

ПРОБЛЕМЫ ВОД СУШИ

УДК 556.11

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ
В ДВУМЕРНОМ ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ© 2023 г. Член-корреспондент РАН В. И. Данилов-Данильян^{1,*}, О. М. Розенталь¹

Поступило 06.05.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принято к публикации 12.05.2023 г.

Непостоянство состава и свойств природных вод, создающее многочисленные трудности водопользования, далеко не всегда можно объяснить влиянием внешних воздействующих факторов, таких как выветривание или выщелачивание пород, смена фаз водного режима и т.д. В особенности это касается субсуточной и субчасовой вариабельности качества, причиной которых могут быть сложные, неизвестные ранее динамические гидрохимические процессы. Такой вывод следует из приведенных в работе результатов исследования мутности и водородного показателя природной воды, полученных с повышенной частотой измерений. Эти результаты свидетельствуют о существовании квазициклического изменения контролируемых показателей с различными периодами, от ежеминутных до суточных. Исследование данных наблюдений позволяет сделать предположение о том, что в этом случае гидрохимическая динамика обусловлена прямым и обратным каскадами энергии в двумерном турбулентном потоке природной воды, подсистема примеси в которой склонна к расслаиванию.

Ключевые слова: природные воды, гидрохимическая динамика, вариабельность качества, мутность, водородный показатель, квазициклические изменения, каскады энергии, расслаивание

DOI: 10.31857/S268673972360090X, EDN: IMTQYI

ВВЕДЕНИЕ

Современная гидрохимическая динамика как отрасль гидрологии, исследующая перераспределение растворенных в природной воде веществ под воздействием внешних сил и массообмена [1], в настоящее время привлекает исследователей благодаря распространению высокочастотных измерений контролируемых показателей качества. Таковы субсуточные исследования гидрохимических данных *in situ*, количество которых в последние десятилетия расширились [2–8]. В перечисленных работах авторы часто объясняют высокочастотное непостоянство состава и свойств природных вод влиянием внешних воздействий, однако, имеются также предположения о значимости при этом сложных, неизвестных ранее, динамических процессов формирования гидрохимических показателей [9–12].

Далее исследованы закономерности быстропротекающих изменений состава и свойств природных вод и характер описывающих этот процесс временных рядов. Использовались результа-

ты измерений водородного показателя (рН) и мутности речной воды, полученные научно-внедренческим центром “УНИТОК” в 2021–2022 гг. на створах в городах Ангарске (р. Ангара) и Хабаровске (р. Амур) при частоте измерений $\sim 30 \text{ мин}^{-1}$.

Выбор объектов исследования позволил охватить сравнительно широкий диапазон качества речных вод. Так, из рис. 1 видно, что в Ангаре (левая линия на рис. 1 а) она значительно прозрачнее, чем в Амуре (правая линия). К тому же амурская вода отличается от ангарской несколько повышенной кислотностью (ср. рис. 1 б, левая и правая линии).

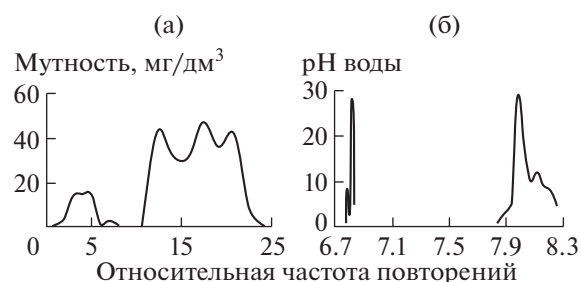


Рис. 1. Сравнительная частота повторений мутности (слева) и значений рН (справа).

