

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

С. О. Травин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва,
e-mail: TravinSO@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2018 г.

Рассмотрены роль и значение численного эксперимента в исследовании экохимических систем. Разобраны причины, по которым большая часть информации по динамике взаимодействия компонентов природных экосистем не может быть получена путем одних только натуральных измерений (*in vitro*), что определяет доминирующую роль математических моделей и проведения численных экспериментов (*in silico*). Сформулированы основные отличия естественных экосистем от химических реакций в лабораторных и в промышленных условиях. Особое внимание уделено возможностям самоорганизации материи и установлению принципиально нестационарных циклических колебательных режимов в открытых экологических системах.

Ключевые слова: количественная экология, математическое моделирование, динамические системы, предельный цикл, аттрактор Лоренца.

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью экохимических процессов является их планетарный масштаб действия, и в этом смысле оказывается практически невозможным как проведение натуральных экспериментов, так и активное воздействие на происходящие природные процессы. Перефразируя [1], можно сказать, что «с биосферой нет возможности поставить и повторить контролируемый эксперимент, так как Земля у нас всего одна и невозможно в принципе проверить, что было бы, если бы у Земли были другие свойства». В этой связи степень антропогенного воздействия на окружающую среду, зачастую, очень часто сознательно преувеличивается, поскольку проверка (повторность) в принципе невозможна.

Одним из наиболее показательных примеров подмены научных соображений коммерческими стало подписание Киотского протокола, якобы предназначенного обеспечивать терморегуляцию планеты. При этом длинная череда неподтвержденных или просто ошибочных представлений [2] о степени влияния человечества на климат позволяет игнорировать такие факты, как то, что доля мирового производства энергии составляет примерно одну тысячную процента в тепловом балансе Земли, то, что доминирующим парниковым газом

является водяной пар природного происхождения, а не углекислый газ. Наконец, заложенные в протокол представления об увеличении средней температуры на 1 градус на каждые 8 ppm атмосферного CO₂ не только не получили экспериментального подтверждения, но и напрямую противоречат тому, что за последние 30 лет содержание атмосферной углекислоты выросло с 300 до 400 ppm без соответствующего потепления. Заметим также, что никакой математической модели, описывающей воздействие человечества на климат, не создано и по сей день. Причинами такого произвола, несомненно, являются отсутствие возможностей постановки натуральных экспериментов и, как следствие, невозможность верификации моделей даже на качественном уровне.

Указанная особенность пассивного наблюдения и последующего анализа, без возможности даже проведения повторных испытаний («планета у нас одна») в сочетании с все возрастающей мощностью компьютеров неизбежно приводит к тому, что натурные эксперименты и даже эксперименты *in vitro* постепенно, но уверенно вытесняются расчетными, численными экспериментами, получившими название математических моделей *in silico*.

Интенсивное проникновение методов математического моделирования в практическую химическую кинетику, минимальным образом затронуло экохимические системы. Число теоретических работ, в которых дедукция свойств системы базируется на базовых принципах термодинамики и химической кинетики, крайне невелико. К основополагающим принципам, несомненно, следует отнести закон действующих масс, уравнение Аррениуса и обширный накопленный материал по константам скорости и равновесия отдельных элементарных химических стадий. Этот набор ценных сведений напрямую предназначен для моделирования и прогнозирования природных экосистем, однако целый набор обстоятельств, отличающих природные процессы от технологических, существенно затрудняет возможности их моделирования.

Луис Гаммет [3] отмечал, что главной задачей химика является умение предвидеть и управлять ходом реакций. При этом могут быть использованы два подхода. «Один заключается в создании общих теорий, из которых дедуктивным путем выводятся следствия, касающиеся частных свойств материи. Второй, опираясь на эмпирические обобщения, строит частные и приближенные теории, способные объяснить наблюдаемые явления». Очевидно, описание реакций в атмосфере, природных водах и земной коре, т.е. экохимических процессов, вынужденно идет по второму пути.

При ознакомлении с практически любой работой по моделированию химических и/или биологических процессов в природных экосистемах постоянно возникает чувство незавершенности. Не подвергая сомнению профессиональный уровень коллег, приложивших усилия к этой развивающейся области, можно обратить внимание на то, что сама предметная область находится на стыке нескольких дисциплин, и лишь в исключительных случаях складывается авторский коллектив, в котором представлены специалисты в математике, в физической химии (особенно химической

кинетике и химической термодинамике) и биологических аспектах рассматриваемых процессов.

На эту ситуацию обратил внимание и В.И. Юдович, отметивший в своей монографии «Математические модели естествознания» [4] два основных недостатка исследований по математической биологии: «слабое проникновение в биологическую сущность проблем и низкий математический уровень».

В предельно краткой форме проблема сводится к тому, что занимающиеся моделированием сложных химических систем не понимают либо математики, либо химии, либо и того и другого. Кроме того, весьма редко создаваемые модели могут быть обработаны «штатными» программными средствами и зачастую требуют разработки специфического программного обеспечения, что порождает дополнительный набор неопределенностей.

Претендуя на безошибочность и безупречность выдаваемых модельными расчетами результатов, разработчики программных комплексов почти неизбежно загоняют себя «в угол»: несомненно, истинными могут быть только тривиальные результаты. Каждому, кто имел дело с математическим моделированием, приходилось сталкиваться с выбором компромисса между простотой и наглядностью модели, с одной стороны, и степенью ее соответствия реальному миру - с другой. Успешное прохождение между Сциллой правдоподобия и Харибдой надежности является скорее искусством, чем научным ремеслом. Хорошая модель, как и музыкальное произведение, должна обладать свойствами гармонии, которую хотя и можно «поверить алгеброй», но нельзя из одной только алгебры привнести. Приведу заимствованную у Л.А. Блюменфельда [5] цитату со ссылкой на композитора Пьера Буле, который сказал, что «превращение непредсказуемого в неизбежное и есть творчество».

ЧТО ОТЛИЧАЕТ ПРОЦЕССЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ОТ РЕАКЦИЙ В ПРОБИРКЕ?

Для того чтобы наглядно представить требования к моделям химических и биологических процессов в экологии, перечислим их основные отличия от канонических представлений о том, как протекают химические реакции, вошедшие во все учебные курсы по химической кинетике, которые преподают в университетах.

- 1) Почти все случаи, разбираемые в учебниках, сводятся к тому, что у реакции есть некий стартовый момент, когда реагенты приходят в контакт и начинают взаимодействовать друг с другом. И есть время окончания реакции (теоретически бесконечное, а практически составляющее несколько периодов полупревращения), за которое реакция завершается более, чем на 99%. Это значит, что с приемлемой точностью полностью израсходован тот из реагентов, который находился в стехиометрическом недостатке, а в системе остались лишь остатки реагентов, находившихся в избытке, и продукты реакции. В отличие от таких рафинированных примеров, экохимические процессы начались не

вчера, и закончатся не завтра. Принципиальной особенностью процессов в окружающей среде является «вечность» в масштабе человеческой жизни и сопоставимость времени их протекания с возрастом Земли. В этом случае в значительной степени утрачивается смысл понятия «время полупревращения» для большинства компонентов окружающей природной среды. Более уместно говорить о характерном времени отклика природной системы на импульсную нагрузку.

- 2) Бесконечность временного протекания природных процессов напрямую связана с тем, что все экохимические системы – открытые. Для любого из входящих в природную систему компонентов помимо эндогенных реакций, т.е. происходящих по внутренним законам системы, присутствуют и экзогенные процессы, связанные с притоком из внешних резервуаров или оттоком в них. Если «обычные» лабораторные или промышленные химические реакции протекают от начального состояния до состояния *термодинамического равновесия* (даже если оно сильно сдвинуто в сторону продуктов), то в открытых системах концентрации компонентов релаксируют к *стационарному состоянию*. И поскольку эта релаксация протекает непрерывно и бесконечно, правильнее говорить об эволюции квазистационарного состояния. Можно утверждать, что на длинной временной шкале, превышающей период сезонных колебаний компонентов, система просто стационарна, а средняя скорость изменения концентрации любого компонента стремится к нулю:

$$\langle W_i \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T w_i(t) dt = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dc_i}{dt} dt \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow \infty$$

- 2а) Отдельно стоит упомянуть фотохимическое инициирование. В природных водных средах это, в первую очередь, генерация свободных радикалов OH^\bullet при фотолизе пероксида водорода, в атмосфере – генерация атомов и реакционноспособных ионов. Именно солнечное излучение и поток космических частиц формируют ионосферу, озоновый слой, запускают поверхностные процессы фотосинтеза, ответственны за процессы самоочищения природных водных объектов.
- 3) Квазистационарные процессы, протекающие бесконечно долго, обязаны быть циклическими. Действительно, если бы эволюция концентраций имела бы характер дрейфа, то при достаточно долгом времени наблюдения все вещества, дрейфующие в сторону уменьшения концентраций, попросту исчезли бы, а из всех веществ, имеющих тенденцию к накоплению, в конце концов, доминировало бы какое-то одно. В качестве идеального гипотетического варианта можно было бы рассмотреть ситуацию, когда суммарная (по всем каналам притока и оттока) скорость квазистационарного процесса тождественно равна нулю, т.е. квазистационарный процесс становится истинно стационарным, ни один из параметров не меняется. При этом, в частности, за четыре с

половиной миллиарда лет существования Земли по всей планете должна была бы установиться средняя температура, непрерывный очень мелкий дождь, обеспечивающий среднегодовое количество выпадающих осадков, и слабый ветер, дующий одновременно во всех направлениях, т.е. безветрие. К счастью природа устроена иначе и такого не происходит - все природные процессы имеют аperiodическую цикличность.

Можно отметить главные циклы, имеющие периодический характер. Это суточный ход колебаний, связанный с естественным изменением инсоляции, и сезонные колебания, связанные с погодными (температурными) изменениями. Но на них накладываются собственные колебания природных систем, не совпадающие по частоте с упомянутыми модулирующими факторами. В результате не только возникают биения, в ходе которых фаза колебаний сбивается и циклические изменения становятся аperiodическими. Помимо этого, вынужденные колебания могут привести к полностью хаотическому, практически непредсказуемому характеру эволюции экосистем.

