

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

ISSN 0203-4646

ЭКОЛОГИЯ МОРЕЯ

1871



ИНБЮМ

32

1989

А. А. БЕЗБОРОДОВ,
Л. В. ЕРЕМЕЕВА, З. П. БУРЛАКОВА

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ДИАГЕНЕЗЕ ОТЛОЖЕНИЙ ЧЕРНОГО МОРЯ (МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Перенос и трансформация вещества в морских донных отложениях — важное звено в природном биогеохимическом цикле. Перераспределение микроэлементов и $C_{орг}$ в океанских и морских осадках на ранней стадии диагенеза, их накопление в определенных слоях отложений и диффузионный перенос в наддонную воду обусловлены наличием жидкой фазы (иловых вод). Однако данные по распределению $C_{орг}$ и микроэлементов металлов в иловых водах крайне ограничены, а теоретическое моделирование процесса переноса проводилось только для марганца на границе окисленных и восстановленных осадков в связи с выяснением закономерностей образования железо-марганцевых конкреций [8].

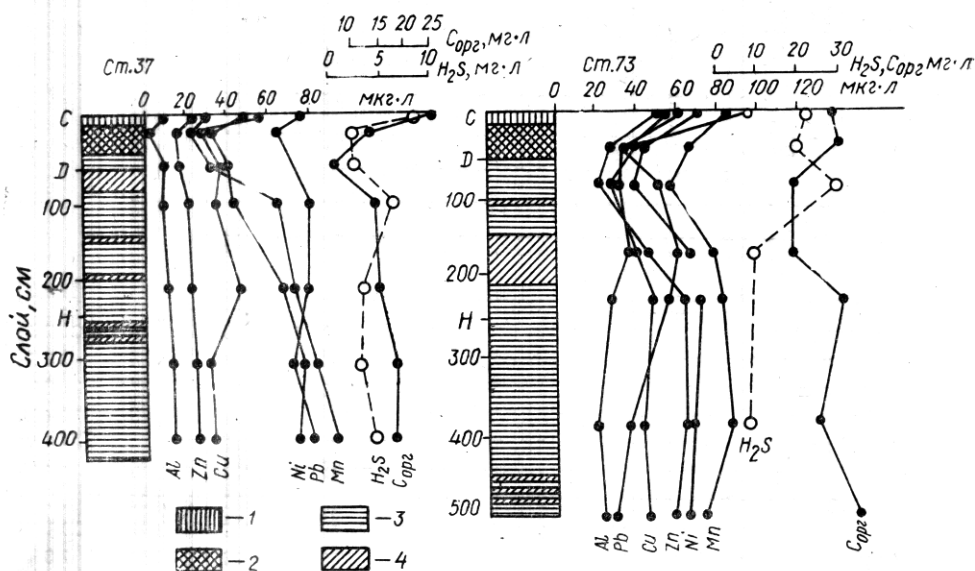
Нами исследовано распределение растворенного органического углерода (РОУ), Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Al в жидкой и твердой фазах глубоководных черноморских осадков по результатам анализа проб, отобранных на 83 станциях. Схема отбора проб, методы анализа и закономерности пространственного распределения микроэлементов и РОУ в иловых водах поверхностных осадков приведены в работе [3].

Распределение микроэлементов в иловых водах по глубине характеризуется явно выраженным минимумом в древнечерноморских и особенно сапропелевых осадках (табл. 1, рисунок). В твердой фазе осадка наоборот, наибольшее количество изучаемых микроэлементов содержится в древнечерноморских и сапропелевых слоях (табл. 2) [1, 4]. Исключением является марганец и алюминий, содержание которых в твердой фазе осадка убывает в ряду новоевксинские — современные — древнечерноморские. Следовательно, соответствие между распределением микроэлементов в жидкой и твердой фазах осадка наблюдается только для Mn и Al. Распределение Cu, Zn, Ni, Pb в иловых водах обратно их распределению в твердой фазе осадка.