¹Институт водных проблем Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: vidd38@yandex.ru

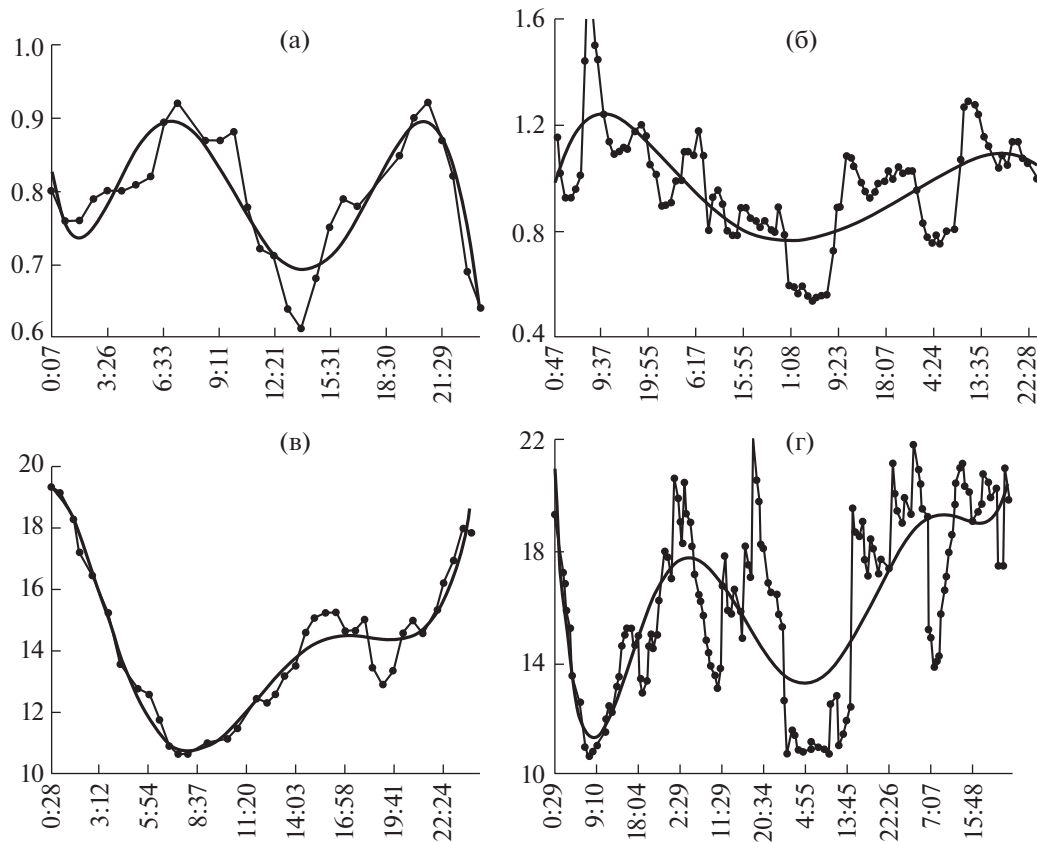


Рис. 2. Экспериментальные результаты (маркеры) и линия тендера 6-го порядка для мутности, здесь и далее — мг/дм³ в Ангарске 25.11 (а) и 15–18.11.2021 (б), а также в Хабаровске 6.08.2022 (в) и 6–9.08.2022 (г).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Результаты анализа массивов экспериментальных данных приведены на рис. 2 и 3.

На обоих рисунках наблюдается квазициклическое изменение качества воды с различными периодами: наиболее мелкие заметны по отклонениям маркеров от линий тренда, более крупные

видны из рис. 2 а, в, 3 а и 3 в, еще более крупные — из рис. 2 б, г, 3 б и 3 г. Таким образом, очевиден спектр колебаний, описываемых периодической негармонической функцией.

Количественные показатели рассматриваемых временных рядов приведены в табл. 1, 2.

