь от 1 до 6 $\text{см}^2/\text{с}$. Причем результаты расчетов лучше согласуются с существующим профилем сероводорода при задании $A_z = 4 \text{ см}^2/\text{с}$ глубже 1000 м. С другой стороны, в океане, судя по профилю кислорода на этих глубинах, $A_z = 1,5 \text{ см}^2/\text{с}$, откуда следует, что в Черном море здесь вертикальное перемешивание сильнее. Причиной такого усиления может быть, например, заглубление средиземноморских вод, поступающих с нижнебосфорским течением. Это поступление оценивается в 120 - 310 $\text{км}^3/\text{год}$, причем оно может блокироваться при усилении верхнебосфорского течения.

Модель ячейки вертикальной циркуляции с горизонтальным перемешиванием

Поступление средиземноморских вод инициирует вертикальное перемешивание в промежуточных водах Черного моря. При этом обогащенные кислородом воды верхнего перемешанного слоя попадают

вглубь, а сероводородные воды смещаются вверх. Это проявляется в разной глубине границы сероводородной зоны в зонах подъема и погружения вод.

Этот эффект описывается в рамках модели элементарной ячейки вертикальной циркуляции. Такая ячейка состоит из зон погружения и подъема вод с поперечным размером d и расстоянием между ними L (рис. 4). Высоту ячейки обозначим H и зададим на ее верхней и нижней границах постоянные концентрации кислорода C_v и C_n соответственно. Будем считать, что на верхней границе концентрация кислорода поддерживается, например, газообменом с атмосферой, а на нижней концентрация кислорода $C_n < C_v$ вследствие биохимического потребления. В отсутствие бокового обмена между зонами ячейки в каждой из них установится, очевидно, постоянная по глубине концентрация кислорода C_n в зоне погружения и C_v в зоне подъема вод. При этом результирующий поток кислорода равен

$$I_0 = f (C_v - C_n) , \quad (3)$$

где f – интенсивность вертикальной циркуляции, которую можно выразить через вертикальную скорость w как $f = wd^2$. Такого рода модели широко используются, например, для описания вертикального переноса питательных веществ в океане.

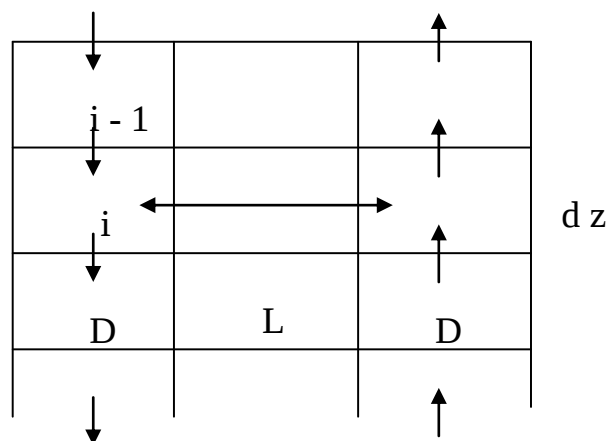


Рис. 4. Схема ячейки вертикальной циркуляции

Боковой обмен ведет к уменьшению разницы между концентрациями кислорода в соседних зонах ячейки. Если обозначить концентрацию

обобщенного кислорода в зоне погружения через C_1 , а в зоне подъема C_2 , то результирующий поток кислорода в общем случае составит

$$I = f(C_1 - C_2) . \quad (4)$$

Отсюда ясно, что уменьшение разности между C_1 и C_2 вызывает ослабление результирующего потока кислорода I . В этом, собственно, и заключается суть рассматриваемого эффекта блокирования. Его можно проиллюстрировать также схематическим изображением траекторий осредненного движения частиц воды с кислородом (рис. 5).

Чтобы выяснить, чем определяется степень блокирования вертикального переноса кислорода, надо выразить разность концентраций в правой части (4) через параметры модели. Для простоты будем считать, что распределение концентрации кислорода и сероводорода в пределах каждой зоны горизонтально однородно, т. е. C_1 и C_2 являются функциями только глубины. Это позволяет свести задачу к одномерной и получить решение в аналитическом виде.

