

УДК 556.11

## ГИПОТЕЗА О ПРИЧИНАХ СИЛЬНОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

© 2023 г. Член-корреспондент РАН В. И. Данилов-Данильян<sup>1,\*</sup>, О. М. Розенталь<sup>1</sup>

Поступило 02.11.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принято к публикации 08.11.2022 г.

Выдвинута гипотеза о формировании повышенной дисперсии концентрации загрязняющих воду речного потока веществ под влиянием внутренних синергетических факторов. Эффект проявляется в разбросе контролируемых показателей качества, превышающем их среднее значение, что на практике затрудняет управление водопользованием. Сделано предположение, что подобная дисперсия — следствие нелинейности систем, находящихся вдали от термодинамического равновесия. Возможно, что движущей силой при этом служит турбофорез частиц примеси в турбулентном, как правило, водном потоке.

*Ключевые слова:* речной поток, расход воды, качество воды, концентрация примесей, термодинамическое равновесие, кинетическая энергия струй, перераспределение примеси, макроэффекты, турбофорез

DOI: 10.31857/S2686739722602502, EDN: TJAWPК

### ВВЕДЕНИЕ. НЕПОСТОЯНСТВО ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЧНОЙ ВОДЫ

Ежегодные государственные доклады “О состоянии и использовании водных ресурсов” содержат усредненные показатели качества природной воды, но информация о высоких и экстремально высоких уровнях ее загрязнения представлена в них в весьма урезанном виде. В реальности состав и свойства водных сред изменяются непрерывно, притом настолько значительно, что даже в течение суток концентрация примесей может измениться на порядок. Действующие системы мониторинга экологического состояния водных объектов плохо приспособлены для обнаружения таких явлений. Между тем, они достаточно часто отмечаются в научных работах. Так, суточные и еженедельные колебания содержания марганца, а также редкоземельных элементов, алюминия и железа обнаружены в реке Каликс (Швеция) ([1], с. 225–272). Подобные изменения свойственны рекам промышленных, сельскохозяйственных и даже неосвоенных регионов [2]. Ежедневно меняется даже изотопный состав речной воды [3]. В работе [4] зафиксирован выраженный периодический характер электрической

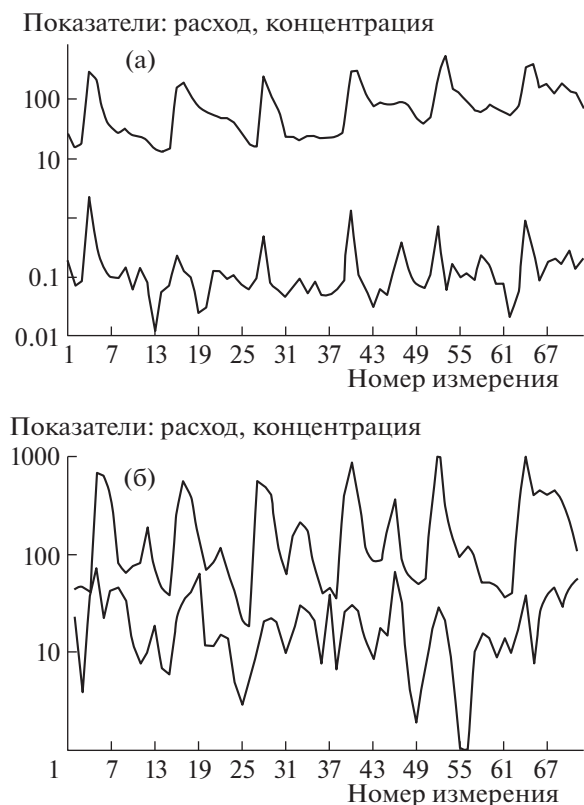
проводимости воды из-за изменений ее минерализации.

Недооценка изменчивости показателей концентрации загрязнителей в воде природных источников обуславливает неадекватные заключения при контроле состояния водных ресурсов и антропогенных воздействий на них, неверные решения при управлении — установлении региональных показателей ПДК, водозабора, при регулировании работы систем водоподготовки.

