

## СУТОЧНАЯ И ВЕРТИКАЛЬНАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ pH, [O<sub>2</sub>] и Eh В ВОДАХ НОВОСИБИРСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

В.И. Белеванцев, А.П. Рыжих, Б.С. Смоляков

*Институт неорганической химии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 3, Россия*

Получены натурные данные о суточной динамике величин pH, [O<sub>2</sub>] и Eh на пяти глубинах водного слоя. Выявлен ряд закономерностей: для всех параметров характерны значительные изменения в течение суток, а также цикличность этих изменений при переходе от одних суток к другим; суточные циклы pH и [O<sub>2</sub>] практически совпадают друг с другом (точки экстремумов на шкале времени); циклы Eh менее отчетливы, антибатны по отношению к циклам pH и [O<sub>2</sub>], а характерные экстремумы иногда отстают по времени на 2—3 ч. Эти данные проанализированы с использованием принципа локальности и частичности равновесий: выявлены основные потоки O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> в системе с учетом процессов газообмена водный слой—атмосфера, поглощения CO<sub>2</sub> фитопланктоном в фотическом слое, дыхания фито- и зоопланктона, рождения—отмирания биоты и оседания мортотомассы на дно, перераспределения детальных компонентов внутри водного слоя и между ним и донными отложениями. На этой основе скорректирована известная методика оценки первичной продукции фотосинтеза (методика Бруевича). Используемый в работе обобщенный алгоритм химико-термодинамического анализа состояний вещества в водных системах может быть применен к водам различного класса, а с выходом на параметры Eh, pH и [O<sub>2</sub>] — к любым поверхностным водам.

*Природные воды, химико-термодинамическое моделирование, локальность и частичность равновесий, карбонатная подсистема, первичная продукция.*

## DIURNAL AND VERTICAL VARIABILITY OF pH, [O<sub>2</sub>], AND Eh IN THE NOVOSIBIRSK WATER RESERVOIR

V.I. Belevantsev, A.P. Ryzhikh, and B.S. Smolyakov

On-location data on the daily dynamics of pH, [O<sub>2</sub>], and Eh values at five water layer depths were obtained. Some regularities have been established: All these parameters are characterized by significant intraday fluctuations and their daily cyclic recurrence; the diurnal cycles of pH and [O<sub>2</sub>] nearly coincide (they show close extreme points on the time scale); the Eh cycles are less distinct and antisymbatic to the pH and [O<sub>2</sub>] cycles, but typical Eh extremes sometimes lag by 2—3 h. These data were analyzed using the principle of equilibrium locality and partiality. The main flows of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in the system have been revealed with regard to the water layer—atmosphere gas exchange, absorption of CO<sub>2</sub> by phytoplankton in the photic layer, breathing of phyto- and zooplankton, birth and die-off of biota, settling of mortomass, and redistribution of detailed components within the water layer as well as among it and the bottom sediments. On the basis of the results obtained, the known technique for estimating the content of primary photosynthesis products (Bruevich's method) was corrected. The used generalized algorithm of chemical thermodynamic analysis of the substance state in aqueous systems can be applied to waters of different classes as well as any surficial waters if Eh, pH, and [O<sub>2</sub>] are taken into account.

*Natural waters, chemical thermodynamic modeling, equilibrium locality and partiality, carbonate subsystem, primary products*

### ВВЕДЕНИЕ

По В.И. Вернадскому [2003, с. 328]: «Человечество, взятое в целом, становится мощной геологической силой, и перед ним, перед его мыслью и трудом становится вопрос о перестройке биосферы в интересах свободно мыслящего человечества как единого целого». Известно, что биосфера тесно связана с гидросферой не только в настоящее время, но и по своему происхождению. Колоссальный объем конкретных и обобщенных знаний о гидросфере, включая вопросы о ее взаимодействиях с другими оболочками Земли, уже накоплен в рамках гидрохимии и гидрогеохимии. Несмотря на относительную молодость гидрогеохимии как отдельной ветви естествознания [Шварцев, 1998; Крайнов и др., 2004; Фундаментальные проблемы... , 2004], к настоящему времени выдвинуто несколько геохимических классификаций природных вод, частично пересекающихся и взаимно дополняющих друг друга. Так, А.И. Перельман [1982, с. 89—99] предложил классифицировать природные воды с последовательным использованием следующих факторов: температура, окислительно-восстановительные условия, кислотность-основность обстановка, общая минерализация, содержание растворенного органического вещества и главных ионов. Неудивительно то, что сейчас исследователи природных вод, как правило, характеризуют их не только компонентным составом и температурой, но и совокупностью параметров Eh, [O<sub>2</sub>], pH. Конечно, помимо осознания важности этих параметров для понимания состояний вещества в водных растворах,

существенную роль в применении таких характеристик в практике играло и появление доступных измерительных устройств, в том числе применяемых *in situ*.

Водный раствор — это только одна, хотя и главная, из подсистем, составляющих природные воды. Так, внутри поверхностных вод есть и взвеси, и биота, важны и взаимодействия с разнообразными системами на внешних границах. С учетом этого гораздо более сложного комплекса отношений и проблем, возникающих на их основе, роль полноценного использования данных о pH, [O<sub>2</sub>], Eh еще больше возрастает. Например, хорошо известно, что в поверхностных водах за создание первичной продукции фотосинтеза как основы для построения трофических цепей ответствен фитопланктон [Богдановский, 1994], а его активность взаимосвязана не только с главными компонентами вод, но и с микроэлементами и их состояниями [Зигель, Зигель, 1993; Богдановский, 1994; Кузубова и др., 2000], которые существенно зависят от уровня и изменчивости компонент нашей «замечательной тройки». Несмотря на внимание гидрохимиков, гидрогеохимиков и других специалистов к этим параметрам (pH, [O<sub>2</sub>], Eh), интерпретация и понимание накопленной информации (например, в отношении ее связи с жизнедеятельностью фитопланктона или ее использования для оценки состояния микроэлементов) могут быть улучшены и дополнены при применении к ее анализу таких важных физико-химических принципов и понятий, как локальность и частичность равновесий, формальный элемент, декомпозиция, исходная и исследуемая системы, исходные и детальные компоненты, химические формы (species) [Белеванцев, 2002]. Фактически именно эти принципы и понятия уже были конкретно использованы в работах [Белеванцев и др., 1995, 2004; Белеванцев, Сухенко, 1995], посвященных состояниям некоторых подсистем в составе слабоминерализованных пресных вод гидрокарбонатно-кальциевого типа. Воды этого класса весьма распространены и могут быть отнесены к достаточно представительной части ресурсов пресных вод, причем не только в России. Поэтому мы полагаем, что полученная нами в последние годы новая информация и ее обобщения будут представлять интерес и в очерченных выше фундаментальных отношениях, и для специалистов, конкретно занимающихся мониторингом состояния поверхностных вод такого класса, выработкой подходов к управлению параметрами их состояния и технологиями их использования, включая гидрохимиков, гидрогеохимиков, гидробиологов и др.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Детальные натурные измерения величин pH, [O<sub>2</sub>], Eh выполнены в летне-осеннем сезоне 2003 г. в Новосибирском водохранилище (устье р. Ельцовка, плавлaborатория ИНХ СО РАН, НСО). Суточная вариабельность указанных параметров изучалась в т.н. мезокосмах [Смоляков, Дроньк, 1995], «вырезающих» достаточно представительные фрагменты (около 2 м<sup>3</sup>) водоема от поверхности (0 м) до дна (3 м), по всей толщине водного слоя с шагом по глубине 0.75 м и по времени — 3 ч. Величины pH определяли потенциометрически стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Равновесную концентрацию кислорода оценивали также из потенциометрических данных, полученных в цепи из таллиевого [Смоляков, Погодина, 1977] и ЭВЛ-1МЗ электродов. Величины Eh измеряли гладким платиновым электродом и пересчитывали их на водородный нуль отсчета с использованием данных для ЭВЛ-1МЗ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка и анализ полученных результатов, а также всей совокупности многолетних данных, начиная с 90-х годов прошлого столетия [Смоляков и др., 1994], показали:

— для всех трех параметров характерны значительные изменения в течение суток (суточная вариабельность), а также суточная цикличность, т.е. отчетливо выраженная повторяемость картины суточной вариабельности при переходе от одних суток к другим;

— суточные циклы pH и [O<sub>2</sub>] не просто симбатны, а практически совпадают друг с другом в отношении соответствий в расположении точек экстремумов на шкале времени (с точностью до ошибок);

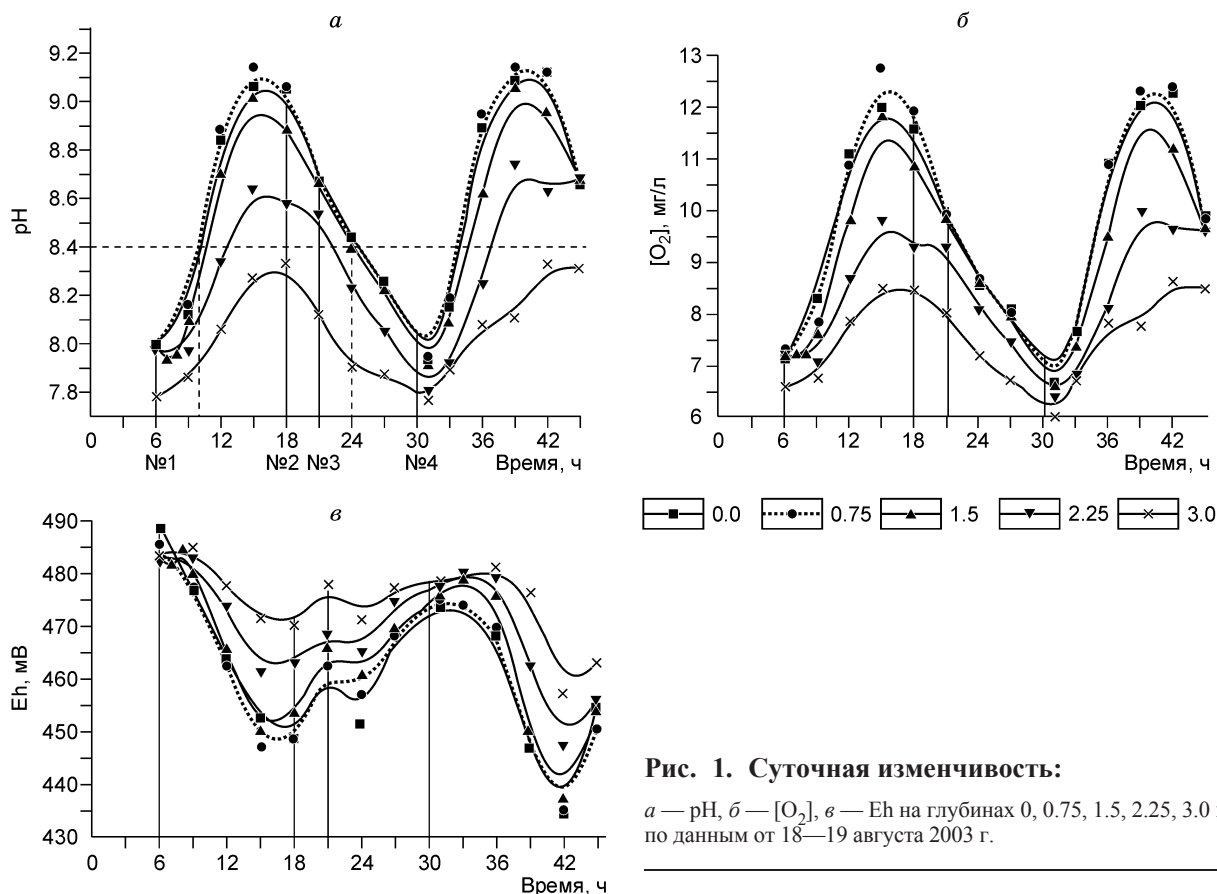
— циклы Eh менее отчетливы (их параметры менее устойчивы), антибатны по отношению к циклам pH и [O<sub>2</sub>], а характерные экстремумы иногда отстают по времени на 2—3 ч.

Анализ наиболее существенного и точно измеряемого параметра (величины pH) показал, что:

— суточная вариабельность pH (размах варьирования в течение суток) достигает 1.2—1.5 ед. pH в слое наиболее активного фотосинтеза (0.15—0.75 м) и минимальна у дна (3 м), не превышая там 0.5 ед. pH;

— пространственная вариабельность (размах варьирования по глубине) pH достигает 0.8—1.0 ед. pH в 12—15 ч дня и снижается до 0.15—0.20 ед. pH к 6—7 ч утра (это окрестность рассветного минимума pH на всех отметках глубины).

Эти общие закономерности приведены на рис. 1, отображающем изменения pH, [O<sub>2</sub>], Eh в зависимости от времени суток (данные августа 2003 г.).



**Рис. 1. Суточная изменчивость:**  
*a* — pH, *б* — [O<sub>2</sub>], *в* — Eh на глубинах 0, 0.75, 1.5, 2.25, 3.0 м, по данным от 18—19 августа 2003 г.

Очевидно, что наблюдаемые изменчивость и цикличность обсуждаемых параметров обусловлены преимущественно фотосинтезом. Именно на основе изменчивости pH или [O<sub>2</sub>] и оценивается один из важнейших интегральных параметров функционирования фитопланктона — первичная суточная продукция фотосинтеза *P*. Этот параметр часто используется в гидробиологии для характеристики состояния и количества фитопланктона как первого (базового) звена трофических цепей биогеоценозов. Давно известен и до сих пор используется способ оценки первичной продукции по данным о динамике концентрации кислорода, разработанный С.В. Бруевичем [1978, с. 107—122]. Фактически та же модель была заложена в расчет *P* по данным о динамике pH [Смоляков и др., 1994; Смоляков, Дронык, 1995; Белеванцев и др., 2004]. В этом случае при оценке *P* (в молях CO<sub>2</sub>, поглощенного при фотосинтезе в литре воды) используется уравнение:

$$P = \Delta[\text{CO}_2^*]_{4-3} \cdot n_1/n_3 - \Delta[\text{CO}_2^*]_{2-1} + 1/2 \cdot (\Delta[\text{CO}_2^*]_{4-3} \cdot n_2/n_3 - \Delta[\text{CO}_2^*]_{2-1} \cdot n_2/n_1). \quad (1)$$

Величины  $\Delta[\text{CO}_2^*]_{i-j}$  отражают вклад процессов фотосинтеза, дыхания и деструкции в концентрацию CO<sub>2</sub>\* в водном слое за период от *i*-й до *j*-й точки времени. Верхний индекс «звездочка» здесь означает, что речь идет о фрагментах CO<sub>2</sub>, которые входят в состав и химических форм карбонатной подсистемы в водном растворе, и атмосферы. Кроме того, именно эти фрагменты выводятся из раствора в процессах фотосинтеза и поставляются в раствор в процессах деструкции и дыхания по известным брутто-схемам. Поскольку эти фрагменты сохраняются при всех смещениях локальных равновесий в карбонатной подсистеме водного раствора и на границах водный раствор—атмосфера, их макроансамбль в растворе соответствует представлению о *формальном элементе* [Белеванцев, 1990, 1991а,б].