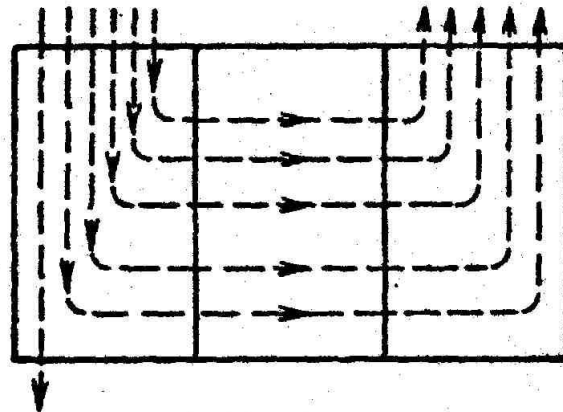


Рис. 5. Картина траекторий частиц воды с растворенным кислородом

Плотность диффузионного потока кислорода через боковые границы зон определяется как

$$j = A_L(C_1 - C_2)/L. \quad (5)$$

В промежутке между зонами на фиксированном горизонте концентрация кислорода при этом линейно меняется от C_1 до C_2 . В установившемся режиме результирующий поток I не меняется с глубиной. Как видно из (4), это означает, что разность $C_1 - C_2$ также постоянна по глубине. Отсюда следует, что профили $C_1(z)$ и $C_2(z)$ имеют одинаковую форму, но сдвинуты друг относительно друга по оси абсцисс. Чтобы найти зависимость $C_1(z)$, рассмотрим элемент зоны погружения вод высотой Δz и сечением d^2 . Разность потоков кислорода через его верхнюю и нижнюю стенки равна $f (\partial C_1 / \partial z) \Delta z$. Через боковую стенку в соответствии с потоком равен $j d \Delta z$. Тогда условие баланса этих потоков дает

$$f (\partial C_1 / \partial z) \Delta z = A_L (C_2 - C_1) d \Delta z / L. \quad (6)$$

Отсюда следует, что профиль кислорода описывается уравнением

$$\partial C_1 / \partial z = (C_2 - C_1) / L_z, \quad (7)$$

где константа L_z имеет смысл масштаба вертикального перемешивания и выражается через параметры задачи как:

$$L_z = f L / d A_L. \quad (8)$$

Поскольку разность концентраций в правой части (3) является константой, то это уравнение описывает линейный профиль. С учетом граничных условий отсюда получаем:

$$\begin{aligned} C_1(z) &= C_B - (C_B - C_H) \cdot z / (H + L_z), \\ C_2(z) &= C_H + (C_B - C_H) \cdot (H - z) / (H + L_z). \end{aligned} \quad (9)$$

Подстановка этих выражений в (4) дает

$$I = I_0 / (1 + H/L_z). \quad (10)$$

Таким образом, степень блокирования вертикального потока кислорода определяется отношением H/L_z и критерий блокирования имеет вид

$$L_z \ll H. \quad (11)$$

Выразив L_z через параметры ячейки циркуляции, из (3) нетрудно получить зависимость I/I_0 от A_L . На рис. 6 она изображена для случая $d = 20$ км, $L = 20$ км, $H = 100$ м и $w = 10^{-3}$ см/с. Эти параметры характерны, например, для синоптического вихря.

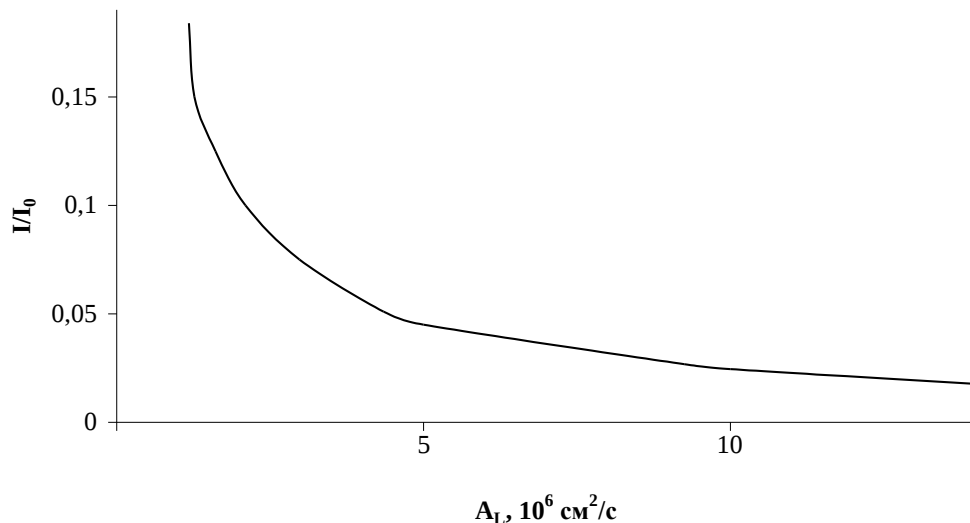


Рис. 6. Зависимость степени блокирования вертикального переноса кислорода от коэффициента горизонтальной турбулентной диффузии

Из (8) и (10) следует, что блокирование сильнее в водоемах со слабой интенсивностью вертикальной циркуляции и большим расстоянием между зонами подъема и погружения вод. Так, для процесса вентиляции главного термоклина в Северной Атлантике L составляет несколько тысяч километров. В Черном море эта величина ограничена размерами бассейна и поэтому на порядок меньше. Интенсивность циркуляции f здесь также меньше вследствие сильной стратификации вод в деятельном слое. Это

позволяет предположить, что Черное море более подвержено рассматриваемому механизму блокирования потока кислорода.

