Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт водных проблем Российской академии наук»

На правах рукописи

_____
Подпись аспиранта

КРОХИН ГЕОРГИЙ БОРИСОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНОЙ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

Специальность 1.6.21 – «Геоэкология»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
главный научный сотрудник Института водных проблем Российской академии наук, профессор, доктор технических наук
РОЗЕНТАЛЬ ОЛЕГ МОИСЕЕВИЧ

Москва, 2026 г.

Введение……... 4
Глава 1. Факторы формирования и пространственно-временная неоднородность химического состава поверхностных вод……. 10
1.1. Неоднородность показателей, формирующая химический состав природных вод …… 11
1.2. Гидрохимическая характеристика объектов исследования…….. 15
1.2.1. Река Исеть……... 15
1.2.2. Исаковское водохранилище…….. 18
1.2.3. Река Катунь……. 20
1.3. Обзор подходов к изучению колебаний гидрохимических показателей…….. 22
1.4. Выводы по главе 1…… 32
Глава 2. Использование статистических методов для выявления скрытых закономерностей гидрохимических временных рядов……. 34
2.1. Аппроксимация данных аналитическими функциями и оценка достоверности аппроксимации……... 36
2.2. Использование R/S анализа для изучения цикличности изменения показателей качества природных вод……. 44
2.3. Однородность данных как основа для обнаружения эффекта памяти и непериодических циклов……. 56
2.4. Выводы по главе 2…… 69
Глава 3. Поиск связей между гидрохимическими показателями и прогнозирование их концентраций с учетом обнаруженных закономерностей..... 72
3.1. Причинность как отражение зависимости между гидрохимическими показателями……. 72
3.2. Поиск связей между контролируемыми гидрохимическими показателями путем нахождения их коинтегрированности…… 79

3.3. Прогнозирование колебаний концентраций гидрохимических показателей с помощью модели типа SARIMA…… 87
3.4. Выводы по главе 3……. 102
Глава 4. Причины высокой изменчивости концентраций химических веществ в природной воде…….. 105
4.1. Колебания гидрохимических показателей с точки зрения открытых термодинамических систем…… 105
4.2. Явление гидратации и ее влияние на изменение концентраций растворенных в воде веществ……. 107
4.3. Влияние биогеохимических процессов на колебания концентраций химических веществ в воде…… 112
4.4. Выводы по главе 4…… 121
Заключение……... 123
Список литературы…….. 125
Приложение А…….. 131
Приложение Б…….. 132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

В практике оценки качества природных вод традиционно используются либо детерминистические имитационные модели (требующие детального знания гидрологии и химии веществ), либо классические статистические методы (регрессия, корреляция), которые не учитывают нелинейную, нестационарную и фрактальную природу временных рядов концентраций растворенных в воде веществ. При этом огромные массивы гидрохимических наблюдений, накопленные за десятилетия, остаются не полностью использованными – из них извлекаются лишь средние значения, тренды или сезонные компоненты, но игнорируются такие свойства, как долговременная память, внутренняя цикличность, причинно-следственные связи между разными показателями.

Существует необходимость более полной, репрезентативной оценки качества воды в рамках геоэкологического мониторинга, которая опиралась бы не только на знания о химизме и поведении веществ в водной среде, но также и на закономерностях, содержащихся в самих массивах данных. В работе предложен подход, который принимает все известные массивы данных за верные – не рассматриваются ошибки химического анализа, место отбора проб, условия хранения, гидрологическая фаза в момент отбора и т.п. Такой отказ от предварительной фильтрации оправдан тем, что большинство используемых статистических методов (R/S-анализ, коинтеграция, DTW, SARIMA) чувствительны именно к структуре временного ряда, а не к абсолютным значениям. Если данные получены по стандартизованной методике, они могут быть обработаны как есть, без дополнительных гипотез о том, правильно ли отобрана проба или нет.

Цель работы – разработка научно обоснованных принципов анализа гидрохимических данных, дающих возможность выявить закономерности временных рядов (долговременную память, цикличность, причинно-следственные связи) и на этой основе повысить репрезентативность оценки качества

воды, что позволит что позволит более детально изучать имеющиеся данные и повысить качество управления водными ресурсами.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Выявить принципиальные ограничения линейных статистических методов в части их способности работать с нестационарными временными рядами, и обосновав тем самым необходимость перехода к методам нелинейной статистики.

2. Адаптировать и применить нелинейные статистические методы (фрактальный и коинтеграционный анализы) для обнаружения долговременной памяти и устойчивых циклических компонент в гидрохимических временных рядах, а также подтвердить наличие устойчивых долгосрочных (коинтеграционных) и краткосрочных (причинных) связей между гидрохимическими показателями, которые проявляются даже при высокой антропогенной нагрузке.

3. Усовершенствовать методику прогнозирования качества воды, используя выявленную внутреннюю цикличность и данные о неоднородности в качестве альтернативного параметра сезонности в SARIMA-моделях, что повышает точность прогноза по сравнению с традиционным подходом, ориентированным на жесткую сезонность.

4. Рассмотреть колебания концентраций гидрохимических показателей с точки зрения открытых систем: выявить в изменении временных рядов незатухающих автоколебаний, характерных для упорядоченных структур в открытых термодинамических системах; показать, что противофазная динамика временных рядов может успешно описываться с помощью имитационных моделей на основе фазовых портретов и систем простых дифференциальных уравнений.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Временные ряды гидрохимических данных характеризуются эффектом долговременной памяти и внутренними циклическими закономерностями, проявляющимися даже при высокой антропогенной нагрузке.

2. Методы нелинейной статистики позволяют обнаружить устойчивые коинтеграционные зависимости и причинно-следственные связи в динамике временных рядов гидрохимических показателей, что может стать основой для обнаружения общности источников загрязнения водных объектов в рамках геоэкологического мониторинга.

3. Метод прогнозирования на основе SARIMA-моделей с параметром сезонности, равным глубине памяти временного ряда, повышает точность статистических прогнозов и закладывает основу для новых методов прогностических расчетов с учетом обнаруженных закономерностей.

4. В гидрохимическом временном ряду наблюдаются незатухающие автоколебания, проявляющиеся в изменении значений концентраций и отражающие существование упорядоченных структур. Противофазная динамика показателей при этом адекватно воспроизводится имитационными моделями, построенными на основе фазовых портретов и систем простых дифференциальных уравнений.

Научная новизна работы:

- к гидрохимическим временным рядам применён комплекс методов нелинейной статистики, что позволило преодолеть ограничения традиционного анализа, установить факт долговременной памяти и доказать неслучайный характер динамики концентраций, а также выявить устойчивые тренды и скрытые циклические составляющие;

- впервые использован DTW-анализ (динамическая трансформация временной шкалы) для сравнения временных рядов данных на разных створах,

что позволило выявить эффект «наследования» гидрохимического состава воды;

- впервые для гидрохимических данных реализован комплекс «тест причинности Грейнджера – коинтеграционный анализ Йохансена», позволяющий разделять краткосрочные направленные причинно-следственные связи и долгосрочные равновесные соотношения между показателями, что дает возможность создать новую основу для выявления источников загрязнения и прогнозирования геоэкологического состояния водных объектов;

- усовершенствована схема построения модели SARIMA, в которой значение сезонной компоненты устанавливается индивидуально для каждого временного ряда на основе «глубины памяти», что обеспечивает статистически значимое улучшение точности прогноза концентраций загрязняющих веществ по сравнению с моделями с фиксированной годовой сезонностью.

Обоснованность и достоверность результатов

В работе были использованы реальные эмпирические данные, характеризующие химический состав воды на трех различных водных объектах. Полученные в ходе работы результаты проверялись с помощью метрик с соответствующими доверительными интервалами. Для калибровки и верификации прогнозных моделей использовались как общепринятые оценочные методики, так и сопоставление с имеющимися данными гидрохимического мониторинга.

Методология и методы исследования

Методологическая основа работы включает в себя линейные и нелинейные статистические методики. Линейный блок методологии включает статистический подход к аппроксимации временных рядов, критерий однородности Уилкоксона и сезонную моделей SARIMA для построения прогностических зависимостей. Нелинейный блок представлен методом фрактального анализа для оценки долговременной памяти и персистентности рядов (R/S-анализ), алгоритмом динамической трансформации временной шкалы (DTW-анализ) для

проверки гипотез об однородности выборок в условиях неизвестного распределения данных, тестированием на наличие причинно-следственных связей (тест Грейнджера) и коинтеграционным анализом по методу Йохансена с целью выявлению долгосрочных равновесных соотношений.

Практическая значимость исследования заключается в возможности существенного повышения точности оценки качества вод за счёт перехода от усреднённых нормативных показателей к динамическим критериям, учитывающим внутреннюю инерционность и скрытую цикличность временных рядов гидрохимических показателей. Полученные в работе данные о долговременной памяти рядов и причинно-следственных связях позволили сформировать новый подход для совершенствования экологического нормирования. Результаты исследования легли в основу проектов двух национальных стандартов: ГОСТ Р 72538-2026 «Охрана окружающей среды. Охрана водных объектов. Методика оценки риска ошибочного определения фонового содержания загрязняющих веществ в водных объектах» и ГОСТ Р 72527-2026 «Охрана окружающей среды. Охрана водных объектов. Методика выбора очистки системы воды по критерию эффективности», что подтверждено соответствующими актами внедрения (приложение А и Б).

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, в непосредственном участии на всех этапах исследований: при планировании работ, сборе и обобщении научно-технической информации; адаптации и применении комплекса статистических методов для выявления скрытых закономерностей и упорядоченности в динамике гидрохимических показателей, кажущихся хаотичными; установлении причинно-следственных связей между временными рядами гидрохимических показателей, позволяющими их использовать для детального прогнозирования загрязнения вод.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на VII Всероссийском водном конгрессе (20-22 июня 2023 г., Москва), Международной научно-технической конференции «Науки о Земле» (online 29-30 апреля 2024 г., Владивосток), VIII Всероссийском водном конгрессе (18-20 июня 2024 г., Москва), IX Всероссийском водном конгрессе (08-10 апреля 2025 г., Москва).

Структура работы. Диссертация состоит из четырех глав, введения, заключения, списка литературы и двух приложений. Работа выполнялась в лаборатории управления водными ресурсами Института водных проблем РАН в рамках тем государственного задания № FMWZ-2022-0002.

Благодарности. Диссертант выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, д.т.н., главному научному сотруднику ИВП РАН Розенталю О.М. за предоставление данных, консультации, внимание к работе и постоянную поддержку. Автор также признателен за всестороннюю помощь научному руководителю ИВП РАН, д.э.н., член-корр. РАН Данилову-Даниляну В.И., выражает благодарность всем сотрудникам ИВП РАН за содействие в работе над диссертацией.

Глава 1. ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Задача обеспечения устойчивого водопользования оказывается тем более актуальной, чем экономика и качество жизни населения зависят от состава и свойств природной воды. Водные ресурсы имеют повышенную ценность для человека и характеризуются многоцелевым использованием. Это определяет их системообразующую роль, которую они играют в биосфере, гидросфере и техносфере Земли. Благодаря своим уникальным свойствам, в частности высокой растворяющей способности воды, гидросфера является глобальным аккумулятором химических веществ.

Среди факторов, определяющих химический состав природных вод, на сегодняшний день принято определять главные и второстепенные, а также прямые и косвенные. К главным факторам относят определяющие конкретный гидрохимический тип вод (карбонатные, хлоридные и т.д.). Второстепенные же факторы способствуют привнесению в воду компонентов, придающих воде некоторые особенности без изменения её типа. Что касается прямых факторов, то под ними имеют ввиду непосредственно влияющие на химический состав (почвы в поймах рек, горные породы). Косвенные же факторы оказывают опосредованное влияние через прямые, например, гидродинамический режим реки, влияющий на скорость размывания горных пород.

По характеру воздействия формирующие гидрохимический состав вод факторы разделяют на следующие большие группы:

– физико-географические (климатические условия, рельеф, почвенный покров);

– геологические (состав горных пород, гидрогеологические условия);

– физико-химические (химические свойства элементов, гидродинамический режим);

– биологические (растения и живые организмы);

– антропогенные (любая человеческая деятельность, например, сброс сточных вод).

Состав природной воды определяет предшествующий ему путь, совершенный в процессе круговорота. Количество и состав растворенных в воде химических соединений зависят от тех веществ, с которыми она взаимодействовала, и от условий, в которых происходило это взаимодействие. Поэтому характер формирование природных вод зависит от сочетания и интенсивности проявления вышеуказанных факторов. Для поверхностных вод большее влияние оказывают физико-географические и биологические факторы, а в связи с развитием промышленности немалую роль стали играть и антропогенные, что проявляется ухудшением качества воды во многих водных объектах.

1.1. Неоднородность показателей, формирующая химический состав природных вод

Несмотря на то что человечество на протяжении тысячелетий эксплуатирует водные системы, а наука шагнула далеко вперед, многие особенности их динамики все еще остаются недостаточно изученными. Вследствие этого пока не принимается во внимание, что перемещение водных масс как нестационарный природный процесс характеризуется структурной перестройкой различных показателей, в том числе физических величин.

Так, в первой половине двадцатого века Прандтлем наряду с основным поступательным течением потока под действием силы, равной проекции величины гравитационного притяжения на направления движения, происходит также их поперечная циркуляция – «вторичные течения второго рода», обусловленные неравномерным распределением касательных напряжений в условиях турбулентной и молекулярной вязкости [1]. Экспериментальные данные, чья детальность и достоверность возрастают с развитием измерительных тех-

нологий, указывают на несостоятельность классических моделей, предсказывающих эволюцию резких границ в стратифицированных системах под действием диссипативных факторов. Продолжительность такого «размывания» часто не соответствует масштабу собственных диссипативных времен. При смешении разбавленных водных растворов электролитов в колбе наблюдается быстрое выравнивание концентраций, сопровождаемое опалесценцией в области контакта жидкостей и увеличением вещественной составляющей диэлектрической проницаемости в мегагерцовом диапазоне частот.

Напротив, потоки объединяющихся рек порой не смешиваются на протяжении многих километров вдоль по течению, что хорошо видно в случае разноцветных речных вод. В связи с этим представление о пространственно-временном распределении показателей качества вод нельзя считать окончательно сформированным. Хотя оно и зависит от внешних источников и стоков примесей, последние не всегда имеют решающее значение, на что указывают многие факторы:

– периодическое повышение концентраций некоторых загрязняющих воду веществ в р. Исеть от сбросов сточных вод в черте города Екатеринбурга прослеживается в пределах сотен метров, а непериодическая однородность тех же веществ сохраняется и в дальнейшем течении реки, что показывают результаты химического анализа образцов воды с нижерасположенных створов [2];

– на р. Катунь в районе с. Тюнгур наблюдается резкое увеличение концентрации общего железа по сравнению с концентрацией на верхнерасположенном створе Теректа (рис 1.1). При этом сохраняется и даже повышается неоднородность состава воды, хотя берега реки слабо засолены, а ложе характеризуется геохимическим постоянством;

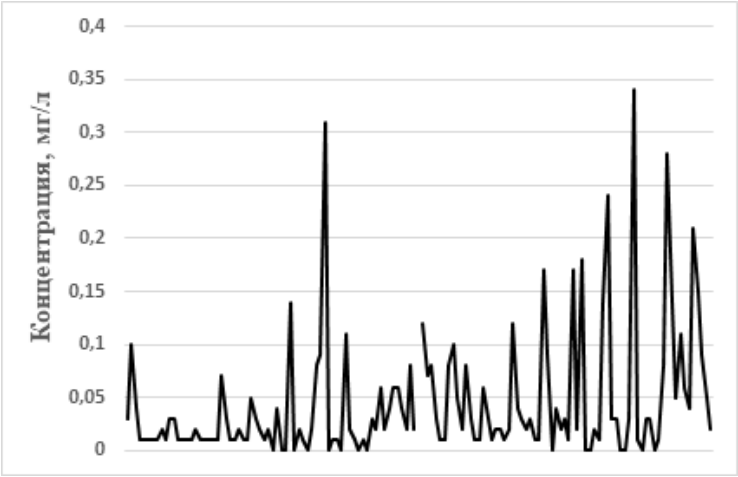

Рисунок 1.1. Динамика изменения концентрация общего железа. До разрыва – Теректа, после – Тюнгур

– результаты исследований состава воды р. Катунь на створе 0,3 км выше с. Тюнгур показывают, что среднеарифметические концентрации для целого ряда веществ близки к их среднеквадратичному отклонению [3].

Несмотря на то, что факторы формирования гидрохимического состава и типизация водных объектов РФ детально изучены, что отражено в ежегодных государственных докладах «О состоянии и использовании водных ресурсов», представленные в них усреднённые показатели качества воды не отражают высокие и пиковые уровни загрязнения. Данные об экстремально высоких уровнях загрязнения представлены фрагментарно, тогда как реальная динамика водной среды характеризуется значительными непрерывными колебаниями – например, суточные изменения концентраций примесей могут достигать порядковой величины.

Между тем, такие колебания отмечаются в работах не только отечественных [4-8], но и зарубежных авторов [9-11]. Недооценка изменчивости показателей концентрации загрязнителей в воде природных источников обусловливает 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.

Несостоятельными являются попытки объяснить высокую дисперсию концентраций загрязнителей в речных системах исключительно внешними факторами – природными (литология бассейна, геохимические провинции, выветривание, сезонная динамика подземного стока) или антропогенными (вариабельность промышленных сбросов, диффузный сток). Хотя эти факторы объективно влияют на состав вод, они не проясняют:

– природу десятикратных суточных колебаний состава вод, дренирующих болотные массивы, где окислительно-восстановительные процессы не могут быть единственным механизмом [9];

– аналогичную резкую изменчивость состава талых вод [10];

– гиперчувствительность качества воды к незначительным изменениям глубины и скорости потока [11];

– генезис сильных квазипериодических возмущений минерализации, остающийся невыясненным.

В промышленных регионах нестабильность качества воды традиционно связывают со сбросами сточных вод. Однако, вопреки устоявшимся представлениям, сточные воды не могут быть единственной причиной экстремальной вариабельности загрязнителей ниже створов полного смешения (≤1 км от точки сброса). Даже при неполном смешении (5–10% неоднородности) вариабельность загрязнителей не может достигать значений, где стандартное отклонение сопоставимо или превышает среднюю концентрацию – это противоречит принципам турбулентной диффузии.

Описанные закономерности характерны для всех проанализированных гидрохимических показателей. Такие согласованные изменения не могут в полной мере быть объяснены экзогенными факторами, поэтому доминирующем механизмом становятся внутренние факторы, например, самоорганизация речного потока, генерирующая локальные градиенты давления и скорости. Наблюдения демонстрируют парадоксальное усиление пространственной вариабельности концентраций загрязнителей вдоль речного русла, включая

слабо антропогенные участки. Это противоречит прогнозам, основанным на диссипативных моделях, и подтверждает доминирующую роль эндогенных (внутренних) гидродинамических факторов в перераспределении примесей. Исследование таких факторов, помимо научного интереса, имеет практическое значение для понимания механизма формирования качества природных вод и снижения риска водохозяйственных ошибок.

1.2. Гидрохимическая характеристика объектов исследования

Исследование в области поиска закономерностей формирования качества природных вод выполнялось на примере трех водных объектов. Выбор был обусловлен различной степенью антропогенного влияния: максимальная для реки Исеть, умеренная для Исаковского водохранилища и минимальная для реки Катунь. В данном параграфе будет представлена гидрографическая характеристика рассматриваемых объектов и определены основные факторы, влияющие на химический состав их вод.

1.2.1. Река Исеть

Исеть – одна из крупнейших водных артерий Урала и Западной Сибири, протекающая по территории Свердловской, Курганской и Тюменской областей, является левым притоком реки Тобол. Длина составляет 606 км, площадь водосборного бассейна 58,9 тыс. км^2, среднемноголетний расход по Свердловской области – 5,5 м^3/с. Питание преимущественно дождевое и снеговое (около 70%). Ледостав с ноября по апрель, половодье – апрель-май с подъёмом уровня воды до 3-4 метров, межень – летне-осенняя с минимальным расходом воды. Средние высоты долины реки: по правобережью 280 – 300 м, по левобережью 250 – 270 м [12].

Река берет свое начало из водохранилища Исетское, расположенного в 25 км к северо-западу от Екатеринбурга, и первые 20 км имеет выраженный горный характер с перекатами и порогами. Русло в районе города отличается сильной зарегулированностью: из-за постройки четырёх плотин и образования

водоёмов (прудов) сток реки принял озёрный характер. Все пруды расположены в черте города: Верх-Исетский, Городской, и Нижне-Исетский. В среднем течении на выходе из города и до г. Каменск-Уральский река имеет типичный равнинный характер с расширением долины. Нижнее течение (от Каменск-Уральского до устья) течение спокойное, имеются меандры и старицы.

В работе будут рассматриваться гидрохимические показатели воды на створах города Екатеринбурга (5,2 км выше города, в центре города и 7,2 км ниже), деревни Калюткино и в районе Каменск-Уральского (20 и 5,3 км выше города, а также 9,3 км ниже) (рис. 1.2.1).

Рисунок 1.2.1. Исследуемый участок реки Исеть

Пространственная динамика качества воды при продвижении от истока к устью выглядит следующим образом:

– В верхнем течение (створ 5,2 км выше города) минерализация составляет порядка 200-300 мг/л. Геологическое строение бассейна представлено кристаллическими породами, поэтому наблюдается преобладание гидрокарбонатов. Воды реки на данном участке относят к гидрокарбонатным кальциево-магниевым. Основными факторами формирования химического состава помимо геологических факторов являются гидродинамический режим, а

также большое количество ручьев и мелких рек, впадающих в Исетское водохранилище.

– В среднем течение, начиная со створа в черте города Екатеринбурга и заканчивая створом 9,3 км ниже Каменск-Уральского, минерализация составляет порядка 500-1200 мг/л. Река Исеть на протяжении ряда лет является наиболее загрязненной рекой на территории России. Экологическая обстановка очень напряженная, качество воды остается крайне неудовлетворительным и принимает хронически опасный характер. На формирование химического состава воды на данном участке значительное влияние оказывает зарегулированность прудами и водохранилищами. В Екатеринбурге в 2024 году вода оценивалась как «очень грязная». В пункте наблюдения ниже г. Екатеринбурга обнаруживались остаточные количества хлорорганических пестицидов. Содержание ДДД и его метаболита ДДЭ колеблется 0,0007 до 0,008 мкг/л в воде. В результате поступления «чрезвычайно грязных» вод рек Решетка и Патрушиха, сточных вод предприятий и ливневого стока с территории города ниже г. Екатеринбурга вода по качеству ухудшается до «чрезвычайно грязной» и сохраняет этот класс качества до границы Каменск-Уральского района, принимая хозяйственно-бытовые и промышленные сточные воды городов Арамиль, Каменск-Уральский и воды р. Сысерть, относящийся к категории грязных. Качество воды характеризуется высоким среднегодовым содержанием загрязненных веществ: марганца 13 ПДК, нефтепродуктов 6,4 ПДК, железо общего – 3,6 ПДК, цинка 4,6 ПДК, легко окисляемых веществ; азота аммонийного 1,3 ПДК, азота нитратного 2,2 ПДК [13].

– Хотя минерализация в нижнем течении несколько снижается (500-800 мг/л), качество воды остается крайне низким ("чрезвычайно грязная" сохраняется до границы области). Стабилизация уровня загрязнения (без значительного дальнейшего роста) связана с ролью прудов как естественных отстойни-

ков, задерживающих часть взвешенных веществ и связанных с ними загрязнителей, на фоне продолжающегося, но менее концентрированного антропогенного воздействия.

Таким образом, река Исеть на большей части своего русла (особенно в среднем течении) служит ярким примером водного объекта, испытывающего экстремальную антропогенную нагрузку. Формирование химического состава и качества ее вод в этом регионе определяется не столько природными факторами (геология, климат), сколько прямым и масштабным загрязнением от промышленных центров и урбанизированных территорий. Качество воды на всех створах согласно УКИЗВ варьируется от 4-го класса (грязная) до 5-го (экстремально грязная).

1.2.2. Исаковское водохранилище

Расположено в Луганской области (ЛНР), в 6–9 км от Алчевска. Создано в 1954 году на реке Белая для обеспечения технической водой Алчевского металлургического комбината (АМК). Площадь – 3,7 км²; объём – 0,025 км³; максимальная глубина – 22–27 м, высота над уровнем моря – 110 м (рис. 1.2.2).

Исаковское водохранилище расположено в районе интенсивной угледобычи, что определяет уникальные геологические и гидрогеологические особенности его бассейна. Бассейн реки Белая (основной приток водохранилища) подработан шахтами Романовская и им. Артема. Глубины подработки русла достигают опасных значений, вызывая деформации речного ложа и инфильтрацию воды в подземные горизонты. На отдельных участках зафиксировано снижение расхода воды на 20-30% из-за нарушения гидрогеологического режима. После консервации шахт в 2020 году и как следствие прекращения шахтного водоотлива, в купе с многолетним повышением температуры, сток реки сократился на некоторых участках на 40,7% (с 1475 до 875 м³/час) в мае 2021 г, что привело к падению заполнения водохранилища до критического уровня в 66%. В связи с сокращением притока и усилением испарения

из-за климатических изменений общая минерализация повысилась в среднем на 15-20%. Но, благодаря расчистке русла в 2021, приток увеличился до 6,900 $м^3$/час, что помогло полностью заполнить водохранилище [14-16].

Рисунок 1.2.2. Исаковское водохранилище

Тип воды определяется как гидрокарбонатно-сульфатный с тенденцией к засолению. По данным ежедневного гидрохимического мониторинга, проводимого аккредитованной лабораторией Алчевской городской санитарно-эпидемиологической станцией за 2014-2022 гг, нормируемые показатели в среднем соответствуют установленным требованиям, хотя они нарушаются отдельные моменты времени для некоторых веществ, вероятно по причинам неудовлетворительной очистки сточных вод [17-18].

В целом, Исаковское водохранилище является примером умеренно-нарушенной водной системы, где техногенные факторы изменяют природные процессы, влияя на формирования химического состава вод; но при этом сохраняется потенциал для восстановления при своевременном вмешательстве. УКИЗВ определяет класс качества воды от 2-го (слабо загрязненная) до 3-го (загрязненная).

1.2.3. Река Катунь

Катунь – левая составляющая Оби, берет начало из ледников Геблера и Катунского на южном склоне горы Белухи, входящей в состав Катунского хребта, на высоте 3440 м над уровнем моря; сливается с рекой Бия в 22-х км на запад от г. Бийска, образуя крупнейший магистральный водоток Евроазиатского материка – реку Обь. Питание на 70% снеговое (особенно в верховьях), 30% – дождевое. Половодье – апрель-июнь с подъёмом уровня воды до 4-5 метров, межень – зимняя с минимальным расходом воды.

Большую часть своего стока (566 км) Катунь протекает по территории Республики Алтай, среди горных вершин и хребтов Алтайской горной системы, и лишь на последних 122-х километрах течет по предгорной равнине в пределах Алтайского края. Общая длина Катуни равняется 688 км, площадь водосборного бассейна – 60900 км2, суммарное падение воды в реке составляет 3240 м, при среднем уклоне водотока 4,70 ‰. Почти на всем своем протяжении Катунь – горная река, и только на последних 76 км нижнего течения (после впадения р. Иша) она течет по открытой предгорной равнине, приобретая характерные черты для равнинной реки (рис. 1.2.3) [19-20].

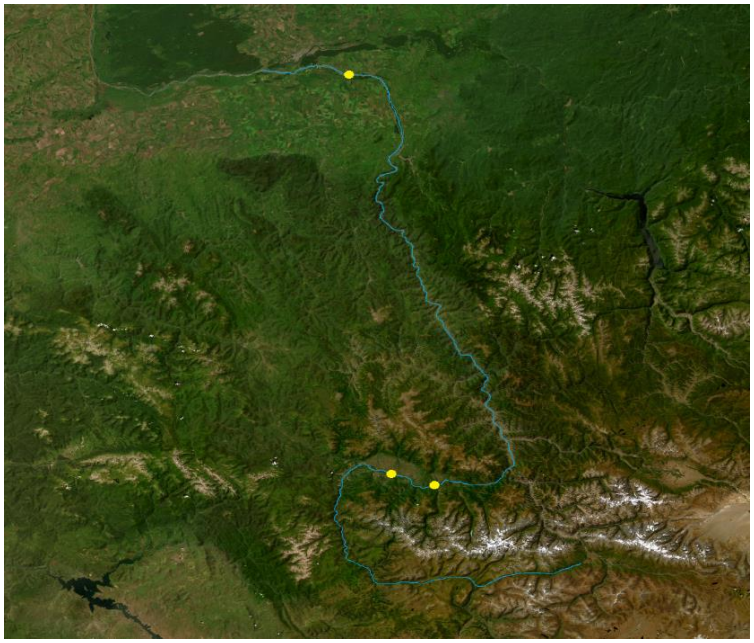

Рисунок 1.2.3. Исследованный участок реки Катунь

Отбор проб на створе Теректа производился в месте впадения реки Большой Теректы в Катунь. Большая Теректа является притоком реки Катунь. Устье впадения находится на расстоянии 475 км от истока Катуни, с левого берега, длина реки около 40 км, Большая Теректа берет начало среди возвышенностей предгорья Горного Алтая, высота вершин которых варьируется от 1500 до 2000 метров. Воды Большой Теректы и Катуни одинаковы по составу, ПДК не превышены почти по всем веществам. Превышение по взвешенным веществам объяснимо содержанием большого количества взвесей, образованных из перемолотых горных пород. Высокие концентрации гидрокарбонатов, катионов кальция и магния также связаны с горным характером Катуни на данном участке. Повышенное содержание аммиака на некоторых участках, вероятно, связано с животноводством, а именно с наличием в долине нескольких мараловодческих хозяйств. Тип воды гидрокарбонатно-кальциевый с преобладанием ионов Ca^{2+} и HCO_3^-.

Измерение показателей качества воды на створе Тюнгур проводилось на реке Катунь 0,3 км выше одноименного села. Показатели качества воды близки к значениям на створе Теректа (расстояние по руслу реки 43 км), что подтверждают результаты гидрохимического мониторинга.

В 186 км от истока Катунь резко меняет свое направление и многие свои характеристики, в том числе гидрохимические, в связи с протеканием по крупной Уймонской межгорной котловине. Горная река приобретает черты равнинной реки со сложно разветвленным руслом, широкой проймой, активными деформациями берегов и русловых образований. На протяжении всего последнего участка русло у Катуни сложноразветвленное, многорукавное, пойменно-островное, нестабильное во времени и в пространстве. Створ Кокша находится в 40 км от устья Катуни в месте впадения одноименной реки в воды Катуни. По гидрохимическому составу воды обоих рек одинаковы, с низким содержанием взвешенных веществ, а по минерализации относятся к пресным или даже

ультрапресным. Столько малое общее солесодержание, возможно, связано с обильным подземным питанием реки.

Катунь демонстрирует модель саморегулирующейся речной системы, где гидрохимический состав формируется исключительно природными факторами. Её ключевая ценность – сохранение фоновых параметров качества воды, утраченных в антропогенно-нагруженных водных объектах (Исеть, Исаковское водохранилище). Качество воды по УКИЗВ соответствует 1-му классу (условно чистая) на створе Кокша и 2-му классу (слабо загрязненная) на створах Теректа и Тюнгур, расположенных в животноводческих районах.

1.3. Обзор подходов к изучению колебаний гидрохимических показателей

Многочисленные исследования показывают, что гидродинамическое воздействие водного потока является важным фактором в перераспределении частиц примеси, что как следствие приводит к пространственно-временной изменчивости их концентраций.

При моделировании сезонных изменений качества воды выбор методики определяется конкретными задачами разрабатываемой модели. Краткосрочное прогнозирование динамики опирается преимущественно на детерминистические модели, в отличие от долгосрочных задач проектирования и разработки стратегий водного менеджмента, где необходимы статистические модели. При детерминистическом моделировании преобладают имитационные модели. Они учитывают движение и превращение веществ и строятся на представлении водосбора как совокупности характерных ландшафтных единиц, например, модель ECOMAG. Качественно настроенные модели этого типа способны оценивать динамику водного состава при изменении климата или гидрологического режима водного объекта. Ключевое же ограничение их использования — сложность калибровки из-за большого числа параметров, для определения которых нужна масштабная информационная база.

Статистические методы, используя данные долгосрочных наблюдений, могут определять вероятность различных уровней качества речной воды по сезонам. Применяемый инструментарий варьируется: от базовых эмпирико-статистических моделей (через выдвижение и тестирование гипотез) до интегральных вероятностных моделей, прогнозирующих статистические распределения концентраций загрязнителей на основе физических принципов. Далее будет представлен обзор литературных материалов, где применяются различные подходы к исследованию изменчивости гидрохимических показателей вод.