Не выдерживают критики попытки объяснить повышенную дисперсию концентрации примесей речных потоков исключительно влиянием внешних природных и антропогенных причин. Конечно, состав воды существенно зависит от литологических особенностей бассейна, характера геохимических провинций, выветривания горных пород, разложения органических остатков растительности, сезона, разгрузки подземных вод, осадков и других подобных факторов, тем более — изменчивости структуры и концентраций загрязнений в сбросах промышленных и коммунальных предприятий, антропогенном диффузном стоке. Однако трудно понять, каким образом окислительно-восстановительные процессы в болотах могут быть единственной причиной “десятикратных суточных колебаний” состава вытекающей из них воды ([1], с. 225–272), почему так же часто и резко изменяется состав талой воды (с норвежского ледника Юстедалсбреэн) [3] и как возникает высокая чувствительность качества во-

<sup>1</sup>Институт водных проблем Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: vidd38@yandex.ru



**Рис. 1.** Расход воды,  $\text{м}^3/\text{с}$  (верхние кривые) и концентрация железа,  $\text{мг}/\text{дм}^3$  (нижние кривые), в р. Уфе, створ выше г. Красноуфимска (а), и р. Чусовой, створ выше впадения р. Архиповка в г. Чусовом (б). Ежемесячные данные Росгидромета в 2013–2015 гг. Для приведения к одному масштабу концентрация железа на рис. 1 б увеличена в 200 раз.

ды “к небольшим изменениям глубины рек и скорости потока в них” [2]. Приходится принять и то, что “пока не выяснена” [4] природа сильных квазипериодических возмущений минерализованной воды.

В промышленных регионах нестабильность показателей качества воды приписывают сбросам загрязняющих веществ в составе сточных вод. Однако и здесь непонятны скачки концентрации примеси, фиксируемые на гидрохимических постах, расположенных ниже так называемых створов полного смешения [5]. Расстояние от точки локального сброса до таких створов обычно не превышает километра. И даже если на них смешение остается не абсолютно полным, так что “сточная вода смешивается с 95 или 90% расхода воды реки” [6], все же изменчивость концентрации загрязняющих веществ не может быть настолько высокой, чтобы ее стандартное отклонение было соизмеримо со средним значением или даже превышало его.

Во многих случаях повышение/понижение показателей качества воды связывают с сезонным из-

менением расхода в реках. Так, известны указания о том, что при минимальных расходах (до  $40 \text{ м}^3/\text{с}$ ) в летнюю межень отмечается максимальная минерализация воды ( $1.38\text{--}1.65 \text{ г}/\text{дм}^3$ ), а с увеличением расхода (до  $100\text{--}300 \text{ м}^3/\text{с}$ ) в половодье она понижается. Но это, конечно, не объясняет причин значительных изменений состава воды внутри сезона – ежемесячно, еженедельно или ежедневно, а также случаев, когда фазы водного режима рек сопровождаются не ожидаемым направлением изменения качества воды, а противоположным. В частности, остаются вопросы о том, вследствие каких “случайных” причин происходит почти полное совпадение роста и снижения расхода воды в речных потоках, с одной стороны, и ее качества – с другой, примеры чего даны ниже.

