

ИНФОРМАТИКА,  
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА  
И УПРАВЛЕНИЕ

INFORMATICS,  
COMPPUTER ENGINEERING  
AND MANAGEMENT

УДК 502.55

DOI: 10.17212/1814-1196-2019-3-7-20

## **Математическое моделирование миграции и многостадийных превращений химических веществ в подземных водах\***

**А.А. АФАНАСЬЕВА, Д.И. НАЗАРЕНКО, Т.Н. ШВЕЦОВА-ШИЛОВСКАЯ,  
Е.В. КАЗАРЕЗОВА**

*111024, Россия, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 23, Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии. E-mail: dir@gosniokht.ru*

Загрязнение подземных вод химическими веществами и продуктами деградации является одной из важных экологических проблем. Для оценки масштабов загрязнения подземных вод широко используются методы математического моделирования. Математическая модель, описывающая распространение химического вещества и неограниченного числа продуктов его деградации в подземных водах, представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных.

В настоящее время широко известны численные методы решения таких систем. Методов, позволяющих получить аналитическое решение таких систем, существует гораздо меньше, и, кроме того, они ограниченно применимы. В статье представлен общий метод построения аналитического решения системы дифференциальных уравнений, описывающих миграцию и многостадийные превращения химических веществ в подземных водах по последовательным реакциям первого порядка. Для описания кинетики многостадийных превращений химических веществ использована теория матриц.

На основе разработанного метода проведено моделирование распространения пестицидов и продуктов их деградации в подземных водах. Источником токсичных веществ является полигон захоронения пестицидов «Большие Избищи», расположенный в Липецкой области. На полигоне захоронено примерно 1400 т ядохимикатов и существует потенциальная опасность загрязнения токсичными веществами подземных вод. Под полигоном на глубине около 63 м находится водоносный горизонт, являющийся основным источником водоснабжения населения. Выполнена оценка возможности загрязнения пестицидами и продуктами их деградации водоносного горизонта. Значения прогнозируемых концентраций пестицидов и продуктов их деградации находятся в пределах  $10^{-9} \dots 10^{-14}$  мг/л.

Корректность предлагаемого метода подтверждена путем сравнения расчетных значений концентраций с данными натурных наблюдений.

**Ключевые слова:** подземные воды, математическое моделирование, токсичные вещества, продукты деградации, пестициды, гербициды, последовательные реакции первого порядка, уравнение турбулентной диффузии, аналитический метод

---

\* Статья получена 12 февраля 2019 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема прогнозирования уровня загрязнения подземных вод становится всё более актуальной в связи с возрастающим воздействием на гидросферу [1]. Для оценки масштабов загрязнения подземных вод и разработки специальных защитных мероприятий необходимы гидрогеологические прогнозы миграции загрязнителей в подземных водах, под которыми понимается научное предвидение пространственно-временных закономерностей изменения показателей качества воды [2–6].

Гидрогеологические прогнозы миграции загрязнителей в подземных водах должны опираться на достаточно строгие математические модели, описывающие сложные физико-химические процессы, происходящие в системе. Необходимо также учитывать, что вещества, попавшие в подземные воды, способны распадаться и образовывать «дочерние» продукты, иногда более токсичные, чем исходное вещество.

Для оценки распространения химических веществ (ХВ) в подземных водах существует большое количество математических моделей, основанных на решении уравнения турбулентной диффузии [1–16].

Математические модели распространения загрязнителей в подземных водах, основанные на численном решении уравнения турбулентной диффузии (далее – численные модели), широко представлены в литературе [7–16]. Данные модели позволяют учесть большинство факторов, сопровождающих процесс распространения загрязнителя, а также сложную конфигурацию водоносного пласта, пространственную неоднородность его свойств и т. д. Вместе с тем применение численных моделей в ряде случаев оказывается недостаточно эффективным из-за значительной неопределенности исходных данных, больших затрат времени на подготовку к решению задачи; отмечаются также затруднения в связи с проблемой сходимости и устойчивости решений, зависящих от техники дискретизации. Обычно исходных сведений о параметрах водоносной системы и миграции загрязнителя недостаточно. В этих условиях использование моделей, основанных на аналитических решениях уравнения турбулентной диффузии (далее – аналитические модели), является наиболее целесообразным [17].

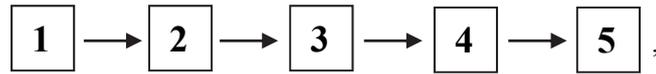
Среди численных моделей, способных оценить распространение загрязнителя и продуктов его деградации в подземных водах, можно выделить модели RT3D, BIOPLUME III, BIOF&T 2-D/3-D, PRZM3 [7–17]. Наиболее известной аналитической моделью для решения подобной задачи является скрининговая модель BIOCHLOR [18]. Однако данная модель обладает следующими недостатками:

- позволяет моделировать распространение только перхлорэтилена и трех продуктов его деградации в подземных водах;
- не позволяет учесть распространение загрязнителя за счет вертикальной фильтрации.

Таким образом, актуальной задачей является разработка общего метода, основанного на аналитических решениях уравнения турбулентной диффузии, предназначенного для оценки распространения различных ХВ и продуктов их деградации в подземных водах.