Интенсивность накопления микроэлементов в жидкой фазе осадка прежде всего определяется присутствием в иловых водах лигандов, активно взаимодействующих с микроэлементами. В восстановленных осадках Черного моря такими лигандами в основном является органическое вещество и ионы HS^- , которые образуют с металлами устойчивые в растворе металлоорганические и гидросульфидные комплексы [4]. Прямой зависимости между распределением микроэлементов в иловых водах и органического вещества в твердой фазе по вертикали осадков не наблюдается, так как именно в древнечерноморских и особенно сапропелевых слоях содержание $C_{орг}$ максимально [1, 4]. Ранее нами было показано, что заметное влияние на переход микроэлементов в

Таблица 1. Средняя концентрация микроэлементов в иловых водах глубоководных черноморских осадков, мкг·л⁻¹

Осадки	Количество проб	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Al
Современные	56	47	44	84	45	64	42
Древнечерноморские	46	36	37	68	40	49	28
Сапропелевые	16	28	30	54	34	54	16
Новоевксинские	28	41	50	73	52	80	40



Распределение микроэлементов и сероводорода в иловых водах на ст. 37, 73 с координатами ш. 43°10', д. 31°30', ш. 43°42', д. 30°48' соответственно; С — современные, D — древнечерноморские, H — новоевксинские; 1 — кокколитовые, 2 — сапропелевые, 3 — терригенные, 4 — гидотроилитовые

жидкую фазу может оказывать не количество, а качество органического вещества осадка [3].

Распределение РОУ в иловых водах отложений по вертикали (рис. 1) подтверждает, что состав органического вещества древнечерноморских осадков обеспечивает условия, при которых его деградация и переход в раствор замедляется. Это, в свою очередь, влияет на эффективность выведения микроэлементов из твердой фазы в жидкую.

Качеством органического вещества древнечерноморских осадков объясняется также то, что в них, по сравнению с современными, процесс восстановления сульфатов не интенсифицирован [7]. Однако сумма всех производных сероводорода в этих осадках максимальна [1]. Следовательно, расход сероводорода на образование различных соединений серы здесь резко превышает его приход за счет сульфатредукции. В результате концентрация свободного H_2S , а значит, и HS^- -иона в растворе понижается. Это уменьшает комплексобразование, растворимость твердых соединений металлов и замедляет интенсивность их перехода из осадка в иловую воду. Кроме того, с глубиной щелочность иловых вод возрастает, что приводит к осаждению карбоната кальция [7]. Микроэлементы могут активно соосаждаться с этим соединением и переходить из раствора в твердую фазу. Сульфиды железа также могут связывать микроэлементы иловых вод. При уменьшении комплексообразующих лигандов в растворе (органическое вещество, HS^-) микроэлементы способны образовывать собственную твердую фазу, например, в виде сульфидов (Cu, Zn, Pb) или карбоната (Mn).

Следовательно, в древнечерноморских отложениях происходят процессы, способные замедлять переход металлов из осадка в воду или усиливать их осаждение в твердую фазу.

В иловых водах нижних слоев древнечерноморских отложений и верхних — новоевксинских, содержание микроэлементов опять повышается. Это происходит:

за счет увеличения комплексообразователей в виде растворенного органического вещества, содержание которого в иловых водах новоевксинских осадков иногда в 2—3 раза превышает содержание в растворе вышерасположенных осадков (рис. 1) [5]. Это объясняется длительным

Т а б л и ц а 2. Концентрация микроэлементов в осадках, $n \cdot 10^{-4} \%$

Слой, см	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	Al, %
Ст. 37						
0—10	42	50	28	53	680	3,2
15—25	81	62	59	76	510	2,5
60—70	68	58	48	59	460	2,9
100—110	57	46	41	38	540	3,1
210—220	44	40	35	46	520	3,8
300—310	35	32	16	25	630	4,1
390—400	21	33	23	25	660	4,6
Ст. 73						
0—15	36	45	19	48	570	4,2
40—50	64	56	49	69	450	3,4
90—100	52	71	58	48	440	3,0
172—182	45	39	41	38	480	3,7
230—240	38	44	28	34	570	3,5
382—392	40	25	11	18	520	3,9
490—500	17	28	14	26	710	4,0

периодом разложения органического вещества осадка и замедлением его минерализации до конечных продуктов распада;

в результате прекращения осаждения CaCO_3 и полного затухания процессов образования сульфидов железа, что замедляет переход микроэлементов в твердую фазу.

Таким образом, в иловых водах черноморских глубоководных отложений создаются условия, обеспечивающие профиль распределения микроэлементов, характеризующийся их минимумом в верхних слоях древнечерноморских осадков. За счет градиента концентраций микроэлементов должны диффундировать из современных и верхних слоев новоевксинских осадков в древнечерноморские и сапропелевые и здесь связываться в твердую фазу.