### ДАнные МОНИТОРИНГА

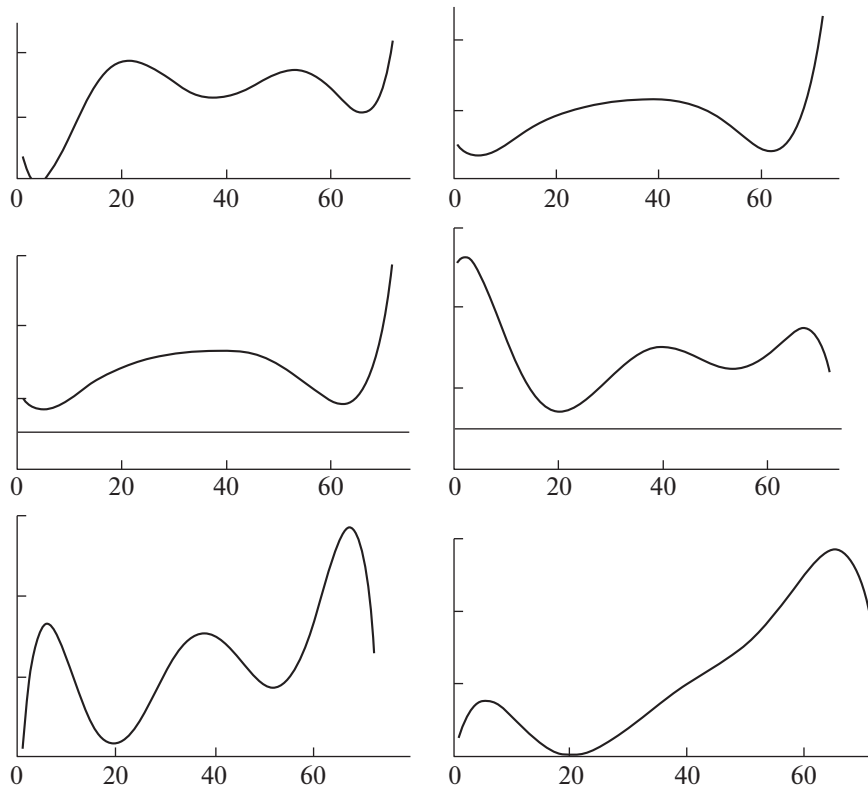
На рис. 1 приведены временные ряды значений расхода воды и концентрации загрязняющих веществ, полученные службами Росгидромета в двух уральских реках (ось ординат приведена в логарифмическом масштабе). Как видно, точки разворота контролируемых показателей в сторону их повышения или понижения часто совпадают или близки. И хотя на некоторых отрезках времени наблюдаются “раскорреляции”, все же взаимосвязь временных зависимостей здесь очевидна.

Из-за временных сдвигов коэффициенты парной корреляции динамических и химических характеристик для приведенных на рис. 1 данных невелики: 0.51 в случае р. Уфы и 0.41 в случае р. Чусовой. Конечно, это не может служить достаточным подтверждением влияния речного потока на перераспределение концентрации загрязняющих его веществ. Тем более, что для ряда других загрязняющих веществ коэффициенты корреляции оказались еще ниже.

Однако это не означает, что обнаруженными фактами можно пренебрегать. Нетрудно, например, предположить, что хотя искомое взаимное влияние и существует, но его проявление часто нивелируется перечисленными выше внешними факторами, как систематическими, так и случайными, непредсказуемыми.

Для более строгого выяснения вопроса о существовании предполагаемых связей между гидродинамическими характеристиками речного потока и концентрациями загрязняющих его веществ было выполнено усреднение наблюдаемых соседних значений временных рядов путем выделения неслучайной систематической составляющей (сглаживание ряда).

Рассматриваемые ряды ограничены как сверху, так и снизу, поэтому, если бы они анализировались на оси  $(-\infty, \infty)$  или какой-либо полуоси



**Рис. 2.** Тренды временных рядов для концентрации нефти (вверху), железа (в середине) и расхода воды (внизу) в р. Чусовой (слева) и р. Уфе (справа).

$(-\infty, t_0)$ ,  $(t_0, \infty)$ , то естественно было бы искать приближение к ним с помощью тригонометрических полиномов  $F(t) = a_0 + \sum_{k=1}^n (a_k \cos kt + b_k \sin kt)$  при фиксированных постоянных  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, \dots, b_n$ . Однако анализируется интервал, ограниченный с обеих сторон:  $[t_1, t_70]$ , так что можно попробовать отыскать подходящее приближение и среди алгебраических полиномов. Оказалось, что алгебраический полином 6-й степени дает приближение, лучшее, чем любой тригонометрический полином не выше 10-й степени. Поскольку приближение алгебраическим полиномом 6-й степени обеспечивает очень высокую точность, было решено других приближений не искать.