## 1. МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Распространение химического вещества и продуктов его разложения, образующихся по цепочке (схеме) последовательных химических реакций первого порядка



описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных [9]:

$$R \frac{\partial c_i}{\partial t} - D'_X \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - D'_Y \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - D'_Z \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + v' \frac{\partial c_i}{\partial x} = k'_{i-1} c_{i-1} - k'_i c_i, \quad (1)$$

$$i = \overline{1, n}, \quad n = 5,$$

при начальных и граничных условиях вида

$$c_1(x, y, z, 0) = 0, \quad 0 < x < \infty, \quad 0 < y < \infty, \quad 0 < z < \infty$$

$$c_2(x, y, z, 0) = c_3(x, y, z, 0) = c_4(x, y, z, 0) = c_5(x, y, z, 0) = 0,$$

$$c_1(0, y, z, t) = c_1^0, \quad -\frac{Z}{2} < z < \frac{Z}{2}, \quad -\frac{Y}{2} < y < \frac{Y}{2}, \quad t > 0, \quad (2)$$

$$c_2(0, y, z, t) = c_3(0, y, z, t) = c_4(0, y, z, t) = c_5(0, y, z, t) = 0,$$

где  $R$  – фактор ретардации, безразмерный;  $c_i$  – концентрация  $i$ -го вещества, моль/м<sup>3</sup>;  $D'_X$ ,  $D'_Y$ ,  $D'_Z$  – коэффициенты дисперсии в направлениях координатных осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно, м<sup>2</sup>/с;  $k'_i$  – константа скорости  $i$ -й химической реакции, 1/с;  $v'$  – скорость движения воды в порах почвы в направлении оси  $x$ , м/с;  $t$  – время, с;  $n$  – общее число продуктов в системе реакций;  $Y$ ,  $Z$  – размеры источника по осям  $y$ ,  $z$  соответственно, м.

Введем линейный дифференциальный оператор  $L(c_i)$ :

$$L(c_i) = \frac{\partial c_i}{\partial t} - D'_X \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - D'_Y \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - D'_Z \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + v' \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad L(c_i) = k'_{i-1} c_{i-1} - k'_i c_i, \quad (3)$$

где  $D_X = D'_X/R$ ;  $D_Y = D'_Y/R$ ;  $D_Z = D'_Z/R$ ;  $v = v'/R$ ;  $k_i = k'_i/R$ .

Система уравнений, описывающая динамику изменения концентраций исходного вещества и продуктов его разложения в слое подземных вод, в соответствии с приведенной выше схемой имеет вид [19]

$$\begin{cases} L(c_1) = -k_1 c_1, \\ L(c_2) = k_1 c_1 - k_2 c_2, \\ L(c_3) = k_2 c_2 - k_3 c_3, \\ L(c_4) = k_4 c_4 - k_5 c_5. \end{cases} \quad (4)$$

Систему уравнений (3) можно представить в матричном виде с использованием квадратной кинетической матрицы  $\underline{K}$ ,  $\dim(5 \times 5)$  [20]:

$$\underline{L}(c) = \underline{K} \cdot c, \quad \underline{K} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & -k_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_3 & -k_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_4 & -k_5 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Система уравнений (5) представляет собой однородную систему линейных уравнений с постоянными коэффициентами. Такая система может быть решена методом диагонализации [20]. Вектор концентраций имеет вид

$$c = \underline{Z} \cdot \underline{\beta}, \quad c(0) = c^0, \quad (6)$$

где  $\underline{Z}$  – квадратная невырожденная матрица,  $\dim(5 \times 5)$ , образованная из собственных векторов кинетической матрицы  $\underline{K}$ ;  $\underline{\beta}$  – вектор, составляющими которого являются линейные комбинации концентраций  $c_1 \dots c_5$ .

С помощью матрицы  $\underline{Z}^{-1}$  вектор  $c$  можно преобразовать в вектор  $\underline{\beta}$ :

$$\underline{\beta} = \underline{Z}^{-1} \cdot c, \quad \underline{\beta}(0) = \underline{\beta}^0 = \underline{Z}^{-1} \cdot c^0 \quad (7)$$

Например, для системы из четырех последовательных реакций матрица  $\underline{Z}$  имеет вид

$$\underline{Z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{k_1}{k_1 - k_2} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)} & -\frac{k_2}{k_2 - k_3} & 1 & 0 & 0 \\ -\frac{k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)(k_1 - k_4)} & \frac{k_2 k_3}{(k_2 - k_3)(k_2 - k_4)} & -\frac{k_3}{k_3 - k_4} & 1 & 0 \\ \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{(k_1 - k_2)(k_1 - k_3)(k_1 - k_4)(k_1 - k_5)} & -\frac{k_2 k_3 k_4}{(k_2 - k_3)(k_2 - k_4)(k_2 - k_5)} & \frac{k_4 k_3}{(k_3 - k_4)(k_3 - k_5)} & -\frac{k_4}{k_4 - k_5} & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Аналитическое выражение для обратной матрицы  $\underline{Z}^{-1}$ , полученное в соответствии с подходом, представленным в [21], имеет вид