- 4) Все природные процессы подчиняются принципу гомеостаза. Под этим термином понимается поддержание основных показателей среды в некоторых допустимых пределах. За исключением сравнительно редких катаклизмов, природные экосистемы обладают свойством саморегуляции, т.е. будучи открытой, система сохраняет способность поддерживать примерное постоянство своего внутреннего состава, несмотря на возможные, иногда весьма значительные, колебания скоростей реакций в каналах наработки или гибели отдельных компонентов.

Фактически речь идет о разновидности принципа Ле Шателье, согласно которому импульсное воздействие на систему, находившуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению равновесия в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия. Важно подчеркнуть, что в экохимических системах речь всегда идет не о поддержании либо смещении равновесия, а о том, что посредством отклика скоординированных реакций идет поддержание динамического квазистационарного состояния.

Стремление системы воспроизводить себя, восстанавливать утраченное в результате импульсного возмущения состояние, преодолевая сопротивление внешней среды, характерно как для химических, так и для биологических компонентов экосистемы. Так, например, океанический карбонатный буфер поддерживает рН морской воды на примерно постоянном уровне при кратном изменении содержания углекислого газа в атмосфере, а биологическая часть гомеостаза приводит к способности популяции фито- и зоопланктона, а также организмов, строящих панцири из карбоната кальция, поддерживать определенную численность своих особей длительное время. При этом сама система является проточной, открытой и находится

вдали от равновесия, поэтому чаще всего отклик на внешнее воздействие отличается непредсказуемостью.

В то же время, научная и, тем более, популярная литература изобилует публикациями, в которых при попытках моделирования естественных экосистем принцип гомеостаза полностью игнорируется, что в итоге приводит к построению совершенно нелепых в научном отношении и не обладающих прогностической способностью моделей.

- 5) Экохимические реакции всегда сопряжены с процессами массопереноса. Обычно в моделях рассматривается ровно два типа реакторов: идеального смешения и идеального вытеснения. Все «пробирочные» реакции, т.е. изучаемые в лаборатории, относятся к первому типу. При самостоятельном планировании эксперимента никому не интересно дополнительно осложнять изучение химической системы еще и процессами диффузии и массопередачи. После смешения реакционноспособных компонентов – время пошло. И будь то медленная реакция с отбором проб и хроматографическим анализом состава реагентов/продуктов в выбранные моменты времени, или быстрая реакция, исследуемая методом остановленной струи – во всех случаях стараются добиться максимально равномерного смешения реагентов, чтобы во всех точках реактора все происходило одинаково. В технологических промышленных реакторах иногда реализуется режим идеального вытеснения. При этом время от начала процесса оказывается пропорциональным расстоянию от входа в реактор. Тем самым, никакого принципиального отличия в построении моделей и в математическом описании реакторов идеального смешения или вытеснения нет.

Иное дело – природные экосистемы. Выше мы сформулировали, что это системы открытого типа. Например, пероксид водорода, являющийся одним из важнейших продуктов функционирования природных водоемов, непрерывно генерируется за счет фотохимического воздействия на компоненты водной среды, а также выделяется в результате деятельности бактерий и фитопланктона. Но наряду с этими процессами внутренней генерации, заметные количества H_2O_2 поступают в водоемы с осадками.

Аналогичным образом в озонном цикле построение количественных моделей немислимо без учета процессов вертикального массообмена и широтного переноса основных компонентов. Так, все «разрушители» озона, будучи продуктами техногенного воздействия на природу, доставляются в стратосферу из тропосферы. И поскольку не только инсоляция, но и температурный режим атмосферы для полюсов и для тропиков сильно отличаются, отличны также и высоты нахождения озонового слоя и типовые концентрации. Поэтому все модели, принимающие в расчет только набор химических реакций с их константами скорости (якобы не зависящих от геометрических координат), не могут претендовать на точность и полноту.

Аналогичным образом, азотный, карбонатный, серный циклы включают сочетание эндогенных процессов производства и расходования компонентов, с межфазным переносом вещества, затрагивающим не только водную среду, но и атмосферу, и осадочные породы.

- б) Даже самые маленькие фрагменты природных экосистем связаны с большими резервуарами.

Следует отметить, что в ходе сотен миллионов и даже миллиардов лет для основных элементов, определяющих свойства экосистем, образовались естественные хранилища-резервуары. Это является закономерным следствием того, что реакционноспособные формы химических веществ с высокой свободной энергией неизбежно трансформируются в существенно менее реакционноспособные формы, в которых и содержится основной запас. Рассмотрим этот принцип на примере четырех основополагающих макроэлементов, из которых в основном состоит белковая форма живых организмов (полиаминокислоты). Это углерод, кислород, азот и водород.

Например, кислород лишь в небольшой доле представлен в газообразном виде в атмосфере $1,2 \cdot 10^{15}$ т или меньше 0,01%, а крупнейший резервуар кислорода на Земле – это силикаты и оксиды в коре и мантии (99,5%). Это самый распространенный и доступный на земле элемент (примерно половина по массе), общее количество которого и земной коре оценивается в $1,3 \cdot 10^{19}$ т. В океанах в виде воды связано на порядок меньше кислорода чем в коре около $1,2 \cdot 10^{18}$ т, но на три порядка больше, чем в атмосфере. Подчеркнем, что в химическом кругообороте участвует только пригодная для дыхания, атмосферная часть кислорода, тогда как связанная в виде воды его форма реакционной способностью в большинстве экокхимических процессов не обладает, и ее следует рассматривать именно как резервный запас элемента. В еще большей степени это относится к неорганическим оксидам и силикатам, в которых кислород иммобилизован еще сильнее и в обменных процессах на временной шкале масштаба продолжительности человеческой жизни практически не участвует.

Несколько иначе сложилась ситуация с азотом, составляющим большую часть атмосферы Земли (75,6% по массе или 78,1% по молям, т.е. по объему). В газообразном состоянии находится около $3,9 \cdot 10^{15}$ т азота, тогда как в земной коре его содержание составляет $(0,7 \div 1,5) \cdot 10^{15}$ т (причем в гумусе – порядка $6 \cdot 10^{10}$ т), а в мантии Земли – $1,3 \cdot 10^{16}$ т. Такое соотношение масс без сильного перекоса в сторону резервуарного запаса («всего» в четыре раза) обусловлено крайне низкой реакционной способностью свободного N_2 , который не поддерживает ни горения, ни дыхания. Не случайно предложенное Лавуазье название *azote* происходит от греческого ἄζωτος – безжизненный. По-видимому, главным источником азота служит верхняя часть мантии, откуда он поступает в другие оболочки Земли с извержениями вулканов.

Следующий из «жизнеобразующих» элементов, углерод, в сравнительно малых количествах связан в виде органических соединений, но обильно представлен в виде атмосферного углекислого газа, океанического карбонатного буфера (растворов угольной кислоты) и известняковых осадочных пород, в основном в форме кальцита (мел, мрамор) и арагонита, из которого состоит перламутровый слой раковин моллюсков и экзоскелет кораллов. Арагонит – нестабильная фаза карбоната кальция, и «всего» за отрезок времени порядка 10 – 100 миллионов лет видоизменяется до кальцита. Соотношение между атмосферным, океаническим и литосферным содержанием диоксида углерода 610 : 40 552 : 14 000 000 (цифры приведены для количеств чистого углерода в гигатоннах; по Э.М. Галимову (1968 г.) с дополнениями С.И. Голышева [6]).

Наконец, водород, в свободном виде на Земле не встречается. Массовая доля водорода в земной коре составляет 1% - это десятый по распространенности элемент. Однако его роль в природе определяется не массой, а числом атомов, доля которых среди остальных элементов составляет 17% (второе место после кислорода, доля атомов которого равна ~52%). За время существования Земли водород практически полностью перешел в окисленное состояние. Водород входит в состав практически всех органических веществ и присутствует во всех живых клетках. В живых клетках по числу атомов на водород приходится почти 63%.

Можно обратить внимание на то, что количество углерода в океаническом карбонатном буфере с точностью до фактора «2», является средним геометрическим между его количествами в атмосфере и в твердых осадочных породах. Это не есть «загадочная магия цифр». Результат совершенно закономерен. Поскольку свободная энергия всегда связана пропорциональной зависимостью с логарифмом количества вещества, макрооценки глобальных экокхимических процессов целесообразно делать именно по порядку величины, в логарифмах количественных показателей содержания. При таком представлении растворенная в океанах угольная кислота (во всех ее диссоциированных формах) оказывается примерно на полпути свободноэнергетической деградации углерода. Аналогичный подход, примененный к другим жизненно важным элементам, показывает, что для азота с его исключительно низкой реакционной способностью, деградации свободной энергии не произошло, и количество атмосферного N₂ сопоставимо с содержанием его в виде твердых соединений в недрах Земли. Напротив, для обладающего ярко выраженной восстановительной способностью водорода произошла практически полная его трансформация в стабильные соединения, в первую очередь, воду и гидроксиды. В любом случае в свободном элементном виде в атмосфере (и других «сферах» Земли) этот наиболее распространенный во вселенной элемент практически не присутствует.

- 7) Присутствие биоты. Участие живых организмов в потреблении и генерации химически существенных компонентов является очень важной отличительной особенностью экосистем. На первый взгляд, биоту можно рассматривать как квази-реагент, концентрация которого входит в систему кинетических уравнений наравне с концентрациями других веществ. Тем более, что обычно биота участвует в реакциях первого, реже второго порядка. Имеется в виду то, что скорость биотических процессов чаще всего прямо пропорциональна количеству биоты. Даже в тех случаях, когда такая зависимость имеет более сложный характер, ее все равно можно описать математически и «подогнать» биоту под общий химико-кинетический формализм.

Тем не менее, имеются два очень существенных, принципиальных отличия биохимических реакций от «пробирочных». Первое состоит в том, что живые организмы не обязаны подчиняться второму началу термодинамики в его классической формулировке. То есть они могут вести процессы с уменьшением энтропии и увеличением свободной энергии за счет внешних источников, таких как, например, солнечное излучение или других. Более того, они не просто могут, но даже обязаны вести процессы «против» уменьшения свободной энергии, пока они живы. Одним из наиболее впечатляющих процессов такого типа является построение панцирей моллюсков. Даже в пресной воде, где произведение концентраций ионов кальция и ионов карбоната много ниже предела растворимости, живые организмы ухитряются проводить биоконцентрацию этих элементов, достаточную для формирования твердого CaCO_3 .