Имитационное моделирование гидрохимических показателей, как правило, основано на расширении устоявшихся гидрологических моделей посредством добавления блоков химических превращений, что дает комплексные модели миграции и трансформации ингредиентов.

Например, имитационная модель DELWAQ использовалась для оценки состояния воды эстуария реки Шельды в Нидерландах. В работе [21] произведена адаптация модели для изучения процессов изменения гидрохимических показателей, которые потом использовались для решения следующих задач: оценка качества воды при сокращении бытовых стоков и проведении руслоочистительных работ. Модель учитывает, как медленно протекающие в водной среде химические процессы, например, выделение металлов в результате окисления сульфидов, кислородных и азотных процессов, так и рассчитанные на основе химического равновесия мгновенные процессы, зависящие от содержания растворенного кислорода, pH и температуры. Содержание и изменение углекислого газа в воде рассчитывалось в том числе при помощи кинетического уравнения первого порядка с зависимостью от температуры и кислорода. А концентрации сульфатов, натрия, калия, кальция и магния были рассчитаны на основе измеренных концентраций хлоридов и характерных соотношений ионов в природной воде. Также точность моделирования колебаний растворенных веществ повышает то, что помимо общепринятого расчета на

основе расхода воды (в конкретном случае усредненный по приливам адвективный перенос) используется один из статистических методов – дисперсия, позволяющая оценить поведение концентрации с учётом сброса сточных вод.

Другим примером является использование гидрохимической модели AHM, для прогнозирования колебания концентраций растворенных веществ в бассейне озера Эмеральд. AHM — это полураспределённая модель, которая имитирует водоразделы Альп и учитывает, как гидрологические, так и биогеохимические процессы, влияющие на состав водотоков. Исследуемый участок разбивается на три наземные части: горная порода, почва, ручей или озеро. Каждая наземная часть состоит из характерных различных компонентов, представляющих снежный покров, поверхностный сток, поглощение фильтрация в почву и др. В рамках такой структуры набор параметров определяет направление потока от горной породы к почве, а затем последовательно в ручей или озеро. AHM может производить расчет с ежемесячным или еженедельным временным шагом. Характерной особенностью является уравнение выветривания минералов:

$$Mol = Ak[H^+]^{\alpha}, \qquad (1.1)$$

где A - общая площадь поверхностей, участвующих в реакции, H^+ концентрация ионов водорода, а k и α – константы [22].

На основании данных о расходе воды и количестве осадков, было произведено моделирование за период в 47 лет. Хотя результаты были стабильными на протяжении всего периода, при моделировании концентраций некоторых основных катионов оснований и кремнезема наблюдались расхождения, что указывало на отсутствие процесса или неточное представление о выветривании минералов в модели.

Имитационная модель WASP5 [23] нашла применение в исследовании формирования водного и химического стока р. Санти (Северная Каролина). Целью моделирования было получение пространственно-временных характеристик гидрохимических параметров оз. Марион, куда впадает река. Отметим,

что модель интегрирует блоки, описывающие развитие фитопланктона, в дополнение к собственно гидрохимическим процессам.

Из отечественных моделей наибольшее распространение получила модель ECOMAG-HM [24]. Архитектура модели объединяет два основных компонента: подмодель генерирования стока и подмодель, описывающую перенос и трансформацию загрязняющих веществ в речных бассейнах. Гидрологическая составляющая охватывает ключевые процессы континентального гидрологического цикла: формирование и таяние снега, замерзание и оттаивание почвы, инфильтрацию атмосферных осадков, испарение, колебания влажности почвы, а также образование поверхностного, подповерхностного, грунтового и речного стока. Теоретическая основа (уравнения), алгоритмическая реализация и процедуры апробации этого компонента детально изложены в ряде работ [25-26]. Гидрохимическая подмодель, моделирующая миграцию консервативных загрязняющих в речных бассейнах, включает следующие процессы: поверхностную аккумуляцию загрязнителей, их растворение атмосферными осадками, инфильтрацию в почвенный профиль и взаимодействие с почвенной матрицей (раствором и твердой фазой). Перенос растворенных загрязняющих веществ осуществляется всеми составляющими речного стока (поверхностной, подповерхностной, грунтовой, русловой). Массовый вынос загрязняющих веществ рекой с бассейна является функцией: гидрологических факторов (доли различных генетических компонентов стока) и геохимических факторов (совокупной нагрузки природного и антропогенного происхождения). Поэтому ввиду прямой зависимости режима растворенных ЗВ от интенсивности гидрологических процессов, выходные характеристики гидрологического модуля используются как входные параметры для гидрохимической подмодели. В работах [27-28] пространственно-временные особенности формирования качества воды и химического стока тяжелых металлов (Cu, Zn) в бассейне Нижнекамского водохранилища изучены с применением модели ECOMAG-HM.

Верификация модели на основе гидрологических и гидрохимических наблюдений подтвердила высокую точность расчета стока, однако, удовлетворительное соответствие смоделированных и фактических концентраций металлов в водотоках бассейна.

Использующиеся при детерминистическом подходе различные имитационные модели во всех рассмотренных работах имеют одну общую особенность: прямую зависимость концентрации растворенного вещества от расхода воды и количества выпавших осадков, что позволяет хорошо моделировать и изучать сезонную, но не более частую изменчивость гидрохимических показателей. Безусловно, внешние факторы являются значимыми, но не ключевыми для исследования пространственно-временной изменчивости воды, понимание которой важно для решения долгосрочных задач в области устойчивого управления водными ресурсами. К тому же необходим доступ к специализированным программным продуктам, что также затрудняет широкое применение подобного рода моделей.

Применяемые на сегодняшний день статистические подходы в основном нацелены на получение статистических зависимостей для рядов данных, характеризующих показатели качества воды. При прогнозировании вероятностных характеристик качества воды, в особенности экстремальных уровней загрязнения, представляющих угрозу для водных экосистем и источников водоснабжения, целесообразно применение интегральных моделей. Такие модели применяются на уровне всего водосбора и включают параметры, обеспечивающие учет стохастичности, переход к вероятностному описанию и получение искомых вероятностных распределений.

В [29] данные гидрохимического мониторинга были использованы для изучения влияния физико-химических факторов на качество воды в устье реки в условиях засухи. Рассчитанные сезонные и месячные средние значения тестировались с помощью статистических методов на предмет существенных различий. После этого были построены регрессионные модели для объяснения

изменений гидрохимических показателей в период до наступления засухи и в засушливые периоды. Коэффициент корреляции был использован для установления существенных различий в моделях, а также для того, чтобы сделать выводы о влиянии низкого расхода, вызванного засухой, на качество воды. Обнаружены значительные сезонные различия в показателях расхода, содержании хлоридов, температуры и взвешенных веществ. Регрессионный анализ согласуется с этими результатами и подчеркивает важность связанных с засухой изменений стока для определения качества воды в устье реки. Данный статистический подход может использоваться для отражения общих зависимостей, однако, не в полной мере подходит для выявления закономерностей колебаний изучаемых параметров. В работе проверятся распределение исходных данных, которое для некоторых веществ не является нормальным. Но так как регрессионные модели применимы только в строгой постановке, если распределения нормальны, то авторы прибегают к предварительной обработке данных для нормализации распределения. Такая обработка может слишком сильно изменить данные, что в свою очередь скажется на корректности выводов.

Существует ряд работ с применением статистических методов для изучения изменения концентрации взвешенных веществ в воде. Хотя взвешенные вещества имеют фракционный состав, который важен с точки зрения гидродинамики, в большинстве исследований ограничиваются измерением общей мутности без разделения на фракции. Такой подход широко используется для решения задач, связанных с транспортом донных наносов. В исследование [30], выполненное на реке Реветазон в Коста-Рике была проанализирована связь между концентрацией взвеси (L) и расходом воды (Q). Так как большинстве случаев концентрация взвешенных веществ имеет логнормальное распределение, то связь описывается степенной функцией вида:

$L \sim \alpha Q^b$, где где α и b — постоянные коэффициенты.

После логарифмирования всех данных и построения линейной регрессии (R^2 = 0,86) со скорректированным (на смещение) обратным преобразованием получили α = 0,000427 и b = 3,476. Полученное значение показателя степени b = 3,476 согласуется с ранее установленным законом в работе [31] (где b = 3). Особую ценность представляет статистический подход, позволивший выделить указанную зависимость на фоне значительного разброса измерений и достоверно оценить величину b, хотя он и не обеспечил анализ вариабельности этого параметра.

В период паводков мутность резко повышается из-за поверхностного стока с водосборной территории и размыва донных наносов, содержащих большое количество опасных загрязняющих веществ (тяжелых металлов, нефтепродуктов, фенолов и др.). Такое повышение мутности сопровождается также ухудшением некоторых органолептических и обобщенных показателей.

Статистические распределения мутности и расхода речной воды рассматриваемые в целях повышения качества водоочистных сооружений представлены в [32]. Найдена статистическая связь между этими величинами по уравнению из исследования [31] и указан интервал значений расходов, в котором справедлива степенная зависимость мутности от расхода с показателем степени b = 0,8. Показано, что при высоком содержании взвешенных веществ в воде их концентрация перестает зависеть от расхода. Также выдвинуто предположение что в период паводка можно ожидать определенной корреляции между мутностью и другими показателями качества воды. Тогда на основе прогноза мутности, полученного, например, по прогнозу интенсивности паводка, можно судить и о других скоррелированных с ней показателях. Но последнее предположение требует проведение дополнительных проверок, например, теста на причинность Гранджера для исключения противоречий.

Применение спектрального анализа позволило достичь определенного прогресса в понимании формирования химического стока с водосборов. В [33] проанализирован 17-летний временной ряд еженедельных данных для реки

Хафрен в Уэльсе и показано, каким образом спектральный анализ долговременных метеорологических и гидрохимических данных можно использовать для суждений по поводу распределения времен пребывания на водосборе и времен запаздывания реагирующих примесей в масштабе всего водосбора. Показано, что частый отбор проб (например, суточный или субчасовой) особенно полезен для выявления кратковременной химической динамики, которая наиболее ясно отражает взаимодействие подповерхностных химических и гидрологических процессов. Установлено, что флуктуации времен пребывания сильнее демпфируются в речной сети, чем в атмосферных осадках. Химический спектр мощности, который в осадках выглядит как белый шум, при переходе к водотоку преобразуется в 1/f шум. Последний свидетельствует о наличии разномасштабных (по времени жизни) флуктуаций концентраций ингредиентов в потоке и о том, что интенсивность флуктуаций (спектральная плотность) обладает свойством масштабной инвариантности, т.е. сохраняет характер зависимости от частоты при преобразовании масштаба.

Особый интерес представляет моделирование изменчивости микробиологических загрязнений в водных системах, чему посвящены множество работ отечественных и зарубежных ученых [34-35]. Так, в работе [36] на примере колиформных бактерий в озере Киннерет (Израиль) распределение их численности аппроксимировались двумя параметрическими моделями: усеченным распределением Лапласа и распределением экстремальных значений. Ключевое преимущество таких параметрических описаний перед эмпирической функцией распределения — их способность к экстраполяции: корректно параметризованные модели позволяют оценивать вероятности событий, не представленных в исходной выборке (и потому отсутствующих в эмпирическом распределении). Выбор моделей авторы обосновывают ссылками на теорию популяционной динамики, включая [37]. Стоит отметить, что обе модели принадлежат к классу экспоненциально убывающих распределений. Это озна-

чает априорное задание экспоненциального характера асимптотики (поведения «хвостов» распределения при экстремальных значениях). Методологически более обоснованным был бы подход, где тип асимптотики (экспоненциальный, степенной и т.д.) не предполагается заранее, а выводится из анализа физико-биологических механизмов, определяющих динамику микробного сообщества.

Традиционно статистические прогнозы опираются на стандартные распределения вероятностей, выбранные по принципу наилучшего соответствия эмпирическим данным. Однако такой выбор не имеет физико-химического обоснования и лишает результаты содержательной интерпретации. В отличие от этого, в [7] статистическое распределение не подбирается эмпирически, а выводится теоретически: через анализ макродинамики процессов, учет их стохастической природы, построение статистического ансамбля и решение уравнения для плотности распределения. Это позволяет дать содержательную интерпретацию результатов для показателей качества воды.

Представлена вероятностная модель для определения распределения концентраций примесей в речной воде. Модель основана на балансовых уравнениях вещества и воды для всего речного бассейна, из которых выводится уравнение концентрации в замыкающем створе. Ключевым элементом является учет стохастичности атмосферных осадков, аппроксимируемых белым шумом, что преобразует исходное уравнение в стохастическое. Применение вероятностного подхода позволило сформулировать уравнение Фоккера–Планка для плотности вероятности. Его аналитическое решение соответствует логнормальному распределению. Число параметров распределения было сокращено с четырех до двух путем их агрегации. Данное двухпараметрическое логнормальное распределение применено к анализу временных рядов расхода воды и показателей качества воды реки Москвы, включая гидрохимические (мутность, цветность, перманганатная окисляемость, щелочность, хлориды) и микробиологические (общее микробное число) параметры. Во всех случаях

подтверждена адекватность логнормального закона и выявлена сезонная изменчивость его параметров, проявляющаяся в расщеплении распределения на отдельные логнормальные ветви. Преимущественно наблюдается бимодальность, соответствующая периодам межени и паводков. Исключение составила мутность, имеющая тримодальное распределение и цветность (унимодальное распределение без сезонного расщепдения). Полученные вероятностные модели позволяют оценивать риски различных гидрохимических и микробиологических событий, включая экстремальные уровни загрязнения.

Однако, при всей содержательности физико-химической модели, лежащей в основе предложенного метода анализа изменения химических показателей состава воды, требуется дополнительная проверка некоторых гипотез. Например, гипотеза о пропорциональности $V \sim M$ и $Q \sim W$ (или ее линейной аппроксимации) требует эмпирической проверки для разных типов веществ, так как изначально она применима к взвешенным веществам, к тому же это справедливо только для стационарного состояния. Интерпретация двух ветвей для рассматриваемых веществ (сезоны, фазы стока) логична, но сам факт расщепления противоречит исходной модели, выводящей единое логнормальное распределение. Фактически, это указывает на нестационарность процесса во времени, не учтенную в модели. Аппроксимация влияния осадков на случайную компоненту λ белым шумом справедлива для высокочастотных флуктуаций, но игнорирует сезонные и межгодовые тренды, а также пространственную неоднородность выпадения осадков на водосборе, что показано в [32]. Поэтому для данного случая было бы справедливо воспользоваться предварительной обработкой временных рядов с целью выявления сезонной компоненты, тренда и случайных составляющих. Логнормальное распределение из уравнения Фоккера–Планка для случая $k \approx -K$ (распад вещества) применяется ко всем показателям, включая pH и щелочность, которые физически не связаны с процессами распада. Для pH и щелочности механизмы формирования иные, что требует отдельного обоснования.

1.4. Выводы по главе 1

Проведенный в первой главе анализ позволил систематизировать современные научные представления о комплексной природе формирования химического состава поверхностных вод, критически оценить существующие подходы к его изучению и обосновать необходимость нового исследовательского направления для объяснения наблюдаемой пространственно-временной изменчивости. Основные выводы можно сформулировать следующим образом:

1. Многофакторность и доминирующая роль внутренней гидродинамики. Химический состав вод является результатом сложного взаимодействия физико-географических, геологических, биологических и антропогенных факторов. Однако ключевым выводом является констатация недостаточности классических моделей, основанных на экзогенных источниках загрязнения и диссипативных процессах (турбулентная диффузия), для объяснения наблюдаемых парадоксов: слабого смешения потоков на протяжении километров, резких локальных скачков концентраций и экстремальных (порядка десятикратных) суточных колебаний. Показано, что доминирующим механизмом, формирующим эту неоднородность, являются внутренние (эндогенные) гидродинамические процессы самоорганизации потока (вторичные течения, локальные градиенты давления и скорости).

2. На примере трех модельных объектов показан градиент формирования качества вод:

а) Река Исеть представляет собой антропогенно-трансформированную систему, где химический состав и экстремальное загрязнение почти полностью детерминированы массированными сбросами и зарегулированностью стока, что маскирует фоновые природные процессы;

б) Исаковское водохранилище служит примером умеренно-нарушенной системы, где техногенные факторы (подпитка шахтными водами) существенно изменяют гидрогеологический режим и химизм, но система сохраняет потенциал для восстановления;

в) река Катунь является саморегулирующейся фоновой системой, где состав формируется исключительно природными факторами, что делает ее эталоном для изучения эндогенной гидродинамической изменчивости в естественном виде.

3. Ограниченность существующих методов моделирования для анализа краткосрочной изменчивости. Обзор современных подходов позволил выявить их методологические границы применительно к решаемой задаче:

а) Детерминистические имитационные модели (ECOMAG, DELWAQ, WASP) успешно описывают сезонную динамику, жестко связывая концентрации с расходом воды и осадками. Однако их сложность, необходимость в обширных входных данных и, главное, неспособность адекватно воспроизводить краткосрочные (суточные, часовые) колебания и внутреннюю неоднородность потока делают их непригодными для анализа исследуемого феномена.

б) Традиционные статистические методы (регрессионный анализ, подбор эмпирических распределений) позволяют выявлять общие корреляции, но часто не имеют физико-химического обоснования, требуют зачастую необоснованной нормализации данных и не раскрывают механизмы процессов.

Таким образом, изучение колебаний гидрохимических показателей природных вод невозможно без использования современных методов анализа. Необходим переход от моделей, рассматривающих водный объект как замкнутую водную систему только лишь с внешними источниками и стоками, к моделям, в которых поток является активной, неоднородной, самоорганизующейся средой. Применение современных адаптированных для гидрохимии статистических методов анализа, таких как последовательный R/S-анализ и метод динамической трансформации временной шкалы (DTW) методы позволяют обнаружить невидимые при применении стандартных инструментов закономерности, выявить элементы упорядоченности и установить устойчивые связи, что является необходимой основой для прогнозирования.

Глава 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ СКРЫТЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ

Природные воды являются сложными динамическими системами, способными накапливать широкий спектр растворенных и взвешенных веществ. Часть этих компонентов, например, биогенные элементы, природные органические кислоты выполняют важные биогеохимические функции, поддерживая жизнедеятельность водных сообществ и обеспечивая пригодность воды для хозяйственных нужд. Однако, ключевой экологической проблемой является количественный аспект: любое вещество, включая природные соединения, становится загрязнителем при превышении определенных концентрационных порогов, оказывая токсическое или дестабилизирующее воздействие на экосистемы и ограничивая водопользование.

В связи с этим, для эффективного управления водными ресурсами критически недостаточно информации лишь о среднестатистическом уровне загрязнения. Необходимо прогнозировать вероятность и масштабы экстремальных повышений концентрации загрязняющих веществ. Такие пиковые нагрузки представляют наибольшую опасность и возникают в условиях выраженной нестационарности и высокой вариабельности гидрохимических показателей. Традиционно, предупреждение о значительном загрязнении связывают с предсказуемыми фазами водного режима (паводки, межень). Однако, как показывают наблюдения, аномальная изменчивость концентраций характерна для самых разных гидрологических условий, включая участки рек, считающиеся зонами «полного смешения» [38] – то есть, теоретически однородными по составу после слияния с точечными источниками загрязнения, где градиенты концентраций, обусловленные локальными сбросами, должны нивелироваться [39].

Сложность прогнозирования усугубляется преобладающим представлением о доминирующей стохастической природе кратко- и среднесрочных колебаний состава воды. Считается, что эти флуктуации носят в значительной степени случайный характер, что делает практически невозможной адаптацию систем водопользования к их хаотической динамике. Анализ временных рядов концентраций загрязняющих веществ, например, общего железа в реке Исеть (рис. 2.1), демонстрирует картину, характерную для случайного процесса – отсутствие явных трендов или периодичностей на фоне значительных скачков значений.

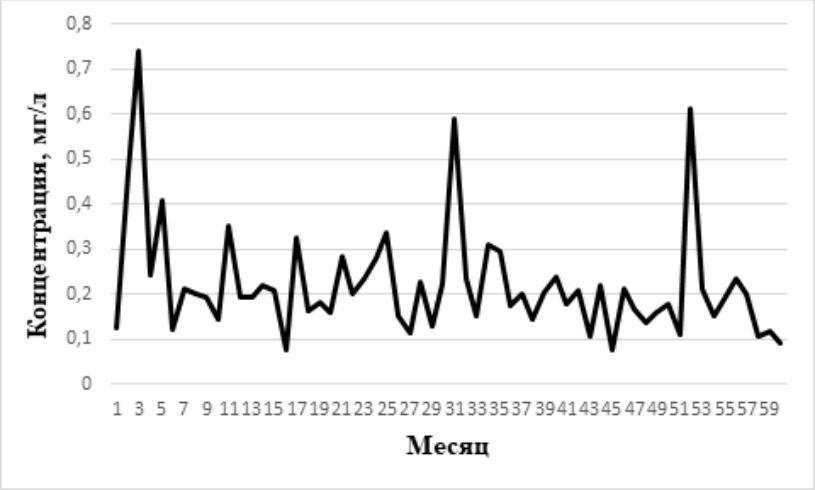

Рисунок 2.1. Результаты ежемесячных измерений концентрации железа (мг/л) в река Исеть на створе в черте г. Екатеринбурга

Статистический анализ данных многолетнего мониторинга некоторых металлов (табл. 2.1, результаты ежемесячных измерений на постах Росгидромета в 2005-2009 гг.) количественно подтверждает эту хаотичность. Значения коэффициентов вариации близки к единице или превышают ее, что указывает на соизмеримость размаха колебаний со средним уровнем концентрации. А показатель асимметрии, превышающий единицу, свидетельствует о наличии «тяжелого правого хвоста» – высокой вероятности редких, но экстремально высоких значений, значительно отклоняющихся от среднего.

Таблица 2.1. Коэффициенты вариации исходных данных (числитель) и скос (знаменатель) функции. (5 лет)

Место отбора пробы	Fe	Zn	Ni
На 5,2 км выше г. Екатеринбург	0,82/3,77	0,67/1,07	1,15/3,47

В черте города	0,47/1,43	0,71/1,13	0,58/0,68
На 7 км ниже	0,46/0,88	0,72/1,02	0,61/1,06
На 19,1 км ниже	0,47/1,93	0,48/0,53	0,47/0,07

2.1. Аппроксимация данных аналитическими функциями и оценка достоверности аппроксимации

Тенденции формирования временных рядов концентрации загрязняющих речную воду веществ исследовали путем аппроксимации эмпирических данных с помощью аналитических функций времени $C(t)$. Аппроксимация заключается в приближенной замене некоторой функции, заданной аналитически или таблично, другой функцией, близкой исходной, но более простой и удобной для вычисления. Принималось, что чем лучше эта функция описывает экспериментальные данные, тем достовернее удастся выявить главные факторы формирования рассматриваемой изменчивости на фоне случайных отклонений под влиянием посторонних факторов.

Широко распространена полиномиальная алгебраическая аппроксимация, которая в данной задаче представляется в виде многочлена n-ой степени:

$$C(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5 + a_6 t^6 \ldots . = \sum_{k=0}^{n} a_k t^k,$$

где $a_0, a_1 \ldots\ldots$ константы, значения которых определяются в ходе построения, n - порядок полинома, определяемый требуемой точностью результата вычислений. Во всех случаях использовался полином 6-й степени, который подходит для большинства практических задач и сохраняет интерпретируемость. Выбор степени для аппроксимации данных объясняется практическими соображениями, связанными с балансом между гибкостью модели и риском переобучения: полиномы низких степеней (1 – 3) плохо описывают сложные нелинейные зависимости, например, колебания концентраций химических веществ в воде, а высоко степенные полиномы (>7) начинают «ловить шум», особенно при ограниченных объемах данных [40].

Сравнивались гипотезы о достоверности аппроксимации эмпирических закономерностей алгебраическим и тригонометрическим полиномами, где последний представлялся в виде периодической функции линейной комбинации косинусов и синусов:

$$\mathrm{C}(t) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \left(a_k \cos\frac{2\pi k}{T} + b_k \sin\frac{2\pi k}{T} \right), 0 \le t_i \le T, \qquad (1.2)$$

здесь k – номер гармоники, $a_0 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} C_i$, $a_k = \frac{2}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} C_i \cos(\frac{2\pi k}{T} \cdot t_i)$, $a_k = \frac{2}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} C_i \sin(\frac{2\pi k}{T} \cdot t_i)$ - коэффициенты разложения Фурье, t_i– порядковый номер месяца. Аргументы тригонометрических функций можно трактовать как частоты ω_k, определяемые соответствующим номером гармоники: $\omega_k = \frac{2\pi k}{T}$.

Величина $S_k = a^2_k + b^2_k$ показывает «энергетический вклад» k-й гармоники в функцию. Зависимость величины S_k от номера гармоники k характеризует спектральный состав функции. Наибольшие величины S_k определяют частоты, на которых сосредоточена основная энергия функции. Так как в расчетах использовался полином 6 степени, то и при разложении функции в ряд Фурье, разложение происходило по числу гармоник, равному степени полинома.

Для оценки указанной достоверности аппроксимации использовалось среднеквадратическое отклонение σ экспериментальных и аналитических значений исследуемых временных рядов. Расчеты проводились с помощью языка программирования Phyton.

Выполненный анализ показал, что при прочих равных условиях тригонометрическая функция намного лучше, чем алгебраическая описывает экспериментальные данные (рис. 2.1.1). Одна из возможных количественных характеристик достоверности аппроксимации на рассматриваемых постах наблюдения сети Росгидромета в 1983-2013 гг. приведена в таблице 2.1.1. Как видно, использование тригонометрического полинома позволяет описать эмпирические зависимости в несколько раз точнее, чем полином алгебраический.

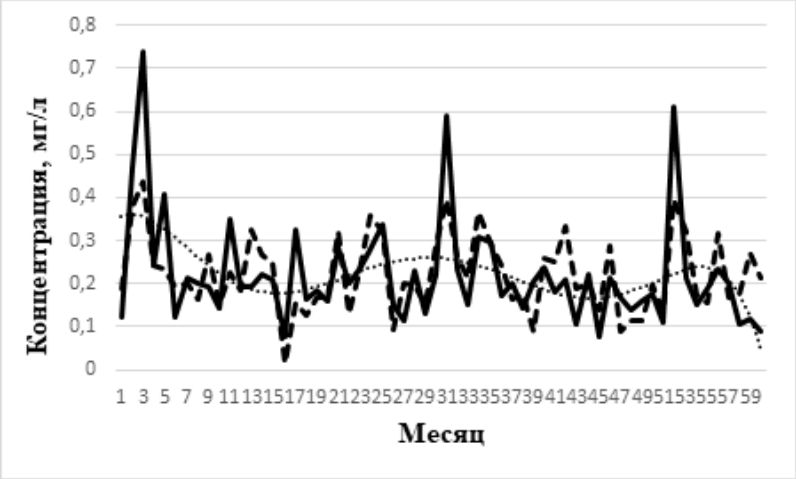

Рисунок 2.1.1. Экспериментальная зависимость (рис. 2.1.1) и аппроксимирующие ее полиномиальные функции 6-го порядка: алгебраическая (пунктирная линия) и тригонометрическая (штриховая линия) на створе в черте г. Екатеринбург

Таблица 2.1.1. Среднеквадратичное отклонение расчетных зависимостей от эмпирических при аппроксимации алгебраическим полиномом (числитель) и тригонометрическим полиномом (знаменатель) в 1983-2013 гг.

Место отбора пробы	pH	Fe	Cu	Cl^-	NH_4^+
5,2 км выше г. Екатеринбург	0,6/0,82	0,5/0,8	0,8/0,95	0,46/0,86	0,34/0,85
В черте города	0,41/0,86	0,37/0,9	0,71/0,95	0,5/0,89	0,61/0,92
На 7 км ниже	0,5/0,9	0,51/0,84	0,4/0,81	0,53/0,86	0,5/0,85
На 19,1 км ниже	0,56/0,83	0,56/0,92	0,58/0,9	0,59/0,93	0,62/0,89

Выявленное превосходство тригонометрической аппроксимации, обладающей фундаментальным свойством периодичности, позволяет выдвинуть гипотезу о скрытой периодической составляющей в исследуемых временных рядах [41]. Это предположение основывается на следующих особенностях тригонометрического подхода:

– *Способность к моделированию цикличности.* Тригонометрические функции по своей природе предназначены для описания повторяющихся процессов. Поэтому их использование целесообразно при анализе данных, где предполагается влияние сезонных, техногенных циклов или процессов с "памятью".

– *Структура разложения.* Хотя классический ряд Фурье предназначен строго для периодических функций, для непериодических функций на конечном интервале можно построить ряд Фурье, но он будет представлять периодическое продолжение исходной функции за пределы интервала. Так, любая

функция, может быть представлена как сумма постоянной составляющей (a_0) и набора гармоник с разными частотами (k) и амплитудами (a_k, b_k). Это может помочь в первоначальном определении некоторых закономерностей для рядов данных, кажущихся хаотичными.

Для уточнения этой возможности в таблице 2.1.2 приведен явный вид функций 6-го порядка, аппроксимирующих экспериментальные зависимости. Здесь постоянное слагаемое тригонометрических функций характеризует сдвиг начала отсчета, которому соответствует нулевая частота. Первая же (основная) гармоника, равная периоду полинома, позволяет оценить энергетический вклад непериодических факторов [42].

Таблица 2.1.2. Уравнения для алгебраической и тригонометрической аппроксимации временных рядов.

Fe	$C(t) = 0{,}000002t^6 - 0{,}0001t^5 + 0{,}0036t^4 - 0{,}047t^3 + 0{,}3047t^2 - 0{,}8786t + 1{,}8099$ $C(t) = 1{,}075 - 0{,}078\cos\left(\frac{\pi n}{12}\right) - 0{,}159\sin\left(\frac{\pi n}{12}\right) - 0{,}015\cos\left(\frac{\pi n}{6}\right) + 0{,}026\sin\left(\frac{\pi n}{6}\right) + 0{,}052\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) - 0{,}338\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) - 0{,}265\cos\left(\frac{7\pi n}{12}\right) + 0{,}174\sin\left(\frac{7\pi n}{12}\right) - 0{,}079\cos\left(\frac{2\pi n}{3}\right) + 0{,}218\sin\left(\frac{2\pi n}{3}\right) + 0{,}286\cos\left(\frac{5\pi n}{6}\right) - 0{,}124\sin\left(\frac{5\pi n}{6}\right)$
Cu	$C(t) = -0{,}000002t^6 - 0{,}0014t^5 - 0{,}0419t^4 - 0{,}5744t^3 + 3{,}6174t^2 - 8{,}1512t + 7{,}7321$ $C(t) = 9{,}417 + 4{,}607\cos\left(\frac{\pi n}{6}\right) + 0{,}224\sin\left(\frac{\pi n}{6}\right) + 3{,}628\cos\left(\frac{\pi n}{12}\right) + 0{,}031\sin\left(\frac{\pi n}{12}\right) + 3{,}964\cos\left(\frac{\pi n}{4}\right) + 0{,}463\sin\left(\frac{\pi n}{4}\right) + 2{,}344\cos\left(\frac{5\pi n}{12}\right) - 3{,}125\sin\left(\frac{5\pi n}{12}\right) + 1{,}583\cos\left(\frac{2\pi n}{3}\right) - 2{,}309\sin\left(\frac{2\pi n}{3}\right) - 0{,}631\cos\left(\frac{3\pi n}{4}\right) - 2{,}703\sin\left(\frac{3\pi n}{4}\right)$
NH_4^+	$C(t) = 0{,}0000008t^6 - 0{,}0005t^5 + 0{,}0099t^4 - 0{,}0709t^3 + 0{,}0027t^2 + 1{,}3826t + 4{,}7555$ $C(t) = 8{,}625 - 1{,}156\cos\left(\frac{\pi n}{12}\right) - 2{,}601\sin\left(\frac{\pi n}{12}\right) - 1{,}719\cos\left(\frac{\pi n}{6}\right) + 1{,}274\sin\left(\frac{\pi n}{6}\right) + 1{,}833\cos\left(\frac{\pi n}{3}\right) + 0{,}577\sin\left(\frac{\pi n}{3}\right) - 2{,}417\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 0{,}5\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 3{,}25\cos\left(\frac{2\pi n}{3}\right) + 0{,}721\sin\left(\frac{2\pi n}{3}\right) - 0{,}171\cos\left(\frac{11\pi n}{12}\right) - 2{,}412\sin\left(\frac{11\pi n}{12}\right)$

Анализ амплитудного спектра тригонометрических полиномов (табл. 2.1.3) позволяет идентифицировать частоты, гармоники которых вносят наибольший вклад в наблюдаемую динамику [43]. Ключевым индикатором значимости гармоники является величина ее амплитуды $A_k = \sqrt{a_k^2 + b_k^2}$. Амплитуда основной гармоники оказалась существенно меньше суммарной амплитуды гармоник более высоких порядков. Это указывает на то, что основной вклад в изменчивость временных рядов концентраций загрязняющих веществ вносят процессы с меньшими периодами (более высокой частотой), а не самые длиннопериодные изменения. При этом оказалось, что гармоники с наибольшей амплитудой лучше остальных согласуются с эмпирическими зависимостями.