Итак, была сформирована полиномиальная (алгебраическая) модель тренда временных рядов на основе полиномов 6-й степени, относительно полно описывающие массивы данных, использованных при построении рис. 1 без учета их сезонности.

Искомые линии тренда (в терминологии программы для работы с электронными таблицами Microsoft для Windows) приведены на рис. 2, а соответствующие уравнения регрессии – в табл. 1. Как видно, при этом коэффициенты парной кор-

реляции близки к единице, что свидетельствует о максимально высокой связи контролируемых показателей: результативного (зависимого) распределения концентрации загрязняющих веществ и факторного (независимого) – расхода воды речного потока.

Природа взаимозависимости в системе расход/качество воды в рамках принятого, соответствующего “здоровому смыслу” [7] “линейного подхода” к формированию случайных по своей природе показателей неочевидна. Подобный упрощенный подход недопустим при анализе поведения нелинейных неравновесных систем, каковыми являются потоки воды и рассеянные в них примесные частицы. Нелинейность здесь, как и в большинстве природных процессов, рассмотренных в [7, 8], проявляется в форме диссипации энергии упорядоченных процессов и неожиданных изменений контролируемых показателей. В этих случаях процессы описываются нелинейными уравнениями, не имеющими единственного решения. Соответственно, нельзя ни предсказать поведение примесных частиц в реке, ни характер их концентраций (“самоорганизации”) в ответ на возмущение, вызванное динамическими характеристиками струй воды. Можно, однако, привести некоторые общие представления синергетики о процессах, протекающих в от-

**Таблица 1.** Осредненная оценка расхода, м<sup>3</sup>/с, и показателей качества речной воды, а также коэффициенты парной корреляции *r* между ними для данных рис. 1

Река	Расход	Концентрация	<i>r</i>
Чусовая	$-10^{-6}n^6 + 2 \times 10^{-4}n^5 - 0.02n^4 + 0.79n^3 - 14n^2 + 102n + 21$	железа	0.96
		$-4 \times 10^{-10}n^6 + 10^{-7}n^5 - 10^{-5}n^4 + 4 \times 10^{-4}n^3 - 0.0085n^2 + 0.061n + 0.19$	
		нефти	0.99
		$10^{-10}n^6 - 3 \times 10^{-8}n^5 + 2 \times 10^{-6}n^4 - 9 \times 10^{-5}n^3 + 0.0015n^2 - 0.0086n + 0.014$	
Уфа	$-2 \times 10^{-7}n^6 + 3 \times 10^{-5}n^5 - 0.0029n^4 + 0.11n^3 - 2.1n^2 + 15n + 48$	железа	0.99
		$-9 \times 10^{-10}n^6 + 2 \times 10^{-7}n^5 - 2 \times 10^{-5}n^4 + 6 \times 10^{-4}n^3 - 0.0096n^2 + 0.034n + 0.39$	
		нефти	0.98
		$8 \times 10^{-11}n^6 - 2 \times 10^{-8}n^5 + 10^{-6}n^4 - 5 \times 10^{-5}n^3 + 0.0009n^2 - 0.0057n + 0.025$	

крытых системах, находящихся вдали от термодинамического равновесия.

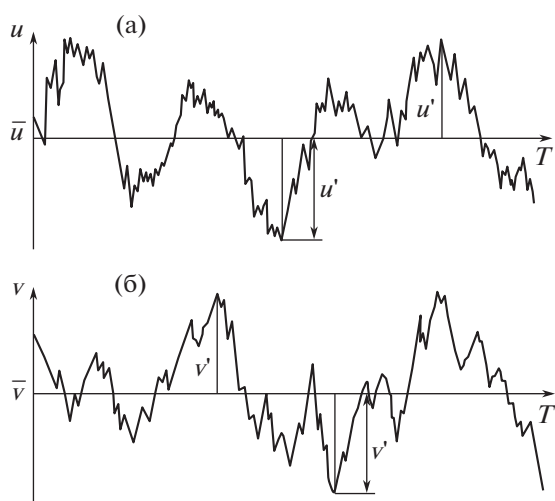
### О ПРИЧИНАХ СВЯЗИ РАСХОДА И СОСТАВА РЕЧНОЙ ВОДЫ

Можно полагать установленным, что причиной сильной изменчивости концентрации примесей в природных водах служит воздействие потока воды на распределение концентраций примесных частиц.