Воздействие живых организмов на протекание химических процессов принципиально отличается от действия катализатора. Во втором случае каталитически облегчается протекание как прямой, так и обратной реакций, при этом положение равновесия остается неизменным. А вот «живое вещество» не только смещает положение равновесия или стационарного состояния, но делает это вопреки выигрышу свободной энергии.

Биологический вброс химических компонентов вообще противоречит классической термодинамике для замкнутых систем. Приведем цитату из знаменитой книги Э. Шредингера [7]. «Я хочу ясно показать, что все известное нам о структуре живого вещества заставляет ожидать, что деятельность живого вещества нельзя свести к обычным законам физики. И не потому, что имеется какая-нибудь «новая сила» или что-либо еще, управляющее поведением отдельных атомов внутри живого организма, но потому, что его структура отличается от всего изученного нами до сих пор в физической лаборатории». Примерно так же все изученное в химических лабораториях очень опосредовано относится к поведению экохимических систем. Приобретенный опыт кинетического анализа механизмов химических реакций оказывается в

минимальной степени полезным для построения прогностических моделей природных систем. С другой стороны, отсутствие такого опыта гарантированно приведет к созданию нерелевантной модели, грубо попирающей базовые принципы химической физики.

Второе принципиальное отличие систем с биокомпонентами от чисто химических – это способность к самоорганизации. Именно за счет согласованной подстройки отклика отдельных реакций на внешнее возмущение, система и проявляет способность к саморегуляции, обеспечивающей гомеостаз. Биота, даже не обладающая признаками разумного поведения, обеспечивает стабильность окружающей среды, поддерживая оптимальные условия своего существования. Само по себе сообщение экосистемы с мощными резервуарами жизненно важных веществ является необходимым, но недостаточным условием гомеостаза. Без саморегуляции система проявляла бы буферные свойства, но не была бы способна к возврату в предыдущее состояние.

- 8) Нет возможности активного воздействия – только созерцать.

Эта особенность экологических процессов была подробно разобрана во введении. Планетарный масштаб слишком велик для экспериментирования, тем более, что планета в распоряжении экспериментатора всего одна и проверить воспроизводимость данных или сравнить их с контрольным образцом не представляется возможным. Напрашивается проведение натуральных экспериментов в уменьшенном масштабе, однако...

- 9) Масштабирование и сложно, и невозможно. Казалось бы, если не получается поставить эксперимент с озером Байкал или поворотом северных рек (и слава богу!), то можно попытаться провести наблюдение за «маленьким байкальчиком», отобрав 10, 50 или 1000 мл природной воды в пробирку, бюкс или колбу. Эмпирически обнаружено, что чем больше размер отобранного образца, тем ближе его поведение к поведению оригинала. И наоборот, малые квоты демонстрируют ускоренную деградацию нестабильных веществ, например, пероксида водорода. Адекватное поведение проявляют лишь пробы, объем которых превышает десятки литров. Формально это выглядит так, будто наличие стенок сосуда (хотя и абсолютно химически инертных) оказывает влияние на протекание реакций в объеме раствора.

- 10) Психологические крайности от «человек подчинил природу» до «мы - песчинка во вселенной».

Пожалуй, самым первым принципом, которым следует руководствоваться при построении модели, является принцип адекватности. Этот принцип предусматривает соответствие модели *целям* исследования, а также соответствие реальной системе относительно выбранного множества свойств.

При этом отличить существенные особенности системы и их параметры от малосущественных можно только с помощью самого численного моделирования.

Чувствуете подвох замкнутого круга?

- 11) Самые разнообразные экохимические процессы протекают параллельно (одновременно) в максимально нечистых смесях, в отличие от того, что мы пытаемся создать в лабораторной пробирке. Классическое кинетическое исследование подразумевает использование по возможности чистых веществ. Наличие загрязняющих примесей может влиять и чаще всего влияет на кинетику изучаемого процесса. Так, ионы металлов переменной валентности, вступая в окислительно-восстановительные реакции с кислородом и/или пероксидом водорода, инициируют радикально цепные процессы окисления органических субстратов. В лабораторных условиях от них стараются избавиться, или если добавляют, то в известных, контролируемых количествах. В природной среде, помимо растворенных ионов и комплексов железа, непременно присутствуют и соединения марганца, меди и чего-нибудь еще. Такого замеса в лабораторных условиях не встретишь никогда. Не то, чтобы параллельное протекание различных процессов приводило к синергизму, но их наличие не упрощает понимания системы – это точно!
- 12) Схема экохимического процесса никогда не может претендовать на полноту. Даже если удалось составить максимально правдоподобную модель, в которой учтено свыше десятка элементарных каналов, никогда нельзя быть уверенным, что через какое-то время не вскроется еще «что-то», что коренным образом перевернет представление о качестве природной среды – воды или воздуха. Чисто экстенсивное наращивание числа принимаемых в расчет реакций (иногда оно превышает сотню) является тупиковым путем. Несложно убедиться, что даже в случае наличия нескольких параллельно существующих каналов превращения какого-либо интермедиата, трудно себе представить и, тем более, сконструировать ситуацию, когда хотя бы три из них вносили сопоставимый вклад. Гораздо чаще реализуется ситуация, когда доминирует какой-то один, максимум два канала. В этом смысле упрощенные (усеченные) схемы практически ничем не хуже самых исчерпывающих, а зачастую даже лучше их, поскольку требуют меньших затрат компьютерной памяти и времени. Проблема, однако, несколько глубже. Существующая система гидрохимических показателей качества природных вод далеко не всегда отражает реальную их пригодность для проживания и выживания гидробионтов. Так, в книге Ю.И. Скурлатова, Г.Г. Дуки и А. Мизити [8] подробно описана концепция редокс-токсикации водоемов. Оказалось, что в дополнение к показателям концентрации вредных веществ, которые явным образом влияют на выживаемость мальков осетровых рыб, потребовалось введение дополнительного интегрального (или комплексного) показателя,

характеризующего соотношение встречных потоков генерации окислителя – пероксида водорода и веществ восстановительной природы (скорее всего, водорастворимых соединений восстановленной серы).

Важно, что действительно объективную оценку качества природных вод могут дать только ее обитатели. Иными словами, методы биотестирования приобретают существенно бóльшую значимость (по крайней мере, для практических приложений), чем вся совокупность инструментальных методов анализа и детектирования отдельных веществ и соединений. Парадокс заключается в том, что биотестирование, как никакой другой метод, далеко от представлений о механизме происходящих в природной среде процессов.

3. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ (ЗАДАЧА КОШИ)

После того, как сформулированы основные характерные отличия в описании кинетики и распознавании механизмов экохимических процессов, можно сделать попытку их разбиения на непересекающиеся классы в соответствии с задачами моделирования и увидеть, какие практические последствия, какие неожиданности возникают при численном математическом моделировании химико-биологических систем.

Классификация, основанная на общности уравнений и используемого математического формализма, показывает, что наиболее обширный класс математических моделей (т.е. подавляющее большинство) сводится к решениям задачи Коши и задач Дирихле, Неймана и Робена. Более того, в некоторых случаях (нахождение стационарных решений) математическая процедура может быть вообще избавлена от шаговых методов численного интегрирования и сводится к нахождению решения чисто алгебраических систем (правда, не всегда в элементарных функциях).

Все химические превращения, независимо от конкретного агрегатного состояния веществ, решаются в виде линейной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) для концентраций компонентов x_1, \dots, x_n вида:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = F_1(x_1, \dots, x_n) \\ \frac{dx_2}{dt} = F_2(x_1, \dots, x_n), \\ \dots \\ \frac{dx_n}{dt} = F_n(x_1, \dots, x_n) \end{cases}$$

где правые части, как правило, подчиняются закону действующих масс, т.е. представляют собой полиномы степени, не выше третьей. Для решения таких систем требуется только задание начальных условий, т.е. вектора концентраций в какой-то (начальный) момент времени. В ряде случаев даже не требуется точного знания всего набора констант скорости, поскольку обычно бывает достаточно знать константу скорости только лимитирующей стадии. Для более быстрых реакций конкретная величина константы скорости не оказывает никакого влияния на скорость появления конечного продукта, хотя играет существенную роль для установления квазиравновесных или

квазистационарных концентраций активных промежуточных веществ. Очевидные упрощения реальных систем, принятые для анализа этого выделенного случая: считается, что концентрации распределены по всему объему реактора строго равномерно, реакция протекает в изотермическом режиме, все константы скорости не зависят явным образом от времени.

Уже было упомянуто, что само по себе увеличение числа отдельных стадий, включаемых в модель, не улучшает ее качества. Практическое применение эффективных алгоритмов численного решения системы кинетических уравнений, вопреки ожиданиям, не приближало расчетные величины к их экспериментально измеряемым значениям и не улучшало прогностические возможности модели.

Сейчас постепенно происходит разрушение стойкого и, по-видимому, ложного ощущения, что накопление первичных данных, получаемых инструментальными методами, дополнение химических реакций процессами трансформации веществ с участием гидробионтов и, наконец, учет процессов массопереноса между различными резервуарами экосистемы приведет в обозримом будущем к созданию всеобъемлющей модели формирования квазистационарного состояния того или иного водоема.

Многие специалисты по водопользованию, рыбному хозяйству и иным направлениям практической экологии уже высказывали неудовлетворенность сложившимся подходом к контролю качества природных вод [9]:

1) Не было понятно и непонятно до сих пор, какие именно гидрохимические показатели следует включать в список обязательного мониторинга. Происшедший в последние десятилетия ощутимый сдвиг от чисто химических измерений к замерам химико-биологическим, включая биотестирование, хотя и улучшает ситуацию, но не исправляет ее радикально.

2) Еще более далека от совершенства область исследований процессов и причин, приводящих к формированию годного или менее пригодного качества окружающей среды.

В то же время системный подход к изучению всего круга экохимических и эколого-биологических процессов и явлений уже был сформулирован и весьма детальным образом проанализирован в работах брюссельской школы неравновесной термодинамики, руководимой И.Р. Пригожиным. Однако работы по самоорганизации материи не были восприняты как имеющие непосредственное отношение к кинетике и механизмам процессов гидроэкологии. Прошло не менее 30 лет, прежде чем начало проявляться осознание того, что книги Пригожина написаны именно для нас и про то, что мы пытаемся изучить.