Таблица 2.1.3. Амплитудный спектр тригонометрических полиномов из таблицы

Створ	Ион	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	A_{11}	A_{12}
На 5,2 км выше	*Fe*	0,15	0,13	0,10	0,11	0,13	0,15	0,01	0,01	0,16	0,06	0,09	0,21
	Cu	5,13	3,03	2,21	0,96	2,16	1,10	3,44	0,71	2,29	1,53	0,75	1,92
	NH_4^+	0,02	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03	0,06	0,02	0,04	0,03
Город	*Fe*	0,18	0,15	0,12	0,13	0,13	0,34	0,32	0,23	0,15	0,31	0,16	0,06
	Cu	4,61	3,63	3,99	1,82	3,91	1,59	0,50	2,80	2,78	1,72	0,86	0,33
	NH_4^+	2,85	2,14	1,01	1,92	1,54	2,47	1,14	3,33	1,63	1,86	2,42	0,42
Город 7 км ниже	*Fe*	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,00	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
	Cu	4,23	3,13	4,47	3,96	2,82	1,87	3,56	2,71	4,96	5,88	3,41	4,92
	NH_4^+	3,64	1,91	0,27	2,30	2,92	2,96	2,76	1,06	1,77	0,92	3,16	3,42
На 19,1 км ниже	*Fe*	0,03	0,06	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,04	0,00
	Cu	1,25	3,58	1,28	2,25	1,91	2,00	2,72	1,51	2,37	0,54	2,30	0,92
	NH_4^+	3,82	0,50	1,81	1,34	2,46	1,09	1,91	1,30	0,49	1,95	2,30	1,67

Последнее утверждение следует, например, из рисунка 2.1.2, помогающего «подстроить» водопользование, прежде всего оборудование для водоочистки, под избыток железа и меди на створе в городе Екатеринбург. Видно, что при наступлении каждого 3-го месяца следует ждать избыток солей первого металла, а при наступлении каждого четвертого месяца – второго металла (с несколько пониженной вероятностью).

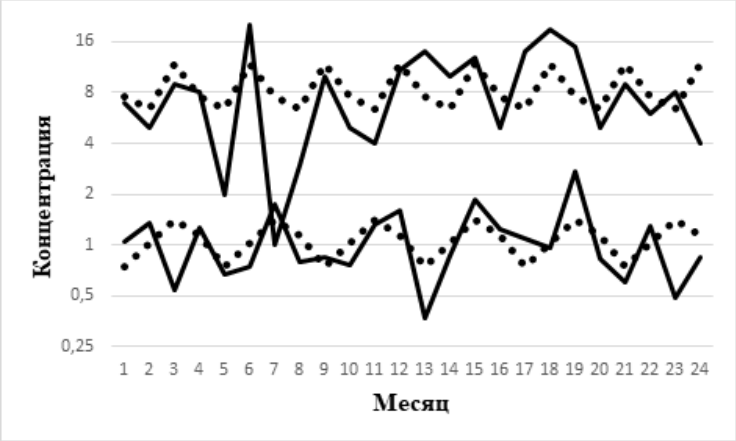

Рисунок 2.1.2. Экспериментальные зависимости (сплошные линии) в сопоставлении с 1-й гармоникой для меди (нижняя пунктирная линия) и 8-й для железа (верхняя пунктирная линия) на створе в г. Екатеринбург

Аналогичный анализ был проведен для всех имеющихся временных рядов гидрохимических показателей по трем рассматриваемым водным объектам. Обнаружено, что для большинства веществ присутствует сезонность, которая совпадает по времени с сезонными изменениями расхода воды. Но «энергетический» вклад в функцию годовой гармоники, характеризующей сезонность, составляет в среднем лишь 25−30%, исключение является Исаковское водохранилище, что объясняется отсутствием смены фаз гидрологического режима. Основной же вклад во внесезонные колебания вносят процессы с меньшими периодами, например, 4-х или 5-и месячные.

Также стоит отметить важность частоты измерений в аспекте исследования периодичности. С увеличением частоты данных, например, при переходе от месячных к еженедельным и от еженедельных к ежедневным, можно наблюдать уменьшение среднеквадратичного отклонения (табл. 2.1.4), что говорит о возможном присутствии более коротких периодов «внутри» более крупных.

Таблица 2.1.4. Среднеквадратическое отклонение гидрохимических показателей в Исаковском водохранилище в 2014-2020 гг.

Показатель / Частота измерения	pH	Fe	Cl^-	Cu	NH_4^+
Ежедневно	0,2	0,026	4,66	0,05	0,083

Еженедельно	0,6	0,028	12,59	0,06	0,149
Ежемесячно	1,26	0,032	14,4	0,06	0,165

Также данная гипотеза подтверждается анализом амплитудно-частотных характеристик исходных массивов данных. Примеры графиков спектральной плотности для железа и меди в Исаковском водохранилище приведены на рис. 2.1.3, где пики на низких частотах свидетельствуют о наличии тренда и несезонной цикличности обращения загрязняющих воду веществ при их круговороте в природном водном объекте. Такой результат указывает на активное протекание физико-химико-биологических процессов.

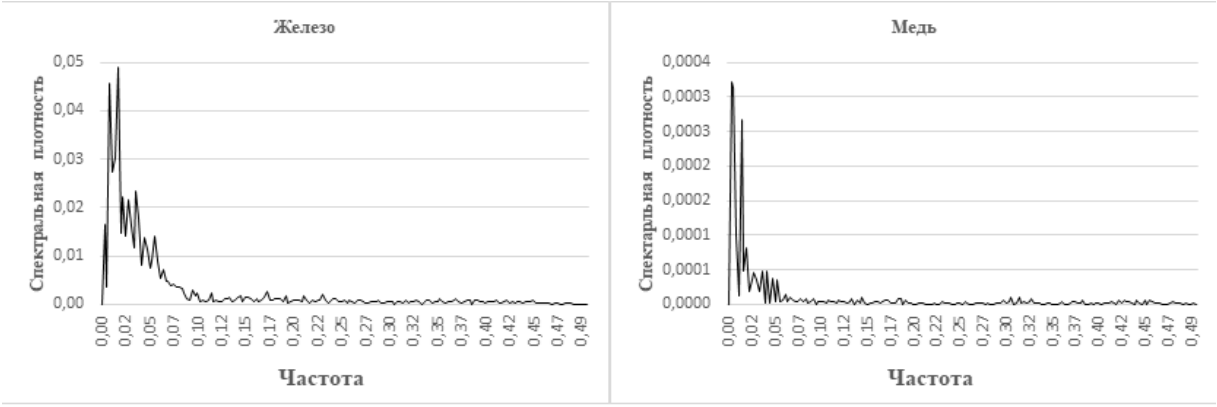

Рисунок 2.1.3. Периодограммы некоторых контролируемых показателей за период 2014–2020 гг. в Исаковском водохранилище

Таблица 2.1.5. Характеристики периодограмм железа и меди

Высота пика	Fe	0.052	0.037	0.021	0.011	0.007	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004
	Cu	0.00145	0.00023	0.00015	0.00012	0.00011	0.00011	0.00010	0.00007	0.00007	0.00006
Частота в	Fe	0.008	0.003	0.005	0.016	0.014	0.041	0.019	0.027	0.052	0.036
	Cu	0.002	0.016	0.032	0.010	0.021	0.008	0.030	0.041	0.024	0.038
Периоды	Fe	121	364	182	60.66	72.8	24.26	52	36.4	19.15	28
	Cu	364	60.66	30.33	91	45	121.3	33	24.26	40.44	26

Высокий пик означает, что соответствующая ему частота играет повышенную роль в описании соответствующего временного ряда, т.к. здесь сосредоточена большая часть мощности сигнала. Таков 12-месячный пик для меди, для железа эта величина 4-х месячная, что, возможно, характеризует периодичность циклов водоотведения. Во всяком случае, интенсивность годового пика для этого металла ослаблена, а 4-х и 2-х месячные сочетаются с такими же вторичными пиками для щелочности и меди. Другие пики, не слишком заметно выделяющиеся из шума, как правило не рассматриваются (табл. 2.1.5).

Таким образом, сравнением достоверности аппроксимации экспериментальных данных алгебраическим и тригонометрическим полиномами выявлено присутствие признаков периодичности, выраженных не вполне четко вследствие многочисленных влияющих факторов, внешних источников загрязнения и самоочистки природной воды. Установлено, что гармоники с наибольшей амплитудой лучше остальных согласованы с эмпирическими зависимостями: моменты разворота направления изменения рассчитанной и измеренной концентрации в сторону повышения или понижения, совпадают или близки. И несмотря на то, что на некоторых отрезках времени наблюдаются «раскорреляции», все же взаимосвязь временных зависимостей налицо. Это дает водопользователям инструмент для некоторого прогноза периодичности появления повышенной концентрации загрязняющих веществ, хотя в настоящее время не позволяет окончательно судить о природе обнаруженного явления. Можно лишь предположить, что оно связано с такими гидрофизическими факторами, как «длинная память» и самоорганизация систем, находящихся вдали от термодинамического равновесия, либо с сезонностью изменений качества воды или с влияющими техногенными процессами.

Что же касается природы предполагаемой скрытой периодичности, то для ее понимания необходимо учитывать, что подсистема загрязняющих речной поток веществ находится вдали от термодинамического равновесия. Ее невозможно описать линейными уравнениями, поскольку здесь нарушается

принцип суперпозиции, а энергия взаимодействия с окружением не может характеризоваться суммой энергий парных взаимодействий между всеми возможными частицами. Таковы диссипативные структуры, способные демонстрировать ряд новых, дополнительных явлений, таких как фрактальность, автоколебания, самоорганизация [44].

2.2. Использование R/S анализа для изучения цикличности изменения показателей качества природных вод

Изучение механизмов, формирующих скрытую упорядоченность в кажущихся хаотичными гидрохимических временных рядах, имеет существенное научное и прикладное значение для обоснования водохозяйственных мероприятий. Подобный подход подтверждается эмпирическими данными, свидетельствующими, что даже значительные нерегулярности в природных системах часто содержат элементы структурной организации. Циклические процессы, отражающие фундаментальные принципы развития среды, широко распространены в разных сферах Земли. Это ставит под сомнение универсальность концепции «выравнивания концентрации», применимой лишь к гипотетической неподвижной эвстатической среде. Более того, гипотеза о пассивном поведении примесей, восходящая к утверждению Дж. И. Тейлора, не имеет достаточного эмпирического обоснования [45]. В современной науке, напротив, широкое признание получили концепции детерминированного хаоса и диссипативных систем, по сути отражающие феномен самоорганизации. Идея самоорганизации стала играть значимую роль в современных исследованиях химии растворов, включая изучение природных вод.

В рамках своей нелинейной парадигмы Э. Петерс вводит концепцию «эффекта памяти» [46]. Он рассматривает его как критический недостаток традиционного линейного подхода, который либо полностью игнорирует фактор времени, либо сводит его к рядовой объясняющей переменной в модели. Петерс доказывает, что для корректного анализа временных рядов необходимо

учитывать их исторический контекст, или «предысторию» прогнозируемого события. Именно эта «предыстория» позволяет выявить детерминированную, обусловленную прошлым, природу исследуемого процесса. Для количественной оценки наличия и степени такой «предыстории» (то есть «эффекта памяти» или просто «памяти») Петерс предлагает использовать метод нормированного размаха (R/S-анализ), разработанный и впервые примененный Х. Херстом в гидрологии [47-48]. Данный метод является одним из самых эффективных в рамках фрактального анализа. Фракталы представляют собой геометрические структуры, обладающие свойством самоподобия: их сложная форма сохраняется на различных масштабах наблюдения. Хотя разнообразие динамических процессов, порождающих такие формы, осложняет их математическое описание, R/S-анализ позволяет выявить наличие фрактальных закономерностей. Это, в свою очередь, позволяет объективно оценить обоснованность предшествующих выводов о существовании периодических процессов.

Как известно, всякий реальный временной ряд характеризуется наличием систематической и стохастической составляющей. При этом систематическая составляющая может включать несколько компонент, в том числе, тренд и циклическую компоненту. В настоящем исследовании впервые применен метод последовательного R/S-анализа для изучения гидрохимических временных рядов. Данный подход реализует итеративную процедуру построения R/S-статистики и показателя Херста (H) на последовательно усекаемых выборках исходных данных. Начиная с полного ряда наблюдений ($c_1, c_2, \dots, c_i$), анализ повторяется для подпоследовательностей длиной (n-1), (n-2) и т.д. Это позволяет устанавливать фрактальные свойства динамики ряда и оценивать их устойчивость при сокращении объема данных. Ключевым результатом каждой итерации является оценка временного масштаба корреляций ("глубины памяти") – величины, обратно пропорциональной скорости затухания автокорреляционной функции. Для гидрохимических показателей

данный масштаб предлагается количественно выражать через длину преобладающих трендов и периодов цикличности. С позиций нелинейной динамики, средняя длина цикла интерпретируется как временной интервал (в количестве измерений), после которого система «забывает» начальные условия, что проявляется в смене режима на R/S-графике.

Приведем описание алгоритма последовательного R/S-анализа, реализованного автором в программной среде Phyton. Суть R/S-анализа заключается в отслеживании динамики исследуемого показателя и оценке степени его отклонения от случайного процесса (такого как "случайное блуждание", например, с гауссовским распределением). Известно, что подобные стохастические блуждания описываются броуновской моделью, где средний квадрат размаха (R_0) пропорционален квадратному корню из времени наблюдения: $R_0 \approx t^{1/2}$. Однако при наличии детерминированных влияний показатель степени в этой зависимости изменяется, что соответствует обобщенной модели блужданий. В контексте данного метода эта зависимость выражается соотношением:

$$\frac{R(i)}{S(i)} = \mathrm{A}^{H(i)}, \qquad (2.1)$$

где H – показатель Херста, характеризующий степень персистентности ряда; A - константа, равная 0,5 и которую можно оценить как свободный член уравнения регрессии. Логарифмируя обе части этого равенства, можно получить последовательность декартовых координат (x_i, y_i) точек H-траектории ординаты которых $y_i = H(\tau) = \frac{\log(R(\tau)/S(\tau))}{\log(\tau/2)}$ и абсциссы $x_i = i, i = 3, 4, \dots, n$.

В случае временного ряда $\mathrm{C} = \langle \mathrm{c}_i \rangle,\ i = 1, 2, \dots, N$ понадобится последовательно выделить его начальные отрезки $\mathrm{C}_i = \mathrm{c}_1, \mathrm{c}_2, \dots, \mathrm{c}_i,\ i = 3, 4, \dots, n$, для каждого из которых вычислить:

– текущее среднее $\overline{C_i} = \frac{1}{i}\sqrt{\sum_{k=1}^{i} C_k}$– текущая среднеарифметическая концентрация загрязняющего вещества в воде, $k = 3, 4, \dots, i$);

– накопленное отклонение $\overline{C_{i,1}} = \sum_{k=1}^{i}\left(C_k - \overline{C_j}\right)$, а $j = \overline{1,i}$ – среднее между 1–м и *i*–м членами временного ряда;

– «размах» как разность между максимальным и минимальным накопленными отклонениями $R(i) = \max\limits_{1\le k\le i}\left(C_{i,1}\right) - \min\limits_{1\le k\le i}\left(C_{i,1}\right)$;

– стандартное отклонение $S = S(\tau)$ для отрезка временного ряда $C_i, 3 \le \tau < 4$: $S(i) = \sqrt{\frac{1}{i-1}\sum_{k=1}^{i}(C_k - \overline{C_i})^2}$.

Требуемая для фрактального анализа ряда C искомая R/S–траектория представляется в логарифмических координатах последовательностью точек, абсциссы которых $x_i = \log(\tau/2)$, а ординаты $y_i = \log\left(R(\tau)/S(\tau)\right)$. Соединяя отрезком соседние точки (x_i, y_i) и (x_{i+1}, y_{i+1}), $i = 3, 4, \dots, n-1$, получаем графическое представление R/S–траектории в логарифмической шкале в декартовых координатах.

Ключевой фрактальной характеристикой временного ряда является его спектральная классификация [49] или «цвет шума», определяемый значением показателя Херста (*H*) на конкретном анализируемом интервале. Интервал с $H > 0{,}6$ соответствует черному шуму. В этой зоне действует принцип: чем ближе *H* к 1 (в диапазоне [0,6; 1]), тем выше трендовая устойчивость ряда на данном отрезке, что повышает надежность экстраполяционных прогнозов. Интервалы, где $0{,}4 < H < 0{,}6$, относятся к области белого шума. Этот режим характеризует квазистохастическое, «хаотичное» поведение временного ряда с минимальной предсказуемостью. Наиболее сложны для интерпретации участки с $H \approx 0{,}3$ (±0,1), соответствующие розовому шуму. Его наличие сигнализирует о свойстве антиперсистентности ряда: система демонстрирует повышенную склонность к реверсированию (частому возврату к среднему значению) по сравнению со случайным блужданием, что указывает на высокую волатильность и сложность долгосрочного прогнозирования.

Основанием для утверждения о том, что некоторый временной ряд обладает долговременной памятью, является выполнение следующих условий:

1. Его *H*-траектория через несколько своих начальных точек оказывается в области черного шума, а для его *R/S*-траектории указанные точки вхождения в черный шум демонстрируют собой наличие тренда. Глубину этой памяти определяет такой первый по порядку (в области черного шума) номер $i = l$, для которого выполняется следующее условие: в точке l *H*-траектория получает отрицательное приращение, а *R/S*-траектория в этой точке демонстрирует так называемый «срыв с тренда», то есть резкое изменение тренда предшествующих точек *R/S*- траектории.

2. Факт наличия долговременной памяти во временном ряду можно обосновать также с помощью процедуры перемешивания элементов этого ряда. Если случайным образом перетасовать его элементы и полученный ряд представить на вход алгоритма *R/S*-анализа, то на выходе этого алгоритма максимальное значение показателя Херста и *H*-траектории окажется явно меньше по сравнению со значениями *H* для исходного временного ряда в случае, если тот обладает долговременной памятью [50].

Анализируемые в настоящем исследовании временные ряды преимущественно демонстрируют динамику, характерную для черного и белого шумов. Наряду с этим, на некоторых участках отдельно взятых временных рядов наблюдается переходный режим, условно обозначаемый как "серый шум", что соответствует зоне статистической неопределенности на границе указанных типов шумов.

В качестве примера рассмотрим использование последовательного фрактального анализа для исследования временного ряда изменения концентрации аммония в реке Катунь на створе Теректа в период с 01.01.2008 по 01.09.2013. Исходный временной ряд (рис. 2.2.1) демонстрирует признаки ха-

отического изменения, однако, значение показателя Херста (*H*=0,8) и пребывание большей части H-траектории в области черного шума дает основание предположить наличие у временного ряда эффекта памяти.

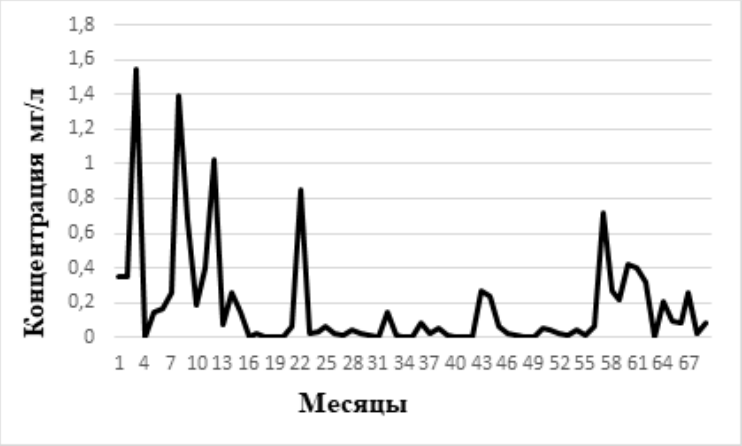

Рисунок 2.2.1. Изменение концентрации катионов аммония на реке Катунь в 2008-2013 гг.

На последующей итерации процедуры исключается значение, соответствующее первой дате: 26 января 2008 года. Данный шаг повторяется циклически до достижения одного из двух условий: объем оставшейся выборки ряда становится соизмеримым с выявленной ранее величиной глубины памяти, или исследователь принимает субъективное решение о прекращении вычислений, основываясь на анализе промежуточных результатов. Так, после проведенного полного анализа были получены результаты, которые можно разбить на три группы.

В первой группе («отсечение» 6) H-траектория первоначально находится в зоне персистентности, при переходе из 5-ой в 6-ую точку происходит резкий срыв графика в нейтральную область (*H*=0,51), что позволяет предварительно определить глубину памяти в данной окрестности ряда в 5 месяцев. При этом в точке 4 R/S-траектория также меняет свой тренд, что подтверждает предварительную оценку глубины долговременной памяти исследуемого ряда. «Блуждание» большинства точек H-траектории в области «черного шума» (со спектром $1/f\beta$, где $\beta > 2$) подтверждает наличие эффекта памяти (рис 2.2.2).

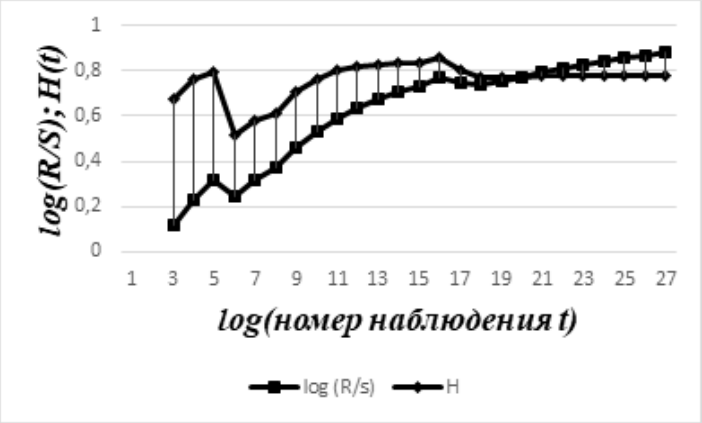

Рисунок 2.2.2. R/S-траектория и H-траектория для «отсечения» под номером 6

Ко второй группе можно отнести наиболее малочисленную в данном случае группу «отсечений» для которой характерно трендоустойчивость R/S-траектории по всей длине ряда и медленное сползание H-траектории из области «черного шума» в область «белого шума» (рис. 2.2.3). Например, такие траектории демонстрирует график для «отсечений» под номером 3. Поэтому в данном случае невозможно четко определить наличие памяти временного ряда, можно говорить о ее полном отсутствии.

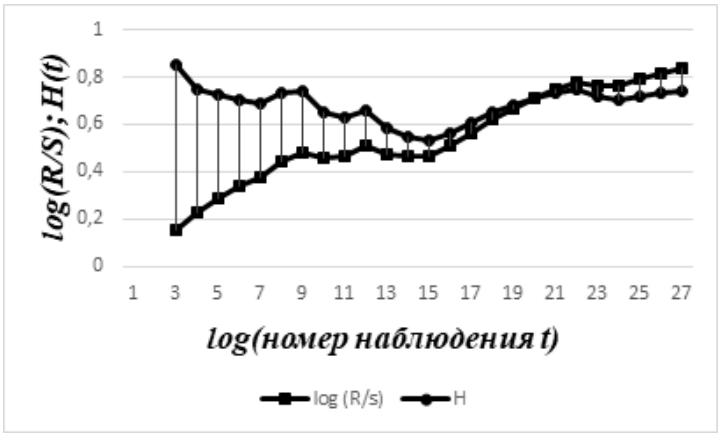

Рисунок 2.2.3. R/S-траектория и H-траектория для «отсечения» под номером 3

В третьей группе («отсечение» 8) возникает интересная ситуация, когда есть два четких срыва H-траектории в нейтральную область с наличием тренда R/S-траектории (рис 2.2.4). Поэтому «глубину памяти» можно оценить, как в четыре, так и в четырнадцать месяцев. Сделать это можно с помощью фазового анализа, задача которого состоит в уточнении величины циклической компоненты.

Рисунок рис 2.2.4. R/S-траектория и H-траектория для «отсечения» под номером 8

Фазовый анализ представляет собой один из наиболее сильных методов нелинейной динамики, позволяющий наблюдать цикличность временных рядов, широко используемый в прогнозном анализе. При этом неслучайные процессы, на которые влияют как детерминированные, так и стохастические факторы могут обладать не вполне периодическими характеристиками, и образовывать не полноценные циклы – квазициклы, количественной характеристикой которых является длина, а качественной – конфигурация [51].

Ряд точек $(\mathrm{C}_i,\ \mathrm{C}_{i+1}, \dots)$ из общей последовательности $(\mathrm{C}_1,\ \mathrm{C}_2, \dots, \mathrm{C}_{n-1})$ в фазовом пространстве $\varphi_{\rho=2}(C)$ размерности $\rho = 2$ образует цикл, если на интервале $[C_i,\ C_{i+k}]$ отрезки $(C,\ C_{i+1})$ и $(C,\ C_{i+k})$ пересекаются - образуют на рассматриваемом интервале самопересечение фазовой траектории. Если фазовая траектория на интервале $[C_i,\ C_{i+k}]$ стремится к самопересечению, но, не достигнув его, начинает расходиться, то концом цикла считается точка C_{i+k}, для которой $\rho(C_i, C_{i+k}) = \min_j \rho\left(C_i, C_{i+j}\right) < \rho(C_i, C_{i+k+1}),\quad j = \overline{\imath + 1,\ \imath + k}$, т.е. расстояние между точками C_i и C_{i+k} на интервале $[C_i,\ C_{i+k}]$, является наименьшим. При этом $k + 1$ представляет собой длину цикла [52].

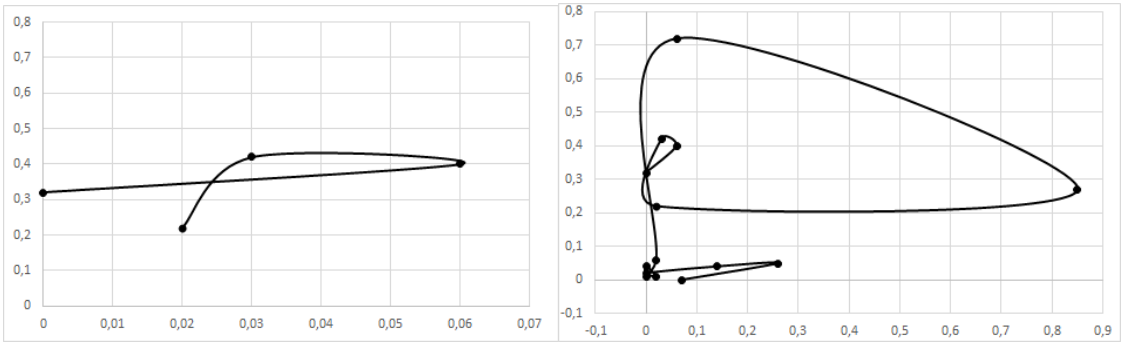

Рисунок 2.2.5. Визуальное представление фазовой траектории временного ряда аммония, начиная с 8 точки

По анализу фазовых траекторий видно, что более короткий цикл с глубиной памяти в 4 месяца, предварительно установленной с помощью *R/S*-анализа, демонстрирует «вложенность» в более длинный 12 месячный цикл (рис. 2.2.5). Поэтому точно определить глубину памяти по фазовым траекториям не представляется возможным, хотя и говорить об ее полном отсутствии тоже нельзя. Например, представленные на рисунке 2.2.6 автокорреляционная функция исходного ряда демонстрирует медленное убывание (пунктирной линией отмечена верхняя граница критической области ряда данных, значимых на уровне 0,05). А периодограмма обнаруживает пики на низких частотах, что свидетельствуют о наличии двух-четырехмесячной повторяемости (цикличности) состава воды. Поэтому при использовании долговременной памяти временных рядов для их предпрогнозного анализа стоит ориентироваться на четырехмесячную «глубину» памяти.

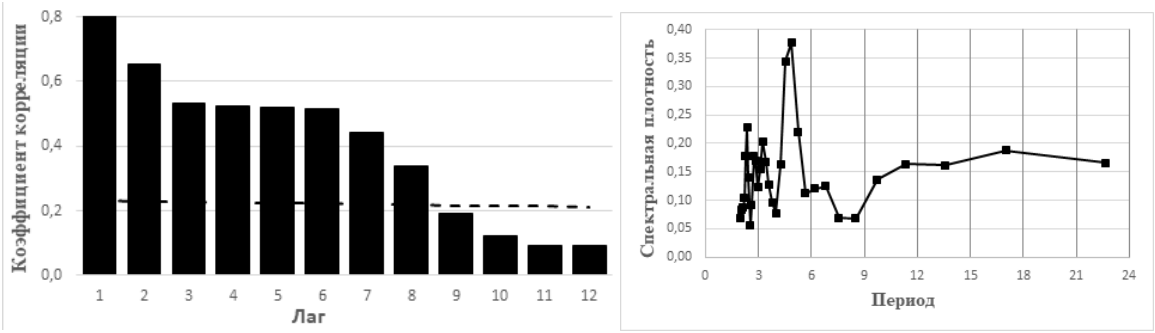

Рисунок 2.2.6. Слева-коррелограмма временного ряда аммония; справа-периодограмма

По данному алгоритму были проанализированы временные ряды гидрохимических данных по всем водным объектам.

Таблица 2.2.1. Результаты *R/S*-анализа для реки Исеть.

	Створ	Диапазон «глубины памяти», в месяцах					C_i для которого удалось выявить наличие длинной памяти, %				
		pH	Fe	Cl^-	Cu	NH_4^+	pH	Fe	Cl^-	Cu	NH_4^+
Екатеринбург	На 5,2 км выше города	6-12	2-6	7-12	2-6	2-9	90	85	80	85	75
	В черте города	2-10	2-6	9-12	2-7	2-6	85	75	75	75	70
	На 7 км ниже	2-7	2-5	6-9	2-9	3-6	81	50	50	50	30
	На 19,1 км ниже	4-10	2-11	6-11	2-7	4-6	90	81	75	82	75
	д. Калюткино	4-10	2-11	6-11	2-7	4-6	90	81	75	82	75
Каменск-Уральский	21,3 км выше города	6-12	3-10	8-12	4-12	6-12	90	81	75	82	75
	5,3 км выше города	6-12	3-10	8-12	4-12	6-12	90	81	75	82	75
	9,3 км ниже города	4-10	2-11	6-11	2-7	4-6	85	75	75	75	70

В таблице 2.2.1 приведены результаты *R/S*-анализа для реки Исеть. Видно, что для большинства «отсечений» C_i удалось установить наличие «долговременной памяти». Данный факт позволяет сделать вывод о персистентности временных рядов. Такие ряды склонны следовать трендам и для них характерны «долговременные корреляции между текущими событиями и событиями будущими». Однако, несмотря на установленную явно выраженную фрактальность, при выявлении длины циклической компоненты возникли некоторые трудности, в частности это касается створов в черте города Екатеринбурга и 19,1 км ниже. На этих створах количество «отсечений» с «четко выраженным» циклом не превышает 25% от общего числа для каждого из показателей (на других створах среднее значение 70%), поэтому в остальных случаях понадобилось построение фазовых портретов, для уточнения полученных результатов. Периодограммы также демонстрируют наличие большого количество пиков на интервале, определенном как «глубина» памяти, как, например, для временного ряда меди на створе 7 км ниже Екатеринбурга (рис. 2.2.6).

Здесь периодограмма и фрактальный анализ демонстрируют аналогичные результаты.

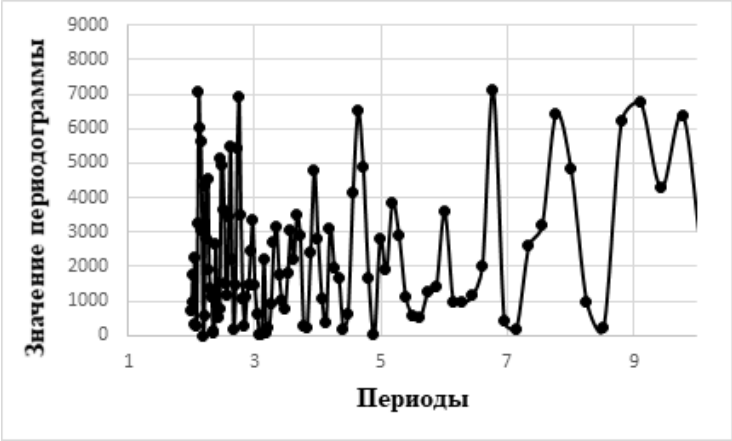

Рисунок 2.2.6. Периодограмма временного ряда меди на створе 7 км ниже Екатеринбурга

Полученные количественные результаты не связаны с сезонностью изменений качества воды и свидетельствует о существовании влияющих внешних факторов, скорее всего, антропогенной природы, которые необходимо выявить и учитывать при предварительной обработке данных перед анализом.