$$\underline{Z}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{k_1}{k_1 - k_2} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} & \frac{k_2}{k_2 - k_3} & 1 & 0 & 0 \\ \frac{k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} & \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_4)(k_2 - k_4)} & \frac{k_3}{k_3 - k_4} & 1 & 0 \\ \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{(k_1 - k_5)(k_2 - k_5)(k_3 - k_5)(k_4 - k_5)} & \frac{k_2 k_3 k_4}{(k_2 - k_5)(k_3 - k_5)(k_4 - k_5)} & \frac{k_4 k_3}{(k_4 - k_5)(k_3 - k_5)} & \frac{k_4}{k_4 - k_5} & 1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Анализ матриц  $\underline{Z}$  и  $\underline{Z}^{-1}$  позволяет сформулировать алгоритм построения элементов этих матриц в общем случае для матриц любого размера  $\dim(n \times n)$ :

$$\begin{aligned} z_{i,j} &= z_{i,j}^{-1} = 0, & j > i; \\ z_{i,j} &= z_{i,j}^{-1} = 1, & j = i; \\ z_{i,j} &= \prod_{\omega=j}^{i-1} \frac{-k_{\omega}}{k_j - k_{\omega+1}}, & z_{i,j}^{-1} = \prod_{\omega=j}^{i-1} \frac{k_{\omega}}{k_{\omega} - k_i}, & j < i. \end{aligned} \quad (10)$$

Общие выражения (10) позволяют построить матрицы  $\underline{Z}$  и  $\underline{Z}^{-1}$ , которые необходимы для решения системы уравнений, описывающих распространение ХВ и продуктов его разложения в слое подземных вод.

Систему уравнений (4) с учетом выражения (7) можно представить в виде

$$L(\underline{\beta}) = \tilde{\underline{K}} \cdot \underline{\beta}, \quad (11)$$

где  $\tilde{\underline{K}} = \underline{Z}^{-1} \cdot \underline{K} \cdot \underline{Z}$  – диагональная матрица, состоящая из констант скоростей химических реакций.

Запишем систему уравнений (1), описывающую превращения и миграцию химических веществ в подземных водах, в новых переменных  $\underline{\beta}$  (для  $i$ -го вещества с учетом (2) и (7)):

$$L(\beta_i) = \frac{\partial \beta_i}{\partial t} - D_X \frac{\partial^2 \beta_i}{\partial x^2} - D_Y \frac{\partial^2 \beta_i}{\partial y^2} - D_Z \frac{\partial^2 \beta_i}{\partial z^2} + v \frac{\partial \beta_i}{\partial x} = \tilde{k}_i \cdot \beta_i, \quad (12)$$

$$i = \overline{1, n}, \quad n = 5.$$

Выражение (12) представляет собой набор из  $n$  независимых уравнений. В литературе представлено значительное количество аналитических решений данного выражения при различных начальных и граничных условиях [17].

Аналитическое решение уравнения (12) может быть представлено в следующем виде [22]:

$$\beta_i(x, y, z, t) = \frac{\beta_i^0}{8} f_x(x, t) f_y(y, t) f_z(z, t), \quad (13)$$

где

$$f_x(x, t) = \left( \exp \left\{ \frac{x}{2\alpha_x} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{4k_i\alpha_x}{v} \right)^{1/2} \right] \right\} \operatorname{erf} \left\{ \frac{x - vt \left( 1 + \frac{4k_i\alpha_x}{v} \right)^{1/2}}{2(\alpha_x t v)^{1/2}} \right\} \right),$$

$$f_y(y, t) = \left[ \operatorname{erf} \left\{ \frac{y + \frac{Y}{2}}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right\} - \operatorname{erf} \left\{ \frac{y - \frac{Y}{2}}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right\} \right], \quad (14)$$

$$f_z(z, t) = \left[ \operatorname{erf} \left\{ \frac{z + \frac{Z}{2}}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right\} - \operatorname{erf} \left\{ \frac{z - \frac{Z}{2}}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right\} \right],$$

где  $Y, Z$  – размеры источника по осям  $y, z$  соответственно, м;  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  – коэффициенты дисперсивности ( $\alpha_x = D_X/v, \alpha_y = D_Y/v, \alpha_z = D_Z/v$ ) по координатным осям  $x, y$  и  $z$ , м.

Аналитическое решение (13) справедливо при следующих предположениях: выполнении условий (2); скорость движения воды в порах почвы в направлении оси  $x$  постоянна; превращение ХВ в подземных водах описывается последовательными химическими реакциями первого порядка.

После того как получено аналитическое выражение для вектора  $\underline{\beta}$  в преобразованной области решений, можно получить выражение вектора концентраций  $\underline{c}$  в первоначальной области с помощью уравнения (6).

## 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕГРАДАЦИИ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Для иллюстрации разработанного подхода проведем моделирование распространения продуктов деградации пестицидов в подземных водах, источником которых является полигон захоронения пестицидов «Большие Избищи», расположенный в Липецкой области. На полигоне захоронено примерно 1400 т ядохимикатов без применения противодиффузионных экранов

и существует потенциальная опасность загрязнения токсичными веществами подземных вод [23].