В 1985 г. на русском языке вышла книга «От существующего к возникающему» [10], в которой на доступном языке объяснялось, что динамические системы в общем случае не интегрируемы и не эргодичны. Проблема состоит не в том, что существуют какие-то специфические математические сложности (в конечном итоге любую систему дифференциальных уравнений можно проинтегрировать численно, причем современные алгоритмы и вычислительные мощности позволяют решать такие

задачи в режиме реального времени). Основная, принципиальная сложность вызвана тем, что в классических динамических системах решение инвариантно относительно обращения направления времени, тогда как все химические системы принципиально необратимы. В них динамика всегда идет в сторону увеличения энтропии, от менее вероятного состояния к более вероятному.

Казалось бы, эта ситуация совершенно привычна для химической кинетики, но при этом было упущено, что необратимость по времени в общем случае не совместима с лапласовским детерминизмом. Вне практики гидроэкохимических исследований долгое время оставались такие термины как бифуркация, теория хаоса, множественность стационарных состояний. Напротив, доминировало представление, будто решение систем обыкновенных дифференциальных уравнений, основанных на законе действия масс, приведет к детальному моделированию временных зависимостей основных экохимических показателей, т.е. даст возможность экстраполировать вперед и делать обоснованные количественные прогнозы.

Не изменило подход даже то, что Пригожин привел в [10] самостоятельный параграф «Экология». Без должного внимания остались подходы к анализу закритических режимов и предельных циклов в трофических цепочках типа Лотки-Вольтерры, содержащих звенья «хищник-жертва». Хотя именно такие процессы являются основными звеньями трофической цепи, из которых во всех экосистемах выстраиваются процессы движения фазовой траектории вокруг некоей точки с наибольшим производством энтропии, называемой аттрактором. И лишь в исключительных случаях, которые не являются типичными, фазовая траектория системы достигает именно стационарного состояния, а не описывают циклы вокруг аттрактора.

Аттрактор Лоренца, более известный под названием «странный аттрактор», был предложен еще в 1963 году в [11] как пример детерминированного непериодического течения. Он послужил краеугольным камнем в фундаменте теории хаоса и коренным образом изменил представления о моделировании погодных явлений (сам Лоренц, правда, ссылается на модель Барри Зальцмана, опубликованную в том же журнале годом раньше и выражает автору благодарность; действительно, публикация Зальцмана «Конечная амплитуда свободной конвекции как Начальная задача-I» помещена в ТОП-10000 в 1962 году).

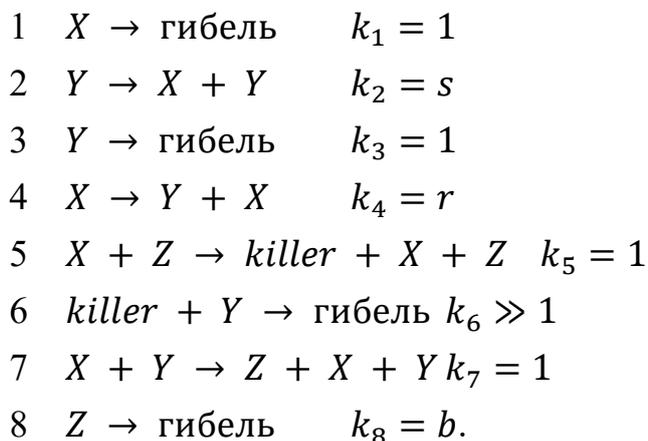
Первоначально нелинейная автономная система обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) третьего порядка, описывающая неустойчивое поведение динамической системы, была получена из системы уравнений Навье-Стокса, описывающих движение воздушных потоков в плоском слое постоянной толщины, путем разложения скорости течения и температуры в двойные ряды Фурье с последующим усечением до первых-вторых гармоник:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= s(y - x) \\ \dot{y} &= rx - y - xz\end{aligned}$$

$$\dot{z} = xy - bz.$$

В дальнейшем были обнаружены разнообразные реально существующие физические системы, поведение которых описывается приведенной математической моделью – от одномодового лазера до электромеханических осцилляторов. Нас, главным образом, будут интересовать химико-кинетические системы с предельным циклом и внутренне-присущей неустойчивостью.

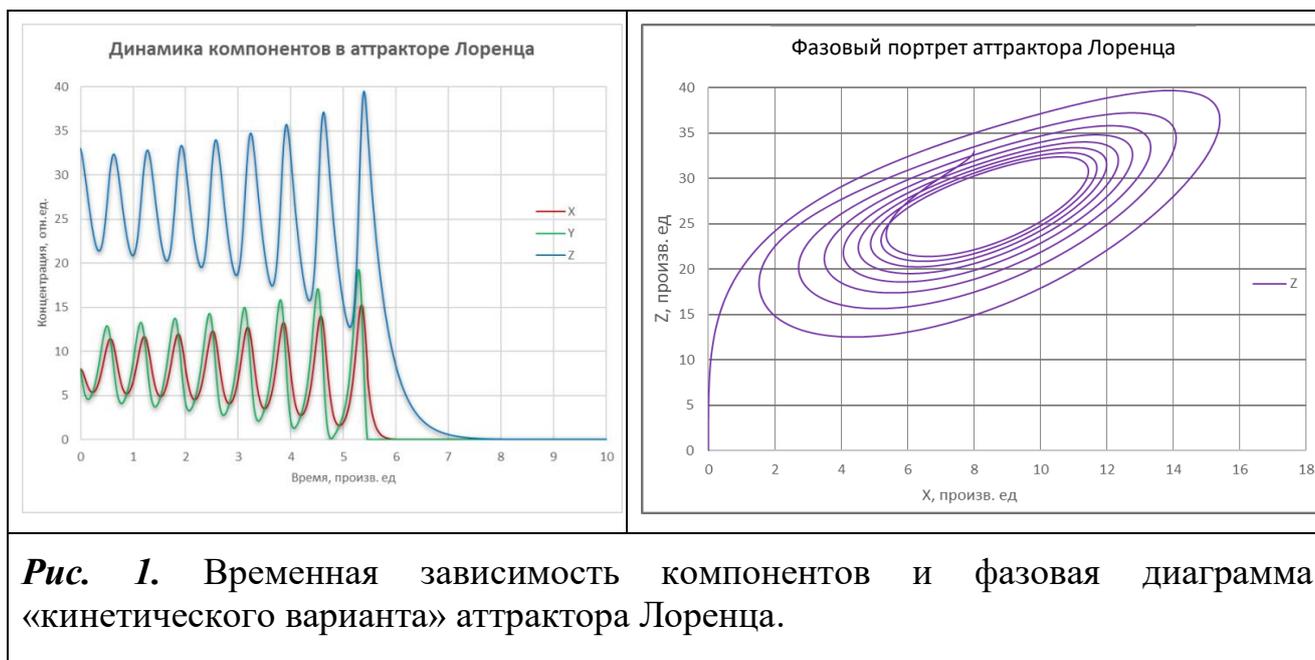
Набору уравнений Лоренца соответствует схема реакций (1) - (8):



Обратим внимание на то, что всем членам первого или второго порядка в системе дифференциальных уравнений соответствуют единичные элементарные реакции того же порядка. И лишь член для исчезновения Y в канале нулевого порядка по Y , т.е. со скоростью, не зависящей от Y , может быть промоделирован не менее чем двухстадийным набором из реакций (5) и (6). Действительно, исчезновение Y «без его участия», без его вхождения в произведение закона действующих масс требует, чтобы этот элементарный акт происходил в нелимитирующей стадии, т.е. ему обязательно должна предшествовать скорость-определяющая стадия, зависящая от произведений X и Y , но не зависящая от Y .

Заметим, что в отличие от реакции исчезновения, реакция наработки любого реагента чаще всего не зависит от его концентрации, поскольку происходит при взаимодействии совершенно других веществ. Исключение составляют автокаталитические реакции, где скорость генерации продукта реакции возрастает по мере его накопления. В приведенной схеме таковой является 4-я стадия. Именно из-за нее система получает колебательное поведение.

Может показаться странным, но при несомненном соответствии кинетической схемы реакций (1)-(8) исходной системе дифференциальных уравнений, попытка численного моделирования аттрактора Лоренца методом численного решения прямой задачи химической кинетики НЕ приводит к получению желаемого и хорошо известного результата. При любой задаваемой точности и сколь угодно мелком дроблении шага интегрирования система выходит не на предельный цикл, а срывается на устойчивое, хотя и тривиальное решение (см. рис.1).

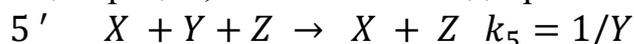


Несложно понять причину отличия кинетического варианта схемы реакций (1) - (8) от классического поведения системы Лоренца. В классическом варианте для выбранных стартовых условий система после восьми циклов переходит в другую полуплоскость, меняет аттрактор, а компоненты X и Y меняют знак. В кинетическом аналоге концентрация любого компонента попросту не может или, по крайней мере, не должна (для хорошего сольвера системы ОДУ) принимать отрицательные значения. Что происходит при стремлении к нулю концентрации $Y \rightarrow 0$?

Как бы ни была велика константа скорости k_6 (в нашем случае она превышает k_5 на 10 порядков, что заведомо перекрывает весь мыслимый диапазон реакционной способности компонентов), стадия (5) перестает быть лимитирующей, скорость исчезновения Y становится пропорциональной концентрации Y , и кинетический «аналог» схемы Лоренца перестает быть таковым.

Тем не менее, можно подставить в интегратор физически мало реальное значение константы стадии (6) на уровне 10^{15} (в модельном расчете мы сознательно уходим от выбора единиц концентраций и времени и, соответственно, размерности константы; важно лишь то, что различие в 15 порядков не может считаться характерным для констант скорости взаимопревращения компонентов экхимической системы). С помощью такого приема получены кинетические зависимости и фазовая диаграмма, приведенные на рис. 2.

Другим приемом, с помощью которого можно преодолеть естественное противодействие отлаженного сольвера для прямой задачи получению отрицательных концентраций, это ввести псевдотримолекулярную стадию



с искусственно введенной алгебраической зависимостью константы скорости обратно пропорционально концентрации компонента Y , что приведет к его сокращению в формуле закона действующих масс. С физической точки зрения,

такая подстановка еще более бессмысленна, чем безмерное увеличение константы скорости нелимитирующей стадии, но для математического моделирования такой искусственный прием оказывается вполне пригоден.