В качестве объекта исследования для получения количественных оценок физико-химических параметров и диагенетических потоков, определяющих миграцию микроэлементов в голоценовых отложениях Черного моря, были выбраны 2 колонки в глубоководной части бассейна (ст. 37 и 73). Одномерное адвекционно-диффузионное уравнение переноса с учетом скоростей реакций растворения (осаждения) в общем случае имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon U C) - \frac{C}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + I^* - Q, \quad (1)$$

где C — концентрация элемента в поровом растворе; ε — пористость осадка; D — коэффициент молекулярной диффузии; U — скорость адвекции; z — вертикальная координата; I^* и Q — функции источников и стоков компоненты C_i , которые можно интерпретировать как скорости поступления (продукции) и удаления (связывания) исследуемого элемента в поровом растворе. В общем случае $\varepsilon(z, t)$, $D(z, \varepsilon)$, $C(z, t)$, $U(z)$, $I^*(z)$, $Q(z)$, поэтому для решения уравнения (1) необходима обширная информация о характеристиках исследуемой системы или возможность некоторых допущений. Поскольку в слое минимального содержания микроэлементов в иловых водах $Q > I^*$, то потока через этот слой нет и он является границей, разделяющий всю колонку на 2 части. Для каждой части пористость является величиной постоянной, поскольку по данным [2], коэффициент пористости в современных глубоководных осадках Черного моря колеблется в пределах 4,2—5,1, а новоевксинских — 1,8—2,4. Тогда, предположив, что состояние системы стационарно $\left(\frac{\partial C}{\partial t} = 0\right)$ и коэффициенты диффузии, пористости и скоро-

сти вертикальной адвекции для слоя выше минимума (слой 1) постоянны, получаем следующие уравнения:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U_1 \frac{\partial C}{\partial z} + I_1(z) = 0, \quad (2)$$

$$I_1(z) = Q_1(C) + I_1^*(z), \quad (3)$$

$$I_1^*(z) = I_0^* e^{-\beta z}, \quad Q_1 = -K_1 C. \quad (4)$$

Индекс 1 — относится к первому слою. $I_1(z)$ — функция, описывающая суммарный эффект процессов поступления (I_1^*) и удаления (Q_1) химического элемента в иловой воде в результате растворения твердой фазы, осаждения и сорбционного связывания, деструкции органических соединений, в состав которых входят компоненты C_i ; K_1 — константа скорости реакций (первого порядка), контролирующих процессы удаления элементов из раствора (с^{-1}); μ, β — коэффициенты (см^{-1}).

Экспоненциальная зависимость $I_1(z)$, $I_1^*(z)$ задается исходя из характера распределения микроэлементов.

Поместив начало координат на границе придонная вода — осадки и задавая $C = C_0$ при $z = 0$, $C = C_h$ и $z = h$, запишем решение уравнения (2) в виде следующего выражения [11]:

$$C = C_0 + (C_m - C_0) f(z) + \frac{I_0/U_1}{\mu(1 + \mu^2 D/U_1)} \cdot [(1 - e^{-\mu z}) - (1 - e^{-\mu h}) f(z)], \quad (5)$$

где
$$f(z) = \frac{e^{z/z^*} - 1}{e^{h/z^*} - 1}; \quad z^* = \frac{D}{U_1}.$$

$$C = C_0 + (C_m - C_0) \frac{z}{h} + \frac{1}{\mu^2} \cdot \frac{I_0}{D} [(1 - e^{-\mu z}) - (1 - e^{-\mu h}) \frac{z}{h}], \quad (6)$$

при $U_1 = 0$. Ось Z направлена от поверхности в глубину осадочной толщи.

Располагая экспериментальными данными о распределении микроэлементов в иловой воде, методом последовательных приближений из профилей $C = f(z)$ определяем неизвестные: $I_0 \left(\frac{\text{г. см}}{\text{год}} \right), \mu \text{ (см}^{-1}\text{)}.$

Выражения (3), (4) для условий на границах исследуемого интервала глубин преобразуем в систему уравнений

$$-K_1 C_0 + I_0^* = I_0 \quad \text{при } z = 0 \quad (7)$$

$$-K_1 C_h + I_h^* = I_0 e^{-\mu h} \quad \text{при } z = h, \quad (8)$$

где
$$I_h^* = I_0^* e^{-\beta h}$$

Используя эти уравнения, можно рассчитать, константы скорости реакции удаления элемента в дисперсную систему и скорости продукции (I_h^*).