Под полигоном на глубине около 63 м расположен Задонско-Плавский водоносный горизонт, который является основным источником водоснабжения населения Липецкой, Орловской, Воронежской областей.

На полигоне создана сеть наблюдательных скважин. Скважины имеют различную глубину – около 20, 80 и 90 м.

Начиная с 2010 года, проводились наблюдения за качеством вод в скважинах. В течение всего периода наблюдений в пробах воды, отобранной на глубине 20 м, наблюдалось присутствие следующих хлорорганических соединений:

- 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (гербицид 2М-4Х);
- метиловый эфир 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты;
- изооктиловый эфир 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты;
- 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (гербицид 2,4-Д);
- бутиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты;
- 2-метил-4-хлорфенол;
- 2,4-дихлорфенол.

Очевидно, загрязнение воды на глубине 20 м обусловлено выщелачиванием вредных веществ из тела полигона под действием атмосферных осадков и распространением их вместе с потоком подземных вод. Согласно [24], в почве происходит постепенная деградация гербицида 2,4-Д, бутилового эфира 2,4-Д, а также гербицида 2М-4Х, метилового и бутилового эфира 2М-4Х. Процесс деградации проходит последовательно через стадии гидролиза исходных веществ и окисления продуктов реакций. Продуктами деградации данных веществ являются в том числе хлорфенолы, хлорпирокатехины, хлормуконовые кислоты [24].

В скважинах глубиной 80 и 90 м загрязняющих веществ не обнаружено.

### 3. ПРОВЕРКА КОРРЕКТНОСТИ РАЗРАБОТАННОГО МЕТОДА

Выполним математическое моделирование миграции гербицидов и продуктов их деградации в подземных водах на основе разработанного подхода. Проведем сравнение значений концентраций, полученных расчетным путем (прогнозных значений концентраций), с данными натурных наблюдений.

На рис. 1 показан график зависимости прогнозных значений концентрации 2М-4Х от времени в воде на глубине 20 м. Также на рис. 1 показаны значения концентраций вещества, полученные в результате натурных наблюдений.

Аналогичный график для 2-метил-4-хлорфенола (продукта деградации 2М-4Х) представлен на рис. 2.

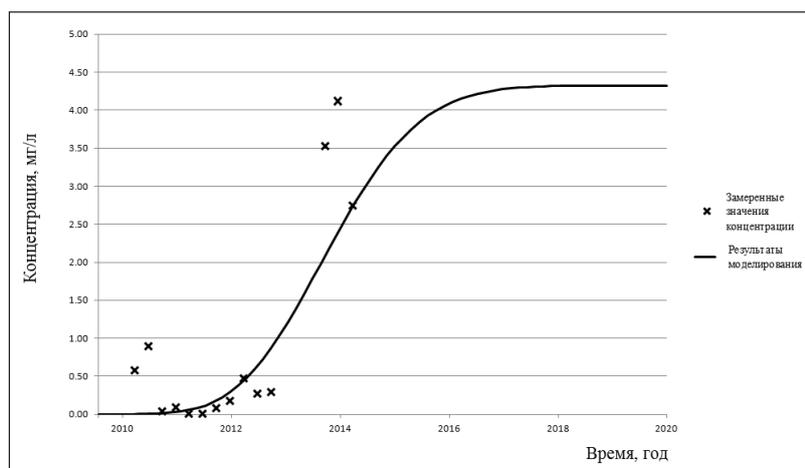


Рис. 1. Зависимость концентрации 2М-4Х от времени в подземных водах на глубине 20 м

Fig. 1. Time dependence of the concentration of MCPA in groundwater at a depth of 20 m

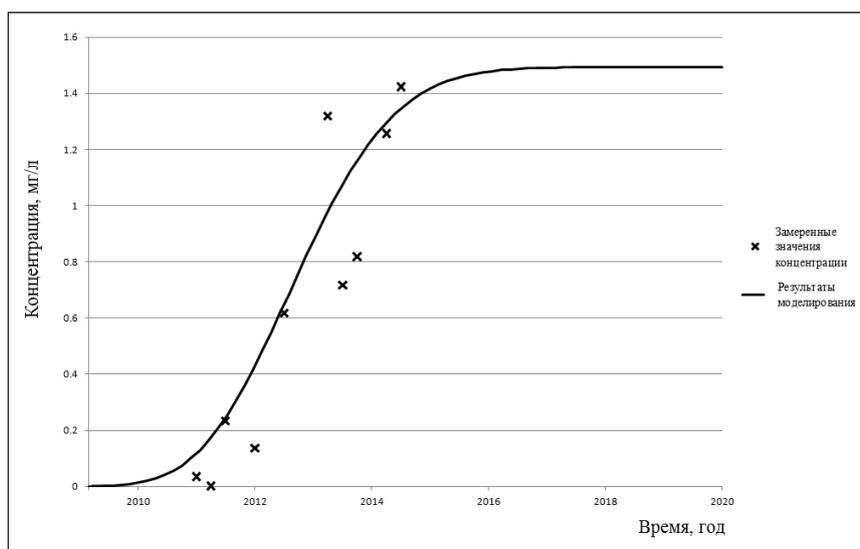


Рис. 2. Зависимость концентрации 2-метил-4-хлорфенола от времени в подземных водах на глубине 20 м

Fig. 2. Time dependence of the concentration of 2-methyl-4-chlorophenol in groundwater at a depth of 20 m

Как видно из рис. 1–2, результаты моделирования концентраций удовлетворительно согласуются с данными замеров концентраций веществ в скважине (натурными наблюдениями).