С концентрацией и перераспределениями CO<sub>2</sub>\* по *детальным компонентам* в водном растворе как раз и связаны наблюдаемые изменения pH в четырех точках времени двух смежных суток pH<sub>1</sub>—pH<sub>4</sub>. Величины *n<sub>i</sub>* — это длительности соответствующих интервалов суток: *n<sub>1</sub>* — от точки № 1 до № 2 (день), *n<sub>2</sub>* — от № 2 до № 3 (вечер), *n<sub>3</sub>* — от № 3 до № 4 (ночь). Для данных рис. 1, *a* эти точки соответствуют значениям 6—7 ч (№ 1), 18 ч (№ 2), 21—22 ч (№ 3), 30—31 ч (№ 4), при этом точка окончания фотосинтеза (№ 3) определялась по снижению освещенности до 1—2 клк. Методика такой оценки продукции подробно описана в [Белеванцев и др., 2004]. В уравнении (1) вслед за С.В. Бруевичем [1978, с. 107—122] авторами работ [Смоляков и др., 1994; Смоляков, Дронык, 1995] также было принято, что среднечасовое поступ-

ление  $\text{CO}_2$  в рассматриваемую порцию вод за счет процессов дыхания и деструкции постоянно в течение суток и оценивается по ночному периоду ( $n_3$ ), а средняя скорость фотосинтеза на отрезке  $n_2$  в два раза меньше, чем на отрезке  $n_1$ . В итоге по (1) мы находим (как положительную величину) расход  $\text{CO}_2$  на фотосинтез ( $P$ ) за весь активный период суток ( $n_1 + n_2$ ).

В работе [Белеванцев и др., 2004] мы уже отметили, что накопленные к настоящему времени данные побуждают уточнить ряд исходных положений модели (1). Во-первых, гипотеза С.В. Бруевича [1978, с. 107—122] об уменьшении в два раза интенсивности фотосинтеза (т.е. скорости потребления  $\text{CO}_2$  или выделения  $\text{O}_2$ ) в вечерний период по сравнению с дневным (что отражается коэффициентом 1/2 перед последним слагаемым в (1)) не является необходимой для расчета  $P$ . К тому же она может быть проверена непосредственно по полученным данным о величинах рН в четырех упомянутых характерных точках времени. Обработка данных 2003—2004 гг. показала, что расчет по (1), т.е. по гипотезе С.В. Бруевича с дополнительной точкой (в нашем случае № 2, т.е. точкой «правой» окрестности послеполуночного максимума рН, см. рис. 1, *a*), часто дает завышенные оценки  $P$  по сравнению с оценками только по трем точкам. В последнем случае используются лишь минимум рН на восходе солнца — № 1, окончание фотосинтеза сразу после заката — № 3, очередной минимум на следующем восходе — № 4, и величина  $P$  рассчитывается так:

$$P = \Delta[\text{CO}_2^*]_{4-3} \cdot (n_1 + n_2) / n_3 - \Delta[\text{CO}_2^*]_{3-1}. \quad (2)$$

Здесь мы, как и в [Смоляков и др., 1994; Смоляков, Дроньк, 1995; Белеванцев и др., 2004], оцениваем вклад дыхания и деструкции в увеличение  $[\text{CO}_2^*]$  в световой период ( $n_1 + n_2$ ) по ночному, т.е. пока также принимаем скорость поступления  $\text{CO}_2$  за счет процессов дыхания и деструкции постоянной в течение суток. Естественно, что можно вычислить и вклад вечернего фотосинтеза в полную суточную продукцию. Для этого из полной  $P$ , определяемой по (2), следует вычесть дневной вклад  $P_{\text{дн}}$ , рассчитываемый по (3):

$$P_{\text{дн}} = \Delta[\text{CO}_2^*]_{4-3} \cdot n_1 / n_3 - \Delta[\text{CO}_2^*]_{2-1} \quad (3)$$

с привлечением величины рН и в точке № 2. Тогда оценка величины  $\alpha_{\text{веч}}$ , т.е. отношения средней интенсивности вечернего фотосинтеза к средней интенсивности дневного, с учетом длительности периодов  $n_1$  и  $n_2$  такова:

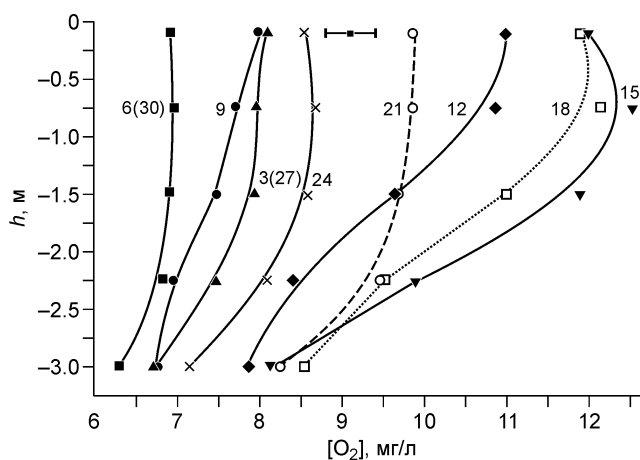
$$\alpha_{\text{веч}} = (P - P_{\text{дн}}) / P_{\text{дн}} \cdot n_1 / n_2. \quad (4)$$

Отметим, что вклад вечернего фотосинтеза в полную продукцию по (1), т.е. последнего слагаемого, как правило, относительно мал. В частности, для приведенного в [Белеванцев и др., 2004] примера он равен  $0.42 \cdot 10^{-4}$  (моль/л) при  $P = 3.83 \cdot 10^{-4}$  (моль/л), т.е. составляет всего 11 %. Расчетное же по формулам (2)—(4) отношение средней интенсивности вечернего фотосинтеза к дневному составляет здесь 38 % вместо 50 % по гипотезе С.В. Бруевича (1), (3), (4). Таким образом, в методике Бруевича есть некоторая верифицируемая избыточность, приводящая и к некоторому огрублению построенной по (1) оценки  $P$ . Так, при вполне возможных еще больших отличиях  $\alpha_{\text{веч}}$  от  $0.5(\pm 0.3)$  и таких же, как в рассматриваемом примере, остальных условиях может возникать погрешность  $P$  до 7 %. И хотя, как будет показано ниже, суммарная погрешность в оценках  $P$  по другим причинам может составить гораздо более 7 %, все же и эту, первую из выявленных нами, некорректность методики Бруевича рационально устранить, что и сделано в модели (2)—(4).

Следующий пример показывает яркое проявление еще одной неадекватности в оценках  $P$  по варианту (1) которая, касается и предлагаемого нами варианта (2)—(4). При расчете  $P$  (с использованием концентраций формальных элементов  $C(\text{Ca}^{2+})$  и  $C(\text{CO}_3^{2-})$  и констант равновесий, принятых по [Белеванцев и др., 2004]) по приведенным на рис. 1, *a* величинам рН (для глубин 0.1 и 1.5 м, т.е. действительно фотического слоя вод с интенсивным фотосинтезом), мы получаем не просто более высокую (в среднем на 40 %) оценку по (1) по сравнению с (2), но даже и полную  $P$  по (2) меньшей, чем только дневную  $P_{\text{дн}}$  по (3). В рамках модели (2)—(4) формально это требует выделения  $\text{CO}_2$  вместо поглощения при фотосинтезе. Естественно, что это противоречие можно устранить, только допустив объективную неравномерность поступлений  $\text{CO}_2$  от дыхания и деструкции или наличие и каких-то других неучтенных потоков  $\text{CO}_2$ . Таким образом, очевидно, что необходима еще одна группа корректировок первоначальной модели. Но прежде чем перейти к ним, рассмотрим базовую информацию для решения такой задачи.

Одной из особенностей многих водоемов, в том числе и Новосибирского водохранилища, является наличие градиентов концентраций растворенного кислорода (рис. 2) и углекислого газа в водном слое, что обусловлено потоками кислорода из атмосферы и  $\text{CO}_2$  со дна водоема. На дне происходит разложение органического вещества (окислительная деструкция под действием поступающего из атмосферы  $\text{O}_2$ ), источником которого является в основном отмирающая биота (как возникающая в самих водах, так и поступающая с водосборов). Причем фотосинтетическая активность планктона в водном слое в течение





**Рис. 2. Вертикальная изменчивость (по глубине  $h$ ) концентрации кислорода (инструментальные данные) в водном слое в течение суток (усредненные значения 18—19 августа 2003 г.).**

Горизонтальный отрезок отвечает уровню равновесия с атмосферой. Здесь и на рис. 3—6 цифрами у кривых указано время суток, ч.