Из табл. 1, 2 видно, что вариация концентрации отдельных загрязняющих воду веществ невы-

Таблица 1. Статистические характеристики изменения мутности воды: ΔT — выделенный из общего спектра период колебаний, час, σ — среднеквадратическое отклонение, CV — коэффициент вариации, As — коэффициент асимметрии, E_X — коэффициент эксцесса

№	ΔT	Аппроксимирующий полином	σ	CV	As	E_X
а	14	$y = 5E-08x^6 - 6E-06x^5 + 0.0003x^4 - 0.0059x^3 + 0.0559x^2 - 0.2011x + 0.9747$	0.1	0.14	-0.3	-0.3
б	80	$y = -3E-11x^6 + 1E-08x^5 - 2E-06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0048x^2 + 0.0683x + 0.9318$	0.2	0.21	0.25	1.2
в	11	$y = -7E-08x^6 + 1E-05x^5 - 0.0009x^4 + 0.0254x^3 - 0.2988x^2 + 0.5581x + 18.919$	2.4	0.17	0.4	-0.5
г	70	$y = 1E-10x^6 - 8E-08x^5 + 2E-05x^4 - 0.0019x^3 + 0.0903x^2 - 1.7508x + 22.73$	3.1	0.22	0.17	-0.9

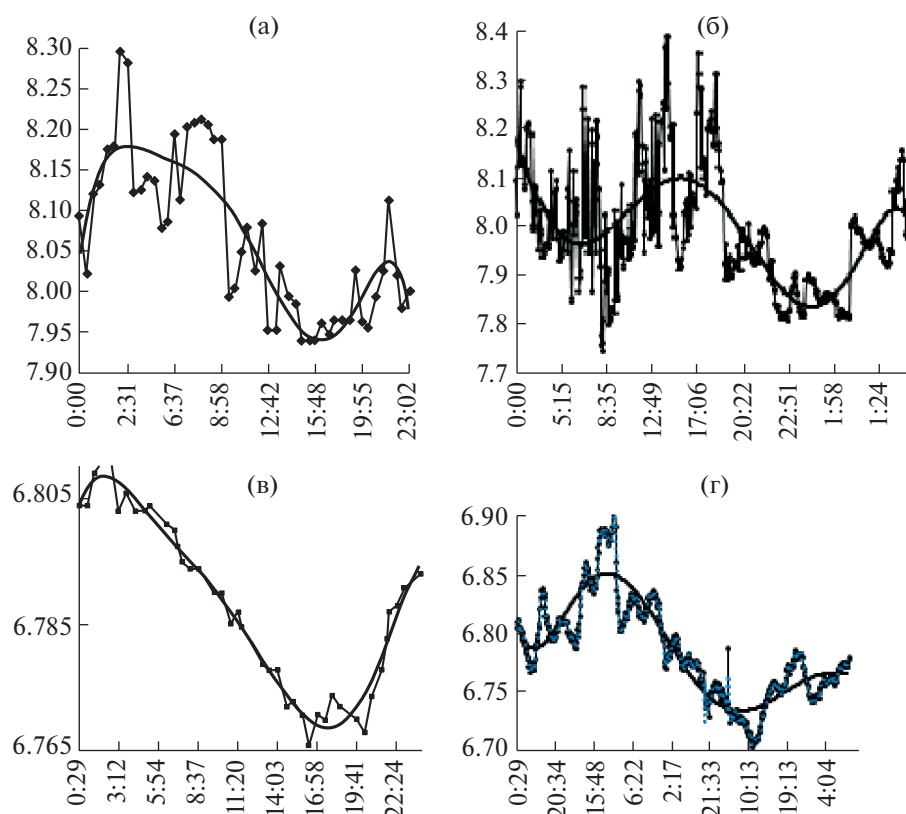


Рис. 3. Экспериментальные результаты (маркеры) и линия тендера 6-го порядка для рН природной воды в Ангарске 15.11.2021 (а) и 15–24.11.2021 (б), а также в Хабаровске 6.08.2022 (в) и 6–19.08.2022 (г).