Коэффициент корреляции результатов моделирования и замеренных значений концентраций для 2М-4Х и 2-метил-4-хлорфенола в среднем составляет 0,91.

Относительная погрешность определения концентраций с помощью разработанного метода для 2М-4Х составляет 27,7 %, для 2-метил-4-хлорфенола – 15,0 %.

Таким образом, разработанный метод позволяет удовлетворительно описать динамику изменения концентрации вещества в подземных водах и может быть рекомендован для использования на практике.

#### 4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПЕСТИЦИДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕГРАДАЦИИ В ВОДАХ, ДОСТИГАЮЩИХ ПИТЬЕВОГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА

Важной задачей является оценка возможности загрязнения гербицидами и продуктами их деградации водоносного горизонта, являющегося основным источником водоснабжения населения.

С этой целью на основании разработанного подхода было проведено моделирование распространения гербицидов и продуктов их деградации от источника загрязнения (полигона захоронения пестицидов) в вертикальном направлении вниз по глубине грунта.

График изменения значений концентраций гербицида 2М-4Х, эфиров 2М-4Х и продуктов разложения данных веществ по глубине грунта представлен на рис. 3.

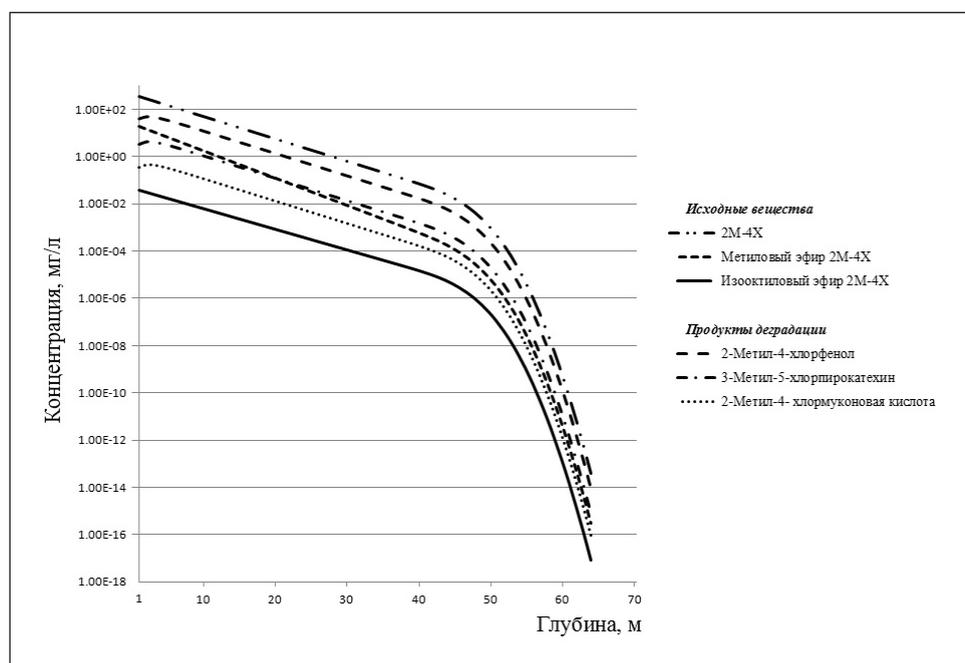


Рис. 3. Изменение значений концентраций гербицида 2М-4Х, эфиров 2М-4Х и продуктов разложения данных веществ по глубине грунта

Fig. 3. Concentration profiles of MCPA, esters of MCPA and their degradation products

График изменения значений концентраций гербицида 2,4-Д, бутилового эфира 2,4-Д и продуктов разложения данных веществ по глубине грунта представлен на рис. 4.