лающих пород или возникшими в составе донных отложений из протекающих над ними вод. Действительно, как уже показано в [Белеванцев и др., 1995, 2004], среднее значение pH в летне-осенние периоды в верхних слоях водохранилища составляет около 8.4 (в окрестности 10 и 24 ч, см. рис. 1, а), что почти строго (!) отвечает равновесию раствора и с осадком  $\text{CaCO}_3(\text{тв})$  (кальцит), и с  $\text{CO}_2(\text{газ})$  атмосферы. Изменения концентрации  $\text{CO}_2^*$  под влиянием фотосинтеза в локальных порциях вод и связанные с ними закономерные перераспределения этого формального элемента по химическим формам карбонатной подсистемы приводят к суточной варируемости величины pH [Белеванцев и др., 1995, 2004]. Здесь уместно отметить также данные работы [Домышева и др., 2004] по суточной изменчивости содержания  $\text{CO}_2(\text{газ})$  и в приповерхностном слое атмосферы над водоемом, которая антибатна изменениям pH водного слоя. По нашему мнению, это является следствием связи слоя атмосферы по  $\text{CO}_2^*$  с поверхностным водным слоем (причем отмеченное явление найдено для оз. Байкал, т.е. водоема меньшей трофности, чем Новосибирское водохранилище). Суточная цикличность pH и  $[\text{O}_2]$  имеется и у дна, хотя с резко сниженной амплитудой (см. рис. 1, а, б). Однако вряд ли за это может быть ответственным фотосинтез в придонном слое. Действительно, толщина фотического слоя в данной части рассматриваемого водоема составляет не более 2.5 м (по измерениям прозрачности водного слоя диском Секки), а придонный слой здесь лежит на отметках от 2.5 до 3.0 м. Таким образом, цикличность и в этом слое (как и в случае слоя приповерхностной атмосферы), является, скорее, следствием его связи потоками  $\text{CO}_2^*$  и  $\text{O}_2$  с фотическим слоем.

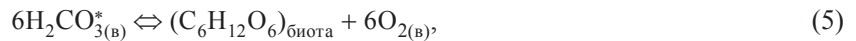
В целом, с учетом изложенного и полученных нами натуральных данных, становится еще более отчетливым смысл отмеченного выше второго недостатка модели (1). В ней другие потоки  $\text{CO}_2^*$  или  $\text{O}_2$  внутрь или из водного слоя, кроме обусловленных фотосинтезом и дыханием и деструкцией биоты в самом слое, даже не рассматриваются. В то же время близость предрассветного значения pH к значению минимума на рассвете, когда вклад фотосинтеза еще весьма мал, требует значимой компенсации притоков  $\text{CO}_2^*$  оттоком в атмосферу. Напомним, модель (1) построена на заимствовании двух исходных положений С.В. Бруевича: о способе оценки скорости расходования  $\text{O}_2$  (или поступления  $\text{CO}_2^*$ ) по ночному периоду и постоянстве этого вклада в изменчивость  $[\text{O}_2]$  (или  $[\text{CO}_2^*]$ ) в световой период (которые, вполне возможно, адекватны ситуациям в фотических слоях морей и океанов в силу их большой удаленности от дна). Все же мы полагаем, что полученные ранее результаты оценок Р по (1) [Белеванцев и др., 2004], несмотря на неучтенные потоки, в большинстве случаев не слишком далеки от адекватных по двум причинам. Во-первых, это высокая буферность рассматриваемой системы по основному детальному компоненту —  $\text{HCO}_3^-$ , которая поддерживается контактом водного слоя и с кальцитом на дне, и с  $\text{CO}_2(\text{газ})$  атмосферы. Во-вторых, это приблизительное взаимопогашение за сутки входящих и исходящих потоков  $\text{CO}_2^*$  (от дыхания гидробионтов и деструкции органического вещества в водном слое и донных отложениях, из атмосферы и в атмосферу, а также расхода на фотосинтез). При этом общая концентрация  $\text{CO}_2^*$  в слое остается приблизительно постоянной (к тому же в течение не только суток, но и всего летне-осеннего сезона), хотя концентрация той части  $\text{CO}_2^*$ , которая находится в составе угольной кислоты, существенно изменяется, что и дает суточную и пространственную варируемость pH. Тем не менее конструктивная корректировка методики в данном отношении уже возможна. Поэтому ниже мы продолжаем анализ и обобщение информации, необходимой для такой корректировки.

Содержание кислорода в водном слое меняется слабо, причем относительно малы и изменения  $[\text{O}_2]$  от дна до поверхности в отсутствие фотосинтеза — от 6.3 до 7.0 мг/л, и суточная варируемость  $[\text{O}_2]$  даже

**Рис. 3. Вертикальная изменчивость pH водного слоя в течение суток (усредненные значения 18—19 августа 2003 г.).**

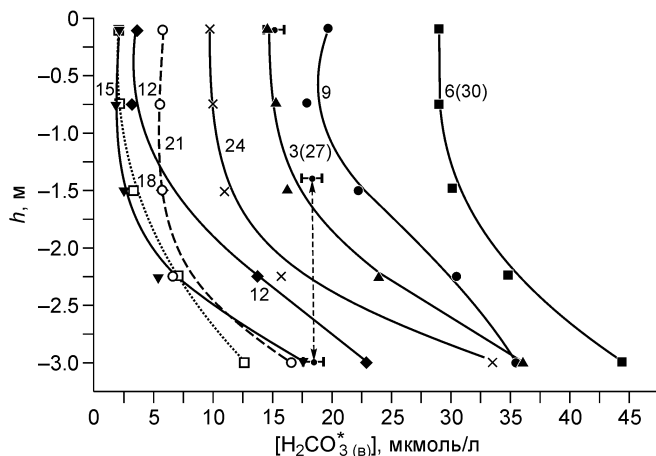
Горизонтальный отрезок отвечает уровню равновесия с атмосферой и с кальцитом на дне (реакции (6), (7)).

в центре фотического слоя — от 7.0 до 12.5 мг/л (см. рис. 2). Общий размах концентрации  $O_2$  обычно лежит на уровне лишь 0.3 лог. ед. В то же время изменения  $[H_2CO_3^*]$  по вертикали и в отсутствие фотосинтеза часто составляют около 0.2 лог. ед. (ночью), при его наличии — до 0.8—1.0 лог. ед. (днем), а суточные колебания в центре фотического слоя достигают 1.2 лог. ед. Такое различие в масштабах относительных изменений концентраций кислорода и углекислоты, несмотря на их вовлеченность в процессы фотосинтеза и дыхания биоты в эквивалентных количествах



обусловлено тем, что соотношение между равновесными (с атмосферой) концентрациями этих форм в растворе около 20 в пользу  $O_2$  при 25 °С [Белеванцев и др., 2004]. Поскольку изменчивость концентрации кислорода (в единицах  $pO_2 = -\lg[O_2]$  в фотическом слое, как и точность ее экспериментальной оценки, гораздо ниже, чем для pH, расчет Р по таким данным (что и делал С.В. Бруевич [1978, с. 107—122]) менее информативен. Отсутствие у кислорода разнообразия форм эту ситуацию кардинально не меняет, но может привести к дополнительной информативности при сравнительном анализе картин изменчивости pH и  $[O_2]$ .