сока в сравнении с обычно наблюдаемой [13]. Это служит отражением того факта, что при высокочастотных измерениях изменения контролируемых показателей – относительно плавные. Соответственно, наблюдается некоторое “расплывание” функции распределения рассматриваемых рядов данных по сравнению с нормальным законом, на что указывают преимущественно отрицательные значения коэффициента эксцесса. При этом временные ряды характеризуются правосторонней асимметрией, указывающей на их удли-

ненный правый “хвост”. Невысокий уровень абсолютного значения коэффициента асимметрии, в половине случаев не превышающего ± 0.3 , указывает на существование трансляционной симметрии, при которой характер ряда мало изменяется в результате его сдвига на некоторый вектор. Таковы, например, лаги временного ряда мутности для створа в Хабаровске из 6 членов (при этом изменение асимметрии не превышает 0.02), 15 (изменение асимметрии – до 0.05) и 22 (изменение – до 0.08).

Таблица 2. Статистические характеристики изменения рН воды. Обозначения как в табл. 1

№	ΔT	Аппроксимирующий полином	σ	CV	As	E_X
а	21	$y = -4E - 0.9x^6 + 5E - 0.7x^5 - 3E - 0.5x^4 + 0.0008x^3 - 0.0108x^2 + 0.0744x + 7.9846$	0.11	0.01	0.47	-0.3
б	170	$y = 2E - 16x^6 - 4E - 13x^5 + 4E - 10x^4 - 2E - 0.7x^3 + 3E - 0.5x^2 - 0.0015x + 6.8132$	0.13	0.02	0.24	1.2
в	24	$y = 2E - 16x^6 - 4E - 13x^5 + 4E - 10x^4 - 2E - 0.7x^3 + 3E - 0.5x^2 - 0.0015x + 6.8132$	0.02	0.003	0.04	-0.5
г	310	$y = 2E - 16x^6 - 4E - 13x^5 + 4E - 10x^4 - 2E - 0.7x^3 + 3E - 0.5x^2 - 0.0015x + 6.8132$	0.04	0.005	0.57	-0.9

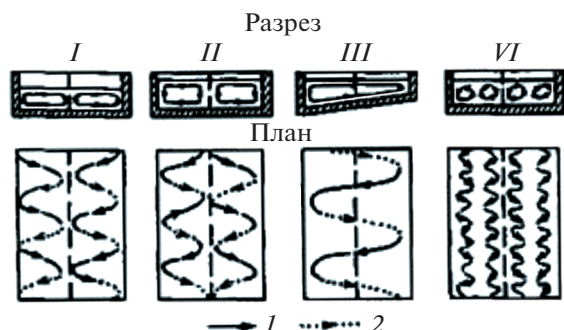


Рис. 4. Схема внутренних течений (по А.И. Лосиевскому [16]). 1 — поверхностная струя, 2 — донная струя, 3 — макропульсации, 4 — микропульсации.

В гидрологии хорошо известны симметричные процессы. Таковы движения волн и вихрей, рябь на поверхности воды, ячейки Бенара, конвективные валы, перераспределенные под влиянием потока воды пески и т.д. Обнаружена также природная симметрия (паттерны) водных объектов [14] и гидрохимически подобные ежемесячные изменения качества воды [13]. Все это позволяет сделать предположение о стремлении водно-экологических показателей к формированию упорядоченной структуры, возможно, под влиянием гидродинамических сил речного потока, турбулентность которого не сопровождается полностью хаотичным движением. Различные виды симметрии играют здесь ключевую роль [15], создавая разномасштабные пульсации скорости потока воды, как это видно из рис. 4.

Турбулентные пульсации переводят подсистему загрязняющих воду веществ в состояние, далекое от термодинамического равновесия, инициируя режим разномасштабных гидрохимических колебаний, на наш взгляд, обусловленных не столько различной инерционностью частиц примеси, сколько характером их гидратации.