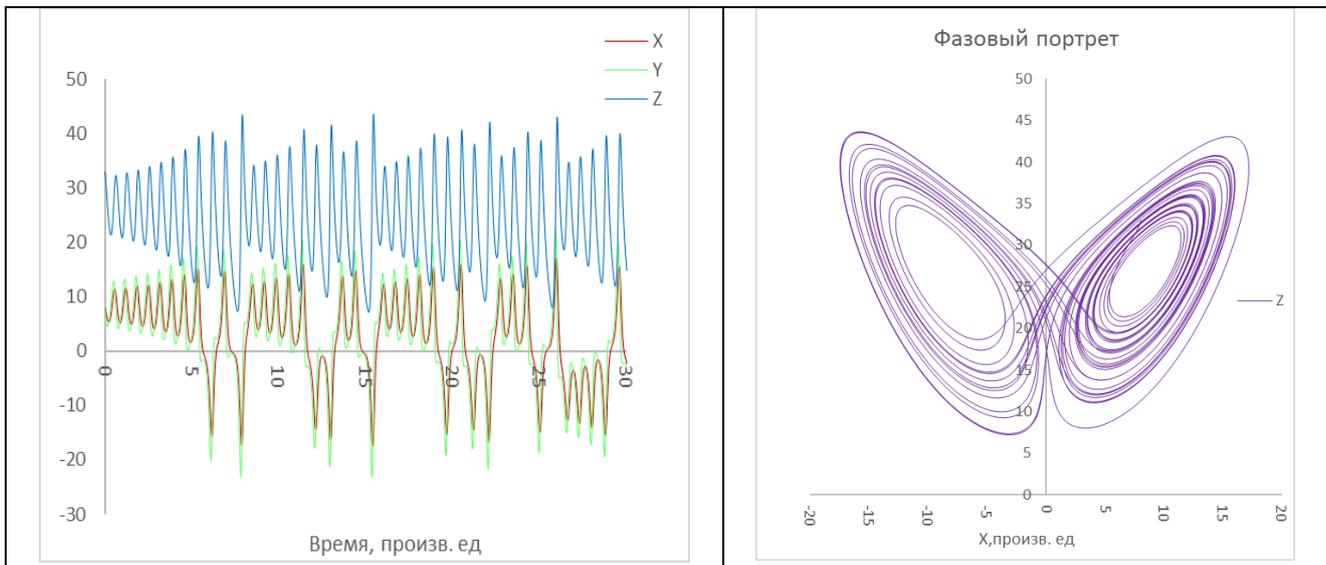


Рис. 2. Временная зависимость компонентов и фазовая диаграмма классического варианта аттрактора Лоренца. Продолжительность периода наблюдения за системой в три раза выше, чем на рис. 1.

Легко видеть, что в классическом варианте аттракторов два. Для нас, однако, более важно не то, что система Лоренца время от времени меняет полуплоскость накопления витков, а тот факт, что система срывается с одной траектории на другую аperiodически, в случайный момент времени (рис. 3).

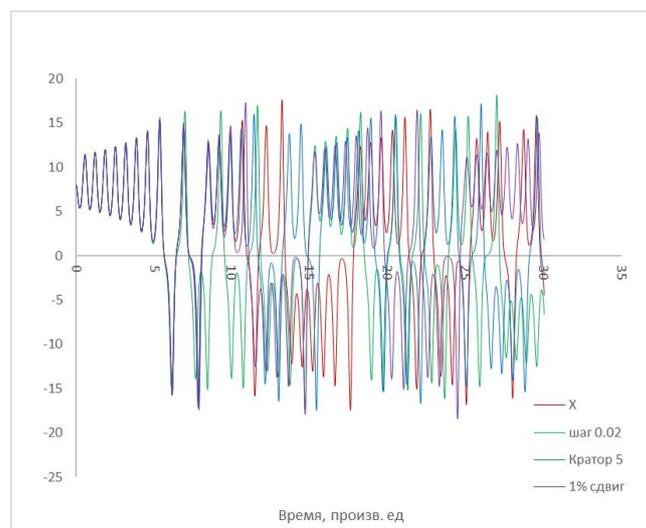
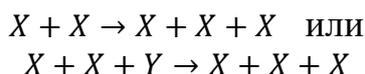


Рис. 3. Модельные расчеты динамики Лоренцевой системы по компоненту X Красная кривая приведена для стандартной настройки солвера. Зеленая и синяя кривая соответствуют двукратному ухудшению шага и пятикратному увеличению точности. Фиолетовая кривая получена путем сдвига начальных условий на 1%.

Принципиально важно, что это непредсказуемая система. Сколь угодно малое отличие в начальных или граничных условиях, или ничтожное изменение в соотношении констант скорости отдельных стадий уже через десяток периодов приводит к совершенно невоспроизводимому модельному поведению. Причем эту особенность нельзя списать ни на флуктуации, ни на влияние трудноучитываемых случайных факторов – это внутреннее свойство динамической системы. Она неустойчива сама по себе.

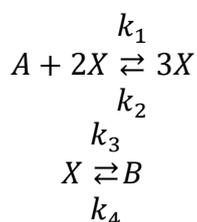
В химико-биологических системах трансформации растворенных в природной воде компонентов хаотическое поведение сопутствует проявлению синергизма. Например, автокаталитические стадии с высоким порядком реакции типа



имеют критические режимы.

У Пригожина [12] приводится именно пример с третьим порядком по реакциям – иначе множественных стационарных состояний не получится. В схеме Пригожина имеется в виду открытая система, в которой по умолчанию подразумевается, что подпитка ресурсными компонентами А и В идет из неограниченных резервуаров, так, что эти концентрации поддерживаются постоянными. Тем самым решению подлежит динамика единственного промежуточного продукта X.

Таким образом, для реакций 3-го порядка для системы



имеется такая область концентраций [A] и [B] и соотношений констант k_3/k_2 , при которых уравнение для стационарной концентрации X

$$X_{st}^3 - \frac{k_1 A}{k_2} X_{st}^2 + \frac{k_3}{k_2} X_{st} - \frac{k_4 B}{k_2} = 0$$

имеет три действительных корня, и все три – положительны, т.е. имеют физический смысл (концентрация).

Так, для набора (рис. 4)

имеется три решения: $X_{st} \approx 1,38$; $X_{st} \approx 3,62$ и $X_{st} = 5,00$. При этом первое и третье решения устойчивы, тогда как второе неустойчиво. Малейшая флуктуация концентрации X «спихивает» решение в одно из устойчивых состояний (рис. 5).

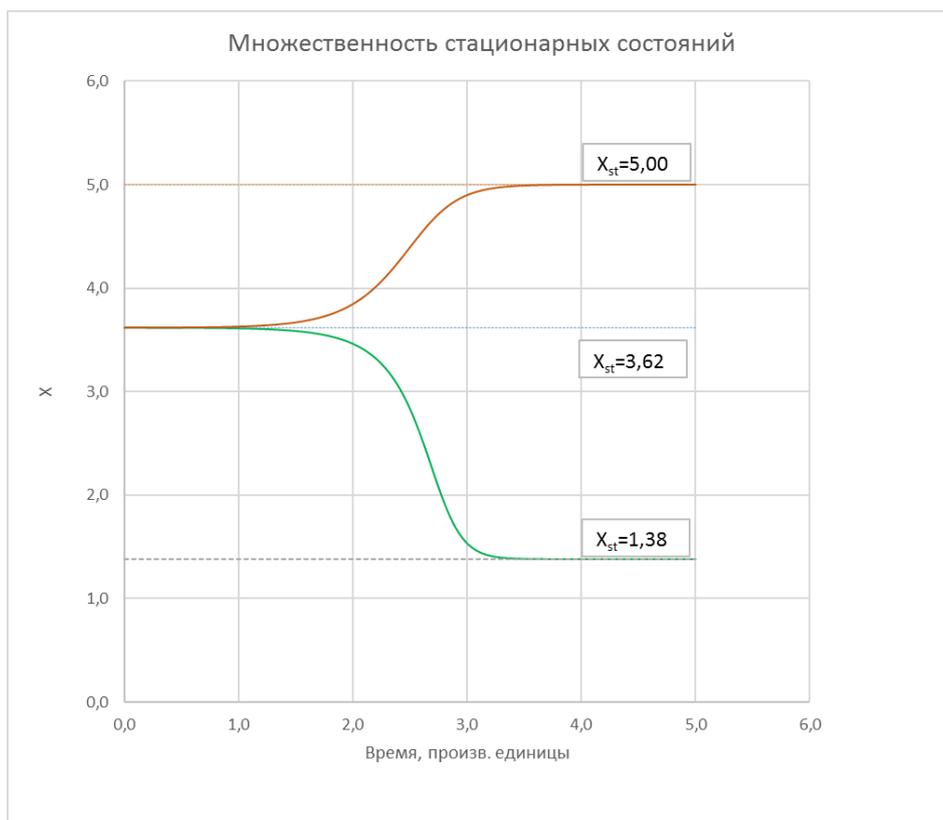
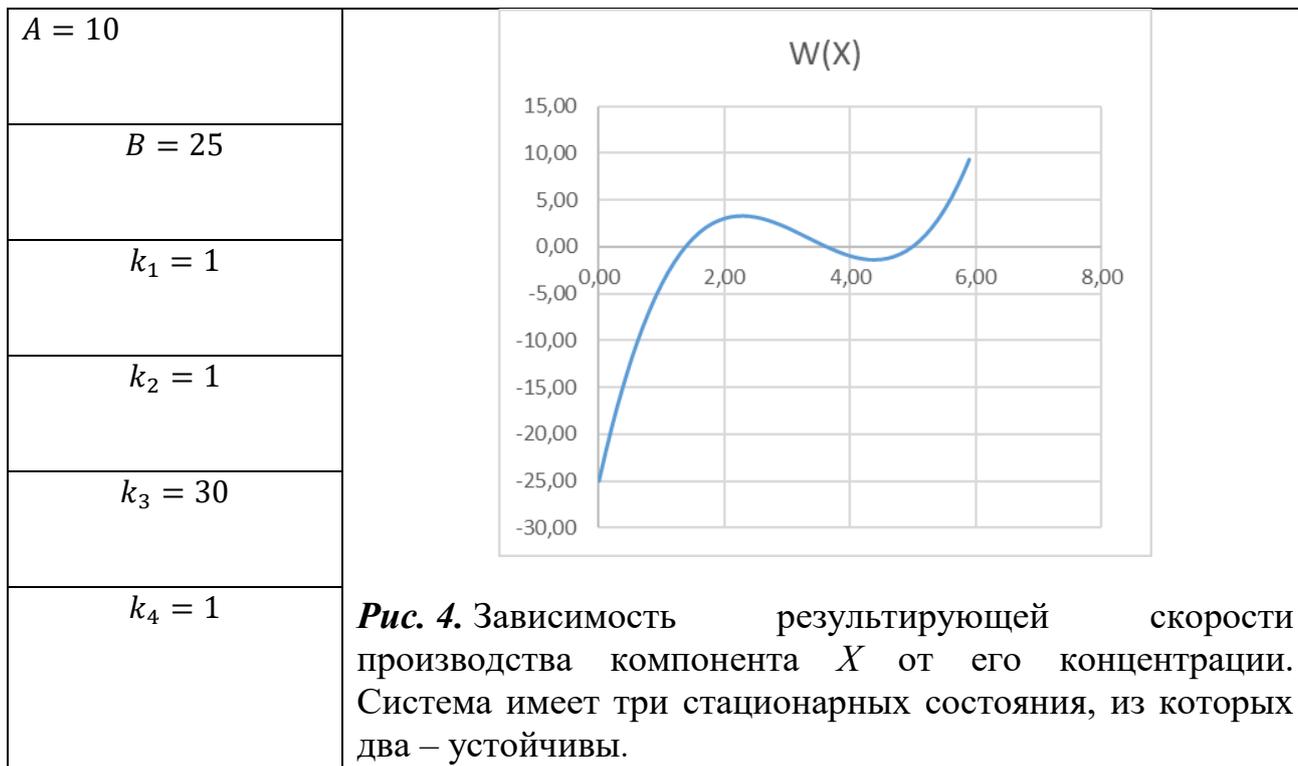
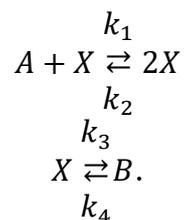