В Исаковском водохранилище рассматривались две группы данных: ежедневные и ежемесячные измерения в период с 01.01.2014 по 31.12.2022. В предыдущем параграфе на основе изучения периодограмм была выдвинута гипотеза о наличии меньших периодов внутри больших, заметных только при более частых данных. Результаты предполагаемого значения циклической компоненты приведены в таблице 2.2.2.

Таблица 2.2.2. Результаты *R/S*-анализа для Исаковского водохранилища.

Диапазон «глубины памяти» при ежемесячных данных, месяц					Диапазон «глубины памяти» при ежедневных, день				
pH	Fe	Cl^-	Cu	NH_4^+	pH	Fe	Cl^-	Cu	NH_4^+
3-5	2-4 (12)	6-7 (12)	4-6 (12)	4-6 (12)	20-90	20-130 (365)	50-200 (365)	40-120 (365)	90-120 (365)

Для всех показателей кроме pH присутствует выраженная годовая цикличность (указана в таблице в скобках), хотя основные периоды не совпадают с сезонностью. Диапазон «глубины памяти» довольно узкий в сравнении с рекой Исеть, как правило доминирует четкой выраженный цикл. Что же касается

ежедневных временных рядов, то здесь также выражен сезонный период в 365 дней, и видно совпадение некоторых периодов с ежемесячными данными (рис. 2.2.7), при этом можно наблюдать большое количество пиков на низких частотах.

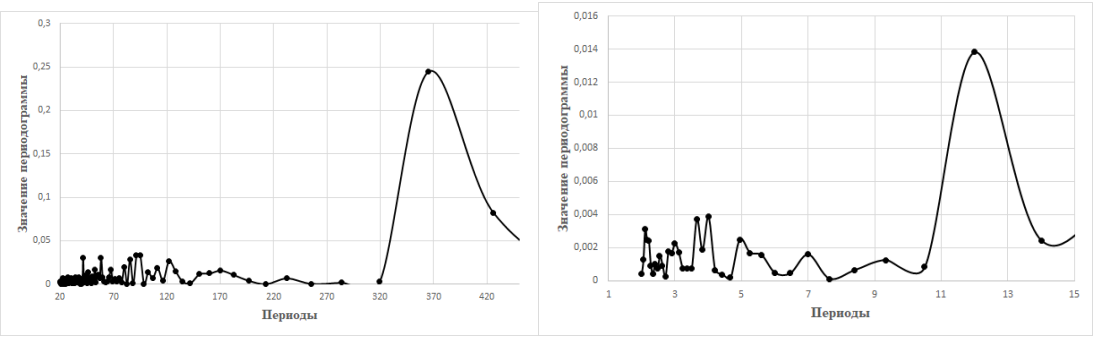

Рисунок 2.2.7. Периодограммы временного ряда железа. Слева-ежедневные измерения, справа-ежемесячные

В дополнение стоит сделать важное замечание, что периодограммы не всегда совпадают с результатами фрактального и фазового анализов и не могут в полной мере использоваться для подтверждения их результатов. Периодограмма хорошо отражает лишь пики на высоких частотах, что соответствует чаще всего крупнопериодным (сезонным) колебаниям, связанным со сменой фаз, а пики на низких частотах, как правило, плохо различимы, что особенно заметно при увеличении объема и частоты данных (рис. 2.2.7). При этом более короткие периоды, важны не только для понимания гидрохимических процессов, но и при планировании водохозяйственной деятельности. Поэтому периодограммы стоит использовать в первую очередь для определения номера «отсечения» при последовательном *R/S*-анализе, а также для определения сезонного периода.

Таблица 2.2.3. Результаты *R/S*-анализа для реки Катунь.

Створ	Диапазон «глубины памяти», в месяцах					C_i для которого удалось выявить наличие длинной памяти, %				
	pH	Fe	Cl^-	Cu	NH_4^+	pH	Fe	Cl^-	Cu	NH_4^+
Теректа	3-4	2-4	2-6	3-4	3-4	95	85	85	90	90
Тюнгур	3-4	2-4	2-6	3-4	3-4	95	85	85	90	90
Кокша	2-5	2-7	2-7	3-6	3-5	90	80	83	87	85

На реке Катунь длинная память присутствует для 90% «отсечений», а ее «глубина» характеризуется минимальным диапазоном, при этом отсутствует выраженная сезонность (табл. 2.2.3). Примечательным является факт наличия коротких циклов (3-4 месяца) в водном объекте, практически не подверженном антропогенному влиянию. Следовательно, гипотеза о стохастической природе как единственной движущей силе пространственного распределения частиц в водной среде, либо о полном отсутствии детерминированных компонент этого процесса, требует дополнительного обоснования и не может считаться окончательно доказанной.

Таким образом, результаты массового фрактального анализа показывают, что такие характеристики, как концентрация загрязняющих веществ в речных потоках, кажущаяся хаотически распределенной, в значительной мере определяется детерминистическими законами. При этом в водной матрице формируется периодичное изменение состава воды, знание которого позволяет анализировать историю исследуемых показателей и судить об их будущем уровне. Данный вывод подтвержден исследованиями группы гидрохимических показателей на нескольких водных объектах: в промышленной зоне реки Исеть, в Исаковском водохранилище, а также почти незатронутой человеческой деятельностью реке Катунь. Везде ярко выражена нестабильность состава вод, а временные ряды концентраций загрязняющих веществ характеризуются выраженными фракталами и циклами, независящими от сезонности. Учет обнаруженных фактов позволяет с доступной достоверностью осуществлять прогноз и повышать эффективность управления водными ресурсами.

2.3. Однородность данных как основа для обнаружения эффекта памяти и непериодических циклов

Эмпирические функции распределения любых временных рядов гидрохимических показателей нестабильны, о чем свидетельствует изменчивость их среднего значения, среднеквадратического отклонения (СКО) и некоторых

других показателей. Принимая во внимание обнаруженный эффект длинной памяти временных рядов гидрохимических показателей, выяснение реактивности функции, т.е. насколько быстро изменяется форма вышеуказанной функции и как долго она сохраняется (наследуется) по мере перемещения потока воды по речному руслу, является важной задачей. Помимо теоретического значения, она важна также в тех случаях, когда появляется целесообразность учета информации о поведении загрязняющих воду веществ на некотором створе водопользователями нижерасположенных створов [53]. При наличии «наследования» однородность характеристик большинства проанализированных показателей хорошо сохраняется в течение времени «добегания» воды на протяжении нескольких часов между створами, расположенными близко друг к другу и значительно уменьшается через несколько суток (между далеко расположенными створами).

Однородность гидрохимических данных означает, что исследуемый временной ряд или совокупность проб не содержат статистически значимых скачков, трендов или систематических изменений характеристик (среднего значения, дисперсии) под влиянием внешних факторов, не связанных с естественной динамикой водной системы. Это состояние, при котором колебания показателей, например, концентраций растворенных в воде веществ, обусловлены преимущественно внутренней стахостичностью системы (естественной изменчивостью) и стационарными процессами, а не внешними антропогенными воздействиями.

Понятие однородности, требуемое для полноценного метрологического обеспечения водно-экологических измерений, т.е. «отсутствие различия» массивов данных, легко формализуется в общем виде. Нулевой статистической гипотезе соответствует условие, когда функции распределения результатов измерений контролируемых показателей x, полученные на разных контрольных створах или на одном створе в разные моменты времени, совпадают между

собой: $F(x) = G(x)$ при всех имеющихся значениях x. В противном случае будет верна альтернативная гипотеза H_1, согласно которой $F(x) \neq G(x)$ хотя бы при одном значении аргумента. Для принятия одной из указанных гипотез необходимо знание функции распределения сравниваемых рядов измерений (выборок). В гидромониторинге это обычно не так, поэтому приходится либо аппроксимировать экспериментальную функцию, либо использовать непараметрические (свободные от распределения) критерии однородности [54].

Оценка проводилась с использованием рангово-суммарного критерия Уилкоксона. Основанием для использование данного критерия послужили результаты тестов Жака-Бера для всех контролируемых параметров, которые демонстрируют неподчинение выборок нормальному закону распределения, хотя оно широко используется в гидрологической практике, поскольку принимается, что сумма влияющих на контролируемые показатели факторов имеет примерно одинаковый уровень. В основе метода лежит многоступенчатая обработка материалов: ранжирование, суммирование рангов, определение стабильностей и случайностей, интенсивности. Данная методика позволяет оценить различия между двумя признаками, рядами изменений, которые были выполнены в отношении выборки [55].

Пусть $X^{(n)}$ – выборка из X, а $Y^{(m)}$ – выборка из Y. Выборки должны относится к двум независимым группам наблюдений одной и той же характеристики. Например, концентрация катиона аммония за один и тот же расчетный период, но измеренная на двух соседних створах. Рассматриваемый механизм относится к непараметрическим методам исследований, поэтому перед применением критерия можно не устанавливать факт о равномерном распределении признаков. Выдвигается гипотеза об однородности выборок, гипотеза о том, что $F_Y(x) = F_X(x)$. Если гипотеза отвергается, то принимается альтернатива $F_Y(x) > F_X(x)\ \forall x$ - это означает, что распределение $F_X(x)$ сдвинуто влево относительно $F_Y(x)$. Заранее выбирается уровень значимости α (обычно берется

0,05). Берутся обе выборки (x_1, x_2, …, x_n), (y_1, y_2, …, y_m), объединяются в одну и упорядочиваются по возрастанию:

1	2	3	4	5	6	….	n+m-2	n+m-1	n+m
x	y	x	x	y	y		y	y	x
r_{1i}	r_{2i}	r_{3i}	r_{4i}	r_{5i}	r_{6i}		$r_{(n+m-2)i}$	$r_{(n+m-1)i}$	$r_{(n+m)i}$

Информация о принадлежности значений исходным выборкам должна быть сохранена. Буква *i* обозначает, что цифра справа – новый индекс в новой объединенной выборке. Этот индекс называется рангом. Чтобы вычислить статику Уилкоксона, необходимо выбрать все ранги первой выборки, то есть выборки X (которая по предположению сдвинута влево), и суммировать их. Это можно представить в виде:

$$W = \sum_{j=1}^{n} r_j$$

где $r_1, \dots, r_n$ – ранги всех значений выборки X. Известно, что статистика Вилкоксона асимптотически нормальна с $\mu_W = \frac{n(n+m+1)+1}{2}$, $\sigma_W^2 = \frac{nm(n+m+1)}{12}$.

После вычисления статистики Вилкоксон для проверки гипотезы однородности определяется p-значение:

$$p = P_0(P \le w) \sim \Phi(\frac{w-\mu_W}{\sigma_W})$$

Если $p \le \alpha$, гипотеза однородности отвергается, принимается альтернатива, если $p > \alpha$, гипотеза однородности принимается. Для оперативного расчёта критерия и p-значения использовался статистический пакет программ Statistica, в который заложен необходимый алгоритм.

В качестве примера проверки временных рядов на однородность были рассмотрены данные, предоставленные ФГБУ Западно-Сибирское УГМС, по трем последовательно расположенным постам на малоосвоенной реке Катунь (левый приток Оби), позволившие наблюдать упомянутое «наследование» в условиях максимального снижения антропогенного влияния. Результаты представлены в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1. Наличие (есть) или отсутствие (нет) однородности рядов контролируемых показателей на разных створах реки Катунь

Локация	NH_4^+	NO_3^-	H_2SiO_4	pH	$Fe_{общ}$	Ca^{2+}
Теректа-Тюнгур	да	да	да	да	нет	да
Тюнгур-Кокша	нет	нет	да	нет	нет	нет
	Mg^{2+}	Нефть	SO_4^{2-}	АСПАВ	PO_4^{3-}	Cl^-
Теректа-Тюнгур	нет	нет	да	да	да	да
Тюнгур-Кокша	нет	да	нет	да	нет	нет

Из таблицы видно, что чаще всего однородность временных рядов наблюдается на близко расположенных створах Теректа и Тюнгур, разнесенных на 43 км, и горазда реже - для удаленного от них практически на 400 км в районе села Кокши. Причины однородности данных большинства показателей вполне очевидны. АСПАВ и нефтепродукты, являясь консервативными веществами, не успевают быстро окисляться при движении потока воды на участке Теректа–Тюнгур со скоростью 8 м/с, поэтому такой эффект хорошо сохраняется по меньшей мере в течение 2-3 часов, а при ее течении на участке Тюнгур–Кокша по равнине со скоростью 1,5 м/с – даже в течении 3 суток. Поэтому вариабельность концентраций оказывается подобна на всем исследуемом участке. Что же касается отсутствия эффекта «наследования» на участке Тюнгур-Кокша для большинства показателей, то здесь ключевую роль играет тот факт, что Катунь в связи с протеканием по межгорной котловине меняет свое направление и многие свои характеристики, в том числе гидрохимические. Так, в связи с обилием подземных водных источников, питающих реку, снижается минерализация, что в свою очередь отражается на резком снижении концентрации многих, например, кальция и магния.

Однако, остаются неясными причины возникновения неоднородности данных по некоторым показателям, например, нефтепродуктам и железу на близко расположенных створах. Очевидно, что в этих случаях нужны более детальные водно-экологические исследования в области гидрохимии для установления причин данного явления.

Также на однородность были проверены временные ряды гидрохимических показателей на реке Исеть (табл. 2.3.2).

Таблица 2.3.2. Наличие (есть) или отсутствие (нет) однородности рядов контролируемых показателей на разных створах реки Исеть

Локация	NH_4^+	NO_3^-	Cu	pH	$Fe_{общ}$	Ca^{2+}
5,2 км выше города-в черте города Екатеринбург	нет	нет	нет	нет	нет	нет
в черте города-7 км ниже города	нет	нет	нет	нет	нет	нет
7 км ниже города-19,1 км ниже города	нет	да	нет	нет	нет	да
19,1 км ниже города-Калюткино	нет	да	нет	нет	нет	да
Калюткино-21,3 км выше Каменск-Уральского	нет	нет	нет	нет	нет	да
21,3 км выше города-5,3 км выше города	нет	да	нет	нет	нет	да
5,3 км выше города-9,3 км ниже города	да	да	нет	нет	да	да
	Mg^{2+}	Нефть	SO_4^{2-}	АСПАВ	PO_4^{3-}	Cl^-
5,2 км выше города-в черте города Екатеринбург	нет	нет	да	нет	да	да
в черте города-7 км ниже города	нет	да	нет	да	нет	нет
7 км ниже города-19,1 км ниже города	да	нет	да	да	да	да
19,1 км ниже города-Калюткино	да	нет	нет	нет	нет	нет
Калюткино-21,3 км выше Каменск-Уральского	да	нет	нет	нет	нет	нет
21,3 км выше города-5,3 км выше города	да	нет	нет	нет	нет	нет
5,3 км выше города-9,3 км ниже города	да	да	нет	да	нет	нет

Неоднородность данных наблюдается для большинства показателей, кроме кальция и магния, где однородность сохраняется практически на всех створах. Так как эти вещества попадают в воду естественным образом, вымываясь из известняковых пород и других минеральных отложений, а река на протяжении всего рассматриваемого участка имеет сходное геологическое строение русла, то сходные колебания этих показателей вполне естественны. Исключением является участок в черте города Екатеринбург и на 7 км ниже, что объясняется сильной зарегулированностью русла. Неоднородность остальных веществ обусловлена крайне высокой антропогенной нагрузкой: городские сточные воды привносят биогены и остатки солей; расположенные

в городе машиностроительные и металлургические предприятия загрязняют воду тяжелыми металлами. Только на участке после города Каменск-Уральского временные ряды отдельных показателей начинают демонстрировать однородность, что, возможно, связано с некоторым удалением от промышленных зон и разбавлением загрязненных вод более чистыми.

Однородность исследуемых показателей также важна для проведения *R/S*-анализа. Резкие необъяснимые изменения *H* или «срывы» *R/S*-траектории, не связанные с естественной «глубиной памяти» ряда (как на рисунке 2.2.4), могут сигнализировать о скрытом внешнем воздействии. Это критично для прогноза, основанного на долгосрочных зависимостях, так как истинные зависимости (периодичности) могут быть замаскированы, что требует проведение дополнительных методов анализа, например, фазового. В связи с этим обстоятельством и наблюдались некоторые трудности при нахождении длины памяти временных рядов на реке Исеть, когда количество «отсечений» с «четко выраженным» циклом не превышало 20%.

Хотя использование рангово-суммарного критерия Уилкоксона рассматривается как один из наиболее эффективных непараметрических методов проверки рядов на однородность, все же при этом возможны недостоверные заключения, чаще всего ложноотрицательные [56]. Поэтому для исследования однородности рядов данных был использован метод динамической трансформации временной шкалы (DTW).

Алгоритм динамической трансформации временной шкалы (DTW) - это метод, используемый для сравнения двух наборов данных, основанных на времени (например, двух последовательностей чисел), для поиска сходства. Он позволяет корректировать временные интервалы точек данных, чтобы свести к минимуму разницу между двумя наборами данных. По сравнению с простыми методами, такими как евклидово расстояние, которые эффективны только тогда, когда последовательности равны по длине и идеально вы-

ровнены, DTW можно использовать для сравнения последовательностей разной длины и несинхронизированных последовательностей [57]. Эта особенность может сделать данный алгоритм крайне полезным при анализе гидрохимических рядов данных, которые зачастую имеют отличающееся друг от друга количество измерений одного и того же показателя на соседних створах.

Воспользуемся DTW алгоритмом для поиска сходства двух рядов данных. Исходные данные представляют изменение концентрации железа во времени (мг/л) на створах Теректа и Тюнгур (рис. 2.3.1). Алгоритм, использующийся в работе, был реализован в Phyton. Он состоит из следующих шагов:

Шаг 1: Рассмотрим две траектории:

$C(Fe) = c_1, c_2, c_3,\ldots,c_n$

$C(Fe`) = c_1,c_2,c_3,\ldots,c_m,$

где *C(Fe)* и *C(Fe`)* - временные ряды концентрации железа на створах Теректа и Тюнгур соответственно (рис. 2.3.1).

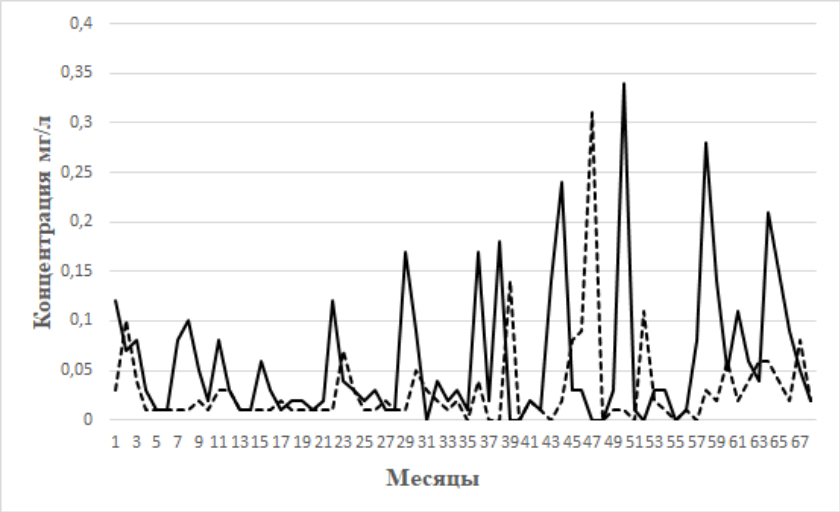

Рисунок 2.3.1. Концентрация железа в мг/л: пунктирная линия – створ Теректа, сплошная – Тюнгур

Первый шаг DTW включает в себя построение матрицы расстояний между двумя последовательностями. Каждый элемент матрицы представляет расстояние (обычно евклидово) между соответствующими точками в двух последовательностях. Матрицу расстояний порядка $n \times m$ обозначим как D, где $D_{i,j}=d(ci,cj)=(ci - cj)^2$. Так как матрица имеет размер 67х67 (что равно 4489

ячеек) приведем лишь ее начальный фрагмент 10x10 (рис. 2.3.2). В связи с трудностью визуализации прибегают к цветовой кодировке, представляя матрицу в виде тепловой карты. Более светлые области указывают на маленькое расстояние и соответственно на высокое сходство между соответствующими точками временных рядов, а темные на большое расстояние и значительные различия.

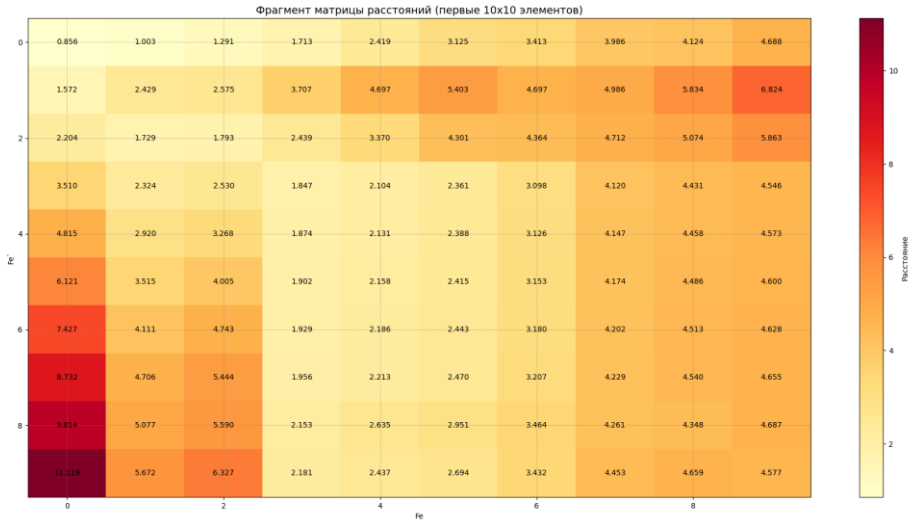

Рисунок 2.3.2. Фрагмент матрицы расстояний (первые 10x10 элементов)

Шаг 2: Затем создается матрица стоимости (затрат) путем накопления минимальных расстояний от начала последовательностей до текущей точки (рис. 2.3.3). Эта накопленная стоимость представляет собой суммарное расстояние оптимального пути до этой точки. Матрица трансформаций K порядка $n \times m$, где:

$$Ki,j = \begin{cases} D_{i,j} + \min(K_{i-1,j}, K_{i,j-1}, K_{i-1,j-1}) & \text{если } i > 1 \text{ и } j > 1 \\ D_{i,j} & \text{если } i = 1 \text{ или } j = 1. \end{cases}$$

Рисунок 2.3.3. Матрица трансформации (затрат) в виде тепловой карты

Шаг 3: После заполнения матрицы стоимости строится путь трансформации. Это последовательность элементов матрицы, которая минимизирует расстояние между траекториями. p — путь трансформации, $p=(p_1,p_2,\ldots,p_l)$, где $p_k=(i_k, j_k)$ (рис. 2.3.4).

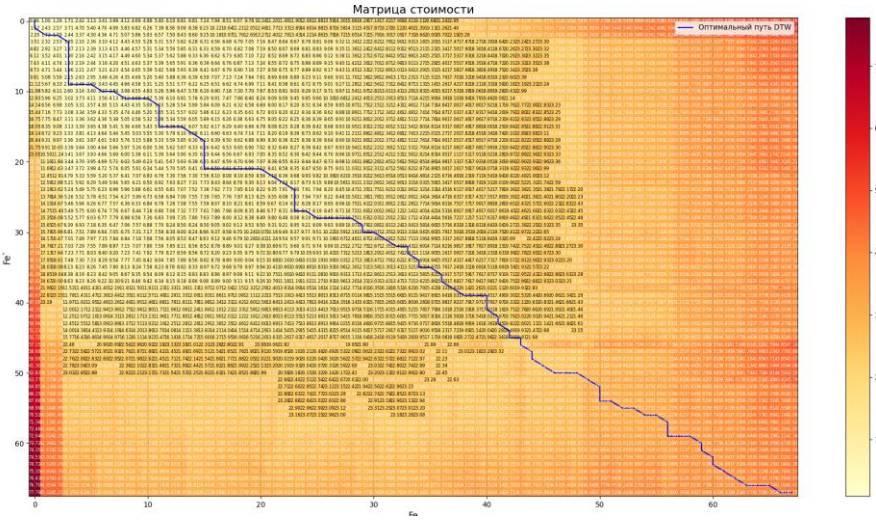

Рисунок 2.3.4. DTW-расстояние между *C(Fe)* и *C(Fe`)*

Путь должен удовлетворять следующим требованиям:

– *Граничные условия:* $p_1=(1,1)$ и $pl=(n, m)$. Это означает, что путь трансформации начинается на начальных точках траекторий и заканчивается на конечных точках траекторий.

– *Непрерывность:* Для $pk=(ik, jk)$ и $pk-1=(ik-1,jk-1)$ выполняется $ik-ik-1\leq 1$, $jk-jk-1\leq 1$. Это значит, что путь трансформации состоит из смежных ячеек матрицы трансформации.

– *Монотонность*: Для $pk=(ik, jk)$ $pk-1=(ik-1, jk-1)$ выполняется $ik-ik-1 \geq 0$ и $jk-jk-1 \geq 0$. Это гарантирует, что путь трансформации не будет проходить через одну точку несколько раз [58].

Среди всех возможных путей трансформации, которые удовлетворяют условиям, выбирается минимальный. DTW-расстояние между двумя последовательностями через оптимальный путь трансформации выражается следующим образом:

$D_{DTW}(C,C')=\sum_{k=1}^{l} Dik, jk$

При интерпретации результатов главным критерием является нормализованное расстояние, где $D_{DTW(норм)}(\mathrm{C}(Fe), \mathrm{C}(Fe`))=\sqrt{\frac{D_{DTW}(\mathrm{C}(Fe),C(Fe`))}{\max(m,n)}}$.

Согласно принятой практике [59]:

<0.2	практически идентичны
0.2 - 0.3	сильное сходство
0.3 - 0.5	умеренное сходство
>0.5	значительные различия

Считается, что при расстоянии до 0,3 однородность наблюдается, а выше 0,3 временные ряды неоднородны. По итогам вычислений получили следующие результаты: D_{DTW} =40,25; нормализованное расстояние 0,29. В данном случае ряды имеют сильно сходство, что говорит о том, что графики имеют общую форму, тренд, но при это присутствуют локальные различия. Они могут быть обусловлены локальными выбросами и разной амплитудой, что отражается пиками в разных точках и вертикальными отклонениями на графике (рис. 2.3.1). При этом результаты DTW-анализа противоречат результатам проверки на однородность на основе критерия Уилкоксона (ряды железа на створе Теректа-Тюнгур неоднородны). Но p значение статистики рангово-суммарного теста равно 0,044, что не сильно меньше доверительного уровня α = 0,05. К тому же наблюдается визуальное сходство и симбатное поведение графиков функций. Поэтому, принимая во внимание сумму результатов обоих

проверок, можно предполагать, что эффект «наследования» для рассматриваемых временных рядов все же присутствует.

В таблице 2.3.3 представлены результаты проверки временных рядов с помощью алгоритма динамической трансформации временной шкалы. Жирным выделены участки, где однородность присутствует.

Таблица 2.3.3. Результаты анализа на реке Катунь

	NH_4^+	NO_3^-	H_2SiO_4	pH	$Fe_{общ}$	Ca^{2+}
Теректа-Тюнгур	**0,2**	**0,28**	**0,28**	**0,3**	**0,29**	**0,3**
Тюнгур-Кокша	**0,3**	0,35	**0,3**	0,4	0,38	0,51
	Mg^{2+}	Нефть	SO_4^{2-}	АСПАВ	PO_4^{3-}	Cl^-
Теректа-Тюнгур	0,38	0,38	**0,3**	**0,23**	**0,29**	**0,3**
Тюнгур-Кокша	0,37	**0,3**	0,38	**0,3**	0,35	0,35

Для данного водного объекта оба метода демонстрируют почти одинаковые результаты, хотя имеются и различия. Так, ряды железа и аммония однородны при DTW-анализе в отличии от теста Уилкоксона. Учитывая факт минимального антропогенного влияния и ограничения рангово-суммарного теста, например, исключение нулевых значений, которые могут влиять на результат, в данном случае разумным было принять факт однородности и эффекта «памяти» временных рядов для дальнейшего исследования.

Результаты для реки Исеть (табл. 2.3.4) также незначительно отличаются от результатов, полученных с помощью критерия Уилкоксона.

Таблица 2.3.4. Результаты анализа на реке Исеть

Локация	NH_4^+	NO_3^-	Cu	pH	$Fe_{общ}$	Ca^{2+}
5,2 км выше города-в черте города Екатеринбург	**0,2**	**0,29**	**0,3**	**0,28**	**0,19**	**0,3**
в черте города-7 км ниже города	0,34	0,4	0,4	0,38	0,34	0,34
7 км ниже города-19,1 км ниже города	0,44	0,39	0,5	0,37	0,31	**0,28**
19,1 км ниже города-Калюткино	0, 48	**0,28**	0,43	0,4	0,37	**0,21**
Калюткино-21,3 км выше Каменск-Уральского	0,35	0,32	0,35	0,44	0,35	**0,3**

21,3 км выше города-5,3 км выше города	**0,3**	**0,29**	0,37	0,32	0,37	**0,26**
5,3 км выше города-9,3 км ниже города	**0,3**	**0,3**	0,4	0,38	**0,28**	**0,27**
	Mg^{2+}	Нефть	SO_4^{2-}	АСПАВ	PO_4^{3-}	Cl^-
5,2 км выше города-в черте города Екатеринбург	0,31	0,35	**0,3**	0,4	**0,29**	**0,27**
в черте города-7 км ниже города	0,32	0,3	0,4	0,27	0,32	0,38
7 км ниже города-19,1 км ниже города	**0,28**	0,4	**0,3**	**0,25**	**0,3**	**0,3**
19,1 км ниже города-Калюткино	**0,21**	0,38	0,38	0,32	0,33	0,43
Калюткино-21,3 км выше Каменск-Уральского	**0,3**	0,37	0,35	0,36	0,37	0,35
21,3 км выше города-5,3 км выше города	**0,26**	0,4	0,4	0,38	0,34	0,37
5,3 км выше города-9,3 км ниже города	**0,27**	**0,27**	0,33	**0,24**	0,36	0,4

Преимущество метода динамической трансформации проявляется при анализе сложных и шумных временных рядов, к каким можно отнести данные по реке Исеть. В то время как Уилкоксон работает только со статическими распределениями, игнорирует порядок наблюдений и может давать ошибочные результаты при $n > 25$, DTW сопоставляет локальные особенности (пики, провалы, тренды) и учитывает фазовые сдвиги. Важную роль играет визуальная составляющая анализа: DTW представляет матрицу выравнивания, оптимального пути, локальные зоны расхождений/совпадений, а критерий Уилкоксона дает только числовой показатель. Такая визуальная интерпретируемость в некоторых спорных случаях может помочь сделать правильное заключение, как было с установлением однородности ряда концентрации железа на реке Катунь.

Хотя рангово-суммарный критерий остается популярным непараметрическим инструментом, динамическое выравнивание временных рядов (DTW) предлагает принципиально иной подход – от распознавания паттернов до учета временных деформаций, что является особенно ценным при работе с

гидрохимическими наблюдениями. А с целью более точного установления однородности после DTW-анализа можно проводить дополнительную проверку критерием Уилкоксона для подтверждения статической эквивалентности, что будет особенно полезно в случае работы с малыми объемами данных.

2.4. Выводы по главе 2

Применение комплекса статистических методов к анализу временных рядов на объектах с различной антропогенной нагрузкой дало следующие ключевые результаты:

1. Первоначальный анализ, основанный на сравнении алгебраической и тригонометрической аппроксимации, выявил существенное превосходство последней в описании эмпирических данных. Это стало первым свидетельством наличия скрытой циклической составляющей во временных рядах концентраций загрязняющих веществ, которые визуально воспринимаются как хаотичные. Анализ амплитудного спектра тригонометрических полиномов показал, что основной вклад в изменчивость вносят не сезонные (годовые) гармоники, а процессы с более короткими периодами (2-6 месяцев), энергетический вклад которых значительно превышает сезонный компонент. Было установлено, что увеличение частоты отбора проб (переход от месячных к ежедневным данным) снижает ошибку аппроксимирования и позволяет выявлять более короткопериодные циклы, подтверждая гипотезу о сложной, вложенной структуре временной изменчивости.