Заметим, однако, что если бы частоты гидрохимических колебаний были монохроматическими, то маловероятно, что периодические измерения (например, ежемесячные, суточные или более частые) выявили бы периодичность. Однако в зоне турбулентности формируются разномасштабные каскадные процессы. Кинетическая энергия турбулентного движения изначально появляется на больших масштабах и постепенно передается все более мелким турбулентным вихрям вплоть до молекулярных. Наряду с этим в квазидвумерной гидродинамической модели водного объекта наблюдается также обратный каскад, когда энергия перетекает на все большие масштабы [17], формируя большие вихри.

Наша гипотеза заключается в том, что мелко-масштабные вихри способствуют микрорасслаиванию

частиц примеси в воде с ее упругими водородными связями, а сохранение завихренности и обратный каскад создают условия для все более полномасштабного расслаивания загрязняющих веществ водного потока. В результате колебания показателей качества воды оказываются некогерентными полихроматическими с широким набором колебательных мод. Поэтому всегда найдутся гармоники, энергетический вклад которых в процессы, ответственные за закономерности гидрохимической динамики, будет заметен при условии, что их период находится в некотором рациональном соотношении с периодом между измерениями. Благодаря этому удастся наблюдать симметрию рассматриваемых процессов как вид согласованности отдельных частей, объединяющей их в единое целое [18].

Такой вывод позволяет надеяться на перспективу обоснованного прогноза качества природных вод. При этом асимметрия (табл. 1, 2), как характеристика разупорядочения гармонического процесса, нарушения его естественного хода, показывает уровень влияния внешних факторов, для выявления которых при этом появляются дополнительные основания. Реализация на практике подобных новых возможностей оценки качества природных вод требует цифровизации гидрохимической динамики с достаточно полным объемом информации, передаваемой высокочастотными модулируемыми колебаниями, и зашифрованным в них основным модулирующим сигналом.

ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение систем вдали от термодинамического равновесия не подчиняется линейным законам [19]. Здесь нарушается принцип суперпозиции, а энергия взаимодействия с окружением перестает описываться суммой энергий парных взаимодействий между всеми возможными парами частиц. Таковы диссипативные структуры, поглощающие энергию из окружающего пространства и демонстрирующие ряд явлений, кажущихся неожиданными, таких как фрактальность и автоколебания.

Подобные явления, обнаруженные нами, в природных водных объектах возникают в процессе интенсивного потокового обмена веществом и энергией с окружающей средой. Так, отдельная флуктуация (или их сочетание) концентрации загрязняющих воду веществ может стать (в результате положительной обратной связи) настолько сильной, что создает расслаивание, при котором существовавшая прежде структура разрушается, причем в точке бифуркации принципиально невозможно предсказать, в каком направлении будет происходить дальнейшее перераспределение примеси в воде.

Формальное описание таких систем не входит в задачу настоящей статьи и, к тому же, малоодступно современным методам исследования нелинейных задач. Можно, конечно, сформировать системы нелинейных уравнений движения, но их решение оказывается очень сложным или даже невозможным, если действующие силы не могут быть корректно определены. Однако известно, что, поскольку законы сохранения не зависят от характера таких сил, то иногда удается получить ряд важных сведений о поведении систем даже в этих случаях.

Пусть, например, состояние подсистемы загрязняющих воду веществ описывается некоторой фазовой траекторией $\vec{C}(C_1, C_2, \dots, C_n)$, а изменение ее состояния удовлетворяет сумме дифференциальных уравнений типа:

$$\frac{dC_i}{dt} = F_i(\vec{C}, \vec{B}), \quad (1)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$, $\vec{B} = (b_1, b_2, \dots, b_n)$ — воздействующие внешние факторы, в рассматриваемом случае — пульсации вихреволнового потока речной воды.

Хотя методы аналитического решения таких дифференциальных нелинейных уравнений отсутствуют, все-таки удается получить представление о том, как ведет себя описываемая ими система. Для этого принято линеаризовать записанные уравнения в окрестности равновесных точек. В нашем случае — это контрольные точки, в которых скорость изменения концентрации контролируемых показателей равна нулю.