Рис. 5. Компьютерное моделирование показывает, что в неустойчивом состоянии $X_{st} \approx 3,62$ система может пребывать непредсказуемо долго. Однако добавка 1% вещества, производящего X или поглощающего X , сталкивает систему в одно из устойчивых стационарных состояний.

Аналогичный анализ для системы, в которой максимальный суммарный порядок реакции по всем компонентам не превышает двух, с очевидностью показывает, что число стационарных состояний также снижается до двух, и из них устойчиво только одно.



Система как бы «чувствует», что при $X = 1$ должен быть стационар, при прохождении неустойчивого состояния с нулевой скоростью генерации или потребления X . Понятно, что и в некоторой окрестности этого значения скорость производства промежуточного вещества близка к нулю, поэтому система на некоторое время притормаживает в этой зоне. Разумеется, если для моделирования принять стартовое значение концентрации выше неустойчивого стационара, система без каких-либо задержек срывается в верхнее устойчивое состояние (рис. 6).

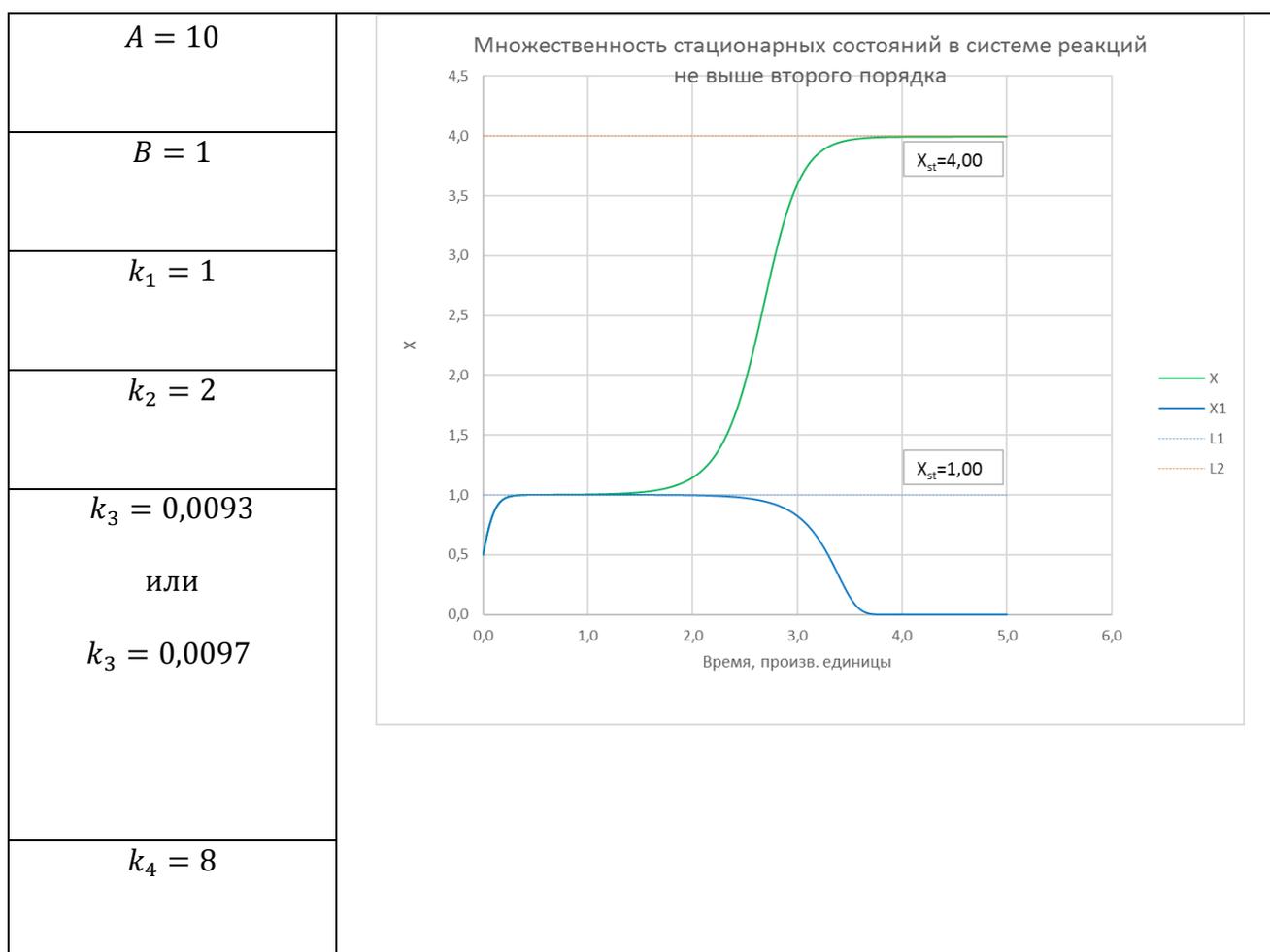


Рис. 6. Компьютерное моделирование стационарных состояний в системе с реакциями не выше второго порядка.

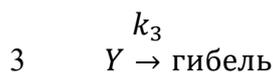
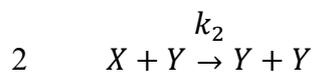
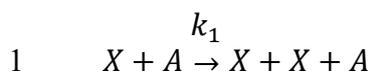
При незначительном увеличении константы скорости гибели промежуточного вещества после относительно длительной задержки в неустойчивом стационарном состоянии происходит срыв системы в тривиальное решение $X=0$. Заметим, что, как и в случае с аттрактором Лоренца, появление «неалгебраического решения» имеет понятный физический смысл – при малых концентрациях ранее не лимитированная стадия становится лимитирующей. Иными словами, природа не терпит искусственных построений реакций нулевого порядка.

Возможное и даже наиболее вероятное объяснение того, что изыскания Пригожина в области критического поведения химических открытых систем не вызвали должного отклика у практикующих кинетиков, связано с тем, что реакции высоких порядков, особенно для химических процессов встречаются довольно редко. Например, автор не может припомнить ни одного примера жидкофазной системы, где скорость определялась бы кубическим выражением.

А наиболее «рабочие», часто встречающиеся процессы обычно имеют порядок не выше второго, т.е. не могут иметь множественных стационарных состояний, не подвержены бифуркациям и, следовательно, не могут (по крайней мере, не должны бы) проявлять хаотический режим.

Для нестандартного поведения открытой системы (а все экохимические относятся именно к этому типу), требуется не столько высокий порядок, сколько гарантированная цикличность. В схемах типа Брюсселятора или Лотки-Вольтерры незатухающие колебания получаются именно как решение кинетических уравнений степени выше первой. Несмотря на то, что эти системы прекрасно изучены и многократно описаны, целесообразно сделать краткий экскурс в поведение модели «хищник - жертва», поскольку именно такие процессы лежат в основе формирования трофических цепочек, являющихся непременной составляющей экологических систем.

Простейшая схема состоит всего из двух дифференциальных уравнений и может быть промоделирована всего тремя химическими стадиями [13]:



Здесь A – нерасходуемый субстрат, питательная среда для нижнего члена трофической цепи X , необходимая для его размножения. В свою очередь X служит питанием и способствует размножению хищника Y , стадия (2). Наконец, в стадии (3) происходит естественная гибель хищника.