2. Применение последовательного R/S-анализа (анализа Херста) позволило количественно оценить «эффект памяти» гидрохимических временных рядов. На всех исследуемых объектах для большинства показателей были обнаружены долговременные зависимости, что проявлялось в значениях показателя Херста $H > 0.6$ (область «черного шума»). Это опровергает гипотезу о полной стохастичности процессов и указывает на персистентность: текущие значения концентраций зависят от их предыстории.

Была оценена «глубина памяти» — временной масштаб, на котором сохраняется эта зависимость. Для реки Исеть она составила 2-12 месяцев в условиях сильного антропогенного влияния, для Исаковского водохранилища — более четкие периоды в 2-7 месяцев, а для реки Катунь — наиболее стабильные и короткие циклы в 2-4 месяца. Крайне важным является факт обнаружения выраженной цикличности на практически незагрязненной Катуни, что говорит о внутренней, а не антропогенной природе выявленных циклических компонентов.

Фазовый анализ и построение автокорреляционных функций подтвердили наличие квазипериодических циклов, длина которых согласуется с результатами R/S-анализа, демонстрируя вложенность коротких циклов в более длинные.

3. Оценка пространственной сопряженности данных через анализ однородность. Исследование однородности временных рядов на последовательно расположенных створах выявило эффект «наследования» гидрохимических характеристик потоком.

На реке Катунь однородность для многих консервативных показателей сохраняется на близко расположенных створах (Теректа–Тюнгур, 43 км), что соответствует времени добегания воды. На удаленном створе (Кокша) однородность нарушается из-за кардинального изменения гидрологического режима реки.

На реке Исеть, подверженной мощному антропогенному воздействию, однородность наблюдается эпизодически, в основном для веществ природного происхождения (кальций, магний) или на участках ниже по течению после разбавления. Это подтверждает, что техногенное влияние выступает в роли мощного десинхронизирующего фактора, маскирующего внутренние циклические закономерности.

Сравнение традиционного критерия Уилкоксона и метода динамической трансформации временной шкалы (DTW) показало преимущества последнего

для анализа нестационарных и сдвинутых во времени рядов. DTW позволил более тонко оценить сходство форм временных кривых, выявив однородность даже там, где критерий Уилкоксона давал отрицательный результат.

Таким образом, в главе методологически обоснован и эмпирически подтвержден принципиально новый вывод: пространственно-временная изменчивость гидрохимических показателей поверхностных вод носит не случайный, а детерминировано-стохастический характер. Колебания концентраций вероятнее всего обусловлены внутренними процессами самого водного потока, проявляющимися в виде эффекта долговременной памяти и квазипериодических циклов разной продолжительности. Антропогенная нагрузка не создает эти закономерности, но может искажать, маскировать или усиливать их проявление. Полученные результаты создают основу для перехода от реактивного к прогнозному управлению водными ресурсами, позволяя на основе выявленных циклов и оценки глубины памяти разрабатывать более эффективные системы мониторинга, оптимизировать работу очистных сооружений и оценивать риски экстремальных загрязнений.

Глава 3. ПОИСК СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ГИДРОХИМИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ С УЧЕТОМ ОБНАРУЖЕННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

3.1. Причинность как отражение зависимости между гидрохимическими показателями

Следующим этапом исследования стал анализ потенциальных взаимосвязей между изучаемыми временными рядами. Для выявления динамических причинных зависимостей и определения их направленности был применен метод причинности по Грейнджеру [60]. Тест Грейнджера на причинность рассматривается в виде VAR моделей. Векторная авторегрессия (VAR) - класс многомерных моделей, где текущие значения *c* (в нашем случае *c* – концентрация загрязняющего вещества) переменных выражаются через их совместные лагированные значения. Порядок модели *p* соответствует максимальному временному смещению, включенному в уравнения системы, что обозначается как *VAR(p)*. Векторные авторегрессионные модели занимают промежуточное положение между одномерными анализами временных рядов и системами одновременных уравнений. Их принципиальное преимущество заключается в устранении необходимости априорного разделения переменных на эндогенные и экзогенные – задача, часто вызывающая методологические сложности. Благодаря способности отражать сложные структурные взаимосвязи между переменными, VAR-модели превосходят по прогнозной точности как простые одномерные подходы, так и многие сложные системы уравнений [61].

К основным ограничениям методологии VAR относятся: субъективность в определении оптимальной глубины лагов; высокая параметризация модели, требующая больших объёмов данных; требование стационарности всех включённых переменных. Эти проблемы решаются через дополнительные процедуры: применение информационных критериев для выбора лага, использование регуляризации при оценке параметров, преобразование нестационарных рядов.

Таким образом, рассматривается оценка следующей пары регрессий:

$A_t = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i B_{t-i} + \sum_{j=1}^{n} \beta_j A_{t-j} + u_{1t}$

$B_t = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i B_{t-i} + \sum_{j=1}^{n} \beta_j A_{t-j} + u_{2t}$

Предполагается, что остатки регрессий не коррелированы. Тогда в контексте VAR переменная B_t будет причиной A_t, если коэффициенты при лагах B_{t-i} в первом уравнении статистически значимы, то есть $\sum \alpha_i \neq 0$. А коэффициенты при лагах A_{t-j} во втором уравнении статистически незначимы $\sum \beta_j = 0$ и наоборот. Более простыми словами суть этого подхода заключается в следующем:

- *Критерий предшествования и предсказания.* Если изменения показателя качества воды *A* обладают статистически значимой предсказательной способностью в отношении будущих значений показателя *B*, причем эта способность сохраняется даже после учета прошлых значений самого *B*, то это свидетельствует в пользу причинного влияния *A* на *B* по Грейнджеру. Ключевым условием является временное предшествование: изменения в А должны опережать изменения в *B*.

- *Асимметрия как основа вывода.* Для подтверждения направленного влияния $A \rightarrow B$ критически важно, чтобы обратная ситуация не наблюдалась. В нашем случае такое понятие означает, что если показатель качества воды *A* влияет на показатель *B*, то изменение *A* должно предшествовать изменению *B*. В то же время изменения *B* не должны предшествовать изменению *A*, так что только *A* может обеспечивать прогноз *B*, но не наоборот.

- *Интерпретация двунаправленных связей (Обратная связь).* Если же эмпирический анализ выявляет, что прошлые значения обоих показателей *A* и *B* вносят значимый вклад в прогнозирование будущих значений друг друга (т.е. наблюдается взаимная причинность по Грейнджеру или «обратная связь» $A \leftrightarrow B$), это указывает на более сложный характер взаимодействия. В такой

ситуации гипотеза о наличии скрытого третьего фактора (C) становится статистически обоснованной. Предполагается, что этот латентный фактор C (например, сезонный гидрологический режим, внешний источник загрязнения или климатический параметр) может быть общей причиной, одновременно воздействующей на динамику как A, так и B, порождая наблюдаемую взаимную предсказуемость.

Алгоритм метода Грейнждера состоит из 6 шагов, которые сперва проводятся для первого уравнения, а после для второго, чтобы проверить наличие двусторонней связи:

1. Оценивается регрессия переменной A_t на её лаговые значения, причём, в эту регрессию не включаются лаговые значения другой переменной (B_t), и оценивается объяснённая сумма квадратов отклонений ($\mathrm{RSS_R}$).

2. Оценивается регрессия с включением в неё лаговых значений обеих переменных, затем оценивается объяснённая сумма квадратов отклонений ($\mathrm{RSS_{UR}}$).

3. Нулевая гипотеза H_0: $\sum \alpha_i = 0$, т.е. лаговые члены переменной B_t не принадлежат этой регрессии.

4. Тестируется эта гипотеза на основе F-статистики:

$$F = \frac{(RSS_R - RSS_{UR})/m}{RSS_{UR}/(n-k)}$$

с числом степеней свободы числителя m, и знаменателя (n–k), где m – число лаговых переменных в уравнении регрессии, k – число параметров регрессии.

5. Если расчётное значение F-статистики больше критического, то нулевая гипотеза отклоняется и считается, A_t что есть причина B_t.

6. Предыдущие пункты повторяются для проверки другого уравнения на обратную связь [62].

Выбор порядка лагов p существенно влияет на надежность теста Грейнджера. Обычно для его объективного определения применяются информационные критерии (*AIC, BIC*). Но, учитывая обнаруженные эффекты, решено

было использовать порядок лага равный глубине памяти рассматриваемого временного ряда, что должно отразить более реальную информацию о наличии взаимосвязи. Интерпретация в свою очередь должна основываться исключительно на F-тесте совместной значимости, а не на t-статистиках отдельных коэффициентов, так как причинность определяется совокупным вкладом всех лагов предиктора [63].

Результаты оценки нулевых гипотез типа «A не влияет на B» путем оценивания регрессии на лагированные значения B и лагированные значения A, а также результаты решения обратных задач позволили получить таблицы для всех рассматриваемых водных объектов.

Анализ связей между временными рядами гидрохимических параметров воды реки Катунь методом Грейнджера (табл. 3.1.1) выявил устойчивые пространственно-временные закономерности. На всех трех исследованных створах pH проявляет себя как ключевой регуляторный фактор, значимо влияя на динамику общего железа ($p < 0,05$) и ионов аммония ($p < 0,016$-$0,037$). На створе Тюнгур обнаружено влияние меди на железо ($p = 0,0403$), а также значимое воздействие ионов аммония на хлориды ($p = 0,0471$), что может указывать на активизирующееся с годами антропогенное воздействие, которое проявляется не только развитием промышленности области реки, но также активным развитием туризма в горных районах. Наиболее сложная сеть взаимосвязей обнаружена на створе Кокша, где выявлена обратная связь: медь влияет на хлориды ($p = 0,0377$), а хлориды на медь ($p = 0,0454$); также прослеживается устойчивая цепочка влияния железо→ медь→ хлориды.

Таблица 3.1.1. Результаты теста Грейнджера для реки Катунь

Теректа					
Показатели	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		**0.04**	0.61	0.52	**0.0016**
$Fe_{общ}$	**0.04**		**0.04**	0.23	0.93
Cu	0.11	0.47		0.48	0.43
Cl^-	0.20	0.06	0.69		0.56

NH_4^+	0.12	0.63	0.47	0.96	
Тюнгур					
	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		**0.05**	0.44	0.22	**0.0062**
$Fe_{общ}$	0.13		0.79	0.71	0.34
Cu	0.88	**0.04**		0.54	0.83
Cl^-	0.45	0.46	0.61		0.22
NH_4^+	0.12	0.09	0.13	**0.04**	
Кокша					
	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		**0.05**	0.71	0.09	**0.03**
$Fe_{общ}$	0.24		**0.02**	0.09	0.54
Cu	0.47	0.17		**0.03**	0.41
Cl^-	0.15	0.06	**0.04**		0.56
NH_4^+	0.26	0.35	**0.01**	**0.01**	

Таким образом, полученные результаты подчеркивают комплексный характер гидрохимических процессов в бассейне Катуни и обосновывают необходимость дифференцированного подхода к управлению качеством воды для каждого участка, например, приоритетного контроля pH и соединений азота для прогнозирования поведения металлов в водной системе.

Таблица 3.1.2. Результаты теста Грейнджера для Исаковского водохранилища

	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		**0.0376**	0.2704	**0.0030**	**0.0368**
$Fe_{общ}$	0.9566		0.4032	0.9199	0.2807
Cu	0.7007	**0.0365**		0.3449	0.0806
Cl^-	0.9672	0.9822	0.1410		0.0736
NH_4^+	0.5285	0.1878	0.5512	**0.0401**	

В Исаковском водохранилище (табл. 3.1.2) показатель pH также выступает причинным фактором для трех из четырех анализируемых параметров.

Обнаруженное влияние меди на железо может указывать на совместные геохимические процессы миграции тяжелых металлов. Взаимосвязь аммония и хлоридов, вероятно, отражает процессы ионного обмена в водной системе. Полученные результаты свидетельствуют о доминирующей роли кислотно-щелочного баланса в регуляции гидрохимического режима изучаемого водного объекта, что объясняется расположением водохранилища в зоне интенсивной угледобычи.

Поиск причинных связей между гидрохимическими параметрами реки Исеть методом Грейнджера выявил выраженное антропогенное воздействие на водную систему (табл. 3.1.3).

Таблица 3.1.3. Результаты теста Грейнджера для реки Исеть

5.2 км выше Екатеринбурга						в черте Екатеринбурга					
	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+		pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		**0.03**	0.48	0.22	**0.006**	pH		**0.007**	0.40		**0.03**
$Fe_{общ}$	0.89		**0.02**	0.71	0.40	$Fe_{общ}$	**0.03**		0.28	0.46	0.49
Cu	0.31	0.12		0.58	0.25	Cu	0.41	0.72		0.54	0.29
Cl^-	0.45	0.49	0.61		0.52	Cl^-	0.45	0.46	0.56		0.22
NH_4^+	0.25	0.28	0.25	**0.03**		NH_4^+	0.25	0.28	0.25	**0.03**	
7 км ниже Екатеринбурга						19 км ниже Екатеринбурга					
	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+		pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		0.10	0.40		0.23	pH		**0.04**	0.40		0.56
$Fe_{общ}$	0.43		0.28	0.46	0.49	$Fe_{общ}$	0.13		0.28	0.46	0.49
Cu	0.21	0.12		0.54	0.25	Cu	0.21	0.12		0.55	0.25
Cl^-	0.47	0.41	0.64		0.21	Cl^-	0.85	0.96	0.61		0.27
NH_4^+	0.25	0.28	0.25	0.09		NH_4^+	0.25	0.21	0.25	0.13	
Калюткино						21.3 км выше Каменск-Уральского					
	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+		pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		0.30	0.25	0.49	0.49	pH		0.18	0.36	0.25	**0.04**
$Fe_{общ}$	0.44		0.25	0.46	0.13	$Fe_{общ}$	0.38		0.28	0.48	0.52
Cu	0.13	0.45		0.54	0.22	Cu	0.28	0.49		0.96	0.25

Cl^-	0.25	0.28	0.25		0.43	Cl^-	0.43	0.54	0.25		0.25
NH_4^+	0.35	0.36	0.45	0.25		NH_4^+	0.34	0.54	0.48	0.46	
5.3 км выше Каменск-Уральского						9.3 км ниже Каменск-Уральского					
	pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+		pH	$Fe_{общ}$	Cu	Cl^-	NH_4^+
pH		0.66	0.25	0.48	**0.03**	pH		0.34	0.46	0.61	**0.003**
$Fe_{общ}$	0.33		0.71	0.40	0.21	$Fe_{общ}$	0.53		0.25	0.89	0.34
Cu	0.25	0.28		0.54	0.25	Cu	0.43	0.54		0.28	0.25
Cl^-	0.34	0.54	0.48		0.25	Cl^-	0.18	0.36	0.25		0.28
NH_4^+	0.66	0.14	0.28	0.25		NH_4^+	0.46	0.11	0.36	0.48	

Результаты демонстрируют влияние pH на катион аммония на большинстве створов, что можно объяснить чувствительностью нитрифицирующих бактерий к кислотности водной среды. Также на створах, находящихся вне городской черты, можно наблюдать зависимость железа от изменения pH. В целом, влияние урбанизированных территорий прослеживается даже на довольно существенных расстояниях вниз по течению, об это свидетельствуют значения *p*, которые для большинства веществ намного превышают доверительный уровень 0,05. Отсутствие причинно-следственных связей между металлами, которые были обнаружены на других водных объектах, связано в первую очередь с медьсодержащими стоками от промышленных предприятий.

Тест Грейнджера на причинность позволяет установить направленное влияние одного временного ряда на другой, а также выявить общие источники загрязнения. При сильном внешнем воздействии связь между временными рядами исчезает, что статически интерпретируется как «забивание» естественного сигнала внешним шумом. Ключевым ограничением метода является требование стационарности (включая слабую стационарность второго порядка) анализируемых временных рядов. Данное условие зачастую не выполняется для гидрохимических показателей, характеризующих качественный состав

вод, в особенности подверженных значительному антропогенному воздействию, поэтому существует вероятность ложных выводов о наличии причинности или ее отсутствии, а также возникновения ложной регрессии. Для дополнительной проверки таких рядов предлагается использовать метод коинтеграционного анализа. Коинтеграция позволяет обнаруживать долгосрочные стабильные связи между временными рядами, даже если отдельные ряды не стационарны. А также моделировать совместное поведение переменных, что важно для дальнейшего гидрохимического прогноза.

3.2. Поиск связей между контролируемыми гидрохимическими показателями путем нахождения их коинтегрированности

Поставленный в подзаголовке вопрос имеет важнейшее значение для понимания механизма формирования состава и свойств воды, гидрохимического прогнозирования, а также возможности для установления общих источников загрязнения. К сожалению, во многих гидрохимических исследованиях временных рядов такая связь обнаруживается ошибочно потому, что регрессионные оценки нестационарных рядов и соответствующие им отношения отклонения оценочного значения параметра от гипотетического значения к его стандартной ошибке не имеют смысла, если расходится t-статистика. При этом кажущиеся характеристики корреляции является результатом случайной реализации данных. Для установления устойчивых взаимосвязей между временными рядами гидрохимических показателей необходимо определить, образуют ли их временные ряды стационарную линейную комбинацию. Наличие такой комбинации свидетельствует о коинтеграции – статистически значимой долгосрочной зависимости, при которой ряды движутся согласованно во времени [64].

Рассмотрим два нестационарных интегрированных временных ряда первого порядка $X_t \sim I(1)$ и $Y_t \sim I(1)$, характеризующие качественные характеристики воды. Если ряд $Y_t - bX_t \sim \mathrm{I}(0)$ представляет собой стационарный ряд при

$b \neq 0$, то ряды X_t и Y_t называют коинтегрированными, а вектор $\binom{1}{b}$ – коинтегрирующим. В общем виде два нестационарных ряда X_t и Y_t, интегрированные первого порядка *I(1)*, считаются коинтегрированными, если существует такая ненулевая линейная комбинация $\beta_1 X_t + \beta_2 Y_t$, которая образует стационарный процесс *I(0)*. Вектор коэффициентов $\beta = (\beta_1, \beta_2)^T$ при этом называется коинтегрирующим вектором. Так как данный вектор определяется с точностью до произвольного масштаба (умножение на константу $c \neq 0$ не нарушает свойство стационарности комбинации), на практике требуется нормировка одного из коэффициентов для идентификации уникального вектора.

Распространенной методологией исследования является тестирование Энгла-Грейнджера на единичный корень каждого временного ряда и остатков. В соответствии с методом временной ряд является коинтегрированным на уровне порядка k и обозначается $Xt \sim I(k)$, если он и разности его остатков порядка k-1 включительно нестационарны, а разность остатков порядка k стационарна. При этом процедура исследования включает анализ регрессии одной переменной (X) на другую (Y), если оба регрессора относятся к типу $I(1)$, а основной для интерпретации данных являются результаты ADF-теста к остаткам.

Метод Энгла-Грейнджера довольно прост в реализации и подходит для быстрого анализа пары переменных, когда теоретически ясно, какая из них зависимая, а какая — объясняющая, что можно определить по результатам теста на причинность. Но результаты теста Грейнджера могут не показать зависимость, по описанным ранее причинам, а при поочередной постановке каждой переменной в разное положение могут возникать противоречащие друг другу результаты [65]. К тому же коинтеграционные векторы образуют векторное пространство. Ранг коинтеграции r – это размерность этого пространства, показывающая, сколько независимых стационарных соотношений можно построить между рядами. Все коинтегрирующие векторы для системы

рядов *I(1)*, находящихся в коинтеграционной связи, формируют линейное пространство размерности *r*. Это пространство носит название пространства коинтеграции. Если выбрать любое число таких линейно независимых *r* векторов, они сформируют базис этого пространства. Это означает, что все остальные коинтегрирующие векторы могут быть представлены в виде их линейных комбинаций, поэтому при наличии нескольких возникает проблема идентификации каждого из них. Идентифицировать такие векторы, а также определить ранг коинтеграции можно с помощью теста Йохансена и построении модели коррекции ошибок (ECM) [66].

Подход Йохансена, основанный на векторной авторегрессии (VAR) анализирует все переменные одновременно. Пусть *I(1)* ряды X_{1t} и X_{2t} в совокупности образуют векторный ряд, который можно представить в виде $X_t = \mu + A_1 X_{t-1} + \ldots + A_p X_{t-p} + \varepsilon_t$; где A_p – матрицы коэффициентов для каждого лага, а ε_t – многомерный гауссовский шум со средним нулевым значением.

Ранг матрицы A_p задается *r*, и тест последовательно проверяет, равен ли этот ранг нулю или единице, вплоть до $r = n–1$, где *n* – количество тестируемых временных рядов.

При этом:

– если $r = 0$, то ряды X_{1t} и X_{2t} не коинтегрированы;

– если $r = 1$, то это соответствует коинтегрированной VAR (ряды X_{1t} и $X_{2t} \sim I(1)$ коинтегрированы);

– если $r = n$ то любой *n*-мерный вектор является коинтегрирующим. Это означает, что все изучаемые ряды являются стационарными.

Для подхода Йохансена важен порядок (число лагов) используемой модели динамики нескольких временных рядов, в которой текущие значения этих рядов зависят от их прошлых значений (VAR-модель). Также как и для теста на причинность, основываясь на результатах R/S-анализа и обнаруженном эффекте «наследования», было принято решение использовать число лагов, равное «глубине» памяти временного ряда. Интерпретация происходит на

основе теста следа матрицы (λ trace) при сравнении его *p*-значения с установленным уровнем значимости (обычно 0,05).

Проверка проводилась в программном пакете для эконометрического моделирования Gretl. В таблице 3.2.1 показаны результаты теста на коинтеграцию временных рядов pH и общего железа на створе Теректа реки Катунь, где X_{pH} – ряд pH, а Y_{Fe} – ряд железа.

Таблица 3.2.1. Результаты теста Йохансена на коинтеграцию (в скобках *p*-значения)

Количество уравнений = 2		Порядок лага = 3			
		Собственное значение		Тест на след матрицы	
0		0,33563		36,905 (0,005)	
1		0,14688		10,326 (0,1841)	
Коинтеграционное уравнение (α)		Скорость коррекции ошибок (β)		Долгосрочная матрица ($\alpha \times \beta$)	
pH	1,0000	pH	-0,27	pH	-0,69 0,90
Fe	-11,45	Fe	0,07	Fe	0,04 -0,95

Для гипотезы H_0: r = 0(отсутствие коинтеграции) *p*-значение теста на след составляет 0,0001, что меньше 0,05. Это позволяет отвергнуть нулевую гипотезу и заключить, что существует как минимум одна коинтегрирующая связь. Для гипотезы H_0: r = 1 (существует одна коинтегрирующая связь) *p*-значение теста на след составляет 0,0617, что больше 0,05. Это означает, что мы не можем отвергнуть нулевую гипотезу и принимаем, что существует ровно одна коинтегрирующая связь.

После нормализации коинтегрирующий вектор $\alpha = 1{,}0000 \times X_{pH} - 11{,}455 \times Y_{Fe}$. В долгосрочном равновесии повышение pH на 1 единицу приводит к понижению концентрации Fe на 0,087 единиц (1/11,45).

Коэффициенты коррекции ошибок (β) показывают, как быстро система восстанавливается после нарушения равновесия. Краткосрочная динамика корректируется в модели ECM в зависимости от отклонения от долгосрочной зависимости между переменными интегрированных временных рядов. Для pH отрицательный знак подтверждает механизм коррекции, это значит, что при отклонении от равновесия на 1 единицу, pH будет корректироваться на 0,27

единицы в следующем периоде. Для Fe положительный знак указывает на более сложную динамику восстановления равновесия, что говорит о том, что pH не будет являться ключевым фактором в краткосрочной перспективе.

Отрицательные диагональные элементы матрицы долгосрочных взаимодействий указывают на стабилизирующую обратную связь, при этом pH сильно влияет на Fe (0,90), а Fe на pH слабо (0,04). Таким образом подтвердилась связь между величиной pH и концентрацией железа, но в отличии от проверки на причинность тест Йохансена помогает оценить не только наличие связи, но и ее устойчивость.

Результаты для оставшихся веществ на всех створах реки Катунь представлены в таблице 3.2.2, где «+» означает наличие коинтеграции а «–» ее отсутствие. В данном случае результаты статистики можно довольно успешно описать физико-химической логикой процессов. Например, несмотря на то что и железо, и медь – металлы, их химия в водной среде может сильно различаться. Отсутствие коинтеграции между ними говорит о том, что у них разные источники поступления и механизмы миграции. Железо часто имеет геогенное происхождение (выщелачивание из горных пород), а медь – более яркий индикатор техногенного загрязнения. Хлориды, являясь консервативным ионом, практически не участвует в реакциях и просто мигрируют в воде. Поэтому его концентрация напрямую не связана с концентрацией железа, что статистика и подтверждает. Коинтеграция между показателем кислотности pH и концентрациями металлов можно объяснить фундаментальными законами химического равновесия: при разных показателях кислотности среды металлы могут находится в различных степенях окисления. Также железо и медь способны образовывать довольно стабильные комплексы с аммонием, поэтому колебание концентрации аммония может оказывать взаимное влияние и на концентрации металлов. Хлориды, и аммоний часто являются компонентами антропогенного загрязнения (сточные воды, сельскохозяйственные стоки, удобрения). Их ко-

интеграция указывает на общий источник поступления, поэтому их концентрации «двигаются» вместе, так как зависят от одного и того же фактора. В качестве источника загрязнения с большой долей вероятности выступают расположенные в данном районе мараловодческие хозяйства. На створе Кокша взаимосвязь отсутствует для многих показателей, что вероятно связано с сильным разбавлением вод реки подземными источниками.

Таблица 3.2.2. Результаты теста на коинтеграцию (река Катунь)

Тюнгур		Теректа		Кокша	
Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$
pH- $Fe_{общ}$	+	pH- $Fe_{общ}$	+	pH- $Fe_{общ}$	+
pH- Cu	+	pH- Cu	+	pH- Cu	-
pH- Cl^-	+	pH- Cl^-	+	pH- Cl^-	-
pH- NH_4^+	+	pH- NH_4^+	+	pH- NH_4^+	+
$Fe_{общ}$- Cu	-	$Fe_{общ}$- Cu	-	$Fe_{общ}$- Cu	-
$Fe_{общ}$- Cl^-	-	$Fe_{общ}$- Cl^-	-	$Fe_{общ}$- Cl^-	-
$Fe_{общ}$- NH_4^+	+	$Fe_{общ}$- NH_4^+	+	$Fe_{общ}$- NH_4^+	-
Cu- Cl^-	-	Cu- Cl^-	-	Cu- Cl^-	-
Cu- NH_4^+	+	Cu- NH_4^+	+	Cu- NH_4^+	+
Cl^-- NH_4^+	+	Cl^-- NH_4^+	+	Cl^-- NH_4^+	-

Интересно, что результаты теста Йохансена подтверждают выводы теста причинности, но при этом обнаруживают связи, которые «не заметил» алгоритм Грейнджера. Скорее всего такая ситуация наблюдается из-за необходимости приводить некоторые временные ряды к стационарному виду, что может влиять на последующий результат.

Тест на коинтеграцию для Исаковского водохранилища (табл. 3.2.3) показывает довольно существенное различие в сравнении с рекой Катунь.

Таблица 3.2.3. Результаты теста на коинтеграцию (Исаковское водохранилище)

Показатель	$I(1)$
pH- $Fe_{общ}$	-
pH- Cu	+
pH- Cl^-	+
pH- NH_4^+	-
$Fe_{общ}$- Cu	+
$Fe_{общ}$- Cl^-	-
$Fe_{общ}$- NH_4^+	-
Cu- Cl^-	+
Cu- NH_4^+	+
Cl^-- NH_4^+	-

Результаты указывают на доминирующую роль меди в формировании гидрохимического режима водохранилища. Медь выступает центральным элементом, с которым связаны ключевые зависимости, в то время как другие элементы (железо, аммоний) ведут себя более независимо или их поведение подчинено иным факторам. Это часто характерно для водоемов, испытывающих локальное техногенное воздействие специфического характера, например, стоки с рудников. Данный вариант вполне вероятен, учитывая наличие законсервированных шахт в непосредственной близости от водохранилища. При этом отсутствие связи между классическими маркерами загрязнения (хлоридами и аммонием) говорит о том, что загрязнение, если оно есть, имеет точечный характер. Взаимосвязь меди и железа является одной из самых интересных. Не смотря на, как правило, разные способы поступления данных веществ в воду, такой результат предполагает общий источник загрязнения или их взаимную трансформацию, например, ионы меди могут сорбироваться на поверхности образующихся гидроксидов железа, либо они могут совместно осаждаться, формируя общие твердые фазы. Последнее утверждение является предположением и требует дополнительных гидрохимических исследований.

Таблица 2.2.4. Результаты теста на коинтеграцию (река Исеть)

5,2 км выше города		в черте города		7 км ниже города		19 км ниже города	
Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$
pH- $Fe_{общ}$	-	pH- $Fe_{общ}$	-	pH- $Fe_{общ}$	-	pH- $Fe_{общ}$	-
pH- Cu	-	pH- Cu	-	pH- Cu	+	pH- Cu	-
pH- Cl^-	-	pH- Cl^-	-	pH- Cl^-	+	pH- Cl^-	-
pH- NH_4^+	-	pH- NH_4^+	-	pH- NH_4^+	-	pH- NH_4^+	-
$Fe_{общ}$- Cu	+	$Fe_{общ}$- Cu	+	$Fe_{общ}$- Cu	+	$Fe_{общ}$- Cu	+
$Fe_{общ}$- Cl^-	-	$Fe_{общ}$- Cl^-	-	$Fe_{общ}$- Cl^-	-	$Fe_{общ}$- Cl^-	-
$Fe_{общ}$- NH_4^+	-	$Fe_{общ}$- NH_4^+	-	$Fe_{общ}$- NH_4^+	-	$Fe_{общ}$- NH_4^+	-
Cu- Cl^-	+	Cu- Cl^-	-	Cu- Cl^-	+	Cu- Cl^-	+
Cu- NH_4^+	+	Cu- NH_4^+	+	Cu- NH_4^+	-	Cu- NH_4^+	+
Cl^-- NH_4^+	-	Cl^-- NH_4^+	-	Cl^-- NH_4^+	-	Cl^-- NH_4^+	-
Калюткино		21,3 км выше города		5,3 км выше города		9,3 км ниже города	
Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$	Показатель	$I(1)$
pH- $Fe_{общ}$	-	pH- $Fe_{общ}$	+	pH- $Fe_{общ}$	+	pH- $Fe_{общ}$	-
pH- Cu	+	pH- Cu	+	pH- Cu	+	pH- Cu	-
pH- Cl^-	-	pH- Cl^-	-	pH- Cl^-	-	pH- Cl^-	-
pH- NH_4^+	-	pH- NH_4^+	-	pH- NH_4^+	-	pH- NH_4^+	-
$Fe_{общ}$- Cu	+	$Fe_{общ}$- Cu	-	$Fe_{общ}$- Cu	-	$Fe_{общ}$- Cu	+

$Fe_{общ}$- Cl^-	+	$Fe_{общ}$- Cl^-	-	$Fe_{общ}$- Cl^-	-	$Fe_{общ}$- Cl^-	-
$Fe_{общ}$- NH_4^+	-	$Fe_{общ}$- NH_4^+	-	$Fe_{общ}$- NH_4^+	-	$Fe_{общ}$- NH_4^+	-
Cu- Cl^-	+	Cu- Cl^-	-	Cu- Cl^-	-	Cu- Cl^-	-
Cu- NH_4^+	+	Cu- NH_4^+	+	Cu- NH_4^+	+	Cu- NH_4^+	+
Cl^-- NH_4^+	-	Cl^-- NH_4^+	-	Cl^-- NH_4^+	-	Cl^-- NH_4^+	-

Анализ результатов теста на коинтеграцию для реки Исеть (табл. 3.2.4), подверженной сильному антропогенному влиянию, раскрывает сложную и динамичную картину трансформации загрязняющих веществ в течении реки. Медь выступает центральным загрязняющим элементом, формирующим устойчивые связи с другими компонентами, особенно на участках в черте и ниже населенных пунктов. Связь меди и железа, нехарактерная для природных процессов, говорит об общем источники загрязнения, содержащего оба металла, при этом их совместное поведение сохраняется даже на довольно большом расстоянии от урбанизированных территорий. Важным моментом является отсутствие устойчивой долгосрочной связи многих показателей с pH. Это говорит о том, что кислотно-щелочное равновесие не является главным фактором, контролирующим поведение загрязнителей в этой речной системе. Их концентрации определяются в первую очередь не природными механизмами, а мощным и постоянным притоком из внешних источников.