Проанализируем характер и роль возможных потоков, величин концентраций и их суточную динамику именно для  $CO_2^*$  (что на рис. 1, а представлено в виде динамики pH, а на рис. 3, 4 — в виде изменения pH и  $[H_2CO_3^*]$  с глубиной) в фотическом и придонном водном слое (аналогично можно рассмотреть динамику для  $[O_2]$  и сопоставить полученные картины). Близость  $[H_2CO_3^*]$  и  $[CO_2^*]$  соответственно в точке № 1 (6 ч утра) к максимуму указывает на значимую скомпенсированность входящего потока  $CO_2^*$  (в основном со дна от деструкции органического вещества, а вклад дыхания гидробионтов намного меньше) исходящим в атмосферу. Затем к 15—16 ч дня величина  $[CO_2^*]$  падает, т.е. исходящий поток превышает входящий. В этот период входящий поток  $CO_2^*$  в основном состоит из потока со дна и небольшого вклада (только к концу периода) потока  $CO_2^*$  из атмосферы, а исходящий — из потока в атмосферу в начале периода (как и в ночной период) и потребления  $CO_2^*$  на фотосинтез в течение всего периода. В окрестности минимума  $[CO_2^*]$  (максимума pH) входящие и исходящие потоки приблизительно равны между собой (причем здесь входящие — это почти целиком поток со дна, а исходящие — расход на фотосинтез), а затем до рассветного максимума  $[CO_2^*]$  в следующие сутки входящий поток (от деструкции со дна и, меньше, от

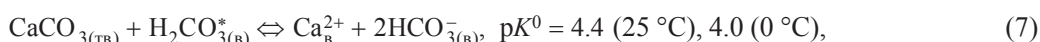
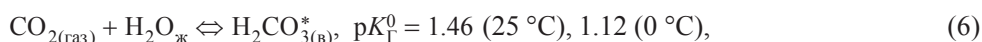


дыхания и деструкции в слое, а на интервале от максимума pH до 8.4 — и из атмосферы) превышает исходящий (отток в атмосферу, а до заката и на фотосинтез в слое). Очевидно, что все эти потоки, а не только связанные с фотосинтезом и дыханием биоты, влияют на вели-

**Рис. 4. Вертикальная изменчивость концентрации углекислоты  $[H_2CO_3^*]$  в водном слое в течение суток (расчет по усредненным значениям за 18—19 августа 2003 г.).**

Горизонтальные отрезки отвечают уровням равновесия с атмосферой (глубина 0.1 м) и с кальцитом на дне (глубина от 1.4 до 3 м).

чину  $[\text{CO}_2^*]$  (и pH) в течение суток, что должно учитываться в корректной модели изменчивости детального состава водного слоя и далее при расчете величин Р. Помимо закономерных в течение суток смещений картины вертикальной изменчивости (см. рис. 2), приведен концентрационный интервал насыщения кислородом пограничного с атмосферой  $\delta$ -слоя вод, полученный с учетом локального равновесия с кислородом атмосферы ( $P(\text{O}_2) = 0.21$  атм.) и влияния на константу Генри реальной разности температур в этом слое в течение суток. Для формирования представления о потоках  $\text{CO}_2^*$  (дающих в растворе форму  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  с некоторым распределением части поступлений  $\text{CO}_2^*$  и по остальным формам карбонатной подсистемы) важен рис. 4, построенный по данным о pH (см. рис. 1,а, 3), величине константы первой ступени диссоциации угольной кислоты и принятой постоянной (в силу высокой буферности) равновесной концентрации бикарбонат-ионов ( $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cong 1.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л). На рис. 4 приведена также информация о концентрациях  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , соответствующих гетерогенным равновесиям и ограничивающих содержание углекислоты в водном  $\delta$ -слое на границах с атмосферой (6) и с осадком кальцита у дна (7),



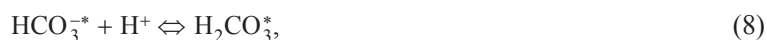
[Наумов и др., 1989; Белеванцев и др., 2004].

Интервалы  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  здесь, так же как и для  $[\text{O}_2]$ , отражают только влияния изменения температуры на соответствующих глубинах на константы гетерогенных равновесий (6) и (7). Наблюдавшийся суточный размах температур (от 19 до 24 °С) на константы равновесий между формами в растворе влияет еще меньше, и следствиями от этих влияний мы пренебрегали. В расчете  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  содержание углекислого газа в атмосфере было принято равным 0.039 мол. % (мы использовали данные [Домышева и др., 2004], полученные над оз. Байкал в 2003 г). Экстраполируя к 2003 г. данные [Браун, Лемей, 1983] об изменениях средней концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере в период 1958—1975 гг., мы нашли величину 0.036 мол. %. Отметим, что мы не учитывали и принципиально возможную изменчивость давления  $\text{CO}_2$  (например, установленную В.М. Домышевой и др. [2004] над зеркалом оз. Байкал на уровне  $\pm 5\%$ ) в прилегающем к водной поверхности слое атмосферы.

Полученные натурные (см. рис. 2, 3), а также расчетные данные (см. рис. 4) позволяют выделить в рассматриваемом водном слое две области — нижнюю (глубины от 1.5 до 3.0 м) с наличием в ней устойчивых по знаку и даже по величине градиентов  $[\text{O}_2]$  и  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ , свидетельствующих о значимой роли диффузии в формировании встречных потоков  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2^*$  (вызванных интенсивной деструкцией органического вещества на границе контакта вод с донными отложениями), и верхнюю (от 0 до 0.75 м днем и до 1.5 или даже 2 м вечером и ночью) — почти безградиентную, что, по-видимому, связано с достаточно интенсивным перемешиванием за счет конвекций. Эти данные отчетливо показывают, что  $[\text{O}_2]$  у дна мало меняется в течение суток ( $7.4 \pm 1.2$  мг/л). Опираясь на это, можно было предполагать, что и поток  $\text{CO}_2^*$  со дна, обусловленный необратимым окислением органики кислородом, мало изменчив. Однако более детальный анализ картины в целом внес свои коррективы, содержание которых будет раскрыто ниже. Здесь же лишь отметим, что режимы сброса  $\text{CO}_2^*$  в атмосферу ночью и утром (с 2 ч ночи до 10 ч утра), его поступления оттуда днем и вечером (с 10 до 1 ч ночи) и его поглощения при фотосинтезе, безусловно, радикально меняются в течение суток. От реальных изменчивостей и алгебраического сложения всех упомянутых выше потоков и возникают выявленные нами закономерности (см. рис. 1—4).

Теперь представим несколько подробнее и химико-термодинамические основания для оценки Р по использовавшейся нами ранее (1) и рассматриваемой здесь модели (2)—(4), чтобы затем отчетливо очертить возможности их совершенствования. Естественно, что все такие оценки опираются на информацию о детальном составе раствора, получаемую с помощью химико-термодинамического моделирования. Такое моделирование стартует с физико-химической декомпозиции [Белеванцев и др., 1995, 2004; Белеванцев, 2002], т.е. комплексного описания исходной системы и выделяемой внутри нее — исследуемой. Рассматриваемая нами исходная система — это водный слой, содержащий в своем составе взвеси, фито-, зоопланктон и другую биоту, а также имеющий контакты с атмосферой и донными отложениями, причем равновесия как внутри самой исходной системы (внутренние), так и на ее границах (пограничные) лишь локальны и частичны. Однако на стадии решения задач по оценке локальных состояний  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2^*$  и подготовки базы для анализа их потоков рационально ограничиться лишь водным раствором в роли исходной системы. Опираясь на аналитические данные о таких водах [Белеванцев и др., 1995], исходную систему можно рассмотреть как состоящую из следующих исходных компонентов:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , причем первые пять являются главными для

решения наших задач. Естественно, что полный детальный состав системы гораздо шире:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , здесь также в начале стоят главные детальные компоненты, остальные достаточно принять во внимание лишь при оценке так называемых вторичных эффектов среды (например, в рамках оценки ионной силы раствора). Исследуемая же система, для которой и решаются серии прямых задач химического равновесия (ПЗХР) при определении концентраций детальных компонентов, необходимых для оценки  $\Delta[\text{CO}_2^*]_{i-j}$ , состоит только из семи детальных компонентов:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3$ , среди которых первые три выбраны базисными. Пример и техника решения серий ПЗХР для этой системы в полном объеме приведены в [Белеванцев и др., 2004]. Все же здесь полезно более подробно разъяснить некоторые тонкости. Во-первых, методика счета существенно опирается на факт буферности исследуемой системы по двум главным детальным компонентам ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ). Такая буферность и связанное с ней отсутствие значимых градиентов по вертикали и суточных изменчивостей равновесных концентраций этих компонентов характерны не только для Новосибирского водохранилища ( $C(\text{HCO}_3^-) \cong 1.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л [Белеванцев и др., 1995]), но и для многих других бикарбонатно-кальциевых поверхностных вод. Например, в работе [Грачев и др., 2004] отмечается постоянное содержание бикарбонат-ионов в слое воды от 0 до 100 м оз. Байкал на уровне  $66 \pm 2$  мг/л, т.е.  $(1.1 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$  моль/л, по многолетним данным. Во-вторых, при решении этих задач мы открытую по формальному элементу  $\text{CO}_2^*$  систему заменили закрытой, в которой он лишь перераспределяется по группам  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_{2(\text{клатр})} + \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{HCO}_3^{*-}$  ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ),  $\text{CO}_3^{2-*}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{CaCO}_3$ ) за счет равновесий (8) и (9):