Динамика водных струй сводится к движению потока жидкости с большим числом степеней свободы, обусловленных каскадом вихрей вплоть до микромасштабных, где происходит диссипация кинетической энергии. При этом, по А.Н. Колмогорову, кинетическая энергия струй рассеивается, в нашем случае провоцируя деформацию сетки водородных связей воды, нарушающую гидратацию частиц примеси.

В такой модели в качестве факторного показателя, воздействующего на перераспределение примеси, выступают мелкомасштабные высокочастотные автоколебания кинематических параметров речного потока, обусловленные его гидравлическими характеристиками (рис. 3).

Для типовой продольной составляющей скорости воды 0.5 м/с равнинной реки величина таких пульсаций составляет порядка ±0.1 м/с со сменой знака механического напряжения практически каждую секунду на всех направлениях гидрометрического створа. Вследствие таких напряжений скорость воды в каждой точке регулярно изменяется по величине и по направлению. Таким образом, речной поток воды с содержащимися в ней загрязняющими веществами образует открытую диссипативную систему с квазипериодическими автоколебаниями. Система непрерывно переводит энергию источника (водного потока) в энергию потерь (перераспределение примесей). Это объясняется, в частности, тем, что частицы примесей, имеющие массу, отличную от массы молекул воды, испытывают регулярные смещения (с периодом ~1 с), вероятно, вместе со своими ближайшими гидратационными оболочками, а возможно, и в составе кластеров, состоящих из



**Рис. 3.** Пульсационный характер изменения скоростей потока; а, б – соответственно, продольная и вертикальная составляющие мелкомасштабных и крупномасштабных пульсаций [2].

сотен и тысяч молекул, о которых часто упоминают в литературе (см., например, [4]).

Так формируется микрорасслаивание примеси, регулярно изменяющееся по своему направлению и по величине (появление совокупности динамических флуктуирующих микросистем). Что же касается макроэффектов (перераспределения и “самоорганизации” примеси), это возможно в результате взаимодействия пульсаций микрорасслаивания с внутренними структурно-кинетическими процессами в водной матрице [9].

Частоту последних процессов можно установить, например, анализируя спектр диэлектрической дисперсии воды в электромагнитном поле. Молекулярные колебания, создающие гигагерцовую дисперсию [10], не могут повлиять на гидродинамическое микрорасслаивание примеси речного потока. Секундными являются времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, оцениваемые по спектрам протонного магнитного резонанса в воде [11]. Таковы же времена процессов самоорганизации, протекающие под влиянием сил физической, химической и механической природы [9]. В частности, силы упругости при деформациях сетки водородных связей воды обеспечивают выталкивание к местам дефектов сетки частицы примеси, тем самым обуславливая микрорасслаивание за счет внутренних факторов ([12], с. 151–198). Таков результат турбофореза [13], обычно рассматриваемого как миграция инерционных частиц в направлении снижения уровня хаотичного движения среды, но здесь обнаруженного и для неинерционных (молекулярных) частиц в турбулентном, как правило, водном потоке. Этот эффект противостоит диффузионному выравниванию концентрации.