Тест на причинность Грейнджера и проверка на коинтеграцию методом Йохансена, являясь инструментами для обнаружения зависимостей между временными рядами, имеют разные цели. Смысл теста Грейнджера не в том, чтобы найти истинную причинно-следственную связь, а в том, чтобы обнаружить полезность прошлых данных одной переменной для прогнозирования другой, и установить, может ли изменение одной переменной стать причиной изменения другой. В случае гидрохимических рядов данных он помогает определить, в каком направлении стоит искать реальные физико-химические механизмы. Тест Йохансена на коинтеграцию отвечает на вопрос: «Существует ли долгосрочное равновесное соотношение между временными рядами?». Он способен подтвердить или опровергнуть существование устойчивых связей,

смоделировать долгосрочную динамику и оценить скорость восстановления системы после нарушения [67]. При совместном использовании эти методы позволяют обнаружить скрытую структуру в «хаосе» нестационарных данных. Это доказывает существования устойчивых природных закономерностей, что крайне важно для моделирования и прогнозирования в гидрохимии, а также для более рационального управления водными ресурсами.

3.3. Прогнозирование колебаний концентраций гидрохимических показателей с помощью модели типа SARIMA

Прогнозирование качества воды является критически важной задачей в области экологического мониторинга и управления водными ресурсами. В настоящее время в системе Росгидромета используется методика в соответствии с РД.52.24.755 – 2011. Ее суть состоит в поиске уравнения линейной регрессии, которое наиболее точно характеризует статистическую связь между коррелируемыми признаками (между значениями ингредиента и значениями времени), с использованием 16 видов уравнений. Однако, значения концентраций химических веществ в воде представляют собой сложные временные ряды, характеризующиеся тенденциями, сезонностью и случайными колебаниями, что свидетельствует об их нестационарности. Поэтому в рамках диссертационного исследования была разработана и апробирована методика прогнозирования колебаний концентраций гидрохимических показателей с использованием моделей класса *SARIMA.* Модель *SARIMA (Seasonal AutoRegressive Integrated Moving Average)* представляет собой мощный инструмент для анализа и прогнозирования таких временных рядов [68]. *SARIMA* является расширением модели *ARIMA (AutoRegressive Integrated Moving Average)*, включающим учет сезонных компонентов, где в основе лежат модели авторегрессии (*AR*) и скользящего среднего (*MA*).

Авторегрессионная модель (AR) представляет собой подход к анализу временных рядов, где текущее значение ряда моделируется как линейная комбинация его собственных предыдущих наблюдений. Процессом авторегрессии в общей форме (авторегрессия порядка p ($AR(p)$-процесс) называется процесс, описываемый следующим уравнением:

$$X_t = \mathrm{c} + \sum_{i=1}^{p} \varphi_p X_{t-i} + \varepsilon_t,$$

где $\varphi_1 \ldots . \varphi_p$ – коэффициенты авторегрессии, c – константа, которую в некоторых случаях приравнивают к нулю, а ε_t – белый шум.

Обычно модели авторегрессии ограничивают стационарными рядами, поэтому в этом случае требуются некоторые ограничения на значения параметров. Если $\varphi_i = 1$ и $\mathrm{c} = 0$, то X_t эквивалентен случайному блужданию. Название объясняется тем, что каждое последующее значение такого ряда определяется случайным отклонением от предыдущего: $X_t = X_{t-i} + \varepsilon_t$. Если $\varphi_i = 1$ и $\mathrm{c} \neq 0$, то X_t эквивалентен случайному блужданию с дрейфом: $X_t = \mathrm{c} + X_{t-i} + \varepsilon_t$. Исследования показывают, что модель случайного блуждания является адекватной для моделирования динамики относительных величин, таких как темпы роста. В то же время, для анализа абсолютных показателей, к которым принадлежат и гидрохимические временные ряды, часто применяется модифицированная версия этой модели – случайное блуждание с дрейфом.

В отличие от AR модели, где текущее значение зависит от прошлых значений ряда, в модели скользящего среднего ($MA(q)$-процесс) текущее значение ряда зависит от прошлых ошибок прогноза.

$$X_t = \mathrm{c} + \sum_{j=1}^{q} \theta_q \varepsilon_{t-i},$$

ε_t – белый шум, c – константа, определяющая уровень процесса, θ_q – параметры модели, показывающие «вклад» предыдущих ошибок в текущее значение. Когда $|\theta| > 1$, более удаленные наблюдение сильнее влияют на те-

кущую ошибку. При $|\theta| = 1$ дальние и ближние наблюдения оказывают одинаковое влияние, а при $|\theta| < 1$ самые последние наблюдения имеют больший вес, чем наблюдения из более далёкого прошлого. Любой *MA*-процесс является стационарным по определению, так как представляет собой взвешенную сумму конечного числа стационарных процессов белого шума. Это свойство означает, что сколь угодно точное описание стационарного процесса возможно с помощью модели скользящего среднего. Однако на практике это может потребовать модели со слишком большим числом параметров. Альтернативой служат смешанные модели *ARMA*, в которые добавлена авторегрессионная составляющая. Это объединение часто позволяет значительно сократить порядок модели и количество параметров, не жертвуя точностью.

Если объединить дифференциацию с авторегрессией и моделью скользящего среднего, можно получить несезонную модель *ARIMA (p, d, q)*:

$$X'_t = \mathrm{c} + \varphi_1 X'_{t-1+} + \cdots + \varphi_i X'_{t-i} + \theta_1 \varepsilon_{t-1} + \cdots + \theta_1 \varepsilon_{t-1} + \varepsilon_t,$$

где X'_t – дифференцированный ряд. Параметры модели p (порядок авторегрессионной части) и q (порядок скользящей средней), а также условия стационарности и обратимости, которые используются для моделей авторегрессии и скользящего среднего, применимы и к модели *ARIMA*. Добавляется лишь параметр d, означающий порядок дифференцирования.

Введем понятие лагового оператора L, которое крайне важно при учете периодичности. Если применить L к временному ряду X_t, то получим: $L(X_t) = X_{t-1}$. В общем виде $L^n(X_t) = X_{t-n}$ сдвигает данные временного ряда на определённое количество периодов, что позволяет корректно представить временные задержки. Тогда уравнение авторегрессии будет иметь вид: $L(X_t) = \mathrm{c} + \varphi_p L^{\,p} + \varepsilon_t$, а скользящего среднего: $L(X_t) = \mathrm{c} + \theta_q L^{\,q} + \varepsilon_t$.

С учетом сезонного (периодичного) поведения временных рядов эта модель была использована в расширенном варианте SARIMA $(p, d, q)(P, D, Q)_m$, включающего дополнительные параметры, обусловленные сезонностью. Сезонные компоненты определяются уравнениями: $L(X_t) = X_{t-m}$ (сезонный лаг

с периодом m). P (сезонный порядок авторегрессии) определяет количество сезонных лагов, которые учитываются в модели: $\varphi_{Pm}(L^m) = c + \varphi_{mP}L^{Pm}$ (сезонная авторегрессионная часть, отражающая зависимость от значений предыдущих сезонных периодов), и Q (сезонный порядок скользящего среднего), определяющий количество сезонных ошибок прогноза, учитываемых в модели: $\theta_{Qm}(L^m) = c + \theta_{mQ}L^{Qm}$ (сезонная часть скользящего среднего для учета сезонных ошибок). Длина цикла (m) - определяет периодичность колебаний, что в случае гидрохимических данных особенно важен, поскольку концентрации загрязняющих веществ в природных водах демонстрируют колебания, часто не связанные с гидрологическим режимом.

На примере ежедневного временного ряда концентрации аммония в Исаковском водохранилище рассмотрим использование модели *SARIMA* для прогнозирования концентраций загрязняющих веществ в воде. Процесс моделирования можно условно разбить на 3 этапа [69].

Шаг 1. Определение параметров модели. Первым этапом анализа является проверка временного ряда на стационарность. В случае нестационарности данных их можно привести к стационарному виду с помощью дифференцирования – процедуры, при которой исходный ряд преобразуется в последовательность разностей между последовательными наблюдениями. После стационаризации ряда анализируются ACF (автокорреляционная функция) и PACF (частная автокорреляционная функция) дифференцированных данных. При этом руководствуются следующими закономерностями поведения корреляционных функций:

– Для авторегрессионных моделей *AR(p)* характерно плавное затухание автокорреляционной функции (монотонное или колебательное) и резкий обрыв частной автокорреляционной функции на лаге *k*, в этом случае $p=k$.

– Для моделей скользящего среднего *MA(q)* наблюдается обратная картина: резкий обрыв автокорреляционной функции на лаге *k* и плавное затухание частной автокорреляционной функции.

– Для смешанных моделей *ARIMA(p, d, q)* характерно плавное затухание как автокорреляционной, так и частной автокорреляционной функции.

Эмпирические исследования показывают, что в большинстве практических задач порядки моделей обычно не превышают значений $p + q \leq 3$ и $d \leq 2$. Важно отметить, что данные закономерности в полной мере проявляются в теоретических моделях, тогда как реальные данные часто могут демонстрировать более сложное поведение, поэтому при определении параметров не редко используют интуитивные методы, опираясь на имеющийся опыт.

Для рассматриваемого временного ряда железа по результатам теста Дики-Фуллера асимптотическое *p*-значение составляет 0,002285, что меньше установленного уровня значимости 0,05. Следовательно, нет необходимости прибегать к дифференцированию, и тогда параметр d=0. Что же касается ACF и PACF функций (рис. 3.3.1), то они демонстрируют закономерности, присущие смешенным моделям. Поэтому для экономии времени можно воспользоваться автоматическим подбором параметров, где алгоритм перебирает все возможные варианты на основе минимизации информационных критериев.

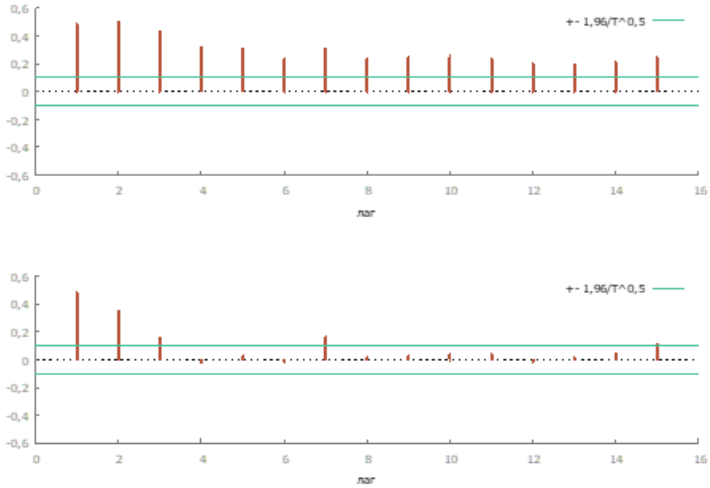

Рисунок. 3.3.1. ACF и PACF функции временного ряда аммония

Важным принципом при выборе модели является принцип экономии параметров: при прочих равных условиях (сопоставимой точности прогнозиро-

вания) предпочтение следует отдавать модели с меньшим количеством параметров. Также необходимо проверять их статистическую значимость с помощью t-критериев. Модель не должна включать избыточные параметры, поэтому статистически незначимые компоненты подлежат исключению. Таким образом, адекватность модели основывается на повышении точности прогнозирования и сокращения числа оцениваемых параметров. Эти требования объединены в информационных критериях, наиболее распространенными критериями такого типа являются информационный критерий Акаике (*AIC*) и байесовский информационный критерий (*BIC*).

Информационный критерий Акаике (*AIC*) используется для сравнения линейных моделей с *p* независимыми переменными, оценёнными по *n* наблюдениям. Формула критерия имеет вид:

$$AIC = ln(\hat{\sigma_p}^2) + 2p/n,$$

где $\hat{\sigma_p}^2$ представляет оценку дисперсии остатков модели. При росте числа параметров первое слагаемое (логарифм дисперсии остатков) уменьшается, отражая улучшение качества подгонки модели, а второе слагаемое ($2p/n$) увеличивается, «штрафуя» за усложнение модели. Оптимальной считается модель с наименьшим значением *AIC*, что позволяет достичь баланса между точностью и сложностью.

Байесовский информационный критерий (*BIC*), также известный как критерий Шварца, определяется формулой:

$$BIC = ln(\hat{\sigma_p}^2) + (lnn)p/n.$$

Как и в *AIC*, здесь первое слагаемое уменьшается с ростом числа параметров, а второе — увеличивается. Однако *BIC* предусматривает более строгий «штраф» за увеличение количества переменных, особенно при больших объёмах данных, поскольку множитель lnn усиливает влияние второго слагаемого. Это делает *BIC* более предпочтительным при выборе среди конкурирующих моделей, так как он сильнее склоняется в сторону менее сложных спецификаций.

Для случаев с большими выборками также был предложен критерий Хеннана–Куинна (*HQC*), который сочетает черты *AIC* и *BIC* и часто оказывается более предпочтительным при работе с объёмными данными. Но несмотря на объективность количественных критериев, окончательный выбор модели часто требует экспертной оценки. Если несколько моделей демонстрируют близкие результаты по формальным критериям, решение должно приниматься с учётом содержательной интерпретации данных и целей прогнозирования [70].

Автоматический подбор модели *SARIMA* $(p, d, q)(P, D, Q)_m$ в Phyton (приложение В) для временного ряда изменения концентрации общего железа определил следующие параметры по трем критериям:

– по *AIC*: $SARIMA\ (3, 0, 3)(0, 0, 1)_4$

– по *BIC*: $SARIMA\ (3, 0, 0)(0, 0, 0)_4$

– по *HQC*: $SARIMA\ (3, 0, 0)(1, 0, 0)_4$

Дополнительный параметр m, равный длине сезонного периода, обычно берется в зависимости от частоты данных. Так, для ежемесячных измерений m=12, для квартальных m=4, для ежечасных данных с суточной сезонностью m=24. Но с учетом обнаруженной скрытой периодичности и памяти временных рядов, для аммония параметр m был установлен 4.

Шаг 2. Проверка модели на адекватность. После выбора предварительной модели проводится оценка её параметров. Как правило, данный этап реализуется с применением нелинейного метода наименьших квадратов. После завершения расчётов определяются стандартные ошибки коэффициентов, значения t-статистик и уровень значимости каждого параметра. Незначимые коэффициенты исключаются из модели. Качество аппроксимации оценивается не только с помощью стандартных метрик, но и включает информационные критерии Акаике и Шварца. В таблице 3.3.1 представлены результаты проверки каждой модели на адекватность, то есть соответствия модели моделируемому объекту.

Таблица 3.3.1. Оценка моделей *SARIMA*

Модель	R^2	*AIC*	*BIC*
SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)$_4$	0,37	-1035,5	-1000,4
SARIMA (3, 0, 0)(0, 0, 0)$_4$	0,34	-1033,007	-1013,5
SARIMA (3, 0, 0)(1, 0, 0)$_4$	0,35	-1035,058	-1011,6

Из таблицы видно, что ни одна из моделей не соответствует в полной мере поведению изучаемого временного ряда, коэффициенты корреляции R находится в диапазоне 0,50 – 0,6. Хоть такой коэффициент и соответствует средней корреляции, такая модель отражает лишь общую тенденцию поведения и может служить только отправной точкой для дальнейших исследований. Она недостаточно сильна для надежного прогнозирования на индивидуальном уровне. Известно, что одним из существенных ограничений модели *SARIMA* помимо требования минимального объема данных (> 50) является ее чувствительность к выбросам и аномальным значениям. Устранив такие значения, можно существенно повысить точность модели. Для обнаружения выбросов можно воспользоваться визуальным анализом, изучив график исходного ряда, или прибегнуть к тесту Чоу на обнаружение структурных изменений. На графике (рис. 3.3.1) отчетливо видно аномальное значение 10.08.2020, которое обусловлено внешним воздействием, вероятно несанкционированным сбросом сточных вод. Также результаты теста Чоу свидетельствуют о структурном сдвиге в период с 23.10.2020 по 28.10.2020. Однако, данный тест способен обнаруживать только резкие изменения, давая ложноположительные результаты при плавных сдвигах. Скорее всего данные пики обусловлены не внешним воздействием на водный объект, а внутренними процессами.

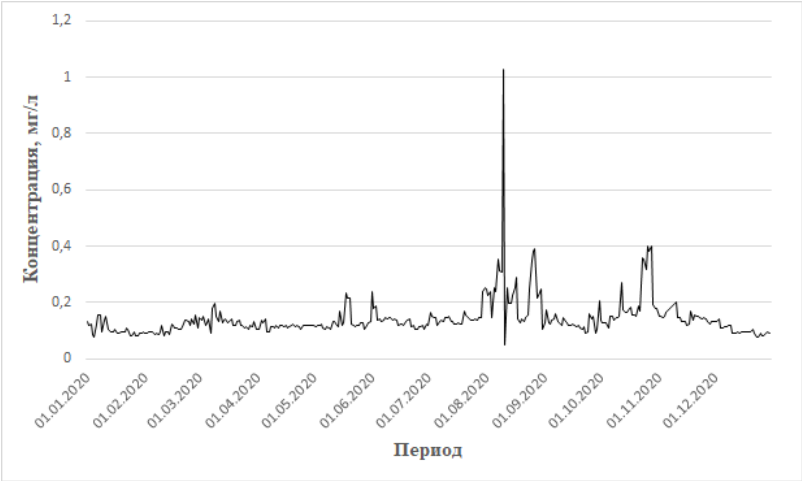

Рисунок 3.3.1. Концентрация аммония в Исаковском водохранилище в период с 01.01.2020 по 31.12.2020

Изолировать влияние аномальных событий на временной ряд можно с помощью создания фиктивной переменной с последующим ее введением в модель в качестве экзогенного фактора. Для каждого всплеска создается бинарная переменная: 1 – в момент выброса, 0 – в остальные периоды. Но при избыточном добавлении фиктивных переменных кратно возрастает риск переобучения, который не приведет к существенному повышению точности модели, а может лишь «утяжелить» модель. Что в конечно счете скажется на точности прогнозирования. В таблице 3.3.2 представлены оценки модели *SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)*$_4$ с учетом введенных переменных.

Таблица 3.3.2. Оценка моделей *SARIMA* после удаления аномальных значений

Модель	Число переменных	R^2	*AIC*	*BIC*
SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)$_4$	1	0,79	-1413,8	-1374,8
SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)$_4$	7	0,8	-1428,06	-1381,3

Видно, что фиктивные переменные помогли кратно повысить точность модели. Однако, существенное улучшение произошло после введения переменной для значения, соответствующего дате 10.08.2020, оставшиеся шесть переменных для периода с 23.10.2020 по 28.10.2020 не сыграли существенной роли. Это подтверждает предположение о естественной природе происхождения завышенных значений. Поэтому, учитывая на практике факт выбора более простых моделей, решено было остановиться на модели с одной фиктивной переменной.

Шаг 3. Прогнозирование и оценка точности прогноза. После построения адекватной модели становится возможным осуществление прогнозов на один или несколько шагов вперед. Наряду с точечными оценками формируются доверительные интервалы прогноза, при этом важно отметить, что с увеличением горизонта прогнозирования наблюдается расширение диапазона этих интервалов. Общепринятой рекомендацией является ограничение периода прогнозирования величиной, не превышающей одной трети длины исходного временного ряда.

При поступлении новых наблюдаемых данных появляется возможность актуализации прогнозов с использованием ранее построенной *SARIMA*-модели путем смещения начальной точки отсчета. В случае существенного изменения характера поведения временного ряда новые наблюдения могут служить основанием для повторной оценки параметров модели либо, при необходимости, для разработки новой модели.

Важным элементом практического использования моделей является систематический мониторинг ошибок прогнозирования. Существенное увеличение амплитуды ошибок с течением времени служит индикатором необходимости пересмотра используемой модели. Используются три основные метрики: *MAE* – средняя абсолютная ошибка, учитывающая абсолютное отклонение прогноза от фактических значений (чем ближе к 0, тем лучше); *RMSE* – корень из среднеквадратичной ошибки и *MAPE* – средняя абсолютная ошибка в процентах (приемлемым считается 20%<) [66].

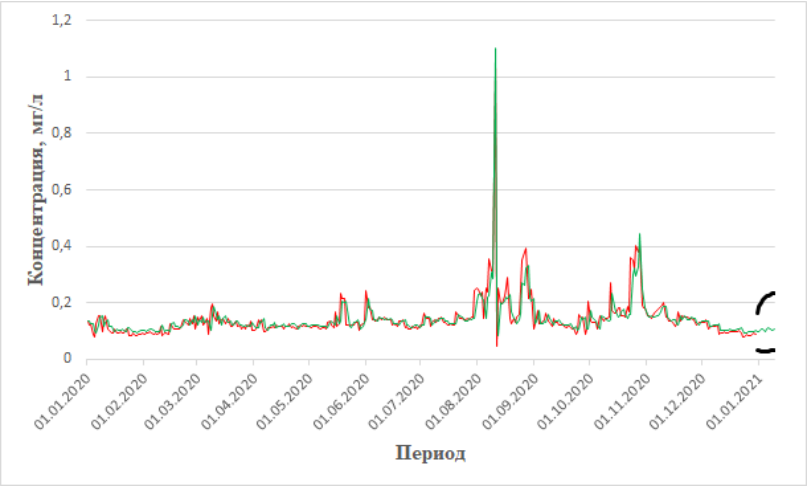

Рисунок 3.3.2. Прогноз концентрации аммония на 10 дней с 01.01.2020 по 10.01.2021. Красная линия- экспериментальные значения; зеленая – смоделированные

Для прогноза (рис. 3.3.2), составленного на десятидневный период, были получены следующие оценки: *MAE*=0,01, RMSE=0,03, MAPE= 8,23%. Поэтому моделирование концентрации указанного иона представляется вполне убедительным, во всяком случае получаемые значения здесь не выходят за рамки 95%-ного доверительного интервала, а статистический прогноз близок к исходному ряду. В качестве дополнительной проверки использовали сравнение моделированных данных с имеющимися за этот период эмпирическими (рис. 3.3.3), коэффициент корреляции R=0,91, также подтверждает высокую точность моделирования.

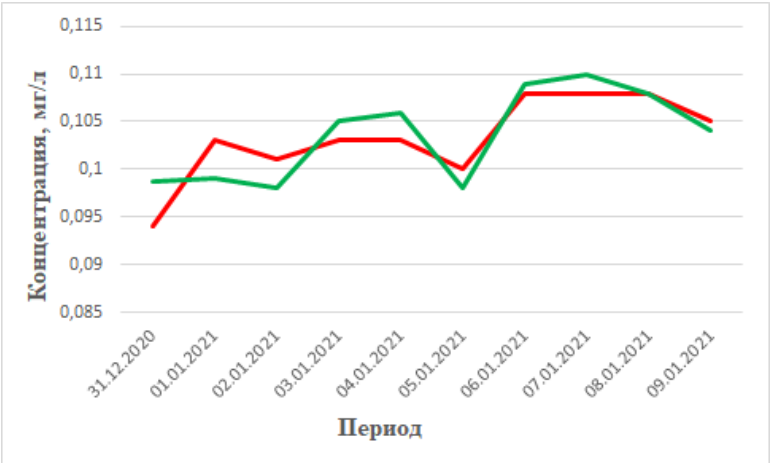

Рисунок 3.3.3. Модельный прогноз (зеленая линия) концентрации аммония на 10 дней и эмпирические данные (красная линия) в увеличенном масштабе

Для каждого из оставшихся показателей были построены *SARIMA*-модели (табл. 3.3.3), точность (адекватность) проверялась с помощью стандартной метрики R^2, а также информационных критериев *AIC* и *BIC*. Оценку проводили после ввода фиктивных переменных для корректировки аномальных значений. Также параллельно проводилось сравнение качества моделей при использовании общепринятого периода m=12 и периода, определенного исходя из глубины памяти.

Таблица 3.3.3. Оценка моделей *SARIMA* для гидрохимических показателей воды Исаковского водохранилища в период с 01.01.2020 по 31.01.2020

Модель		R^2	*AIC*	*BIC*
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)$_{12}$*	0,7	-1252,7	-1218,2
	SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)$_4$	0,79	-1413,8	-1374,8
pH	*SARIMA (0, 1, 1)(0, 1, 1)$_{12}$*	0,81	-808,8	-793,2
	SARIMA (0, 1, 1)(0, 1, 1)$_3$	0,82	-809,8	-794,2
Cl^-	*SARIMA ((3, 0, 3)(2, 0, 0)$_{12}$*	0,8	2270,6	2309,6
	SARIMA (3, 0, 3)(2, 0, 0)$_6$	0,89	2150,3	2200,9
Fe	*SARIMA ((3, 0, 3)(2, 0, 0)$_{12}$*	0,76	-1728,1	-1704,7
	SARIMA (3, 0, 1)(0, 0, 0)$_2$	0,84	-1996,8	-1961,7
Cu	*SARIMA ((3, 0, 3)(2, 0, 0)$_{12}$*	0,86	-3506,7	-3477,4
	SARIMA (0, 1, 2)(2, 1, 2)$_4$	0,91	-3710,6	-3679,6

Все модели демонстрируют достаточно высокие коэффициенты детерминации R^2, что указывает на хорошую объясняющую способность моделей. Из рассматриваемых веществ самый низкий коэффициент у аммония (R^2=0,7), что скорее всего связано с активным участие азотсодержащих веществ в гидрохимическом цикле, и обнаруживает некоторые затруднения при прогнозировании биогенных веществ. Также для всех показателей альтернативная сезонность показала лучшие результаты, чем стандартная годичная сезонность (m=12). Это свидетельствует о наличии краткосрочных циклов в изменениях гидрохимических показателей, не связанных с сезонностью и гидрологическим режимом.

Моделирование для реки Катунь (табл. 3.3.4) демонстрирует вариабельность моделей в зависимости от участка реки. Например, точность модели для

катионов аммония снижается на створе Тюнгур, а график исходных данных демонстрирует несколько пиковых значений, не связанных с сезонность, что свидетельствует о наличии источника загрязнения. Это вероятно, связано с поступлением в воду азотсодержащих веществ от расположенных в этой области мараловодческих хозяйств. Низкая точность модели и как следствие прогнозирующая способность наблюдается для pH и хлоридов на створах Теректа и Тюнгур, что скорее всего обусловлено высокой турбулентностью и течением горной реки. Наиболее предсказуемым является железо (во всех пунктах $R^2 > 0,58$), что может быть связано с его геогенным происхождением и меньшей зависимостью от сезонных колебаний. Таким образом, изменение гидрологического режима Катуни от горного к равнинному напрямую влияет на точность прогнозных моделей. На равнинных участках *SARIMA*-модели дают хорошие результаты для большинства рассматриваемых показателей, тогда как на горных участках требуются несколько другие подходы.

Таблица 3.3.4. Оценка моделей *SARIMA* для гидрохимических показателей воды реки Катунь в период с 01.01.2017 по 01.09.2022

Теректа				
Модель		R^2	*AIC*	*BIC*
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)$_4$*	0,7	-1278,7	-1187,2
pH	*SARIMA (2, 1, 1)(0, 1, 1)$_4$*	0,27	52,1	66,1
Cl^-	*SARIMA (2, 0, 2)(0, 0, 0)$_6$*	0,2	191,1	204,4
Fe	*SARIMA (0, 0, 0)(1, 0, 0)$_2$*	0,74	-1728,1	-1704,7
Cu	*SARIMA (2, 0, 2)(0, 0, 0)$_3$*	0,4	-165,6	-181,1
Тюнгур				
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 1)(0, 0, 0)$_4$*	0,54	-8,05	23,9
pH	*SARIMA (2, 0, 3)(0, 0, 0)$_4$*	0,22	111,1	131,4
Cl^-	*SARIMA (2, 1, 1)(0, 1, 1)$_6$*	0,43	-1453,8	-1418,4
Fe	*SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 0)$_2$*	0,73	-1629,1	-1618,7
Cu	*SARIMA (3, 0, 2)(0, 0, 1)$_3$*	0,39	-165,2	-180,4
Кокша				
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(1, 0, 0)$_4$*	0,74	-52,1	-11,3
pH	*SARIMA (0, 1, 1)(0, 1, 1)$_4$*	0,52	-207,6	-218,9
Cl^-	*SARIMA (2, 1, 3)(0, 1, 1)$_6$*	0,57	-156,2	-187,1
Fe	*SARIMA (3, 0, 2)(0, 0, 2)$_5$*	0,68	-484,3	-446,5
Cu	*SARIMA (0, 1, 1)(0, 1, 1)$_4$*	0,7	-392,3	-417,6

Анализ результатов моделирования гидрохимических показателей реки Исеть с помощью *SARIMA*-моделей (табл. 3.3.5) демонстрирует существенное влияние антропогенной нагрузки на качество прогнозирования. В черте городов и на близком от них расстоянии наблюдается снижение точности моделей для всех показателей, а при удалении от урбанизированных зон фиксируется ее повышение. Например, коммунальные стоки ведут к повышению концентрации аммония и органики, что снижает точность прогнозов (R^2=0,39 в черте Екатеринбурга), а при уменьшении интенсивности антропогенного влияния происходит постепенное разложение органики, приводящее к стабилизации концентрации, и как следствие к повышению точности модели (R^2=0,71 на створе 9,3 км ниже Каменск-Уральского). Также для ряда показателей информационные критерии *AIC* и *BIC* имеют высокие значения (>1550), что указывает на перепараметризацию моделей. Это связано с вводом фиктивных переменных для устранения пиковых значений, что обусловлено необходимостью учета сложных антропогенных воздействий.

Таблица 3.3.5. Оценка моделей *SARIMA* для гидрохимических показателей воды реки Исеть в период с 01.01.2000 по 01.12.2020

5,2 км выше Екатеринбурга				
Модель		R^2	*AIC*	*BIC*
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(2, 0, 2)$_4$*	0,62	1057,9	1104,5
pH	*SARIMA (3, 0, 3)(3, 0, 1)$_4$*	0,18	119,7	162,7
Cl^-	*SARIMA (2, 1, 3)(0, 1, 1)$_6$*	0,56	146,2	197,1
Fe	*SARIMA (0, 1, 1)(0, 1, 1)$_2$*	0,6	264,2	295,9
Cu	*SARIMA (3, 1, 2)(1, 1, 3)$_2$*	0,29	2526,1	2564,9
В черте города Екатеринбурга				
NH_4^+	*SARIMA (2, 0, 3)(3, 0, 0)$_4$*	0,39	582,2	617,6
pH	*SARIMA (3, 1, 3)(2, 1, 3)$_4$*	0,36	185,9	231,3
Cl^-	*SARIMA (2, 0, 2)(0, 0, 1)$_6$*	0,25	171,3	195,4
Fe	*SARIMA (3, 1, 3)(0, 1, 1)$_3$*	0,42	310,9	342,3
Cu	*SARIMA (2, 0, 3)(3, 0, 0)$_4$*	0,61	2058,3	2086,3
7 км ниже Екатеринбурга				
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(2, 0, 2)$_4$*	0,57	1085,6	1128,5
pH	*SARIMA (1, 0, 1)(1, 0, 3)$_4$*	0,15	120,1	148,7
Cl^-	*SARIMA (2, 1, 3)(0, 1, 1)$_6$*	0,27	52,1	66,1
Fe	*SARIMA (3, 1, 3)(2, 1, 3)$_3$*	0,47	353,9	399,7
Cu	*SARIMA (3, 1, 2)(1, 1, 3)$_4$*	0,29	2524,6	2563,4
19,1 км ниже Екатеринбурга				

NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 3)$_4$*	0,62	1114,3	1153,5
pH	*SARIMA (2, 0, 1)(0, 0, 1)$_4$*	0,1	112,2	130,1
Cl^-	*SARIMA (1, 0, 1)(1, 0, 3)$_4$*	0,28	111,1	131,4
Fe	*SARIMA (3, 0, 3)(3, 0, 1)$_3$*	0,87	1128,3	1178,1
Cu	*SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 0)$_4$*	0,9	2483,2	2515,2
Калюткино				
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(3, 0, 0)$_4$*	0,66	963,1	1002,3
pH	*SARIMA (3, 0, 2)(1, 0, 1)$_4$*	0,16	151,1	183,1
Cl^-	*SARIMA (3, 0, 3)(3, 0, 1)$_6$*	0,27	108,4	130,1
Fe	*SARIMA (3, 1, 3)(2, 1, 1)$_4$*	0,25	438,8	477,3
Cu	*SARIMA (3, 0, 2)(0, 0, 0)$_4$*	0,9	1984,7	2013,1
21,3 км выше Каменск-Уральского				
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 0)(0, 0, 3)$_4$*	0,38	357,6	383,7
pH	*SARIMA (1, 0, 0)(3, 0, 0)$_4$*	0,23	221,9	241,5
Cl^-	*SARIMA (3, 0, 2)(0, 0, 2)$_6$*	0,18	234,2	276,1
Fe	*SARIMA (2, 1, 3)(1, 1, 1)$_4$*	0,44	243,2	271,9
Cu	*SARIMA (3, 1, 3)(1, 1, 2)$_4$*	0,53	1373,9	1409,1
5,3 км выше Каменск-Уральского				
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 3)(0, 0, 1)$_4$*	0,69	837,8	869,7
pH	*SARIMA (3, 1, 2)(1, 1, 1)$_4$*	0,27	302,5	334,1
Cl^-	*SARIMA (3, 0, 2)(0, 0, 2)$_6$*	0,20	263,2	296,1
Fe	*SARIMA (3, 1, 1)(0, 1, 3)$_4$*	0,34	324,1	355,5
Cu	*SARIMA (2, 1, 3)(0, 1, 1)$_4$*	0,57	1776,8	1804,7
9,3 км ниже Каменск-Уральского				
NH_4^+	*SARIMA (3, 0, 2)(0, 0, 3)$_4$*	0,71	733,8	769,3
pH	*SARIMA (3, 0, 2)(0, 0, 2)$_4$*	0,18	254,2	286,1
Cl^-	*SARIMA (1, 0, 0)(3, 0, 0)$_4$*	0,25	283,2	325,1
Fe	*SARIMA (3, 1, 3)(0, 1, 1)$_4$*	0,36	264,2	295,7
Cu	*SARIMA (0, 1, 3)(0, 1, 3)$_4$*	0,48	1926,1	1954,1

Ухудшение качества речной воды, вызванное поступлением загрязняющих веществ при движении водного потока через регионы с различной хозяйственной активностью, требует обязательного анализа и прогнозирования на основе данных гидрологического мониторинга. Исследуемые временные ряды для всех трёх водных объектов демонстрируют сочетание стабильности и изменчивости: долгосрочную устойчивость статистических характеристик (тренд), на которую накладываются краткосрочные флуктуации. Такой характер данных позволяет успешно применять модель SARIMA для прогнозирования уровня загрязнения на участках рек с незначительным антропогенным воздействием. Однако в районах с интенсивной хозяйственной деятельностью

точность и прогнозная сила модели снижается. В связи с этим актуальной задачей становится развитие наблюдательной сети Росгидромета, в частности организация непрерывного мониторинга с увеличенной частотой отбора проб. Это позволит проводить более тщательную предобработку данных: фильтровать аномальные выбросы и сохранять репрезентативные значения, критически важные для построения моделей. Перспективы развития методики связаны не только с улучшением сбора и предварительной обработки данных, но и с применением более сложных моделей, учитывающих экзогенные факторы (SARIMAX). В качестве таких переменных могут выступать гидрологические показатели (расход воды, скорость течения, температура) или данные о антропогенной нагрузке (объёмы и концентрация сбросов). Кроме того, целесообразно использование моделей класса TBATS [71], подходящие для работы со сложной многокомпонентной периодичностью, которая наблюдается даже в рядах данных о составе воды в водоёмах, практически не подверженных влиянию хозяйственной деятельности.