Система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\frac{dX}{dt} = k_1XA - k_2XY$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2XY - k_3Y$$

Она имеет одно единственное стационарное состояние:

$$X_0 = \frac{k_3}{k_2}, \quad Y_0 = \frac{k_1}{k_2}A.$$

Можно представить каждую из переменных как стационарную часть и малую вариацию к ней: $X(t) = X_0 + x(t)$; $Y(t) = Y_0 + y(t)$. В области малых отклонений от стационара

$$\frac{x(t)}{X_0} \ll 1; \quad \frac{y(t)}{Y_0} \ll 1.$$

Подставляя значения стационарных концентраций в уравнения для скорости, получим

$$\dot{x} = k_3y$$

$$\dot{y} = k_3Ax$$

или

$$\ddot{x} = k_1k_3A \cdot x.$$

Решениями такой системы являются гармонические колебания:

$$x = X_1 \sin(\omega t)$$

$$y = Y_1 \cos(\omega t)$$

$$\omega = \sqrt{k_1k_3A}.$$

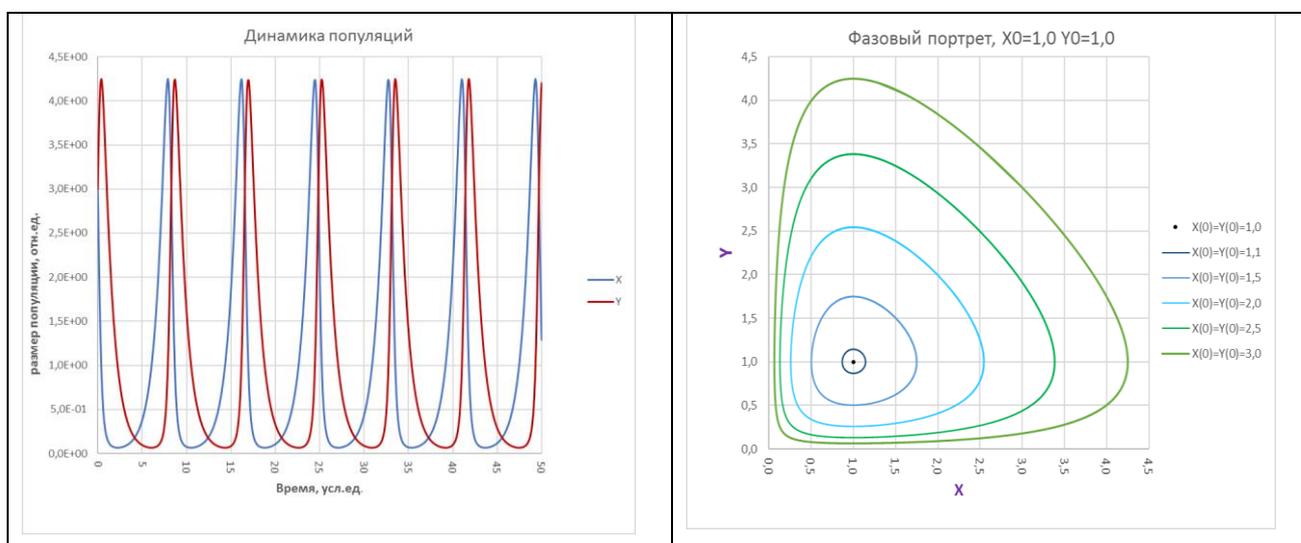


Рис. 7. Система Лотки-Вольтерры. а) динамика популяций хищника Y и жертвы X ; б) фазовый портрет.

На рис. 7 хорошо видно, что колебания близки к гармоническим при малых величинах отклонения от стационара (до 10%), и в системе появляется отчетливо выраженный ангармонизм при увеличивающемся размахе колебаний. Круговая фазовая диаграмма превращается в «треугольную», а сама

динамика популяций становится больше похожей на зубцы, характерные для автоколебаний.

Тем не менее, аттрактор системы Лотки-Вольтерры принципиально отличается от аттрактора Лоренца. В нем начисто отсутствует элемент хаоса и непредсказуемости, а предельный цикл воспроизводится с абсолютной точностью бесконечное число раз. Изменение параметров системы (констант скорости или начальных концентраций) может привести к смещению положения аттрактора и изменению размера и формы предельного цикла, но не более того. «Запутанность» траектории при этом не возникает ни при каких изменениях. Очевидно, это связано со сравнительно низкой степенью системы ОДУ (в конкретном примере равной 2).

Удлинение трофической цепочки всего на одно звено приводит к довольно неожиданным последствиям. Помимо стационарного состояния (которое очевидно), появляются и неустойчивые режимы, которые приводят к срыву системы вниз (что не очень интересно – была популяция и вымерла). И гораздо более интересный вариант – взрывное накопление биоматериала.

Во втором случае не сразу понятно, как могло получиться, что добавление реакции поедания хищника приводит (в итоге) к росту его популяции, по сравнению со случаем, когда на Y пищевая цепочка заканчивалась и этого хищника никто не ел. На самом деле результат вполне логичный и объяснимый. Такой рост происходит только в случае накопления биоматериала в следующем звене цепочки, т.е. в хищнике, более приспособленном к восприятию ресурсов всего ареала. Модель такой ситуации представлена на рис. 8.

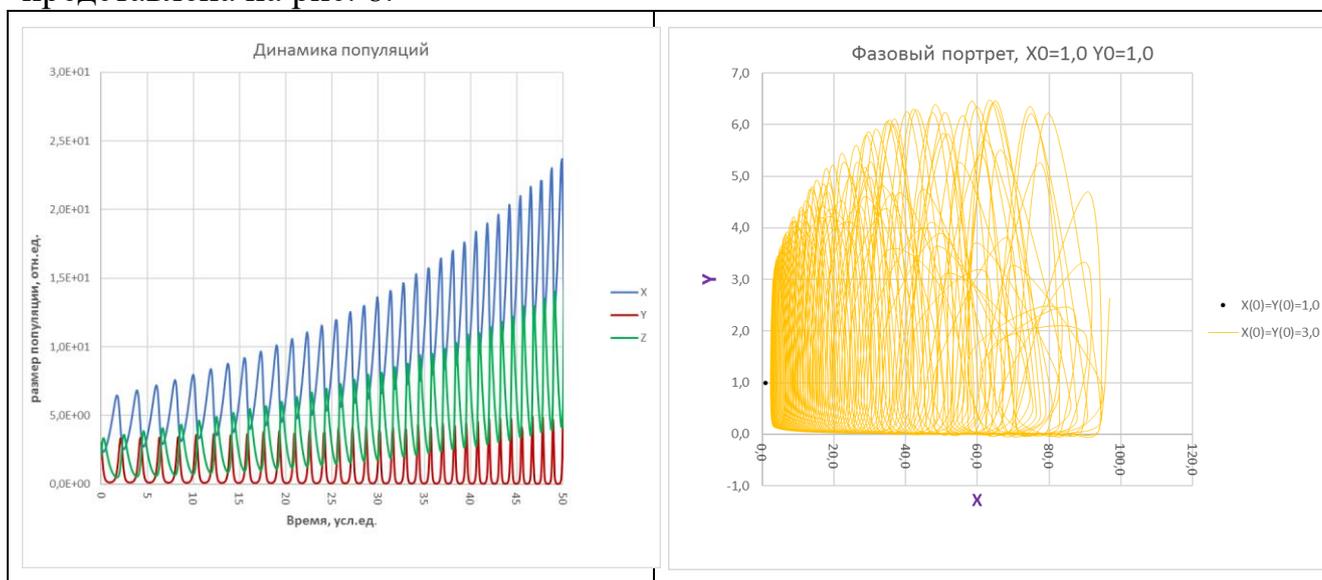


Рис. 8. Появление третьего звена в системе Лотки-Вольтерры. а) Динамика популяций хищников Z и Y и жертвы X ; Видно, что при росте общей численности период осцилляций сокращается. б) Фазовый портрет с элементами хаоса.

В еще большей степени хаотичность (по типу странного аттрактора) проявляется в реальных системах, где тактирование задается годовыми

колебаниями с периодом 12 месяцев, а собственный период колебаний, основанный на скоростях перетока по звеньям трофической цепочки, сильно отличается от него.

В [14] приведена система уравнений для азотного цикла, включающего растворенные в водоеме органический и неорганический азот и три вида водной биоты: фитопланктон, зоопланктон и бактерии.

Авторы работы [14] предлагают следующий набор дифференциальных уравнений:

$$\dot{P} = (k_0 - k_2)P + k_1TN_1P - k_4TPZ$$

$$\dot{Z} = k_4TPZ + k_1TN_0Z + k_{11}TBZ - (k_{10} + k_{12} + k_7)Z$$

$$\dot{B} = k_3TN_0 - k_{11}TBZ + k_{16}TN_1B - (k_8 + k_{15} + k_{14} - k_{13})B$$

$$\dot{N}_0 = C_2 + k_2P + k_{15}B + k_7Z - k_3TN_0B - k_9TN_0Z - k_6N_0$$

$$\dot{N}_1 = C_1 + k_{12}Z + k_8B - k_{16}TN_1B - k_1TN_1P - k_5N_1.$$

Заметим, что здесь символом T обозначена «сезонная переменная», которая включает периодическое синусоидальное изменение эффективных констант скорости превращения реальных веществ. Формально можно включить эту зависимость в сами константы скорости, которые, естественно, перестанут быть постоянными. Представляется более наглядным и логически оправданным включить сезонный фактор в общую схему в качестве псевдовещества с пульсирующей концентрацией:

$$T = T_0 \cdot [1,1 + \sin\left(\frac{2\pi}{365}t\right)].$$

Приведенному набору дифференциальных уравнений соответствует чисто кинетическая схема, основанная на законе действующих масс (табл. 1).

Оказывается, для такой модели фазовая траектория имеет сложный характер без выхода на предельный цикл. При этом, хотя по основным компонентам имеет место чередование максимумов и минимумов концентрации, эти экстремальные точки достигаются через различные промежутки времени, т.е. аperiodически.

Из рис. 9 отчетливо видно, что сезонные колебания органического и неорганического азота (согласно модели) происходят ежегодно, тогда как «вспышек» численности зоопланктона за десятилетний период всего три.

Соотношение между органическим и неорганическим азотом также не похоже на гармонический цикл, а гораздо больше напоминает хаотически спутанную в клубок траекторию (рис. 10).

Таблица 1. Кинетическая схема реакций кругооборота веществ в модельном водоеме

	Реагент # 1	Реагент # 2	Реагент # 3		Продукт # 1	Продукт # 2	Продукт # 3	Конст.
1	Т			-->	Т			1,00E+00
2	Планктон			-->	Планктон	+ Планктон		2,63E-03
3	Планктон	+ N_неорг	+ Т	-->	Планктон	+ Планктон	+ Т	2,86E-08
4	Планктон			-->	N_орг			9,72E-04
5	Планктон	+ ЗооПл	+ Т	-->	ЗооПл	+ ЗооПл	+ Т	6,01E-07
6	C_орг			-->	N_орг	+ C_орг		1,00E+00
7	Бакт	+ N_орг	+ Т	-->	Бакт	+ Бакт	+ Т	7,60E-07
8	N_орг			-->				8,30E-03
9	C_неорг			-->	N_неорг	+ C_неорг		1,00E+00
10	N_неорг			-->				3,24E-02
11	ЗооПл			-->	N_орг			3,20E-01
12	ЗооПл			-->				1,03E-01
13	ЗооПл	+ N_орг	+ Т	-->	ЗооПл	+ ЗооПл	+ Т	6,01E-07
14	Бакт	+ ЗооПл	+ Т	-->	ЗооПл	+ ЗооПл	+ Т	3,01E-06
15	ЗооПл			-->	N_неорг			1,15E-01
16	Бакт			-->	N_неорг			6,13E-05
17	Бакт	+ Т	+ N_неорг	-->	Бакт	+ Бакт	+ Т	2,86E-10
18	Бакт			-->	N_неорг			1,00E-01
19	Бакт			-->	N_орг			3,00E-01

Примечание: Таблица реакций приведена в обозначениях программного пакета «Кинетика» разработки автора в среде Excel-VBA [15]. (Обозначения: бактерии, планктон, зоопланктон, азот органический и неорганический, углерод органический и неорганический, Т – температура).