при постоянных концентрациях формальных элементов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и переменной концентрации третьего формального элемента  $\text{H}^+$ . Такая возможность непосредственно связана с отмеченной буферностью, в силу которой решение задачи при двух типах начальных и граничных условий:  $C_{\text{H}} = \text{const}$ ,  $C(\text{CO}_3^{2-}$ , а значит и  $\text{CO}_2^*) = \text{var}$ ,  $C(\text{Ca}^{2+}) = \text{const}$  или  $C_{\text{H}} = \text{var}$ ,  $C(\text{CO}_3^{2-}$ , а значит и  $\text{CO}_2^*) = \text{const}$ ,  $C(\text{Ca}^{2+}) = \text{const}$  приводит к одинаковому результату. Поэтому, хотя объективно изменение равновесных концентраций ионов  $\text{H}^+$  в системе происходит за счет фотосинтеза, дыхания гидробионтов и деструкции мортотомассы, мы в расчете условно принимали, что оно происходит за счет величин  $\Delta C_{\text{H}}$  и перераспределений  $\text{H}^+$  между формами карбонатной подсистемы с сохранением баланса и равновесия процесса диспропорционирования:



Затем с опорой на эквивалентность следствий от  $\Delta C_{\text{H}}$  и  $\Delta[\text{CO}_2^*]$  рассчитывали искомые величины по уравнению:

$$\Delta[\text{CO}_2^*] = \Delta[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - \Delta[\text{CO}_3^{2-*}]. \quad (11)$$

Здесь уместно отметить, что поскольку именно в данной работе центр внимания еще больше сместился к процессам, связывающим потоками  $\text{CO}_2$  рассматриваемые нами порции водных растворов с внешними по отношению к ним подсистемами, оказалось более конструктивным и в исследуемой системе в роли формального элемента взять не  $\text{CO}_3^{2-}$  [Белеванцев и др., 2004], а  $\text{CO}_2^*$ .

С учетом эквивалентности следствий от  $\Delta[\text{CO}_2^*]$  и  $\Delta C_{\text{H}}$  нетрудно заключить, что наличием в системе примесей, способных обратимо связывать протоны в количествах не более  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, можно пренебречь. В противном случае необходимы независимый контроль за величинами  $\Delta C_{\text{H}}$  и введение в результаты расчета  $P$  соответствующих поправок.

Как уже отмечалось, дополнительным способом проверки адекватности полученных оценок  $P$  по (2) и, соответственно, выявления интегрального влияния ряда упомянутых и неучтенных недостатков модели (2)—(4) является оценка  $P$  по динамике кислорода. Для этого используется та же модель, описываемая уравнением (2), но с величинами  $\Delta[\text{O}_2]_{i-j}$  вместо  $\Delta[\text{CO}_2^*]_{i-j}$ , с учетом выделения кислорода (а не поглощения, как  $\text{CO}_2^*$ ) при фотосинтезе. Исходя из полученных данных (см. рис. 2, 4, обсуждение выше), для оценки  $P$  корректнее использовать верхний фотический слой, т.е. данные по pH и  $[\text{O}_2]$  для глубин 0.1, 0.75 и 1.5 м. При этом нам достаточно сравнить непосредственно величины  $\Delta[\text{CO}_2^*]_{i-j}$  и  $\Delta[\text{O}_2]_{j-i}$ , даже не пересчитывая их в продукцию  $P$ . Напомним, что распределение локальных по месту и времени



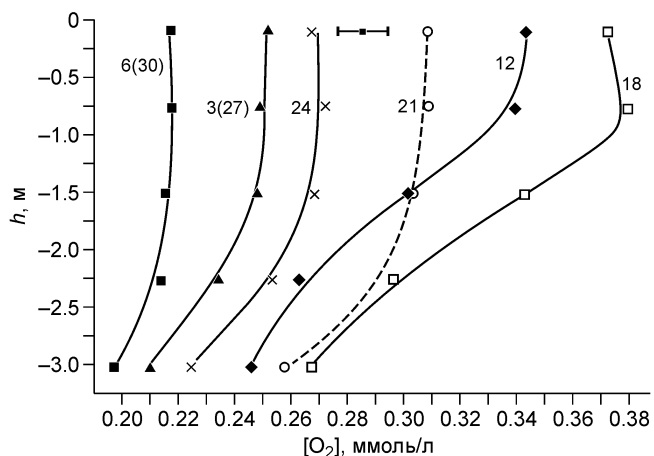


Рис. 5. Вертикальная изменчивость концентрации кислорода в водном слое в течение суток (усредненные значения 18—19 августа 2003 г.).

Горизонтальный отрезок — уровень равновесия с атмосферой.

перераспределения существенно возрастает и к pH = 9.0 достигает 80 %. Для наглядности сравнения результатов расчета продукции по  $\Delta[O_2]_{j-i}$  и  $\Delta[CO_2^*]_{i-j}$  мы приводим рис. 5, 6, где отображено изменение концентраций  $[O_2]$  и  $[CO_2^{**}]$  в ммоль/л. Величину  $[CO_2^{**}]$  мы рассчитывали по уравнению

$$[CO_2^{**}] = [H_2CO_3^*] - [CO_3^{2-*}] + 0.20 \quad (12)$$

путем замены в уравнении (11) разностей концентраций  $H_2CO_3^*$  и  $CO_3^{2-*}$  на их абсолютные величины и введением дополнительного постоянного слагаемого. Нетрудно видеть, что  $\Delta[CO_2^{**}]_{i-j} = \Delta[CO_2^*]_{i-j}$ . Однако рассчитанные по (12) величины  $[CO_2^{**}]$  — это только некоторая часть от реальной концентрации  $[CO_2^*]$  в карбонатной подсистеме. Таким образом, величина  $[CO_2^{**}]$  введена лишь для удобства сравнения изменчивостей  $[CO_2^*]$  и  $[O_2]$ . Именно поэтому стартовый уровень  $[CO_2^{**}]$  мы привязали к уровню  $[O_2]$  в окрестности ее рассветного минимума. Расчет усредненных по трем указанным выше глубинам искомым разностей дал следующие результаты:  $1.4(\pm 0.2) \cdot 10^{-4}$  моль/л по  $CO_2^*$  и  $-1.5(\pm 0.2) \cdot 10^{-4}$  моль/л по  $O_2$  для интервала от 6 до 18 ч ( $\pm$  в скобках отражает половину размаха варьирования). Для ночного периода (с 21 до 6 ч утра) находим  $-6.6(\pm 0.1) \cdot 10^{-5}$  моль/л по  $CO_2^*$  и  $8.9(\pm 0.2) \cdot 10^{-5}$  моль/л по  $O_2$ .

В таблице приведены результаты расчета первичной продукции (P) по проанализированным выше формулам (1)—(3). Четко видна несовместимость оценок P (при использовании данных любого из типов pH или  $[O_2]$ ): дневная продукция  $P_{дн}$  по (3) превышает полную P по (2), что дает отрицательную  $P_{веч}$ . Это, как отмечено выше, однозначно указывает на некорректность переноса на нашу систему одного из положений модели Бруевича (о постоянстве в течение суток скорости поступления  $CO_2^*$  от дыхания и деструкции в слое или от любых других источников).