3.4. Выводы по главе 3

В данной главе был выполнен комплексный статистический анализ временных рядов гидрохимических показателей с целью выявления устойчивых взаимосвязей и построения прогнозных моделей для трех водных объектов: реки Катунь, Исаковского водохранилища и реки Исеть. Исследование базировалось на последовательном применении трех взаимодополняющих методов: теста причинности по Грейнджеру, коинтеграционного анализа (метод Йохансена) и модели коррекции ошибок (ECM). Прогнозирование осуществлялось с помощью модели сезонных временных рядов SARIMA.

1. На первом этапе анализа применение теста причинности по Грейнджеру позволило идентифицировать направленные краткосрочные причинно-следственные влияния и установить прогностические зависимости между переменными. Эмпирические результаты показали, что причинная структура

гидрохимических временных рядов существенно различается в зависимости от степени антропогенного влияния. Так, в условиях минимального внешнего воздействия (бассейн реки Катунь) ключевым регуляторным фактором, значимо влияющим на динамику металлов и ионов аммония, выступает pH. В то же время в условиях интенсивного техногенного пресса (бассейн реки Исеть) его регулирующая роль нивелируется мощным и постоянным внешним притоком загрязняющих веществ, что проявляется в иной конфигурации причинно-следственных связей.

2. На втором этапе коинтеграционный анализ по методу Йохансена выявил наличие статистически значимых долгосрочных равновесных соотношений между рядами, которые не были обнаружены тестом Грейнджера. Это позволило не только подтвердить существование устойчивых связей, имеющих фундаментальную физико-химическую природу (например, долгосрочное равновесие между pH и концентрациями металлов, обусловленное законами химического равновесия), но и идентифицировать общие источники поступления загрязняющих веществ (например, коинтеграция в парах «аммоний – медь», «хлориды – аммоний»).

3. На третьем этапе построение модели коррекции ошибок (ECM) на основе найденных коинтеграционных уравнений дало количественную оценку механизму восстановления долгосрочного равновесия системы после краткосрочных внешних возмущений. Были определены скорости коррекции ошибок, которые показали, с какой интенсивностью различные параметры возвращаются к равновесному состоянию, а также выявлены асимметричные реакции гидрохимических показателей на нарушения равновесия.

4. Прогнозирование концентраций загрязняющих веществ (SARIMA-модели). Построение сезонных моделей SARIMA позволило оценить возможность краткосрочного прогнозирования колебаний концентраций и определить факторы, влияющие на точность прогнозов. Учет альтернативной (не го-

довой) сезонности, основанной на «глубине памяти» временного ряда, повышает точность моделей для всех водных объектов, указывая на наличие краткосрочных циклов, не связанных с гидрологической сезонностью. Также точность прогнозирования тесно связана с уровнем антропогенного влияния и гидрологическими условиями:

а) Наиболее стабильные и точные прогнозы получены для Исаковского водохранилища, где модели показали высокие коэффициенты детерминации (R^2 до 0.91).

б) Для горных участков реки Катунь (Теректа, Тюнгур) точность моделей для отдельных показателей (pH и хлоридов) оказалась низкой, что связано с высокой турбулентностью и изменчивостью условий. На равнинном участке (Кокша) прогнозируемость улучшается.

в) Для реки Исеть наблюдается четкая закономерность: точность прогнозов падает в зонах непосредственного антропогенного воздействия (в черте городов) и возрастает по мере удаления от них. Это требует введения множества фиктивных переменных для учета аномальных выбросов, ведущего к перепараметризации моделей.

Таким образом, предлагаемый подход способен помочь не только в понимании специфики гидрохимических процессов в различных условиях, но и сформировать новую методическую основу для анализа, интерпретации и прогнозирования данных мониторинга качества вод, что является важным аспектом для принятия научно обоснованных решений в области охраны водных ресурсов.

Глава 4. ПРИЧИНЫ ВЫСОКОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

4.1. Колебания гидрохимических показателей с точки зрения открытых термодинамических систем

Из многочисленных литературных источников известно, что поведение природных систем не подчиняется линейным законам [44]. Поэтому можно предположить, что и подсистема загрязняющих веществ не увлекается пассивно водной струей, но участвует в некоторых процессах самоорганизации, в возникновении пространственно-временных структур, в колебательных и волновых процессах изменения состава и свойств воды. Известно, что в неравновесных условиях нарушается принцип суперпозиции, а энергия взаимодействия с окружением перестает описываться суммой энергий парных взаимодействий между всеми возможными парами частиц [44]. Таковы диссипативные структуры, поглощающие энергию из окружающего пространства, способные демонстрировать ряд новых, дополнительных явлений, таких как фрактальность, автоколебания, самовосстановление.

Такие процессы неизбежны в водных потоках в результате интенсивного (потокового) обмена веществом и энергией с окружающей средой в неравновесных условиях. Отдельная флуктуация или комбинация флуктуации концентрации загрязняющих воду веществ может стать (в результате положительной обратной связи) настолько сильной, что возникают расслаивания такие, при которых существовавшая прежде структура разрушается, причем в переломный момент (точка бифуркации) принципиально невозможно предсказать, в каком направлении будет происходить дальнейшее перераспределение примеси в воде [72].

Пусть состояние подсистемы загрязняющих воду веществ описывается следующей фазовой траекторией $\vec{C}(C_1, C_2, \ldots . C_n)$. Тогда изменение состояния рассматриваемой подсистемы удовлетворяет сумме дифференциальных уравнений типа:

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

где $i = 1,2,3 \ldots n, \vec{B} = (b_1, b_2, \ldots . b_n)$ – воздействующие на загрязняющие вещества внешние факторы, среди которых пульсации вихреволнового потока речной воды.

Неизвестны аналитические методы решения уравнений данного типа. Однако для того, чтобы получить представление о том, как ведет себя подсистема загрязняющих воду веществ, достаточно найти контрольные (равновесные) точки, в которых скорость изменения концентрации равна нулю и далее - линеаризовать записанные уравнения вблизи указанных точек. Это позволяет представить поведение загрязняющих веществ, во всяком случае на локальном масштабе, и тем самым приблизительно описать их поведение.

Допустим, 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.

Решения последнего уравнения – это как раз контрольные (равновесные) точки. Другие же решения описывают отклонения, которые испытывает концентрация загрязняющих воду веществ на некоторую малую величину возмущения $\vec{c}(t)$, так что собственно отклонения равны $\vec{C}(t) = \vec{C}^s + \vec{c}(t)$.

Таким образом, разлагая характеристику $F_i(c)$ в ряд по c, и в простейшем случае ограничиваясь линейными членами, найдем, что $\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \Big|_{\vec{C}=\vec{C}^s} \cdot c_j$.

Если для упрощения обозначить сумму $\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \Big|_{\vec{C}=\vec{C}^s} = \alpha_{ij}$ то нетрудно получить систему линейных уравнений с постоянными коэффициентами $\alpha_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \Big|_{\vec{C}=\vec{C}^s}$. Тогда для нахождения спектра возможных решений представим c как величину e^{pt} и для нахождения спектра возможных значений p восполь-

зуемся собственными значениями матрицы α_{ij}: $\det(\alpha_{ij} - p\delta_{ij}) = 0$. Таким образом, получено алгебраическое уравнение, позволяющее выяснить уровень устойчивости системы, т.е. вопроса о том, возвращается ли она в исходное состояние после некоторого отклонения [73, 74].

Известно, что если имеется хоть одно решение, действительная часть которого $p > 0$, то особая точка $\vec{C}^s$ неустойчива. Устойчивость этой точки возникает при условии, что для всех решений $Re\, p < 0$. Траектории в фазовом пространстве вблизи устойчивых особых точек могут представлять собой так называемый фокус. Тогда траектории движения системы приближаются к ней («притягиваются»), закручиваясь вокруг нее по спирали. В этих случаях временная зависимость $C(t)$ носит колебательный и затухающий характер. Наоборот, колебания усиливаются, если имеются неустойчивые особые точки, вокруг которых траектория движения системы, совершает вращательные движения с возрастающим радиусом («отталкивание»).

Наблюдение точек изменения знака p в водных средах позволит прогнозировать бифуркации, – переломные моменты поведения состава и свойств природных вод, что в свою очередь откроет возможность предвидеть и избегать непредсказуемых катастрофических ситуаций.

4.2. Явление гидратации и ее влияние на изменение концентраций растворенных в воде веществ

Благодаря исключительной растворяющей способности воды, гидросфера выступает глобальным резервуаром химических элементов и соединений. Значительные объемы растворенных веществ поступают в водные объекты в результате их взаимодействия с горными породами и почвами. Хотя антропогенный вклад уступает природному, он превосходит его по широте спектра химических веществ. Это приводит к парадоксальной ситуации: потребность экономики в чистой воде неуклонно растет, в то время как ее доступность сокращается из-за антропогенного воздействия на экосистемы.

Вследствие этого возрастает важность технологий водоподготовки и очистки сточных вод, необходимых для предотвращения эвтрофирования водоемов и других экологических нарушений. Разработка таких технологий требует глубокого понимания свойств водных растворов, а также энергетических и структурных преобразований, сопровождающих гидратацию растворенных и взвешенных частиц.

Молекулярно-кинетическая теория гидратации, разработанная О.Я. Самойловым [75, 76], базируется на френкелевском активационном механизме перемещения частиц в жидкости. Этот механизм предполагает два пути: скачки с участием ближайших молекул (кооперативные) и без них (индивидуальные). Модель описывает поведение молекул жидкости как колебания около временных положений равновесия с характерной частотой $1/\tau_0$, перемежающиеся активированными скачками. Период этих скачков τ определяется уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{-E}{RT}},$$

где E – величина потенциального барьера между соседними положениями равновесия; R – универсальная газовая постоянная, равная произведению постоянной Больцмана на число Авогадро; T – абсолютная температура.

Молекулярно-кинетическая интерпретация гидратации связывает это явление с изменением высоты потенциального барьера для молекул воды, окружающих растворенную частицу. Критическим параметром модели служит величина ΔE_i – разность между этим барьером (E_i) и его значением в чистой воде (E). Направление и сила эффекта гидратации определяются знаком и величиной ΔE_i:

– Положительная гидратация ($\Delta E_i > 0$) приводит к увеличению времени нахождения молекул воды ($\tau > \tau_0$) в сольватной оболочке, что означает снижение их подвижности и образование более устойчивой, упорядоченной структуры вокруг иона.

– Отрицательная гидратация ($\Delta E_i < 0$) напротив, характеризуется уменьшением времени релаксации ($\tau < \tau_0$). Молекулы воды в гидратной оболочке приобретают аномально высокую подвижность, превышающую таковую в объеме раствора.

Положения молекулярно-кинетической теории гидратации нашли своё практическое подтверждение [77, 78]. В частности, было обнаружено, что продукты диссоциации нитрата калия проявляют свойства отрицательной гидратации, что приводит к снижению вязкости их водных растворов по сравнению с чистой водой. Дополнительным подтверждением этого явления служит увеличение коэффициента самодиффузии молекул воды в растворах галогенидов калия, рубидия и цезия (за исключением фторидов) в стандартных условиях. Среди теоретических объяснений природы отрицательной гидратации рассматривается гипотеза об изменении геометрии потенциальной ямы временной локализации частиц (рис. 4.2.1). Энергия взаимодействия между ионом и окружающими молекулами воды (w и h) определяется радиусом (r) первой гидрационной оболочки. Наибольшая глубина потенциальной ямы (W и H), соответствующая минимальной энергии системы, наблюдается при достижении критического расстояния сближения молекул воды с центральным ионом ($2r_w$ и R). Это расстояние определяет величину энергетического барьера (энергии активации) Δw и Δh, который необходимо преодолеть молекулам воды для перехода между соседними положениями равновесия. Именно эта величина энергетического барьера непосредственно влияет на подвижность молекул воды в гидратной оболочке.

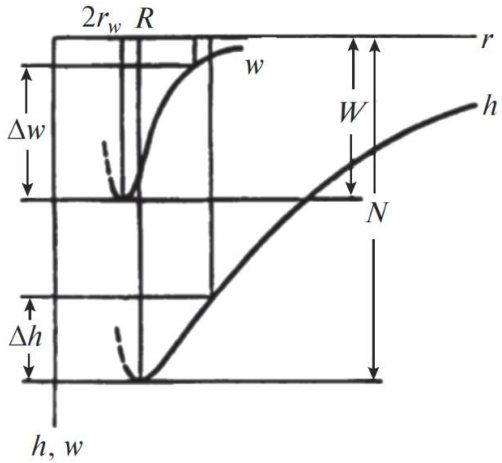

Рисунок 4.2.1. Схема явления отрицательной гидратации

Альтернативное объяснение предполагает модель трёхслойной гидратной оболочки иона, где: первый слой прочно связан с ионом; второй промежуточный слой обладает переходной структурой с переменной подвижностью; третий слой имеет структуру, близкую к объёмной воде. Экспериментально установлено, что положительной гидратацией характеризуются ионы Li^+ и Na^+, тогда как ионы с большим радиусом проявляют свойства отрицательной гидратации. Максимальное увеличение подвижности молекул воды наблюдается для ионов с радиусом приблизительно 0,165 нм (ион Cs^+). При дальнейшем увеличении радиуса иона проявляется «эффект препятствия» – крупные ионы начинают стабилизировать водную структуру, ограничивая свободу движения молекул воды и уменьшая их подвижность.

Гидратационные явления непосредственно влияют на процессы распределения и динамики растворенных и взвешенных в воде частиц, включая их коллективное перемещение. Многочисленные экспериментальные данные и результаты вычислительных экспериментов [78, 79] подтверждают существование в водных растворах устойчивых пространственно-временных корреляций в движении даже удаленных частиц, а также тенденцию к образованию кластерных и цепочечных структур.

В природных водах пространственное распределение растворенных и взвешенных частиц контролируется сетью водородных связей как напрямую,

так и опосредованно. Ярким примером служит коллективное смещение броуновских частиц в потоке Пуазейля. Аналогичное перераспределение возникает при термофорезе — миграции примесей из зон с повышенной температурой в области пониженного нагрева. При низких числах Рейнольдса наблюдается турбофорез — направленное движение диспергированных компонентов в сторону уменьшения интенсивности турбулентных пульсаций. Термофоретический эффект концентрирует частицы в областях температурного минимума, тогда как турбофорез, напротив, смещает их в зоны максимальной турбулентности. Однако доминирование силы стоксова трения способно нивелировать проявление этих эффектов.

Полное описание перераспределения примесей в потоке воды требует учета флуктуаций параметров порядка. Данные флуктуации ответственны за аномальный характер вкладов молекулярных колебаний и вращений в термодинамические характеристики системы, особенно ярко проявляющийся в окрестности фазовых переходов второго рода.

Данные вычислительного моделирования и экспериментальные наблюдения подтверждают, что динамика в жидкостях часто обусловлена коллективным поведением частиц. Ярким примером служит выраженная пространственная неоднородность концентраций растворенных и взвешенных веществ в речных системах, сохраняющаяся даже при отсутствии значимых источников или стоков примесей. В работе [80] показан пример как концентрации двух- (Fe^{2+}) и трехвалентного железа (Fe^{3+}) демонстрируют противоположную динамику во временных рядах. Вероятно, эти различия обусловлены спецификой гидратации ионов или формированием различных железосодержащих комплексов. Концепция «выравнивания концентраций» справедлива лишь для статичных сред. В движущихся потоках этот процесс невозможен вследствие сингулярного характера гидродинамических уравнений. Хотя универсальные критерии применимости моделей течения и самоорганизации воды в потоках

отсутствуют, анализ эмпирических данных, как в работе [80], сохраняет свою значимость для понимания этих процессов.

Использование классических подходов механики сплошных сред и концепции «пассивности» примесей не позволяет построить адекватные модели природных водных систем. Такие упрощенные представления оказываются недостаточными для комплексного изучения процессов фильтрации, диффузии и других технологически важных явлений, определяющих ресурсно-хозяйственные характеристики воды. Они также не обеспечивают понимания механизмов распределения примесей в речных потоках. Совершенствование методов управления водными ресурсами и технологий водопользования требует учёта не только внешних факторов, но и внутренних, например, явления гидратации. Совокупность этих свойств обуславливает процессы микроструктурной самоорганизации в водных растворах, роль которых в формировании качества и ресурсного потенциала природных вод продолжает оставаться недостаточно изученной.

4.3. Влияние биогеохимических процессов на колебания концентраций химических веществ в воде

Круговорот веществ в водных объектах обусловлен многостадийными процессами генезиса и редукции, полностью или частично обратимых и зависимых от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий в водной среде. Динамическое водно-экологическое равновесие не возникает автоматически, а устанавливается на протяжении определенного периода времени в результате адаптации процессов взаимодействия гидрохимических и микробиологических компонентов в объеме воды и придонном слое ила. Водоросли, простейшие, бактерии, мицелиальные грибы, вирусы вовлекают неорганические соединения в обратимые и необратимые процессы. Так возникают биогеохимические циклы углерода, азота и других веществ, участвующих в полном или неполном водно-экологическом круговороте [81-83].

Следует предположить, что при этом протекают периодические колебания взаимно сопряженных характеристик состава и свойств воды, модулированных по частоте, скорости и протяженности. В работе была предпринята попытка обнаружить такие колебания путем наблюдения за изменениями концентрации загрязняющих воду веществ, в данном случае характеризующей динамический процесс сформировавшегося круговорота. Формально такой процесс, значимый для исследования геохимии гидросферы, можно сравнить с взаимодействием в системе хищник-жертва, где реализуется устойчивый предельный цикл. Нечто подобное может происходить при конкуренции организмов в водной среде, например, между метанобразующими и метанокисляющими бактериями. Эти и другие реакции в среде биогенных элементов протекают только при определенном значении pH воды с участием многих веществ, в частности, при образовании и окислении метана, процесса в который вовлечены хлор, фтор, азот и некоторые металлы [84].

Из-за многообразия процессов передачи химической, физической и другой энергии предельные циклы водно-экологического круговорота могут быть размытыми и неустойчивыми. Однако, следует ожидать, что при достаточно быстрой адаптации элементов системы и слабом влиянии внешних факторов будут реализовываться статистически устойчивые гидрохимический и биологический круговороты и возникать периодические колебания концентрации веществ в ограниченном диапазоне условий. На это позволяет рассчитывать гомеостаз экосистем, благодаря которому динамическое равновесие восстанавливается, преодолевая сопротивление внешней среды.

Для формирования удобно обозримой модели единичного элемента многостадийного круговорота веществ в воде выделим два взаимодействующих (возможно, опосредованно, через ряд этапов преобразований) компонента таким образом, чтобы накопление одного из них сопровождалось расходом другого и наоборот, накопление второго приводило к расходу первого. Таковыми

могут быть вовлеченные в круговорот химические вещества А и Б с концентрациями $\mathrm{C_А}$ и $\mathrm{C_Б}$ и занимаемыми ими удельными (отнесенными к единице массы) объемами $v_\mathrm{А}$ и $v_\mathrm{Б}$.

Частота столкновений в упрощенной модели (в единицах объема, деленного на время) равна:

$$n_\mathrm{А} n_\mathrm{Б} \sqrt{\frac{8\pi(\mathrm{m_А}+\mathrm{m_Б})k\mathrm{T}}{\mathrm{m_А m_Б}}} r_{\text{эфф}}^2 = n_\mathrm{А} n_\mathrm{Б} \sqrt{\frac{8\pi k\mathrm{T}}{m}} r_{\text{эфф}}^2,$$

где $n_\mathrm{А}$ и $n_\mathrm{Б}$ – число участвующих в реакции частиц А и Б, $\pi r_{\text{эфф}}^2$- эффективная площадь их взаимодействия, k – постоянная Больцмана, Т – температура, $\mathrm{m} = \frac{\mathrm{m_А m_Б}}{\mathrm{m_А}+\mathrm{m_Б}}$ – приведенная масса компонентов А и Б.

В этих обозначениях скорость увеличения концентрации вещества Б при обратимом переходе А→Б равна:

$$\frac{\partial C_\mathrm{Б}}{\partial \mathrm{t}} = \frac{C_\mathrm{А} C_\mathrm{Б}}{C_\mathrm{А}+C_\mathrm{Б}} \frac{3r_{\text{эфф}}^2}{4r_{\text{эфф}}^3} \sqrt{\frac{8\pi k\mathrm{T}}{\mathrm{m}}} C_\mathrm{А} C_\mathrm{Б} v_{\mathrm{АБ}} v_\mathrm{Б} = \frac{3C}{r_{\text{эфф}}} \sqrt{\frac{\pi k\mathrm{T}}{2\mathrm{m}}} C_\mathrm{А} C_\mathrm{Б} v_{\mathrm{АБ}} v_\mathrm{Б} = Q C_\mathrm{А} C_\mathrm{Б} v_{\mathrm{АБ}} v_\mathrm{Б},$$

(4.1)

где $C = \frac{C_\mathrm{А} C_\mathrm{Б}}{C_\mathrm{А}+C_\mathrm{Б}}$ –приведенная концентрация компонентов А и Б, $Q = \frac{3C}{r_{\text{эфф}}} \sqrt{\frac{\pi k\mathrm{T}}{2\mathrm{m}}}$–эффективная скорость обратимого процесса $\mathrm{C_А} \leftrightarrow \mathrm{C_Б}$, принимаемая величиной постоянной.

Здесь и далее факт изменения концентрации вещества Б за счет А подчеркивается использованием обозначения $v_{\mathrm{АБ}}$, а факт изменения Б за счет А – использованием обозначения $v_{\mathrm{БА}}$.

В введенных обозначениях скорость уменьшения концентрации А при переходе А→Б равна:

$$\frac{\partial C_\mathrm{А}}{\partial \mathrm{t}} = -Q C_\mathrm{А} C_\mathrm{Б} v_{\mathrm{БА}} v_\mathrm{А}. \qquad (4.2)$$

Записанное уравнение характеризует одну ветвь полного круговорота вещества А, часть $\frac{\partial C_\mathrm{А}}{\partial \mathrm{t}}$, не учитывающую увеличение концентрации $C_\mathrm{А}$за счет процесса Б→А. Для того, чтобы учесть обратный процесс необходимо к

сомножителю при $C_А$, т.е. к величине $(-QC_Б v_{БА} v_А)$, добавить слагаемое $Qv_{АБ}$, характеризующее рост А за счет Б. Тогда получим $Qv_{АБ} - QC_Б v_{БА} v_А$.

Рассуждая подобным образом, вместо $QC_А v_{АБ} v_Б$ в уравнении (1) запишем $QC_А v_{АБ} v_Б - Qv_{БА}$.

После этих преобразований получим уравнения, описывающие взаимное превращение А↔Б:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_А}{\partial t} = (Qv_{АБ} - QC_Б v_{БА} v_А) C_А \\ \frac{\partial C_Б}{\partial t} = (QC_А v_{АБ} v_Б - Qv_{БА}) C_Б \end{cases}$$

Здесь в круглых скобках имеем характеристики частоты процессов увеличения и уменьшения А (верхнее уравнение) и Б (нижнее уравнение) [85]. Если ввести новые обозначения: $\alpha = Qv_{АБ}$, $\beta = Qv_{БА}$, $\gamma = Qv_{БА} v_А$, $\delta = Qv_{АБ} v_Б$, то приходим квыражению, описывающему детерминированную динамическую имитационную модель «ланчестерского» типа [86], в простейшем виде характеризующую «конфликтные» ситуации:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_А}{\partial t} = \alpha C_А - \gamma C_А C_Б \\ \frac{\partial C_Б}{\partial t} = \beta C_А C_Б - \delta C_Б \end{cases}$$

(4.3)

Следуя оценкам Вольтерра, с помощью этих уравнений легко получить графическое представление соотношения между $C_А$ и $C_Б$, описывающего конкурентный периодический процесс. Так, в литературе распространен график взаимного влияния количества животных в системе хищник-жертва, представленный на рисунке 4.3.1 в безразмерных координатах при α=4, β=2,5, γ=2, δ=1. Такова «идеализированная» картина, на практике обнаруживаемая весьма редко. Тем более, в рассмотренных далее процессах изменения концентрации химических компонентов, участвующих в абиотическом и биотическом круговоротах в воде, следует ожидать размытых изображений из-за упомянутых ранее влияющих факторов.

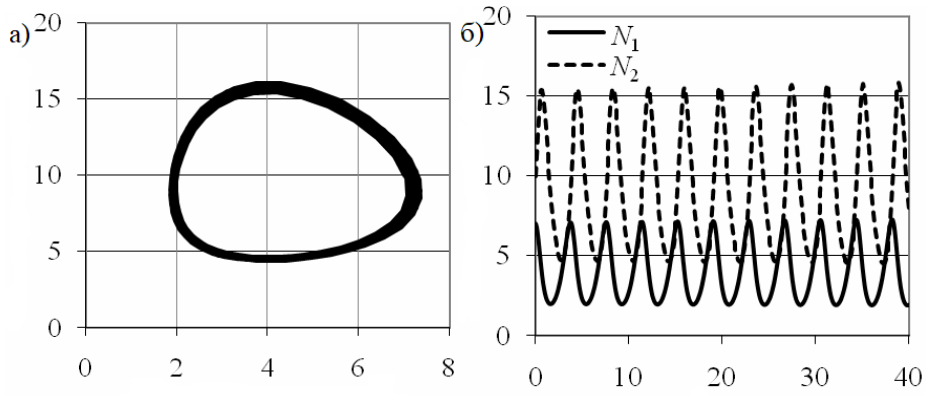

Рисунок 4.3.1. Схема изменения количества организмов в системе «хищник-жертва», где а – фазовый портрет, б – соответствующее изменение по времени

Исследовали результаты ежемесячных измерений содержания загрязняющих воду р. Катунь веществ, все в мг/л, выполненные постом Росгидромета на створе с. Теректа. Из рисунков 4.3.2 – 4.3.3, для удобства наблюдения построенных в логарифмическом масштабе, видно, что формирование концентрации загрязняющих воду веществ достаточно неустойчиво, что можно объяснить влиянием как внешних факторов, так и существованием совместного и взаимозависимого круговорота веществ по принципу «хищник-жертва» [87-88]. Во всяком случае, колебания концентрации веществ в ряде случае оказались синхронными (например, с марта по июнь 2010 г. в системе железо-аммоний; август и сентябрь 2008 г. в системе аммоний-хлориды) или асинхронными, в противофазе (май и июнь в системе железо-аммоний 2011 г.; с мая по октябрь 2009 г. в системе аммоний-хлориды).

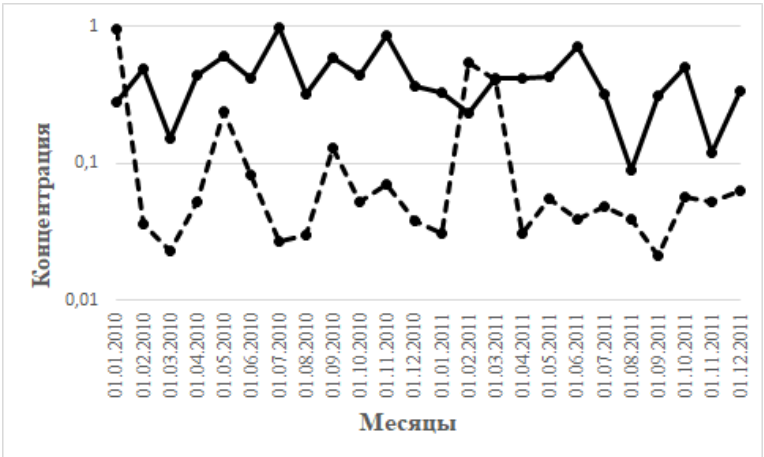

Рисунок 4.3.2. Результаты ежемесячных измерений концентрации железа (сплошная линия) и аммония (пунктирная линия) в 2010-2011 гг.

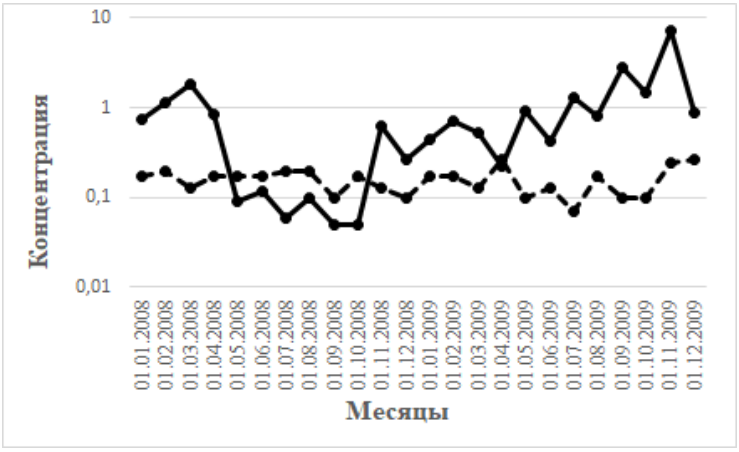

Рисунок 4.3.3. Результаты ежемесячных измерений концентрации хлоридов (пунктирная линия) и аммония (сплошная линия) в 2008-2009 гг.

Результаты исследования системы железо-аммоний. Для концентрации данных веществ в 2010-2011 гг. обнаружен коэффициентом парной корреляции Пирсона r = -0.3, а после сезонной коррекции данных r = -0.8. Такой результат указывает на возможность существования взаимозависимости между содержанием в воде этих веществ, свидетельствующей об уменьшении концентрации одного из них при накоплении другого и о росте концентрации первого при расходовании второго. Для проверки данного предположения по экспериментальным данным с помощью Microsoft Excel и языка программирования Phyton оценивали коэффициенты α, β, γ и δ, после чего система уравнений (3) приобрела следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial t} = (-0.0124 + 0.0016 C_{NH4}) C_{Fe} \\ \frac{\partial C_{NH4}}{\partial t} = (0.035 C_{Fe}) C_{NH4} \end{cases},$$

графически приведенный на рисунке 4.3.4.