В целом же необходимо признать, что до сих пор вместо исследования свойств и взаимосвязей составных компонентов природных водных потоков как систем, находящихся вдали от термодинамического равновесия, изучается лишь их реагирование на изменяющиеся внешние условия методом “черного ящика”. Это объясняется, с одной стороны, потребительским отношением к гидрологии в ущерб выявлению ее фундаментальных законов, а с другой — отсутствием статистической теории полярных жидкостей, таких как вода. В результате трудно судить о природе рассмотренного турбофореза, роли в нем ионно-молекулярных ассоциатов из  $n \gg 1$  частиц, объединенных благодаря гидратационными или ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, конформерах и других стереоизомерных структурах, находящихся в подвижном равновесии и способных к взаимопревращению [4, 9, 12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя изложенное, получаем, что подсистема примеси водного потока, поглощая энергию из окружающей среды, образует диссипативную структуру, характеризующуюся синергетическими свойствами открытости, сложности, неустойчивости, фрактальности. Таков результат обмена энергией с окружающей средой в неравновесных условиях. Очевидно, при этом возможны и бифуркации [14], точки перелома, наблюдения которых открывают возможность предвидеть явление турбофореза, а также опасные водно-экологические ситуации, в рамках “линейного подхода” представляющиеся непредсказуемыми, и избегать их.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института водных проблем РАН (тема FMWZ-2022-0002).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace Elements in River Waters // Treatise on Geochemistry. V. 5. Ed.: J.I. Drever. Elsevier, 2003. 605 p.
2. Thanh Thuy Nguyen, Keupers I., Willems P. Conceptual river water quality model with flexible model structure // Environmental Modelling and Software. 2018. V. 104. P. 102–117.
3. Theakstone W.H. Temporal variations of isotopic composition of glacier-river water during summer: observations at Austre Okstindbreen, Okstindan, Norway // J. of Glaciology. 1988. V. 34. № 118. P. 309–317.
4. Агеев И.М., Рыбин Ю.М., Шишкин Г.Г. Медленные вариации электропроводности дистиллированной воды / Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2016. № 6. С. 54–59.
5. РД 52.24.634–2002. Уточнение местоположения створов (пунктов) наблюдений и режимов отбора проб на основе использования трассерных методов изучения гидродинамических характеристик водных объектов // <https://meganorm.ru/Data2/1/4293848/4293848865.pdf>
6. РД 52.24.309–2016. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши // <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293748/4293748080.pdf>
7. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: ИКИ, 2002. 656 с.
8. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
9. Danilov-Danilyan V.I., Rosenthal O.M. The properties of natural waters determined by their microstructural self-organization // Water Resources. 2021. V. 48 (2). P. 254–262.
10. Розенталь О.М., Подкин Ю.Г. Диэлектрический фрикционный эффект при переносе электролита в

- водной среде // ДАН. Геохимия. 2015. Т. 462. № 5. С. 587–589.
11. *Clop E.M., Perillo M.A., Chattah A.K.* 1H and 2H NMR spin-lattice relaxation probing water: PEG molecular dynamics in solution // *J. Phys. Chem. B.* 2012. Oct. 4. 116 (39). P. 11953–8.
  12. *Родникова М.Н.* Об упругости пространственной сетки водородных связей в жидкостях и растворах // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М.: ЛКИ, 2008. 544 с.
  13. *Sawford B.L.* Reynolds number effects in Lagrangian stochastic models of turbulent dispersion [13// *Phys. Fluids A.* 1991. V. 3. P. 1577–1586.
  14. *Danilov-Danilyan V.I., Rosenthal O.M.* Dynamic Model of Water Quality Evolution // *J. of Water Chemistry and Technology.* 2022. V. 44. № 2. P. 132–138.

## HYPOTHESIS ON THE REASONS FOR STRONG VARIABILITY CONCENTRATIONS OF IMPURITIES IN NATURAL WATERS

Corresponding Member of the RAS **V. I. Danilov-Danilyan<sup>a,#</sup>** and **O. M. Rosenthal<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Water Problems, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: vidd38@yandex.ru*

A hypothesis has been put forward about the formation of an increased dispersion of the concentration of substances polluting the water of the river flow under the influence of internal synergistic factors. The effect is manifested in the dispersion of controlled quality indicators, exceeding their average value, which in practice makes it difficult to manage water use. An assumption is made that such a dispersion is a consequence of the nonlinearity of systems that are far from thermodynamic equilibrium. It is possible that the driving force in this case is the turbophoresis of impurity particles in a turbulent, as a rule, water flow.

*Keywords:* river flow, water quality, impurity concentration, thermodynamic equilibrium, kinetic energy of jets, impurity redistribution, macroeffects, turbophoresis