Обычно принимается, что случайным образом выбранный вектор $\vec{C}^s$ представляет собой стационарное решение i -го уравнения из числа записанных. Это означает, что

$$\frac{dC_i^s}{dt} = F_i(\vec{C}^s, \vec{B}) = 0.$$

Решение последнего уравнения позволяет найти искомую контрольную точку, а решения других уравнений системы (1) — отклонения, которые испытывает концентрация загрязняющих воду веществ на некоторую малую величину возмущения $\vec{c}(t)$. Поэтому собственно отклонения равны $\vec{C}(t) = \vec{C}^s + \vec{c}(t)$.

Разлагая характеристику $F_i(c)$ в ряд по c и при выбранном простейшем приближении ограничиваясь линейными членами, нетрудно получить:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \right|_{\vec{C}=\vec{C}^s} \cdot c_j.$$

Для дальнейшего упрощения обозначим величину $\sum_{j=1}^n \left. \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \right|_{\vec{C}=\vec{C}^s}$ как α_{ij} , после чего получается

система линейных уравнений с постоянными коэффициентами $\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \right|_{\vec{C}=\vec{C}^s}$. Тогда для поиска приближенных решений остается представить c как величину e^{pt} , и для нахождения спектра возможных значений аргумента p воспользоваться собственными значениями матрицы α_{ij} : $\det(\alpha_{ij} - p\delta_{ij}) = 0$.

Полученное алгебраическое уравнение позволяет выяснить уровень устойчивости системы, т.е. решить вопрос о том, как часто возвращается она в исходное состояние после некоторого отклонения. Так, если имеется хотя бы одно решение, действительная часть которого $\text{Re } p > 0$, то контрольная точка $\vec{C}^s$ неустойчива. Устойчивость этой точки возникает при условии, что для всех решений действительная часть $\text{Re } p < 0$.

Траектории в фазовом пространстве вблизи устойчивых особых точек представляют собой так называемый фокус, а траектория движения рассматриваемой подсистемы загрязняющих природную воду примесей приближается к нему (“притягивается”), закручиваясь вокруг него по спирали [20]. В этих случаях временная зависимость $C(t)$ носит колебательный и затухающий характер. Наоборот, колебания усиливаются, если имеются неустойчивые контрольные точки, вокруг которых траектория движения системы совершает вращательные движения с возрастающим радиусом (“разбрасывание”). В промежуточном случае амплитуда колебаний сохраняется, как это показано на рис. 5 а для модельного представления изменчивости показателя качества воды, участвующего в одном из трех гармонических колебаний с периодами 6, 15, 22, соответствующими обнаруженным ранее лагам временного ряда мутности для створа Хабаровска с 6, 15 и 22 членами.

Очевидно, что суперпозиция этих колебаний не может в точности копировать реальную картину для наблюдаемой мутности, по меньшей мере потому, что в реальном случае (рис. 2) не сохраняются постоянными амплитуда колебаний и коэффициент асимметрии.

Непросто сформировать удобно обозримую модель движения гидратированных в сетке водородных связей воды молекул и ионов, подчиняющихся закономерностям такого сложного процесса, как течение. Очевидно, что в этом случае необходимо выделять детерминированную и вероятностную составляющую гидрохимической динамики. Но, все-таки, невозможно игнорировать целый ряд элементов подобия зависимостей, приведенных на рис. 2 г и 5 б.