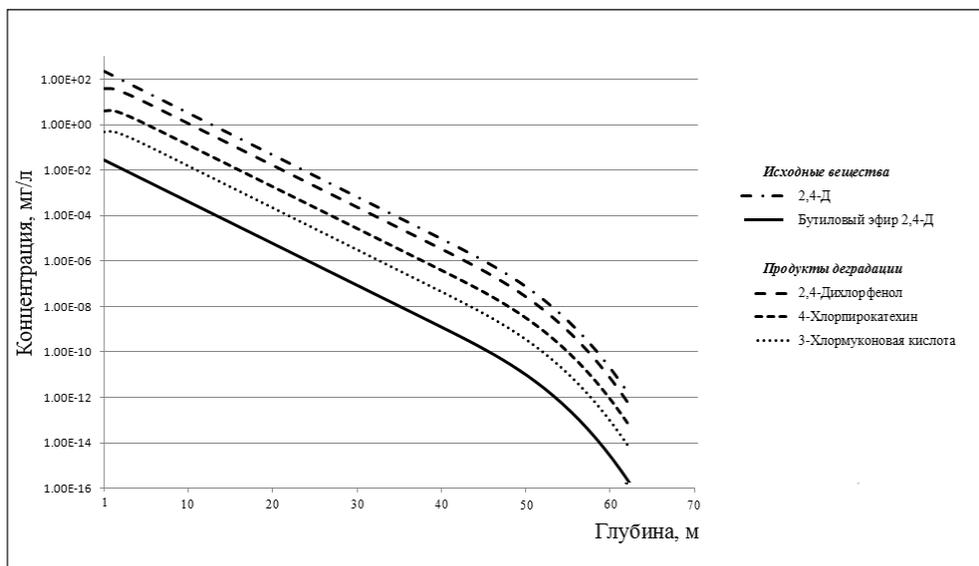


Рис. 4. Изменение значений концентраций гербицида 2,4-Д, бутилового эфира 2,4-Д и продуктов разложения данных веществ по глубине грунта

Fig. 4. Concentration profiles of 2,4-D, butyl esters of 2,4-D and their degradation products

Значения прогнозируемых концентраций гербицидов и продуктов их деградации в подземных водах, достигающих питьевого водоносного горизонта, расположенного на глубине 63 м, находятся в пределах  $10^{-9} \dots 10^{-14}$  мг/л.

Следовательно, проведенные исследования показывают, что загрязнения питьевого горизонта гербицидами и продуктами их разложения не ожидается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан общий метод построения аналитического решения системы дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих миграцию и многостадийные превращения химических веществ в подземных водах по последовательным реакциям первого порядка в трехмерном пространстве. Для описания кинетики многостадийных превращений химических веществ по последовательным реакциям первого порядка использована теория матриц.

На основе разработанного метода выполнено моделирование распространения гербицидов и продуктов их деградации в подземных водах.

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными натурных наблюдений.

Предложенный метод является полезным инструментом для исследования поведения сложных многокомпонентных химических систем в подземных водах и может быть рекомендован для применения на практике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хубларян В.Г. Водные потоки в различных средах. – М.: Геос, 2009. – 468 с.
2. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. – М.: Недра, 1984. – 262 с.
3. Путилина В.С. Миграция загрязняющих органических соединений в подземные воды // Геоэкология. – 2003. – № 4. – С. 309–317.
4. Крайнов С.Р. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. – М.: Недра, 1988. – 254 с.
5. Bear J., Cheng A. Modeling groundwater flow and contaminant transport. – New York: Springer Publishing Company, 2010. – 834 p.
6. Roy J.W., Bickerton G. Toxic groundwater contaminants: an overlooked contributor to urban stream syndrome? // Environmental Science and Technology. – 2012. – Vol. 46 (2). – P. 729–736.
7. Kumar C.P. Groundwater modeling // Hydrological Developments in India since Independence. – Roorkee: National Institute of Hydrology, 1992. – P. 235–261.
8. Groundwater modeling. Remediation and Redevelopment Division resource materials. – Michigan: Department of Environmental Quality Remediation and Redevelopment Division, 2014.
9. Fundamentals of ground-water modeling. – Washington: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992.
10. Hromadka T.V. A review of groundwater contaminant transport modeling techniques // Environmental Modeling / ed. by P. Melli, P. Zannetti. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1992. – P. 35–54.
11. Fetter C.W. Contaminant hydrogeology. – New York: MacMillan Publishing Company, 1993.
12. McDonald M.G., Harbaugh A.W. The history of MODFLOW // Ground Water. – 2003. – N 41 (2). – P. 280–283.
13. Karatzas G.P. Developments on modeling of groundwater flow and contaminant transport // Water Resources Management. – 2017. – Vol. 31, N 10. – P. 3235–3244.
14. Modeling of groundwater flow and contaminant transport in two-dimensional geometries in an unconfined aquifer / F. Dimane, I. Hanafi, A. El Himri, K. Haboubi, F.M. Cabrera, J.T. Manzanares // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1010–1012. – P. 1023–1027.
15. Karanovic M., Neville C.J., Andrews C.B. BIOSCREEN\_AT: BIOSCREEN with an exact analytical solution // Ground Water. – 2007. – Vol. 45, N 2. – P. 242–245.
16. Crowe A.S., Shikaze S.G., Ptacek C.J. Numerical modelling of groundwater flow and contaminant transport to Point Pelee marsh, Ontario, Canada // Hydrological Processes. – 2004. – Vol. 18, N 2. – P. 293–314.
17. Гидрогеологические исследования за рубежом / под ред. Н.А. Маринова. – М.: Недра, 1982. – 428 с.
18. BIOCHLOR. Natural attenuation decision support system: user's manual. Version 1.0. – Washington: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 2000. – 54 p.
19. Genuchten M.Th. van. Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions // Computers and Geosciences. – 1985. – N 11 (2). – P. 129–147.
20. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. – М.: Физматлит, 2010. – 560 с.
21. Каплан И.А. Практические занятия по высшей математике. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1960. – 228 с.
22. Domenico P.A. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species // Journal of Hydrology. – 1987. – № 91. – P. 49–58.
23. Gilliom R.J. Pesticides in U.S. streams and groundwater // Environmental Science and Technology. – 2007. – N 41 (10). – P. 3408–3414.
24. Разложение гербицидов / под ред. П. Керни и Д. Кауфмана; пер. с англ. под ред. Н.Н. Мельникова. – М.: Мир, 1971. – 358 с.