Ликвидировать отрицательность  $P_{веч}$  (при фотосинтезе не может выделяться  $CO_2$ , а поглощаться  $O_2$ ) в нашем примере можно только в том случае, если принять среднюю скорость брутто-поступлений  $CO_2^*$  (алгебраическое суммирование по всем источникам, кроме расходов на фотосинтез) на отрезке  $n_2$  приблизительно в 3.4 раза большей, чем на отрезке  $n_1$ . С учетом же картины в целом (см. рис. 3—6) корректировка модели (2)—(4) требует, чтобы скорость упомянутых брутто-поступлений при приближении к 15 ч была принята достаточно резко возрастающей (приблизительно в 5 раз) по сравнению с найденной нами средней скоростью в ночной период и остающейся на этом уровне почти до 21 ч, а затем столь же резко снижающейся на уровень ночного периода. В результате

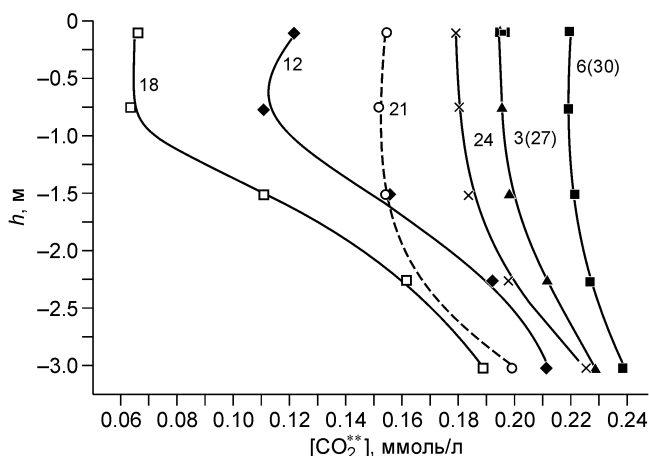


Рис. 6. Вертикальная изменчивость величины  $[CO_2^{**}]$  в водном слое в течение суток (усредненные значения 18—19 августа 2003 г., расчет по (12)).

Горизонтальный отрезок — уровень равновесия с атмосферой.

Результаты обработки данных рис. 5, 6 по моделям (1) и (2), (3) (продукция Р в  $10^{-4}$  моль/л  $\text{CO}_2$ )

Тип исходных данных	Уравнение			$\Delta P (P_{\text{веч}})$
	P (1)	P (2)	$P_{\text{дн}}$ (3)	
$[\text{CO}_2^*]$ (по рН)	2.6	1.8	2.3	-0.5
$[\text{O}_2]$	3.0	2.4	2.7	-0.3

мы получаем среднечасовую скорость поступлений за сутки в целом приблизительно в два раза выше найденной нами по ночному периоду. Отсюда по (2) с учетом равенства  $\Delta[\text{CO}_2^*]_{3-1} \cong -\Delta[\text{CO}_2^*]_{4-3}$  имеем:  $P \cong [2 \cdot \Delta[\text{CO}_2^*]_{4-3} / 9] \cdot 24 = 3.5 (10^{-4} \text{ моль/л } \text{CO}_2)$ . Аналогичная корректировка по кислороду приводит к коэффициенту 1.6 вместо 2.0 для  $\text{CO}_2^*$ . При этом практически выравниваются оценки дневного стока кислорода к донным отложениям и оттока от них  $\text{CO}_2^*$  в фотический слой. Все же оценка Р по кислороду остается несколько выше (на 8 %), чем по  $\text{CO}_2^*$ .

Таким образом, на данный момент наши коррективы в методику (1) сводятся к ее замене на (2) — (4) с введением в уравнение (2) и в первое слагаемое уравнения (3) коэффициента, совместимого с величиной  $\alpha_{\text{веч}} \cong 0.5$ . Выявленный нами факт необходимости введения рассмотренных выше коэффициентов в уравнения (2) — (3) позволяют предположить, что процесс деструкции у дна является микробиологическим, а активность соответствующего сообщества микроорганизмов скоррелирована с фотосинтезирующей активностью фитопланктона. Проверка этой заманчивой гипотезы и вывод методики на более строгий уровень информативности (с включением в ее состав и корректной модели ошибок) требует новых комплексных исследований.

Наличие массопереносов с участием  $\text{CO}_{2(\text{газ})}$  и  $\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$  (например, кальцита), создающих буферность вод по бикарбонат-иону  $\text{HCO}_3^-$ , преобладающему в нашем случае в карбонатной системе [Белеванцев и др., 1995, 2004], может играть важную роль и в следующем аспекте. Судя по совокупности представленных и уже проанализированных данных, для процессов (6) и (7), помимо равновесий, возможны и реализуются значимые локальные (как по месту, так и по времени) отклонения от них. В частности, возникают локальные по времени пересыщения по отношению к кальциту в фотическом слое и ненасыщенности у дна, что отображается (см. рис. 4) в пересечении кривыми  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  (например, для 12, 24 и 3(27) ч) штрихового вертикального отрезка. Можно видеть, что обсуждаемая ситуация складывается на интервалах от 10 до 15 ч (к нему относится кривая для 12 ч) и от 21 до 4 ч утра (к нему относятся кривые 24 и 3(27) ч). Имеются и отрезки времени суток с состоянием ненасыщенности (6—9 ч) или пересыщенности (15—21 ч) во всем водном слое. Снятие этих пересыщений через образование дисперсного  $\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$  в толще воды и его оседание на дно может создавать минеральный канал вывода тяжелых металлов (ТМ) в донные отложения, дополнительный к обнаруженному нами ранее планктонному [Белеванцев и др., 2000], т.е. биотическому. К тому же этот канал может оказаться периодически возобновляемым (за счет суточной цикличности в процессах растворения у дна, пересыщений и их снятия в фотическом слое). Другими вариантами для формирования минерального канала вывода микроэлементов может быть сорбция на образующихся (при возникновении необходимых предпосылок) в водах и оседающих на дно формах (включая коллоидный и надколлоидный уровни дисперсности) на основе железа(III) или алюмосиликатов (например,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  [Папина, 2001] или  $[x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$ ). Возможны значимые вклады в такого рода процессы и от дисперсных форм органического вещества (или органо-минеральных).

Величины Eh в анализируемый период попали в интервал 430—490 мВ (см. рис. 1, в). Известно [Даниленко и др., 1989], что для широкого спектра поверхностных вод Западной Сибири они лежат в интервале 117—561 мВ (чаще 400 мВ). Эти значения резко ниже расчетных величин кислородного потенциала (756—820 мВ при рН  $\cong 7.8$  и  $T = 25-0^\circ \text{C}$  [Даниленко и др., 1989; Белеванцев и др., 1995]), т.е. не отвечают равновесию с растворенным кислородом. Это свидетельствует о том, что не кислородная подсистема определяет Eh, а отражаемая в Eh окислительно-восстановительная (Ox-Red) обстановка является восстановительной. Связано это с тем, что используемый в измерениях Pt-электрод приходит в некоторое стационарное состояние, обусловленное контактом с Ox-Red-продуктами органического вещества, возникшими в результате процессов деструкции мортмассы под действием кислорода, или с какими-либо неорганическими подсистемами ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и др.), находящимися с какими-то из подсистем органического вещества в равновесии. При этом очевидно, что деструкция протекает «не до конца», т.е. не до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , так как иначе мы бы наблюдали кислородные величины Eh. Такая ситуация, когда величину Eh определяет не Ox-Red подсистема с максимальным вкладом в материальный баланс (в нашем случае атмосфера является буфером практически неограниченной емкости по кислороду для водного

слоя), а какие-то другие, не находящиеся в равновесии с главной, часто наблюдается. Поэтому также можно ожидать, что какие-то из восстановительных подсистем (а не кислородная), задающих наблюдаемое нами состояние Pt-электрода, будут лабильны и к окислительно-восстановительным действиям на химические формы тяжелых металлов. Отметим, что наблюдаемая суточная изменчивость Eh (в нашем случае амплитуды достигали 45 мВ, см. рис. 1, в) в комплексе с данными о рН и [O<sub>2</sub>] также могут дать дополнительную информацию для расшифровки реальных ситуаций в итоге определенного периода накопления и анализа такого рода данных.