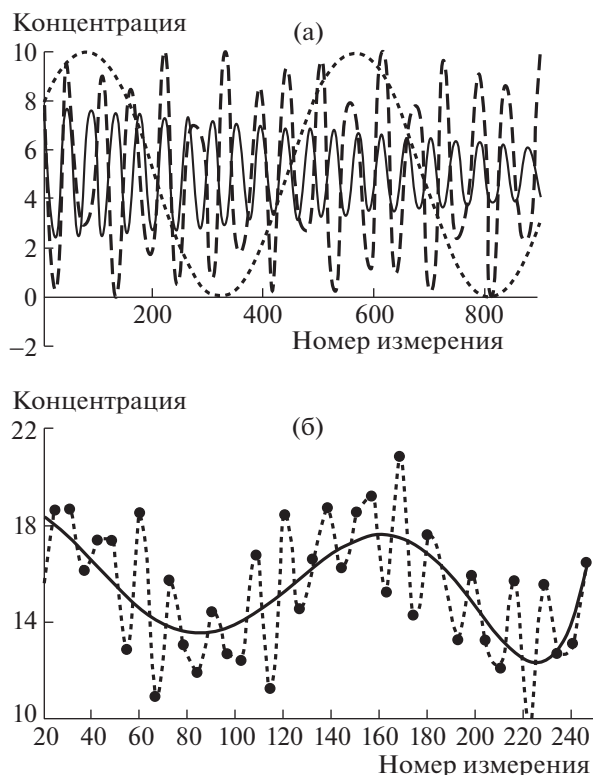


Рис. 5. Модель периодических колебаний с нулевым сдвигом фаз при относительных частотах — $1/6$, $1/11$, $1/22$ (а) и их суперпозиция (б).

В целом же можно утверждать, что предполагаемые в ряде работ, в том числе в [1, 9, 12], сложные, неизвестные ранее динамические процессы формирования гидрохимических показателей сводятся к появлению некогерентных полихроматических колебаний с широким набором колебательных мод. Таковы экспериментально обнаруженные квазициклические изменения качества воды с периодами от ежеминутных до суточных. Возможно, что подобная гидрохимическая динамика обусловлена прямым и обратным каскадами энергии в двумерном турбулентном речном потоке, подсистема примеси в которой склонна к расслаиванию. Что же касается спектра возможных значений аргумента p в водных средах, то результатом наблюдения за ним будет возможность прогнозировать бифуркации, переломные моменты поведения контролируемых показателей. В свою очередь, это откроет возможность предвидеть нежелательные и неожиданно возникающие изменения качества природной воды и избегать их.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilby R., Gilbert J. Hydrological and hydrochemical dynamics / G.E. Petts, C. Amoros (eds). The Fluvial Hydrosystems. Chapman & Hall Ltd, 1996. 322 p.
2. Jordan P., Arnscheidt J., McGrogan H., McCormick S. High-resolution phosphorus transfers at the catchment scale: the hidden importance of non-storm transfers // Hydrology and Earth System Sciences. 2005. 9(6):6. P. 685–691.
3. Palmer-Felgate E.J., Jarvie H.P., Williams R.J., Mortimer R.J.G., Loewenthal M., Neal C. Phosphorus dynamics and productivity in a sewage-impacted lowland chalk stream // Journal of Hydrology. 2008. 351. P. 87–97.
4. Rozemeijer J.C., van der Velde Y., van Geer F.C., de Rooij G.H., Torfs P.J.J.F., Broers H.P. Improving load estimates for NO(3) and P in surface waters by characterizing the concentration response to rainfall events // Environmental Science & Technology. 2010. 44(16). P. 6305–6312. <https://doi.org/10.1021/es101252e>
5. Cassidy R., Jordan P. Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: comparison with near-continuous phosphorus time-series data // Journal of Hydrology. 2011. 405. P. 182–193.
6. Bowes M.J., Palmer-Felgate E.J., Jarvie H.P., Loewenthal M., Wickham H.D., Harman S.A., Carr E. High-frequency phosphorus monitoring of the River Kennet, UK: are ecological problems due to intermittent sewage treatment works failures? // Journal of Environmental Monitoring. 2012. 14. P. 3137–3145.
7. Cohen M.J., Heffernan J.B., Albertin A., Martin J.B. Inference of riverine nitrogen processing from longitudinal and diel variation in dual nitrate isotopes // Journal of Geophysical Research, Biogeosciences. 2012. 117: G01021. <https://doi.org/10.1029/2011Jg001715>
8. Bieroza M., Heathwaite A.L., Mullinger N., Keenan P. Understanding nutrient biogeochemistry in agricultural catchments: the challenge of appropriate monitoring frequencies // Environmental Science: Processes & Impacts. 2014. 16 (7). P. 1676–1691.
9. Kirchner J.W., Feng X.H., Neal C., Robson A.J. The fine structure of water-quality dynamics: the (high-frequency) wave of the future // Hydrological Processes. 2004, May. 18. P. 1353–1359.
10. Heffernan J.B., Cohen M.J. Direct and indirect coupling of primary production and diel nitrate dynamics in a subtropical spring-fed river // Limnology and Oceanography. 2010. 55 (2). P. 677–688.
11. Macintosh K.A., Jordan P., Cassidy R., Arnscheidt J., Ward C. Low flow water quality in rivers; septic tank systems and high-resolution phosphorus signals // Science of the Total Environment. 2011. 412. P. 58–65.
12. Halliday S.J., Skeffington R.A., Wade A.J., Neal C., Reynolds B., Norris D., Kirchner J.W. Upland stream-water nitrate dynamics across decadal to sub-daily timescales: a case study of Plynlimon, Wales // Biogeosciences. 2013. 10. P. 8013–8038.
13. Данилов-Данильян В.И., Розенталь О.М. Гипотеза о причинах сильной изменчивости концентрации примесей в природных водах // Доклады РАН. На-