Для слоя ниже минимума (второй слой), учитывая стабилизацию профилей распределения различных физико-химических характеристик и микроэлементов с глубиной, выраженную в экспоненциальном снижении величины градиентов концентраций при увеличении z , принимаем $I_2^* = \text{const}$. Как и для первого слоя, постоянны также пористость и скорость вертикальной адвекции. Тогда уравнение переноса для этого слоя

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U_2 \frac{\partial C}{\partial z} - K_2 C + I_2^* = 0 \quad (9)$$

имеет следующее решение:

$$C = \frac{I_2^*}{K_2} + \left(C_0 - \frac{I_2^*}{K_2} \right) \cdot \exp \left[\frac{z U_2}{2D} - z \left(\frac{U_2^2}{4D^2} + \frac{K_2}{D} \right)^{1/2} \right], \quad (10)$$

для граничных условий $C = C_0$ при $z = 0$, $C_\infty = I_2^* / K_2$ при $z \rightarrow \infty$. Началом координат считаем глубину минимума концентраций микроэлементов в иловых водах, а конечное z_m соотносим с глубиной стабилизации профилей (слой минимальных градиентов $\langle C \rangle$). При выполнении условия $U_2^2 / 4D^2 \ll K_2$:

$$C = I_2^* / K_2 + (C_0 - I_2^* / K_2) \exp \left[-z (K_2' / D)^{1/2} \right], \quad (11)$$

$$K_2 = K_2' + U_2 (K_2' / D)^{1/2}.$$

Из уравнения (9) получаем

$$\frac{C - I_2^* / K_2}{C_0 - I_2^* / K_2} = \frac{1}{2}. \quad (12)$$

Решая уравнения (9—12), находим константу скорости реакции связывания микроэлементов в твердую фазу (K_2) и скорость продукции (I_2^*). Исходя из условия $I_1^* \rightarrow I_h^* \approx I_2^*$ при $z = h$, получаем выражение для определения константы скорости реакций связывания в первом слое ($z \leq h$)

$$K_1 = \frac{I_2^* - I_0 e^{-\mu h}}{Ch}. \quad (13)$$

Средние для рассматриваемых слоев значения функций источников и стоков микроэлементов определяются по уравнениям

$$\bar{I}_1^* = 1/h \int_0^h I_0^* e^{-\beta z} dz, \quad (14)$$

$$\bar{Q}_1 = -1/h \int_0^h K_1 C(z) dz, \quad (15)$$

$$\bar{Q}_2 = -1/z_m \int_0^{z_m} K_2 C(z) dz. \quad (16)$$

Потоки вещества $F = -D \frac{dc}{dz} + UC$ через первый и второй слои в зону минимума концентраций в иловых водах определяем, используя уравнения (5, 10)

$$F_1 = -D \left(\frac{C_0 - C_h}{h} - \frac{I_0}{U_1 (1 + \mu D / U_1)} + \frac{I_0 (1 - e^{-\mu h})}{U_1 \mu (1 + \mu D / U_1) h} + U_1 C_0 \right), \quad (17)$$

$$F_2 = -D \left(C_0 - \frac{I_2^*}{K_2} \right) \cdot \left(\frac{U_2}{2D} - K \right) + U_2 C_0. \quad (18)$$

При расчетах в уравнениях (1—18) U_1 и U_2 принимали равными скоростям накопления осадков, характерным для района расположения станций ($U_1 = 0,006$, $U_2 = 0,01$ см/год) [6].

Коэффициенты диффузии рассматриваемых ионов в иловых водах рассчитывали из их значений для разбавленных растворов [10]. Полу-

ченные значения D составили для Cu, Mn, Zn, Ni — 0,2, Pb — 0,3, Al — $0,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Как было отмечено выше, в иловых водах металлы в основном находятся в форме различных комплексов и ионных пар. Однако отличия коэффициентов диффузии ионных пар основных компонентов морской воды от таковых для свободных ионов находятся в пределах $\pm 15\%$ [12]. Различие в коэффициентах диффузии комплексов микроэлементов (CuOH^+ , ZuOH^+ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и их свободных ионов примерно такое же [9, 10]. Учитывая, что, по имеющимся литературным данным, нельзя однозначно определить уменьшается или увеличивается скорость диффузии химических элементов за счет комплексообразования, а различия укладываются в пределы ошибки анализа и расчета, мы использовали в модели коэффициенты диффузии для свободных ионов.