*Афанасьева Александра Алексеевна*, кандидат технических наук, начальник отдела ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». Основное направление научных исследований – математическое моделирование распространения токсичных химических веществ в окружающей среде, методология анализа риска для здоровья. Имеет более 20 публикаций, в том числе одну монографию. E-mail: alex.afanaseva@mail.ru.

*Назаренко Денис Игоревич*, кандидат технических наук, начальник отдела ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». Основное направление научных исследований – математическое моделирование распространения токсичных химических веществ в окружающей среде, методология анализа аварийного риска, моделирование химико-технологических процессов. Имеет более 20 публикаций, в том числе одну монографию. E-mail: dir@gosniokht.ru

*Швецова-Шиловская Татьяна Николаевна*, доктор технических наук, профессор, начальник отделения ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». Основное направление научных исследований – кинетика сложных химических реакций и планирование эксперимента, математическое моделирование распространения токсичных химических веществ в окружающей среде; методология оценки аварийного риска на опасных химических объектах. Имеет более 55 публикаций, в том числе одну монографию. E-mail: dir@gosniokht.ru.

*Казарезова Елена Викторовна*, младший научный сотрудник ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии». Основное направление научных исследований – математическое моделирование распространения токсичных химических веществ в окружающей среде, методология анализа и оценки аварийного риска. Имеет более 10 публикаций. E-mail: dir@gosniokht.ru.

*Afanasyeva Aleksandra Alekseyevna*, PhD (Eng.), department head at The State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology. Her research interests are focused on mathematical modeling of the toxic chemicals spread in the environment and on the health risk analysis methodology. She is the author of more 20 publications including 1 monograph. E-mail: alex.afanaseva@mail.ru

*Nazarenko Denis Igorevich*, PhD (Eng.), department head at The State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology. His research interests are focused on mathematical modeling of the toxic chemicals spread in the environment, the risk analysis methodology and modeling of chemical technology. He is the author of more 20 publications including 1 monograph. E-mail: dir@gosniokht.ru

*Shvetzova-Shilovskaya Tatyana Nikolayevna*, D.Sc (Eng.), professor, department head at The State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology. Her research interests are focused on kinetics of complex chemical reactions, mathematical modeling of the toxic chemicals spread in the environment, on the methodology of assessing accident risks at hazardous chemical facilities. She is the author of more 55 publications including 1 monograph. E-mail: dir@gosniokht.ru

*Kazarezova Elena Victorovna*, a junior research worker at the State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology. Her research interests are focused on mathematical modeling of the toxic chemicals spread in the environment and on the methodology of analysis and assessment of accident risks. She is the author of more 10 publications. E-mail: dir@gosniokht.ru

DOI: 10.17212/1814-1196-2019-3-7-20

### ***Mathematical modeling of migration and multi-stage transformations of chemicals in groundwater\****

*A.A. AFANASYEVA, D.I. NAZARENKO, T.N. SHVETSOVA-SHILOVSKAYA,  
E.V. KAZAREZOVA*

*The State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology, 23 Shosse Entuziastov, Moscow, 111024, Russian Federation. E-mail: dir@gosniokht.ru*

#### **Abstract**

Pollution of groundwater chemicals and products of degradation is one of important environmental problems. Methods for mathematical modeling are widely used to estimate the scales of groundwater's pollution. The mathematical model describing the distribution of the chemical

---

\* Received 12 February 2019.

and an unlimited number of products of their degradation in groundwater is a system of differential equations in partial derivatives. Now numerical methods for solving such systems are widely known. The published analytical methods have many limitations.

The paper presents a general method for constructing an analytical solution of a system of differential equations describing the migration and multistage transformations of chemicals in groundwater by consecutive first-order reactions. The matrix theory is used to describe the kinetics of multistage transformations of chemicals.

Mathematical modeling of the distribution of pesticides and products of their degradation in groundwater is conducted for the Bolshie Izbishi landfill of pesticides located in the Lipetsk region. About 1,400 tons of toxic chemicals are buried in the landfill, and there is a potential risk of pollution of groundwater by toxic substances.

The aquifer is located under the landfill at a depth about 63 m. The aquifer is the main source of water supply of the population. The possibility of contamination with pesticides and products of their degradation for the aquifer was studied. Values of the predicted concentrations of pesticides and products of their degradation in groundwater reaching the aquifer are  $10^{-9} \dots 10^{-14}$  mg/l.

The correctness of the proposed analytical method is confirmed by comparing the calculated values of concentrations with data of natural observations.