- уки о Земле. 2023. Т. 509. № 1. С. 114–119.
<https://doi.org/10.31857/S2686739722602502>
14. *Murgatroyd A.L.* River channel patterns: A geographic analysis // Graduate Student Theses, Dissertations, & Professional Papers. 1973. 75 p.
 15. *Klingenberg D., Oberlack M., Pluemacher D.* Symmetries and turbulence modeling // *Physics of Fluids*. 2020. V. 32 (2). P. 1–18.
 16. *Добровольский А.Д., Добролюбов С.А., Михайлов В.Н.* Гидрология. М.: Высшая Школа, 2007. 463 с.
 17. *Орлов А.В., Бражников М.Ю., Левченко А.А.* Формирование крупномасштабного когерентного вихря в двумерной турбулентности // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. Т. 107. Вып. 3. С. 166–171.
 18. *Арнольд В.И.* Математические методы классической механики. 5 изд. М.: Эдиториал УРСС, 2003. 480 с.
 19. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.
 20. *Мандельброт Б.Б.* Фракталы и хаос. Множество Мандельброта и другие чудеса. М.; Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2009. 392 с.

REGULARITIES OF HYDROCHEMICAL DYNAMICS IN A TWO-DIMENSIONAL TURBULENT FLOW OF NATURAL WATER

Corresponding Member of the RAS **V. I. Danilov-Danilyan^{a,*}** and **O. M. Rosenthal^a**

^a*Institute of Water Problems, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^{*}*E-mail: vidd38@yandex.ru*

The variability of the composition and properties of natural waters, which creates numerous difficulties in water use, cannot always be explained by the influence of external influencing factors, such as weathering or leaching of rocks, a change in the phases of the water regime, etc. This is especially true for subdiurnal and subhourly quality variability, which can be caused by complex, previously unknown dynamic hydrochemical processes. Such a conclusion follows from the results of the study of turbidity and pH of natural water given in the work, obtained with an increased frequency of measurements. These results indicate the existence of a quasi-cyclic change in the controlled parameters with different periods, from every minute to daily. The study of observational data allows us to make an assumption that in this case the hydrochemical dynamics is due to direct and reverse energy cascades in a two-dimensional turbulent flow of natural water, in which the impurity subsystem is prone to stratification.

Keywords: natural waters, hydrochemical dynamics, quality variability, turbidity, pH value, quasi-cyclic changes, energy cascades, stratification