Очевидно, что вариабельность рассмотренных параметров (величины рН в первую очередь) существенно влияет на физико-химическое состояние ионов ТМ, таких как Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>. Эти ТМ обладают выраженной способностью к комплексообразованию со многими лигандами, особенно с гидроксид-ионами, действующая масса которых и определяется величиной рН. Результаты химико-термодинамического моделирования состояний ТМ в данном водоеме показывают значительные суточные и вертикальные изменения в их долевым распределении по химическим формам в растворе, основными из которых для Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> являются акваионы (незакомплексованная форма), гидроксидные, карбонатные и образованные связыванием на функциональных фрагментах [Шварцев, 1998] растворенного органического вещества формы. Для Hg<sup>2+</sup> акваионы и карбонатные формы практически отсутствуют, но в кислой области значимый вклад начинают вносить хлорогидрокомплексы [Белеванцев и др., 1995]. Умение оценивать указанные изменчивости в состояниях ТМ [Белеванцев и др., 1995, 2004; Белеванцев, Рыжих, 2005], накопление информации такого рода мы рассматриваем как конкретный шаг на пути к анализу и комплексным исследованиям возможных многообразных следствий от очерченной нами совокупности явлений.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом при построении общей интерпретационной модели суточной вариабельности детального состава вод в водоемах рассматриваемого класса нужно учитывать следующие процессы: газообмен водный слой—атмосфера, поглощение CO<sub>2</sub> фитопланктоном в фотическом слое, дыхание фито- и зоопланктона, их рождение, отмирание и оседание мортотомассы на дно (что, с учетом «сорбции», ответственно за планктонный канал вывода ТМ [Белеванцев и др., 2000]), формирование взвесей иного происхождения, перераспределение детальных компонентов между водным раствором и подсистемами (упомянутыми и другими) вод, перераспределение любых форм между водным слоем и донными отложениями, смешение водных потоков между собой, а также любые другие обмены веществом с окружающей средой. Часть из перечисленных выше процессов была принята во внимание при анализе установленной нами картины вертикальной и суточной изменчивости рН, [O<sub>2</sub>], Eh в водах Новосибирского водохранилища. В итоге предложены существенные коррективы в уже давно используемые методики оценки первичной продукции по изменчивости [O<sub>2</sub>] [Бруевич, 1978, с. 107—122]) и рН [Смоляков и др., 1994]. Кроме того, данная работа конкретно иллюстрирует способ и эффективность применения к анализу состояний вещества в водных системах фундаментальных принципов, понятий, в том числе о химических формах (species), и формализмов, представленных в работе [Белеванцев, 2002].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Белеванцев В.И.** Стандартизация хипотенциалов компонентов детального состава раствора // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, Вып. 5, 1990, с. 18—26.
- Белеванцев В.И.** Стандартизация основных термодинамических характеристик компонентов детального состава раствора // Сиб. хим. журн., 1991а, № 2, с. 118—129.
- Белеванцев В.И.** Специфика детальных компонентов раствора // Докл. АН СССР, 1991б, т. 320, с. 1147—1152.
- Белеванцев В.И.** Термодинамические характеристики химических форм и детальных компонентов // Журн. физ. химии, 2002, т. 76, № 4, с. 608—614.
- Белеванцев В.И., Сухенко С.А.** Принципы построения моделей в рамках решения проблем миграции тяжелых металлов в природных водах // Вод. ресурсы, 1995, т. 22, с. 85—92.
- Белеванцев В.И., Рыжих А.П.** Подходы к изучению и описанию связывания катионов металлов на функциональных фрагментах высокомолекулярного вещества в водных системах // Изв. РАН, Сер. хим., 2005, № 2, с. 275—289.
- Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А., Смоляков Б.С., Сухенко С.А.** Химико-термодинамические аспекты состояния ртути в пресных поверхностных водах и атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, № 1—2, с. 3—10.
- Белеванцев В.И., Смоляков Б.С., Рыжих А.П.** О планктонном канале вывода ртути(II) в донные отложения из пресных поверхностных вод // Тез. докл. Международ. конференции «Проблемы ртутного

загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидации». Иркутск, 2000, с. 13.

**Белеванцев В.И., Малкова В.И., Рыжих А.П., Смоляков Б.С., Аношин Г.Н.** Один из аспектов химико-термодинамического моделирования в решении комплексных задач описания состояний водных систем // Химия в интересах устойчивого развития, 2004, т. 12, № 6, с. 757—767.

**Богдановский Г.А.** Химическая экология. М., Изд-во Москов. ун-та, 1994, 237 с.

**Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия — в центре наук. Ч. 1. М., Мир, 1983, 447 с.

**Бруевич С.В.** Проблемы химии моря. М., Наука, 1978, 335 с.

**Вернадский В.И.** История природных вод. М., Наука, 2003, 751 с.

**Грачев М.А., Домышева В.М., Ходжер Т.В., Коровякова И.В., Голобкова Л.П., Погодаева Т.В., Верещагин А.Л., Гранин Н.Г., Гнатовский Р.Ю., Косторнова Т.Я.** Глубинная вода озера Байкал — природный стандарт пресной воды // Химия в интересах устойчивого развития, 2004, т. 12, № 4, с. 417—429.

**Даниленко А.А., Коломейчук В.С., Селегей В.В.** Химический состав и загрязнение поверхностных вод Верхней Оби, рек Катунь, Бия, Чулышман и Телецкого озера // Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. Ч. 3. Закономерности миграции и региональные особенности. Новосибирск, Изд-во ГПНТБ СО АН СССР, 1989, с. 30—42.

**Домышева В.М., Пестунов Д.А., Панченко М.В., Хохрова О.М., Мизандронцев И.Б., Шмаргунов В.П., Ходжер Т.В., Белан Б.Д.** О связи ритмов изменения содержания углекислого газа в приводном слое воздуха и химического состава воды озера Байкал // Докл. РАН, 2004, т. 399, № 6, с. 825—828.

**Зигель Х., Зигель А.** Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М., Мир, 1993, 368 с.

**Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.** Геохимия подземных вод: теоретические, прикладные и экологические аспекты. М., Наука, 2004, 677 с.

**Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н.** Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения): аналит. обзор. Сер. Экология, Вып. 59. Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 2000, 82 с.

**Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Хомаковский И.Л.** Справочник термодинамических величин. Л., Атомиздат, 1989, 239 с.

**Папина Т.С.** Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода—взвешенное вещество—донные отложения речных экосистем: аналит. обзор. Сер. Экология, Вып. 62. Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 2001, 58 с.

**Перельман А.И.** Геохимия природных вод. М., Наука, 1982, 152 с.

**Смоляков Б.С., Погодина Л.П.** Потенциометрическое определение растворенного в воде кислорода с безмембранным таллиевым электродом // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, Вып. 5, 1977, с. 20—31.

**Смоляков Б.С., Дронь М.И.** Химико-экологический мониторинг состояния пресноводных экосистем. 3. Натурное моделирование воздействия загрязняющих веществ // Химия в интересах устойчивого развития, 1995, т. 3, с. 237—244.

**Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Немировский А.М.** Химико-экологический мониторинг состояния пресноводных экосистем. 2. Сезонная и суточная динамика минерального состава вод Новосибирского водохранилища // Химия в интересах устойчивого развития, 1994, т. 2, с. 493—499.

**Фундаментальные проблемы** современной гидрогеохимии (тр. Международной научной конференции) / Под ред. С.Л. Шварцева, А.Э. Конторовича, В.И. Осипова. Томск, Изд-во НТЛ, 2004, 332 с.

**Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1998, 366 с.

*Рекомендована к печати 7 сентября 2007 г.  
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию  
19 июня 2007 г.*