**Keywords:** groundwater, mathematical modeling, chemicals, degradation products, pesticides, herbicides, consecutive first-order reactions, turbulent diffusion equations, analytical method

## REFERENCES

1. Khublaryan V.G. *Vodnye potoki v razlichnykh sredakh* [Water flows in various]. Moscow, Geos Publ., 2009. 468 p.
2. Gol'dberg V.M., Gazda S. *Gidrogeologicheskie osnovy okhrany podzemnykh vod ot zagryazneniya* [Hydrogeological basis for protection of groundwater from pollution]. Moscow, Nedra Publ., 1984. 262 p.
3. Putilina V.S. Migratsiya zagryaznyayushchikh organicheskikh soedinenii v podzemnye vody [Migration of polluting organic compounds into groundwater]. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya – Environmental Geoscience*, 2003, no. 4, pp. 309–317.
4. Krainov S.R. *Metody geokhimicheskogo modelirovaniya i prognozirovaniya v gidrogeologii*. Moscow, Nedra Publ., 1988. 254 p.
5. Bear J., Cheng A. Modeling groundwater flow and contaminant transport. New York, Springer Publishing Company, 2010. 834 p.
6. Roy J.W., Bickerton G. Toxic groundwater contaminants: an overlooked contributor to urban stream syndrome? *Environmental Science and Technology*, 2012, vol. 46 (2), pp. 729–736.
7. Kumar C.P. Groundwater modeling. *Hydrological Developments in India since Independence*. Roorkee, National Institute of Hydrology, 1992, pp. 235–261.
8. *Groundwater Modeling. Remediation and Redevelopment Division Resource Materials*. Michigan, Department of Environmental Quality Remediation and Redevelopment Division, 2014.
9. *Fundamentals of Ground-Water Modeling*. Washington, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992.
10. Hromadka T.V. A review of groundwater contaminant transport modeling techniques. *Environmental Modeling*. Ed. by P. Melli, P. Zannetti. Dordrecht, Springer Netherlands, 1992, pp. 35–54.
11. Fetter C.W. *Contaminant hydrogeology*. New York, MacMillan Publishing Company, 1993.
12. McDonald M.G., Harbaugh A.W. The history of MODFLOW. *Ground Water*, 2003, no. 41 (2), pp. 280–283.
13. Karatzas G.P. Developments on modeling of groundwater flow and contaminant transport. *Water Resources Management*, 2017, vol. 31, no. 10, pp. 3235–3244.
14. Dimane F., Hanafi I., El Himri A., Haboubi K., Cabrera F.M., Manzanares J.T. Modeling of groundwater flow and contaminant transport in two-dimensional geometries in an unconfined aquifer. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1010–1012, pp. 1023–1027.

15. Karanovic M., Neville C.J., Andrews C.B. BIOSCREEN\_AT: BIOSCREEN with an exact analytical solution. *Ground Water*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 242–245.
16. Crowe A.S., Shikaze S.G., Ptacek C.J. Numerical modelling of groundwater flow and contaminant transport to Point Pelee marsh, Ontario, Canada. *Hydrological Processes*, 2004, vol. 18, no. 2, pp. 293–314.
17. Marinov N.A., ed. *Gidrogeologicheskie issledovaniya za rubezhom* [Hydrogeological studies abroad]. Moscow, Nedra Publ., 1982. 428 p.
18. *BIOCHLOR. Natural attenuation decision support system: user's manual*. Version 1.0. Washington, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 2000. 54 p.
19. Genuchten M.Th. van. Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions. *Computers and Geosciences*, 1985, no. 11 (2), pp. 129–147.
20. Gantmakher F.R. *Teoriya matrits* [Matrix theory]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2010. 560 p.
21. Kaplan I.A. *Prakticheskie zanyatiya po vysshei matematike* [Practical classes in higher mathematics]. Khar'kov, Kharkiv State University Publ., 1960. 228 p.
22. Domenico P.A. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology*, 1987, no. 91, pp. 49–58.
23. Gilliom R.J. Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environmental Science and Technology*, 2007, no. 41 (10), pp. 3408–3414.
24. Kearney P.C., Kaufman D., eds. *Degradation of herbicides*. New York, M. Dekker, 1969 (Russ. ed.: *Razlozhenie gerbitsidov*. Ed. by P. Kerni i D. Kaufman. Moscow, Mir Publ., 1971. 358 p.).

Для цитирования:

Математическое моделирование миграции и многостадийных превращений химических веществ в подземных водах / А.А. Афанасьева, Д.И. Назаренко, Т.Н. Швецова-Шиловская, Е.В. Казарезова // Научный вестник НГТУ. – 2019. – № 3 (76). – С. 7–20. – DOI: 10.17212/1814-1196-2019-3-7-20.

For citation:

Afanasyeva A.A., Nazarenko D.I., Shvetsova-Shilovskaya T.N., Kazarezova E.V. Matematicheskoe modelirovanie migratsii i mnogostadiinykh prevrashchenii khimicheskikh veshchestv v podzemnykh vodakh [Mathematical modeling of migration and multi-stage transformations of chemicals in groundwater]. *Nauchnyi vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Science bulletin of the Novosibirsk state technical university*, 2019, no. 3 (76), pp. 7–20. DOI: 10.17212/1814-1196-2019-3-7-20.