Возможно, суммарная продукция микроэлементов в первом и втором слоях равна скорости их связывания в зоне минимальных концентраций. Тогда, принимая отношение толщины первого и второго слоев к толщине зоны минимальных концентраций равным 10 и 30 соответственно, рассчитываем скорость связывания микроэлементов в зоне минимума (V). Поскольку второй слой — это в основном новоевксинские осадки, а первый — современные, то время переноса микроэлементов из этих слоев в древнечерноморские составит 7000 и 3000 лет соответственно [6]. Если допустить, что суммарная продукция второго слоя за это время не менялась, а продукция первого возрастала экспоненциально по мере увеличения его толщины, то, используя величины I_1^* , I_2^* и V, можно легко рассчитать концентрацию микроэлементов в твердой фазе осадка (в зоне их связывания), обусловленную диагенетическим перераспределением (S). Доля диагенетически накопленных в осадках микроэлементов в их общем содержании (Ф) рассчитывается, используя данные табл. 3.

Результаты этих расчетов показывают, что, как и предполагалось, в современных, новоевксинских и верхних слоях древнечерноморских осадков микроэлементы переходят из твердой фазы в жидкую. Причем скорость перехода в современных осадках больше, чем в новоевксинских и нижних слоях древнечерноморских. Это происходит за счет постоянного поступления свежего осадочного материала из водной толщи, обеспечивающего более высокие темпы диагенеза и более высокие скорости реакций с участием микроэлементов в современных осадках по сравнению с осадками, расположенными глубже. Как следствие, потоки микроэлементов из современных осадков в верхние слои древнечерноморских превышают потоки из новоевксинских.

В верхних слоях древнечерноморских осадков и сапропелях происходит постоянное связывание микроэлементов в твердую фазу, а значит, и их концентрирование. Содержание Cu, Zn, Pb, Ni, обусловленное диагенетическим накоплением в этих слоях, составляет десятки процентов общего содержания. Следовательно, обогащение древнечерноморских и особенно сапропелевых отложений этими микроэлементами имеет седиментационно-диагенетическое происхождение.

Отметим, что диффузионно-адвекционное перераспределение способствует не только накоплению микроэлементов в древнечерноморских осадках, но и обеднению современных, новоевксинских. Таким образом, в создании характерного профиля распределения многих микроэлементов в твердой фазе глубоководных осадков Черного моря (табл. 2), диагенетические процессы имеют, видимо, даже большее значение, чем седиментационные [4].

Диффузионно-адвекционные потоки Mn и Al малы и концентрирования этих элементов в древнечерноморских осадках не происходит. Содержание Mn и Al, обусловленные диагенетическими процессами, составляют соответственно 5 и 0,02% общего. Следовательно, интенсивность диагенетического перераспределения этих элементов мала по сравнению с седиментационным накоплением в определенных слоях.