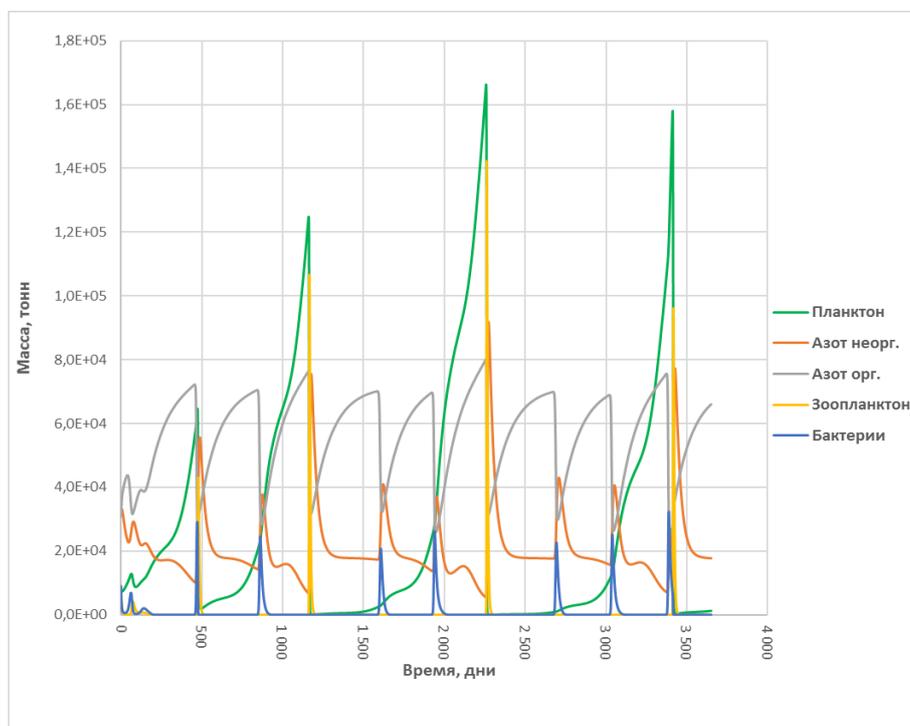


Рис. 9. Моделирование динамики биогенных компонентов в Куйбышевском водохранилище за 10 лет.

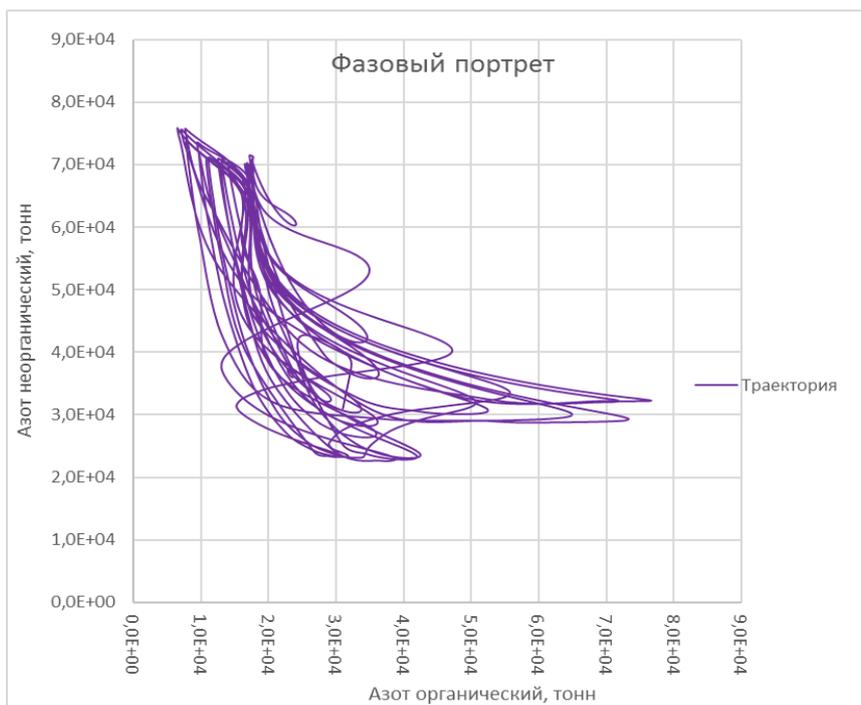


Рис. 10. Фазовая диаграмма взаимопревращений органического и неорганического азота.

Основной вывод, который можно сделать при внимательном анализе рассматриваемой модели – это отсутствие возможности прогноза. И проблема, разумеется, не в том, что модель недостаточно полна или недостаточно точна. Добавление дополнительных компонентов и дополнительных реакций в систему может только усложнить ее и без того непредсказуемое поведение. Тогда как даже самый точный набор констант скорости взаимопревращения веществ (включая «псевдовещества» - биологические организмы) и начальных условий не добавляет модели прогностической силы. Сколь угодно слабые погодные изменения, появление дополнительных биологических видов могут до неузнаваемости изменить и фазовый портрет системы, и конкретные времена появления тех или иных пиков. Например, вспышка концентрации зоопланктона может прийти не на третий, а на четвертый или какой-то другой год.

Таким образом, мы приходим к заключению, что существующий подход к описанию химико-биологических процессов в природных системах изжил себя. Получение схемы происходящих реакций и замер их констант скорости не только не является целью, а фактически становится «отвлекающей мишенью», ложной приманкой. Пока можно говорить только об определении зоны доступности для пучка фазовых траекторий и отличать возможные сценарии от невозможных. При этом говорить о сколько-нибудь долгосрочном временном прогнозировании не приходится, подобно тому, как невозможен долгосрочный прогноз погоды. Все мы знаем, безо всяких бюро прогнозов и сложных математических программ, что зима в следующем году непременно наступит. Но никто не скажет с заметной степенью достоверности, выпадет ли снег в

ноябре или в январе. В экохимических системах ситуация с прогнозами еще жестче: мы точно знаем, что органические формы жизни будут циклически менять друг друга, но не сможем с уверенностью сказать, произойдет это в текущем году или в следующем. И никакое развитие сети постов экологического мониторинга ситуацию с прогнозированием не изменит в лучшую сторону. Разве что позволит организовать экспресс-мониторинг.

Завершаю публикацию цитатой из И.Р. Пригожина [16]:

«И детерминистический характер кинетических уравнений, позволяющих вычислить заранее набор возможных состояний и определить их относительную устойчивость, и случайные флуктуации, «выбирающие» одно из нескольких возможных состояний вблизи точки бифуркации, теснейшим образом взаимосвязаны. Эта смесь необходимости и случайности и составляет «историю» системы».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Есть твердая уверенность, что в обозримом будущем значение численных экспериментов в экологии станет доминирующим, и предсказание различных вариантов состояния окружающей среды станет столь же рутинным и надежным, как прогноз погоды. Тем не менее, «сдерживающим фактором» следует признать не недостаток компьютерных вычислительных мощностей и даже не отсутствие химико-кинетических данных по скоростям трансформации поллютантов, а скорее концептуальные пробелы в осмыслении синергизма химического воздействия в многофакторных моделях.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Глазков. В.Н. *Астрономия*. Москва. 2015.
<http://www.kapitza.ras.ru/~glazkov/teaching/astronomy.pdf> (дата обращения 19.03.2018).
2. Павленко Ю.П. // *Энергия: экономика, техника, экология*. 2004. № 2. С. 42.
3. Гаммет Л. *Основы физической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций*. Пер. с англ. К.Л. Каминского. Под ред. Л.С. Эфроса. М.: Мир, 1972.
4. Юдович В.И. *Математические модели естествознания. Курс лекций*. М.: Вузовская книга, 2009.
5. Блюменфельд Л. А. *Решаемые и нерешаемые проблемы биологической физики*. М.: Едиториал УРСС, 2002.
6. *Справочник химика XXI века*.
<http://chem21.info/page/151172155152186050048232162151237038134048022108/> (дата обращения 19.03.2018).
7. Шредингер Э. *Что такое жизнь с точки зрения физики?* М.: РИМИС, 2009.
8. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. *Введение в экологическую химию*. М.: Высшая школа, 1994.
9. Шитиков В.К., Розенберг Г.С., Зинченко Т.Д. *Количественная гидроэкология: методы системной идентификации*. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003.

10. Пригожин И. От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985.
 11. Lorenz E.N. // J. Atmospheric Science. 1963. V. 20. P. 130.
 12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979.
 13. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
 14. Сердюцкая Л.Ф., Каменева И.П. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. С. 408. Приложение 1. Модели водных экосистем и их фазовые портреты (на примере модели круговорота азота в Куйбышевском водохранилище).
 15. Травин С.О., Громов О.Б. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 50.
 16. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986.
-

MODERN METHODS OF MATHEMATICAL MODELING OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROCESSES

S. O. Travin

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: TravinSO@yandex.ru

Received March 19, 2018

Abstract – The role and significance of a numerical experiment in studying ecochemical systems are considered. The reasons are analyzed why most of the information on dynamics of interactions of natural ecosystem components cannot be obtained only by *in situ* measurements (*in vitro*), which determines the dominant role of mathematical models and conducting numerical experiments (*in silico*). The main differences between natural ecosystems and chemical reactions in laboratory and industrial conditions are formulated. The particular focus is placed upon the possibility of self-organization of matter and establishing truly non-stationary cyclic oscillatory regimes in open ecological systems.

Keywords: quantitative ecology, mathematical modeling, dynamical systems, limit cycle, Lorenz attractor.