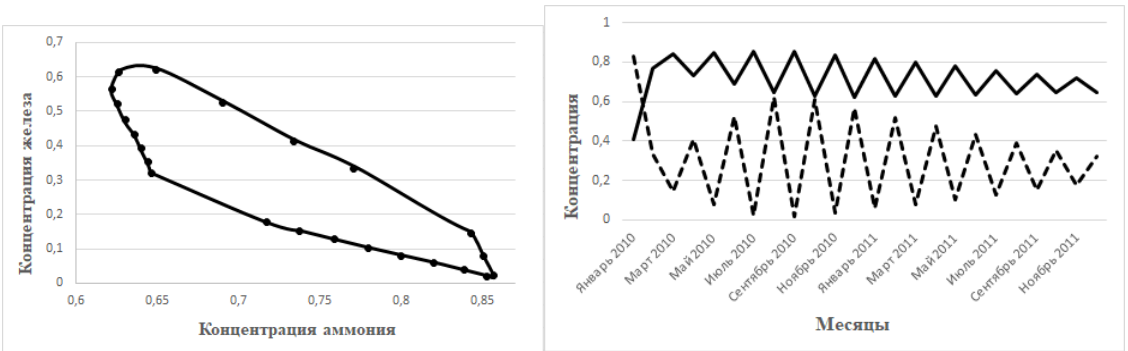

Рисунок 4.3.4. Система аммоний-железо: слева – фазовый портрет; справа – изменение по времени C_{Fe}(сплошная линия) и C_{HN4} (пунктирная линия)

Из левого рисунка видно, что фазовый портрет представляет собой эллипс, повернутый примерно на 45° и обладающий повышенным эксцентриситетом ($\varepsilon = 0.54$). Физически это объясняется обратно пропорциональной взаимной зависимостью концентраций исследованных веществ. Соответственно и смена фаз колебания этих концентраций происходит со значительным сдвигом (правый рисунок). Также взаимосвязь между концентрациями аммония и железа была установлена тестом на коинтеграцию. Предположительно природа такого явления определяется некоторыми пока малоизученными особенностями круговорота веществ в воде. Так, окисление железа и нитрификация аммония являются кислородпотребляющими процессами. В водах с высоким содержанием железа бактерии-окислители железа могут конкурировать с нитрифицирующими бактериями за растворенный кислород, что может замедлять превращение аммония в нитриты и нитраты, при этом некоторые железобактерии также могут участвовать в окислении аммония в анаэробных условиях, используя железо в качестве конечного акцептора электронов.

Результаты исследование системы аммоний-хлориды. Для системы хлориды-аммоний коэффициент парной корреляции Пирсона r = -0.42, а после сезонной коррекции данных r = -0.68. Это также показывает рост концентрации одного вещества при одновременном уменьшении концентрации другого. При вышеописанных условиях взаимозависимость концентраций описывается следующими уравнениями типа (3):

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \mathrm{C}_{NH4}}{\partial t} = (0.028 C_{Cl}) C_{NH4} \\ \dfrac{\partial \mathrm{C}_{Cl}}{\partial t} = (0.09 - 0.013 C_{NH4}) C_{Cl} \end{cases}$$

и соответствующими графиками (рис. 4.3.5):

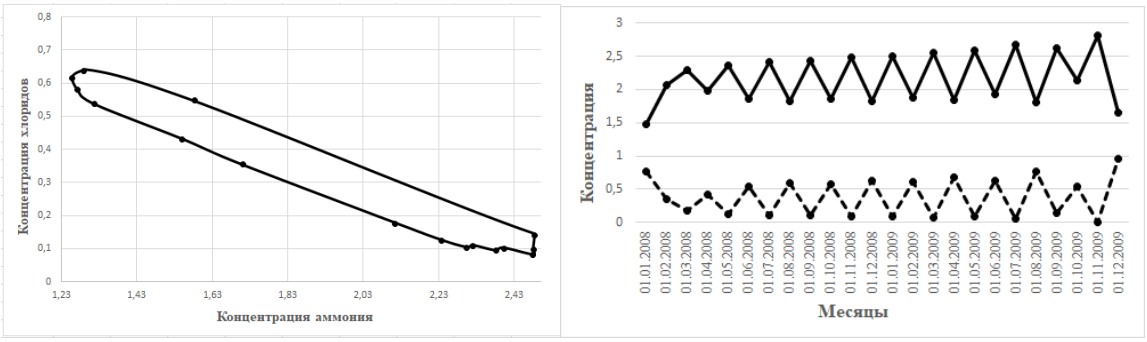

Рисунок 4.3.5. Система аммоний-хлориды: слева – фазовый портрет; справа – изменение по времени C_{Cl}(пунктирная линия) и C_{NH4}(сплошная линия)

Хорошо заметно на левом рисунке, что в пространстве C_{NH4} и C_{Cl} эллипс, образующий фазовый портрет, практически сплющен ($\varepsilon \to 1$), вследствие чего изменения концентрации веществ происходят почтив противофазе, как это видно из правого рисунка. Хлориды принято рассматривать как относительно устойчивый компонент природных вод, миграционная способность которого больше всего зависит от содержания ионов натрия. Вопрос о том, означает ли зафиксированная на рисунке 4.3.5 взаимосвязь прямое или опосредованное участие растворенного хлорид-иона и его комплексных соединений в азотных циклах подлежит дальнейшему изучению.

Проведенные исследования демонстрируют, что спонтанные колебания концентраций загрязняющих веществ в водных системах обладают определенной периодичностью, проявляющейся в специфических частотах, скоростях и пространственных масштабах изменений. Синхронный характер изменений содержания различных компонентов позволяет предположить, что помимо внешних факторов (колебания гидрологического режима, процессы выветривания, антропогенные сбросы и др.) существенную роль играет их участие в биогеохимических циклах, протекающих в водной экосистеме.

В случае, когда оба изучаемых вещества выступают либо реагентами, либо продуктами химических превращений, наблюдается положительная корреляционная связь между их концентрациями. Если же одно вещество является реагентом, а другое - продуктом реакции, возникает отрицательная корреляция, отражающая конкурентный характер периодического процесса.

Полученные результаты могут свидетельствовать о вовлеченности загрязняющих веществ в единый экологический цикл водного объекта. Перспективным направлением дальнейших исследований представляется анализ фазовых портретов таких систем на представительных массивах данных, что позволит выявить скрытые периодические закономерности, обусловленные совокупностью абиотических и биотических процессов. Ценность таких исследований заключается в разработке метода анализа биогеохимических циклов в природных водах через изучение динамики изменения их химического состава и физико-химических свойств.

Таким образом, природная вода представляет собой сложную динамическую систему, чьи уникальные физико-химические свойства определяются в первую очередь её молекулярной структурой, основанной на водородных связях. Эти связи обеспечивают воде такие характеристики как высокая теплоёмкость, поверхностное натяжение, способность к переохлаждению и гидратации. Это имеет важное значение для поддержания жизни в водных экосистемах. Явление гидратации, напрямую влияют на подвижность и распределение растворённых и взвешенных частиц. А ее направление – как положительное, так и отрицательное существенно влияет на кинетику химических и биохимических процессов в водной среде.

Биогеохимические циклы в водной среде могут проявляться в виде колебаний концентраций химических веществ. С помощью простейших имитационных моделей удалось выявить периодические взаимосвязи между отдельными временными рядами. Это свидетельствует о том, что даже в условиях внешних возмущений водная система стремится к динамическому равновесию, поддерживаемому внутренними биогеохимическими процессами.

4.4. Выводы по главе 4

В данной главе исследованы причины высокой изменчивости концентраций химических веществ в природных водах. Рассмотрение проблемы с позиций теории открытых термодинамических систем, молекулярно-кинетических явлений гидратации и биогеохимических циклов позволило раскрыть многофакторную природу наблюдаемых колебаний и предложить новые подходы к их моделированию и интерпретации.

1. Анализ с позиций синергетики и термодинамики необратимых процессов показал, что водные потоки являются классическими примерами диссипативных структур. Они постоянно обмениваются веществом и энергией с окружающей средой, что создает условия для самоорганизации, возникновения пространственно-временных структур (фракталов, автоколебаний) и бифуркационных переходов. Математическое моделирование на основе линеаризации уравнений вблизи равновесных точек и анализа устойчивости особых точек (фокусов) позволяет оценить, будет ли система возвращаться к исходному состоянию или же отклонение усилится. Это открывает принципиальную возможность прогнозирования переломных моментов в изменении качества воды, когда малые флуктуации могут привести к кардинальной перестройке всей системы.

2. Важная роль гидратации в динамике растворенных веществ. Исследование явления гидратации на основе теории О.Я. Самойлова позволило объяснить, каким образом молекулярное взаимодействие определяет поведение ионов и частиц в воде. Установлено, что характер гидратации (положительная или отрицательная) зависит от ионного радиуса и влияет на подвижность молекул воды в сольватной оболочке. Этот эффект напрямую влияет на процессы коллективного перемещения частиц (термофорез, турбофорез), способствуя формированию кластерных структур и пространственно-временных корреляций в их движении. Поэтому классическое представление о «пассив-

ной» примеси, увлекаемой потоком, оказывается несостоятельным. Внутренние свойства воды и растворенных веществ становятся важным фактором, определяющим их распределение и динамику в потоке.

На основе анализа фазовых портретов и систем дифференциальных уравнений показано, что подсистема загрязняющих веществ ведёт себя как открытая неравновесная система, склонная к автоколебаниям и бифуркациям. Для пар «аммоний – хлориды» и «железо – аммоний» построены простейшие имитационные модели, которые на статистическом уровне описывают противофазные колебания. Важно подчеркнуть, что эти модели не претендуют на химическое объяснение, что аммоний взаимодействует

3. На основе анализа фазовых портретов и систем дифференциальных уравнений показано, что подсистема загрязняющих веществ ведёт себя как открытая неравновесная система, склонная к автоколебаниям и бифуркациям. Для пар «аммоний – хлориды» и «железо – аммоний» построены простейшие имитационные модели, которые на статистическом уровне описывают противофазные колебания. Важно подчеркнуть, что эти модели не претендуют на химическое объяснение, что аммоний взаимодействует с хлоридами в результате биогеохимических реакций. Они лишь фиксируют статистически значимые корреляции и периодичности, которые могли быть получены для любых других временных рядов с похожей динамикой, и которые могут быть вызваны любыми (в том числе физическими или биологическими) механизмами:

а) Для системы железо–аммоний выявлена устойчивая обратная зависимость концентраций (коэффициент корреляции до -0.8 после сезонной коррекции), что графически представлено в виде эллиптического фазового портрета. Предполагается, что эта связь обусловлена конкуренцией бактериальных сообществ за кислород или возможностью использования железа в качестве акцептора электронов в анаэробных условиях.

б) В системе аммоний–хлориды также обнаружена сильная отрицательная корреляция, причем фазовый портрет демонстрирует колебания, близкие

к противофазе. Это указывает на возможное, хотя и требующее дальнейшего изучения, опосредованное участие хлорид-иона в азотном цикле.

Таким образом, высокая изменчивость химического состава природных вод – это закономерное проявление сложной внутренней природы водных экосистем как открытых неравновесных систем. Понимание этой сложности, учитывающее единство термодинамических, молекулярно-кинетических и биогеохимических аспектов, является основой для развития адекватных методов диагностики, прогнозирования и рационального управления водными ресурсами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена задача по применению новых подходов для выявления скрытых закономерностей и элементов упорядоченности в гидрохимических временных рядах более информативной оценки качества воды.

Основные выводы и рекомендации, полученные автором:

1. Установлено, что временные ряды гидрохимических показателей характеризуются внутренними самоповторяющимися циклами и эффектом долговременной памяти, выявляемыми методами нелинейной статистики. Применение аппроксимации рядами Фурье и R/S-анализа, позволило формализовать скрытую периодичность и фрактальную структуру рядов, а также подтвердить наличие детерминированной составляющей в динамике изменения временных рядов.

2. Статистическая однородность данных гидрохимических показателей хорошо сохраняется на малых расстояниях между створами и на больших расстояниях в случае их расположения вдали от промышленных районов.

3. Использование метода динамической трансформации (DTW-анализ) позволило не только более точно установить однородность данных, но также

визуализировать зоны неоднородности, обусловленным внешними антропогенными воздействиями.

4. Последовательное использование тестов на причинность и коинтеграцию позволило установить направленное влияние одного временного ряда на другой, обнаружить наличие устойчивых связей между гидрохимическими временными рядами и выявить общие источники загрязнения, что может повысить точность оценки качества вод в рамках геоэкологического мониторинга.

5. Предложена модификация SARIMA-моделей с параметром сезонности, равным «глубине памяти» (по R/S-анализу), что статистически повышает точность прогноза качества вод по сравнению с фиксированной годовой сезонностью.

6. Показана возможность описания гидрохимических временных рядов, проявляющих автоколебания и противофазное поведение, с помощью дифференциальных уравнений и имитационных моделей, что позволит в дальнейшем более детально изучить протекающие в водной среде биогеохимические процессы и обеспечить научную основу для геоэкологического прогнозирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прандтль Л. Гидроаэромеханика. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2000. – 576 с).
2. Розенталь О. М., Крохин Г. Б. Гармонический анализ показателей качества речной воды // Экологические системы и приборы. – 2023. – № 11. – С. 3–9.
3. Розенталь О. М., Крохин Г. Б. Гидрохимическая динамика речного потока горной реки (на примере р. Катунь) // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29, № 1. – С. 59–65.
4. Лепихин А. П., Любимова Т. П., Богомолов А. В., Опутин М. А., Синцова Т. Н. Особенности внутрисуточных колебаний показателей качества воды, наблюдаемых в Камском водохранилище // Географический вестник. – 2024. – № 3 (70). – С. 70–82.
5. Долгоносов Б. М., Корчагин К. А., Мессинева Е. М. Модель флуктуаций бактериологических показателей качества речной воды // Водные ресурсы. – 2006. – Т. 33, № 6. – С. 686–700.
6. Долгоносов Б. М., Корчагин К. А., Мессинева Е. М. Статистические распределения численности фитопланктона в речной воде // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37, № 2. – С. 218–224.
7. Долгоносов Б. М., Корчагин К. А. Моделирование изменчивости показателей солевого состава речной воды // Водные ресурсы. – 2011. – Т. 38, № 3. – С. 345–358.
8. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace Elements in River Waters // Treatise on Geochemistry / ed. by J. I. Drever. – Elsevier, 2003. – Vol. 5. – 605 p.
9. Stott T.A., Grove J.R. Short-term discharge and suspended sediment fluctuations in the proglacial Skeldal River, north-east Greenland // Hydrological Processes, 2001. –Vol. 15. No. 3. – 407-423 p.
10. Thanh Thuy Nguyen, Keupers I., Willems P. Conceptual river water quality model with flexible model structure // Environmental Modelling and Software. – 2018. – Vol. 104. – P. 102–117.
11. Theakstone W. H. Temporal variations of isotopic composition of glacier-river water during summer: observations at Austre Okstindbreen, Okstindan, Norway // Journal of Glaciology. – 1988. – Vol. 34, no. 118. – P. 309–317.
12. Iset' At Isetskoye // A Database of Pan-Arctic River Discharge. – R-ArcticNet. – URL: http://www.r-arcticnet.sr.unh.edu/v4.0/ViewPoint.pl?Point=1112 (дата обращения: 26.06.2025).
13. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Ежегодник. 2023 / под ред. М. М. Трофимчука. – Ростов н/Д, 2024. – 595 с.
14. Павлов В. И., Кусайко Н. П., Кулакова С. И. Анализ изменения составляющих водного баланса бассейна водосбора Исаковского водохранилища // Экологический вестник Донбасса. – 2021. – № 2. – С. 73–82.

15. Изменение климата Луганщины и его прогнозирование. Основания для оптимизма: монография / И. Д. Соколов, М. В. Орешкин, О. М. Медведь и др. — Луганск: ФЛП, 2017. — 200 с.
16. Коптева А. К. О влиянии подземной добычи угля на водные ресурсы реки Белая и наполняемость Исаковского водохранилища в Луганской Народной Республике // Экологический вестник Донбасса. – 2023. – № 9. – С. 47–55.
17. Розенталь О. М., Крохин Г. Б. Хемометрический подход к оценке состава вод Исаковского водохранилища // Химия в интересах устойчивого развития. – 2025. – Т. 33, № 3. – С. 373–382.
18. Rozental, O. M. Chemometric approach to the assessment of water composition in the Isakovskoye Reservoir / O. M. Rozental, G. B. Krokhin // Chemistry for Sustainable Development. – 2025. – Vol. 33, No. 3. – P. 337-345.
19. Новиков И. С. Морфотектоника Алтая. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 313 с.
20. Комлев А. М., Титова Ю. В. Формирование стока в бассейне р. Катунь. – Новосибирск: Наука, 1966. – 155 с.
21. Ouboter M. R. L., Van Eck B. T. M., Van Gils J. A. G. et al. Water quality modelling of the western Scheldt estuary // Hydrobiologia. – 1998. – Vol. 366. – P. 129–142.
22. Meixner Th., Gutmann C., Bales R. et al. Multidecadal hydrochemical response of a Sierra Nevada watershed: sensitivity to weathering rate and changes in deposition // Journal of Hydrology. – 2004. – Vol. 285. – P. 272–285.
23. Tufford D. L., McKellar H. N. Spatial and temporal hydrodynamic and water quality modeling analysis of a large reservoir on the South Carolina (USA) coastal plain // Ecological Modelling. – 1999. – Vol. 114. – P. 137–173.
24. Мотовилов Ю. Г., Гельфан А. Н. Модели формирования стока в задачах гидрологии речных бассейнов. – М.: РАН, 2018. – 300 с.
25. Мотовилов Ю. Г. Гидрологическое моделирование речных бассейнов в различных пространственных масштабах. 1. Алгоритмы генерализации и осреднения // Водные ресурсы. – 2016. – № 3. – С. 243–253.
26. Motovilov Yu. G. ECOMAG: a distributed model of runoff formation and pollution transformation in river basins solution // IAHS Publ. – 2013. – Vol. 361. – P. 227–234.
27. Мотовилов Ю. Г., Фащевская Т. Б. Пространственно распределенная модель формирования стока тяжелых металлов в речном бассейне // Вода: химия и экология. – 2018. – № 1-3(114). – С. 18–31.
28. Фащевская Т. Б., Мотовилов Ю. Г. Моделирование загрязнения тяжелыми металлами водотоков в бассейне Нижнекамского водохранилища // Водные ресурсы. – 2020. – Т. 47, № 5. – С. 613–629.
29. Attrill M. J., Power M. Modelling the effect of drought on estuarine water quality // Water Research. – 2000. – Vol. 34. – P. 1584–1594.
30. Jansson M. B. Estimating of sediment rating curve of Reventazón river at Palomo using logged mean loads with in discharge classes // Journal of Hydrology. – 1996. – Vol. 183. – P. 227–241.

31. Россинский К. И., Дебольский В. К. Речные наносы. – М.: Наука, 1980. – 216 с.
32. Долгоносов Б. М., Корчагин К. А. Статистическая оценка взаимосвязи расхода воды в реке и ее мутности в водозаборных сооружениях // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32, № 2. – С. 196–204.
33. Feng X., Kirchner J. W., Neal C. Spectral analysis of chemical time series from longterm catchment monitoring studies: hydrochemical insights and data requirements // Water, Air, and Soil Pollution. Focus. – 2004. – Vol. 4. – P. 221–235.
34. Долгоносов Б. М., Мессинева Е. М., Власов Д. Ю. Биоэкология: бактериологические показатели качества воды Москворецкого водоисточника // Инженерная экология. – 2006. – № 4. – С. 17–30.
35. Beaudeau P., Tousset N., Bruchon F. et al. In situ measurement and statistical modelling of Escherichia coli decay in small rivers // Water Research. – 2001. – Vol. 35. – P. 3168–3178.
36. Hadas O., Corradini M. G., Peleg M. Statistical analysis of the fluctuating counts of fecal bacteria in the water of Lake Kinneret // Water Research. – 2004. – Vol. 38. – P. 79–88.
37. Engel R., Normand M. D., Horowitz J., Peleg M. A model of microbial contamination of a water reservoir // Bulletin of Mathematical Biology. – 2001. – Vol. 63. – P. 1025–1040.
38. РД 52.24.309-2016. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши. – Введ. 2016-01-01. – М.: Росгидромет, 2016. – 45 с.
39. Розенталь, О. М. Анализ достоверности оценки химических показателей качества сточных вод / О. М. Розенталь, Г. Б. Крохин // Законодательная и прикладная метрология. – 2023. – № 5(185). – С. 31-35.
40. Горлач, Б. А. Математическое моделирование. Построение моделей и численная реализация / Б. А. Горлач, В. Г. Шахов. - СПб.: Лань, 2016. - 292 с.
41. Mandelbrot B. New Methods in Statistical Economics // Journal of Political Economy. – 1963. – Vol. 71, no. 5. – P. 421–440.
42. Бриллинджер Д. Временные ряды. Обработка данных и теория. – М.: Мир, 1980. – 536 с.
43. Лобанов В.А., Смирнов И.А., Шадурский А.Е. Практикум по климатологии. Часть 2 Учебное пособие. – СПб.: изд. РГГМУ, 2012 – 180 с.
44. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой = Order out of Chaos. – М.: Прогресс, 1986. – 432 с.
45. Розенталь О.М. Риск-ориентированный контроль качества воды: Монография. — М.: Научный мир, 2017. — 268 с.
46. Питерс Э. Хаос и порядок на рынках капитала. Новый аналитический взгляд на циклы, цены и изменчивость рынка. – М.: Мир, 2000. – 333 с.
47. Hurst H. E. Long-term Storage of Reservoirs // Transactions of the American Society of Civil Engineers. – 1951. – Vol. 116. – P. 770–799.

48. Hurst H. E. The Nile: a general account of the river and the utilization of its waters. – London: Constable, 1952. – 252 p.
49. Шрёдер М. Фракталы, хаос, степенные законы: Миниатюры из бесконечного рая = Fractals, Chaos, Power Laws: Minutes from an Infinite Paradise. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001. – 528 с.
50. Geweke J., Porter-Hudak S. The Estimation and Application of Long Memory Time Series Models // J. Time Series Analysis. 1983. V. 4. P. 221–238.
51. Сигел Э. Практическая бизнес-статистика: пер. с англ. – М.: Вильямс, 2002. – 1056 с.
52. Masaya Yamaguchi, Mayayoshi Hata, Jun Kigami. Mathematics of Fractals // Amer. Math. Soc. 1997. 78 p.
53. Крохин, Г. Б. Наследование состава и свойств воды речного потока / Г. Б. Крохин, О. М. Розенталь // Экология промышленного производства. – 2025. – № 2(130). – С. 12-17.
54. Розенталь, О. М. Методы обеспечения единства и точности водно-экологических измерений // Законодательная и прикладная метрология. – 2018. – № 1(152). – С. 41-46.
55. Conover W. J. Practical Nonparametric Statistics. – 3rd ed. – New York: John Wiley & Sons, 1999. – 584 p.
56. Makkonen L. Bringing Closure to the Plotting Position Controversy // Communications in Statistics – Theory and Methods. – 2008. – Vol. 37, no. 3. – P. 460–467.
57. Gold O., Sharir M. Dynamic Time Warping and Geometric Edit Distance: Breaking the Quadratic Barrier // ACM Transactions on Algorithms. – 2018. – Vol. 14, no. 4. – Art. 50. – 17 p.
58. Al-Naymat, G., Chawla, S., & Taheri, J. (2009). SparseDTW: A Novel Approach to Speed up Dynamic Time Warping. *ArXiv, abs/1201.2969*.
59. Gold O., Sharir M. Dynamic Time Warping and Geometric Edit Distance: Breaking the Quadratic Barrier // ACM Transactions on Algorithms. – 2018. – Vol. 14, no. 4. – Art. 50. – 17 p.
60. Granger C. W. J. Time Series Analysis, Cointegration, and Applications // American Economic Review. – 2004. – Vol. 94, no. 3. – P. 421–425.
61. Gujarati D. N. Basic Econometrics. – 4th ed. – New York: McGraw-Hill, 2003. – 1002 p.
62. Ali Shojaie, Emily B. Fox. Granger Causality: A Review and Recent Advances. // Annual Review Statistics and Its Application. – 2022. no. 9. – P. 289-319.
63. Demir, S. Comparison of Normality Tests in Terms of Sample Sizes under Different Skewness and Kurtosis Coefficients // International Journal of Assessment Tools in Education. – 2022. – Vol. 9, no. 2. – P. 397-409.
64. Engle R. F., Granger C. W. J. Co-Integration and Error Correction: Representation, Estimation, and Testing // Econometrica. – 1987. – Vol. 55, no. 2. – P. 251–276.

65. Hänninen R. The Law of One Price in United Kingdom Soft Sawnwood Imports – A Cointegration Approach // Modern Time Series Analysis in Forest Products Markets / ed. by J. L. T. Blanco, H. J. V. Soest. – Dordrecht: Springer, 2012. – P. 55–66.
66. Johansen S. Estimation and Hypothesis Testing of Cointegration Vectors in Gaussian Vector Autoregressive Models // Econometrica. – 1991. – Vol. 59, no. 6. – P. 1551–1580.
67. Н. Д. Дубов, Г. Б. Крохин, О. М. Розенталь Влияние характеристик состава подземного сброса на качество воды Москвы-реки / Н. Д. Дубов, Г. Б. Крохин, О. М. Розенталь // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2025. № 5. – С. 43-58.
68. Agaj T., Budka A., Janicka E., Bytyqi V. Using ARIMA and ETS models for forecasting water level changes for sustainable environmental management // Scientific Reports. 2024. Vol. 14. N 1. № 22444.
69. Time Series Analysis: Forecasting and Control,5th Edition, by George E. P. Box, Gwilym M. Jenkins, Gregory C. Reinsel and Greta M. Ljung, 2015. Published by John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 712.
70. Chicco D., Warrens M. J., Jurman G. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation // PeerJ Computer Science. – 2021. – Vol. 7. – P. 1–24.
71. Cunha T., Costa e Silva E., Ferreira F. Individual Water Consumption Forecasting: Evaluating SARIMA and TBATS Methods // 2024 7th International Conference on Mathematics and Statistics (ICoMS 2024), Amarante, Portugal, June 23–25, 2024. – ACM, 2024. – P. 57–62.
72. Wilby R., Gilbert J. Hydrological and hydrochemical dynamics / G.E. Petts, C. Amoros (eds). The Fluvial Hydrosystems. Chapman & Hall Ltd, 1996. 322 p.
73. 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.
74. Halliday S.J., Skeffington R.A., Wade A.J., Neal C., Reynolds B., Norris D., Kirchner J.W. Upland streamwater nitrate dynamics across decadal to sub-daily timescales: a case study of Plynlimon, Wales // Biogeosciences. 2013. 10. P. 8013–8038.
75. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Наука, 1957. – 182 с.
76. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды / пер. с англ. А. К. Шемелина; под ред. В. В. Богородского. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 280 с.
77. Buslaeva M. N., Samoilov O. Ya. Spectroscopy of ions in solutions // The Chemical Physics of Solvation. Pt A. – Amsterdam: Elsevier, 1985. – P. 391–414.
78. Debenedetti P. G. Supercooled and glassy water // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 15, no. 45. – P. R1669–R1726.
79. Belan S., Fouxon I., Falkovich G. Localization-delocalization transitions in turbophoresis of inertial particles // Physical Review Letters. – 2014. – Vol. 112, no. 23. – Art. 234502.

80. Родникова М. Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, № 2. – С. 275–280.
81. Данилов-Данильян В. И., Розенталь О. М. Свойства природных вод, определяемые их микроструктурной самоорганизацией // Водные ресурсы. – 2021. – Т. 48, № 2. – С. 173–182.
82. Данилов-Данильян В. И., Розенталь О. М. Динамическая модель эволюции качества воды // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2022. – Vol. 44, no. 2. – P. 132–138. – (Ориг. назв.: Danilov-Danilyan V.I., Rosenthal O.M. Dynamic model of water quality evolution).
83. Halliday S. J., Skeffington R. A., Wade A. J., Neal C., Reynolds B., Norris D., Kirchner J. W. Upland streamwater nitrate dynamics across decadal to sub-daily timescales: a case study of Plynlimon, Wales // Biogeosciences. – 2013. – Vol. 10. – P. 8013–8038.
84. Von Brömssen C., Fölster J., Kyllmar K., Bieroza M. Modeling Complex Concentration-Discharge Relationships with Generalized Additive Models // Environmental Modeling and Assessment. – 2023. – Vol. 28, no. 6. – P. 1–13.
85. Розенталь, О. М. Анализ вариабельности концентрации неорганических веществ в речной воде, и возможное влияние на нее биогеохимических процессов / О. М. Розенталь, Г. Б. Крохин // Экологические системы и приборы. – 2024. – № 3. – С. 38-45.
86. Каллистова А. Ю., Меркель А. Ю., Тарновецкий И. Ю., Пименов Н. В. Образование и окисление метана прокариотами // Микробиология. – 2017. – Т. 86, № 6. – С. 661–683.
87. Draeger J., Öttl S. Malware Epidemics Effects in a Lanchester Conflict Model: отчет. – Ottobrunn: IABG mbH, 2021. – 45 p.
88. A laboratory and simulation platform to integrate individual life history traits and population dynamics // Natural Computational Science. – 2022. – No 2. – P. 90–101.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии

Технический комитет по стандартизации
ТК 409 «Охрана окружающей природной среды»

Телефон секретариата ТК 409: +7 495 531-26-44 (доб. 68-03)
Адрес: 117418, г. Москва, Нахимовский проспект, д.31, к.2
E-mail: tk409@vniismt.ru

исх. № ТК409/02-15 от 23.03.2026
на № от

О разработке стандартов

СПРАВКА

Секретариат технического комитета по стандартизации «Охрана окружающей природной среды» (ТК 409) подтверждает, что при разработке следующих национальных стандартов использовались данные, полученные в диссертационной работе Крохина Георгия Борисовича:

- ГОСТ Р 72538-2026 Охрана окружающей среды. Охрана водных объектов. Методика оценки риска ошибочного определения фонового содержания загрязняющих веществ в водных объектах, утвержден Приказом Росстандарта от 09.02.2026 № 101-ст, вступает в действие с 01.09.2026 г.;

- ГОСТ Р 72527-2026 «Охрана окружающей среды. Охрана водных объектов. Методика выбора системы очистки воды по критерию эффективности», утвержден Приказом Росстандарта от 05.02.2026 № 82-ст, вступает в действие с 01.09.2026 г.

И.о. отвественного секретаря ТК 409 Ю.П. Бурдина

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Автономная некоммерческая организация дополнительного профессионального образования «Институт промышленной безопасности» (АНО ДПО «ИПБ»)
Россия, 115193, г. Москва, ул. Петра Романова, дом 7, строение 1.
Тел. +74959700733 Эл. почта: *info@tex-m.ru, ano-ipb@mail.ru*
Орган по сертификации продукции: Номер в РАЛ: RA.RU.11ПБ98
Лицензия: ДЭ-00-013491 от 18 мая 2012 года
Лицензия: ПМ-00-016693 от 27 июня 2017 года

АКТ
внедрения результатов диссертационной работы
Крохина Георгий Борисовича
«ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21 «Геоэкология»

В связи с растущим антропогенным влиянием, постоянно ухудшающем качество вод, и ограниченностью существующего методического аппарата, неспособного в полной мере отразить высокую пространственно-временную динамику водных экосистем, становится актуальным применение специализированных методов анализа гидрохимических данных.

Результаты диссертационной работы Крохина Г.Б., имеющие научную и практическую значимость, были использованы при разработке методической основы для прогнозирования качества воды, учитывающих как сезонные, так и несезонные циклические компоненты, развитии представлений о механизме формирования гидрохимического состава природных вод в условиях высокой пространственно-временной изменчивости концентраций загрязняющих веществ, при подготовке проектов двух национальных стандартов в области оценки качества природных вод, так как содержат:

1. Выявление детерминированных компонент в динамике гидрохимических показателей на основе комплексного применения адаптированного методологического аппарата, включающего фрактальный анализ, методы оценки однородности и анализ причинно-следственных структур.
2. Методику оценки риска ошибочного определения в воде фонового содержания загрязняющих веществ, опирающуюся теорему Байеса, которая позволяет определять вышеуказанный риск путем дополнения исходной (априорной) количественной информации другой (апостериорной) статистически взаимозависимой информацией.
3. Методику обнаружения сверхнормативного сброса загрязняющих веществ в составе сточных вод, учитывающую недостаточную представительность (репрезентативность) отбираемых с этой целью и контролируемых проб воды.

Считаем, что разработанный методологический подход дает возможность использования полученных результатов для совершенствования системы мониторинга качества вод, разработки мероприятий по снижению антропогенной нагрузки и прогнозирования изменений гидрохимического состояния водных объектов. Выявленные закономерности могут быть учтены при планировании водохозяйственной деятельности, нормировании сбросов и оценке рисков для водных экосистем.

Ректор
доц., к.т.н. /А.А. Шилов/