Таблица 3. Результаты расчетов по предложенной модели

Рассчитываемый параметр	Станция	Cu	Zn	Ni	Pb	Mn	Al
$K_1 \cdot 10^{10}, \text{с}^{-1}$	37	3,8	5,4	3,6	2,1	3,5	3,0
	73	1,5	2,4	3,7	1,6	5,5	3,2
$K_2 \cdot 10^{10}, \text{с}^{-1}$	37	7,0	7,0	3,9	3,8	3,8	4,2
	73	2,0	2,5	3,8	2,3	7,0	4,3
$I \cdot 10^{10}, \text{г/см}^2\text{год}$	37	13,4	7,6	11,6	13,1	12,0	1,5
	73	3,7	7,0	11,8	7,8	19,6	5,5
$I_2 \cdot 10^{10}, \text{г/см}^2\text{год}$	37	9,1	5,5	9,2	9,8	10,7	1,3
	73	2,5	5,1	8,1	3,6	18,0	0,9
$Q_1 \cdot 10^{10}, \text{г/см}^2\text{год}$	37	6,2	4,2	8,1	3,5	5,6	3,7
	73	2,1	3,3	7,0	5,0	15,3	4,3
$Q_2 \cdot 10^{10}, \text{г/см}^2\text{год}$	37	8,9	5,4	8,5	9,7	10,0	1,3
	73	2,3	4,3	7,6	3,5	17,6	3,6
$F_1 \cdot 10^8, \text{г/см}^2\text{год}$	37	1,8	1,2	1,4	1,1	2,2	0,4
	73	4,4	2,4	2,3	9,2	2,1	1,1
$F_2 \cdot 10^8, \text{г/см}^2\text{год}$	37	0,7	0,5	2,3	0,2	2,2	0,2
	73	0,7	2,6	2,0	0,5	2,8	0,3
$V \cdot 10^{10}, \text{г/см}^2\text{год}$	37	78,0	37,0	56,0	99,0	85,0	6,0
	73	22,0	61,0	63,0	31,0	55,0	15,0
$S \cdot 10^4, \%$	37	26,0	14,0	22,0	33,0	31,0	2,0
	73	9,0	28,0	25,0	11,0	21,0	6,0
$\Phi, \%$	37	34,0	23,0	34,0	61,0	4,0	0,01
	73	16,0	44,0	42,0	19,0	5,0	0,02

1. Волков И. И. Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря // Литология и полез. ископаемые. — 1973. — № 2. — С. 3—9.
2. Еськов Б. Г., Митропольский А. Ю. Водно-физические свойства донных отложений Черного моря, водохранилищ и стариц бассейна Днепра. — Киев, 1978. — 31 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т геол. наук; 78—7).
3. Еремеева Л. В., Безбородов А. А., Митропольский А. Ю., Соловьева Л. В. Микроэлементы в иловых водах глубоководных отложений Черного моря // Геол. журн. — 1986. — 6, № 12. — С. 6—15.
4. Митропольский А. Ю., Безбородов А. А., Овсяный Е. И. Геохимия Черного моря. — Киев: Наук. думка, 1982. — 143 с.
5. Старикова Н. Д. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1961. — 50. — С. 130.
6. Шимкус К. М., Емельянов Е. М., Тримонис Э. С. Донные отложения и черты позднечетвертичной истории Черного моря // Земная кора и история развития черноморской впадины. — М.: Наука, 1975. — С. 138—145.
7. Шишкина О. В. Геохимия морских и океанских иловых вод. — М.: Наука, 1972. — 222 с.
8. Elderfield H. Manganese fluxes to the ocean // Mar. Chem. — 1976. — 4, N 2. — P. 103—108.
9. James M. E., Robert A. C. The diffusion coefficient for $\text{Al}(\text{OH})_3$ at 25°C // Geochim. et Cosmochim. acta. — 1983. — 47, N 5. — P. 959.
10. Li Y. H., Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deepsea sediments // Ibid. — 1974. — 38, N 5. — P. 703—709.
11. Spenser D. W., Brewer P. Q. Vertical advection diffusion and redox potential as controls on the distribution of manganese in waters of the Black Sea // J. Geophys. Res. — 1976. — 76, N 24. — P. 5877—5898.
12. Tomson K. S. The calculation of ion pair diffusion coefficients // Mar. Chem. — 1981. — 10, N 3. — P. 195—201.

Морской гидрофизический институт АН УССР,
Севастополь
Ин-т биологии юж. морей
им. А. О. Ковалевского АН УССР, Севастополь

Получено 19.11.87

A. A. BEZBORODOV,
L. V. EREMEEVA, Z. P. BURLAKOVA

**REDISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS AND ORGANIC
SUBSTANCE UNDER DIAGENESIS OF THE BLACK SEA DEPOSITS
(MATHEMATICAL SIMULATION)**

Summary

Distribution of Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Al and organic substance in the liquid and solid phases of deep Black Sea sediments was studied. This distribution along the depth in the muddy water is characterized by strongly pronounced minimum in the Old Black Sea and especially sapropelic deposits. The direct dependence is not observed between the distribution of trace elements in the muddy waters and organic substance in a solid phase along the vertical. Not quantity but quality of the organic substance of the sediment affects these elements transition to the liquid phase. Factors influencing regularities of distribution are analyzed. The rates of metals transition from the solid phase into the liquid one and their flows between different layers of the sediments are calculated using advection-diffusional physicochemical model.