Как видно из (9), при сильном блокировании (11) профили кислорода в зонах погружения и подъема вод практически совпадают. В этом случае распределение концентрации кислорода ничем не отличается от того, которое бывает при действии вертикальной турбулентной диффузии с постоянным коэффициентом A_z .

Пространственная изменчивость положения границы в связи с особенностями циркуляции вод учитывается в рамках трехмерной модели. При этом используется трехмерное уравнение адвективно-диффузионного переноса пассивной примеси в обычных эйлеровых координатах:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = A_L \Delta_2 C + A_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (\mathbf{v} \nabla) C . \quad (12)$$

Здесь C – концентрация растворенного газа, $\mathbf{v}$ – трехмерная скорость, A_L и A_z – коэффициенты горизонтальной и вертикальной турбулентной диффузии и Δ_2 – двумерный лапласиан в горизонтальной плоскости. Оба коэффициента турбулентной диффузии считались независимыми от координат. При обычной постановке задачи выписываются два уравнения вида (12): одно для кислорода и другое для сероводорода. Здесь же рассматривается одно уравнение для обобщенной примеси. На верхней границе задается поток кислорода из атмосферы, который рассчитывается на каждом временном шаге. Равновесная с атмосферой концентрация растворенного кислорода варьируется от 0,25 ммоль/л летом до 0,31 ммоль/л зимой.

Численное моделирование потока сероводорода из всплывающих пузырьков описывается путем прослеживания эволюции отдельного пузырька с заданным шагом по времени (рис. 7).

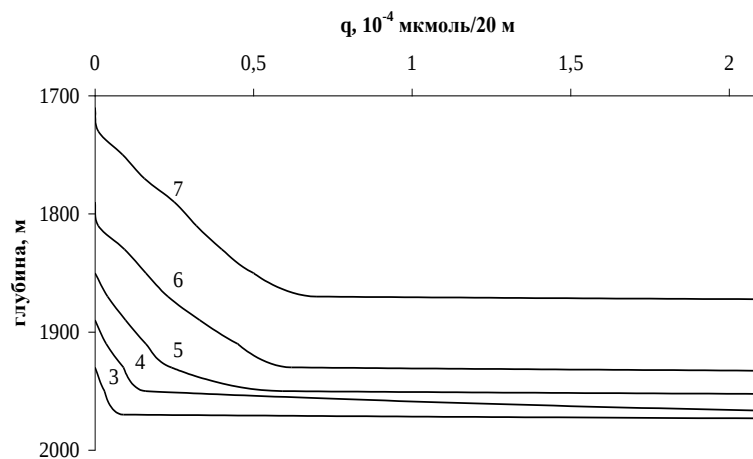


Рис. 7. Рассчитанное изменение с глубиной потока сероводорода из всплывающего пузырька метана с начальным содержанием сероводорода 1 %. Цифры соответствуют начальному радиусу пузырька в мм

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Задание 1.

Пользуясь одномерной диффузионной моделью рассчитать поток сероводорода и профиль его концентрации при заданном коэффициенте вертикальной турбулентной диффузии (табл. 3). Использовать постоянные граничные условия для концентрации кислорода на верхней границе и сероводорода на нижней границе.

Задание 2.

В рамках модели ячейки вертикальной циркуляции рассчитать поток сероводорода при тех же граничных условиях на верхней и нижней границах ячейки. Оценить эффект блокирования вертикального переноса примеси на положение границы сероводородной зоны в зонах подъема и опускания вод.

Задание 3.

Описать роль сипов на дне Черного моря на сероводородное заражение его вод. Привести профиль интенсивности соответствующего распределенного по глубине источника сероводорода для заданного начального радиуса пузырьков метана R .

Таблица 3 - Значения параметров моделей по вариантам

Вариант	A_z , $\text{см}^2/\text{с}$	H_b , м	H_n , м	R , мм
1	1	10	1000	3
2	3	20	1500	5
3	6	30	2000	7

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Альтман Э.Н., Безбородов А.А., Богатова Ю.И. и др. Практическая экология морских регионов. Черное море. – Киев: Наукова думка, 1990. – 252 с.
2. Дегтерев А.Х. Совместное моделирование профилей кислорода и сероводорода в Черном море // Доклады НАН Украины. – 1997. – № 2. – С.119-121.
3. Neretin L.N., Volkov I.I., Bottcher M.E., Grinenko V.A. A sulfur budget for the Black Sea anoxic zone // Deep-Sea Research. – 2001. – 1, 48. – P.2569 – 2593.

Дегтерев Андрей Харитонович

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОЛОЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ
СЕРОВОДОРОДНОЙ ЗОНЫ**

Методические указания

В авторской редакции

Изд. № 103/2024. Объем 1,25 п.л. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1,23.
Издательский центр ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»