

УДК 631.41:632.122:631.445

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВАРЬИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИН ДИФфуЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЕРТИКАЛЬНОЙ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ФТОРА В РАЗНЫХ ПОЧВАХ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ

© 2020 г. А. С. Фрид^{1,*}, Т. И. Борисочкина¹¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева
119017 Москва, Пыжевский пер. 7, стр. 2, Россия

*E-mail: asfrid@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Предпринята попытка выявить возможные влияющие факторы на величину диффузионных параметров тяжелых металлов (ТМ) и фтора в почве. Для анализа были использованы имеющиеся оценки диффузионных параметров многолетней миграции ТМ и фтора в полевых условиях. В выборку вошли данные 7 регионов мира, 22 почв. Показано, что такие факторы как среднегодовая температура воздуха, наличие карбонатов, качество оросительных вод обеспечивают хорошие регрессионные зависимости для диффузионных параметров. Это имело место как для отдельных загрязняющих элементов, так и для их совокупности. Для всех элементов коэффициенты конвективной диффузии в среднем были меньше коэффициентов диффузии. Проведен анализ гипотетической связи диффузионных параметров с аналитическими данными экстрагирования различных “форм соединений” ТМ и фтора из почв. Приемлемые результаты получены при сопоставлении диффузионных параметров с концентрациями Cd, Zn, Pb в почвенном растворе и с содержанием водорастворимого фтора в почве. Связь диффузионных параметров и отношений трудноизвлекаемых фракций ТМ к легкоизвлекаемым была приемлемой для Cd и Pb. В остальных случаях (включая вытяжки ЭДТА, цитратные, ацетатный буфер) результаты получились либо неприемлемыми, либо неопределенными.

Ключевые слова: тяжелые металлы, фтор, диффузионные параметры миграции, многолетние загрязнения почв, факторы миграции, “формы соединений” тяжелых металлов и фтора в почвах, температура, карбонаты, орошение.

DOI: 10.31857/S0002188120110046

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования (наблюдения) вертикальной миграции ТМ в почвах в полевых условиях при загрязнении немногочисленны. Это объясняется в основном, по нашему мнению, недостаточным интересом к самой проблеме загрязнения глубже поверхностного или пахотного слоя почвы. Считается, видимо, что этот процесс очень медленный и не имеет практического значения. Значительно более важной считают вертикальную миграцию радионуклидов (это – те же тяжелые металлы), т.к. даже небольшое их вертикальное перемещение вглубь почвы значительно уменьшает радиационный фон на поверхности почвы и поступление в растения. Прогнозировать вертикальную миграцию тех и других веществ возможно лишь с помощью миграционных математических моделей. Для радионуклидов такие модели используют довольно широко, особенно

для территорий, затронутых техногенными авариями [1, 2]. Для обычных ТМ таких работ мало, в том числе из-за малого объема экспериментальных данных.

Авторы данной работы в последние годы занимаются анализом встречающихся в литературе экспериментальных данных, которые пригодны для описания (аппроксимации) миграционными моделями [3–11]. В результате накопился некоторый массив (около сотни данных) оценок параметров моделей миграции (диффузионной и конвективно-диффузионной), который мы попытаемся обобщить в данной работе.

Ранее наше обобщение состояло в группировке величин параметров в зависимости от региона, почвы, видов орошения и загрязняющих элементов [12]. Оценены были величины медиан и квартилей диффузионных параметров моделей миграции в этих группах. Проведен также дисперсионный ана-

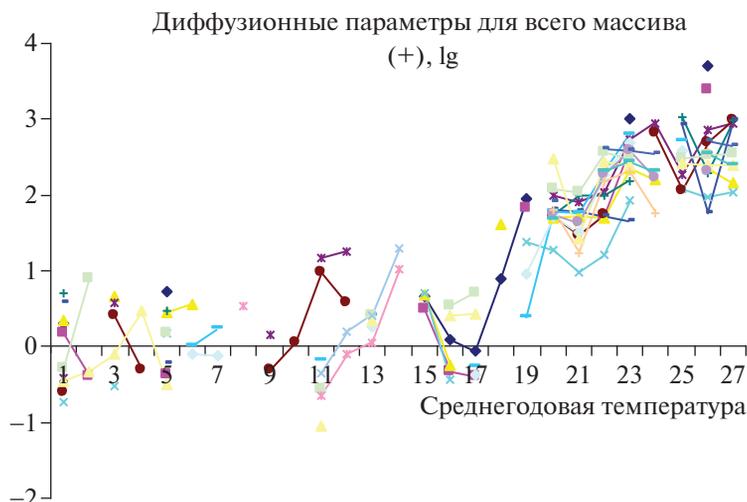


Рис. 1. Зависимость диффузионных параметров миграции в почвах для всей совокупности загрязняющих элементов от среднегодовой температуры в регионе.

лиз зависимости диффузионных параметров от совокупности указанных факторов. Он показал, что влияние факторов убывает в ряду: регионы (почвы) > качество вод орошения (загрязненные или незагрязненные воды) > загрязняющий элемент. Влияния регионов и почв на диффузионные параметры в данной выборке тесно коррелировали между собой.

В настоящее время практически не изучено, какие факторы реально влияют на параметры моделей многолетней миграции ТМ в почвах при типичных видах их загрязнения (аэрогенные выпадения из различных источников, орошение сточными водами, внесение в почву или на почву осадков сточных вод или других отходов). О существующих по этому вопросу подходах будет сказано ниже.

Цель работы — анализ и выявление возможных факторов, влияющих на величину диффузионных параметров, а также обобщение (с использованием различных подходов) полученных авторами оценок диффузионных параметров моделей миграции ТМ и фтора в полевых условиях.

ГЛОБАЛЬНОЕ ОБОБЩЕНИЕ

Накопленный нами массив оценок диффузионных параметров моделей многолетней вертикальной миграции ТМ и фтора в почвах охватывает следующие регионы: Мурманская обл. РФ, Ленинградская обл. РФ, Вологодская обл. РФ, Оренбургская обл. РФ, север Франции, южный Китай (КНР), север Египта (район Александрии). Краткие названия почв и оценки диффузионных параметров представлены в табл. 1. Поскольку

разброс величин диффузионных параметров составлял несколько порядков, в табл. 1 представлены их десятичные логарифмы, и дальнейшие процедуры в этом разделе проводили с ними.

В табл. 1 регионы расположены по возрастанию среднегодовых температур воздуха в регионах (данные взяты из разных сайтов Интернета); при этом весь охваченный диапазон температур был разбит на интервалы по 3,5°C. Общее представление об изменении диффузионных параметров для совокупности элементов в регионах дает рис. 1, где по оси абсцисс регионы также расположены по возрастанию среднегодовой температуры воздуха. На рис. 1 видна общая закономерность: величины параметров образуют довольно широкую полосу — сначала горизонтальную, а начиная с карбонатных почв южного Китая (КНР), показатели резко возрастают, достигая в карбонатных засоленных, орошаемых городскими сточными водами почвах северного Египта очень высоких величин.

В исследованных нами источниках экспериментальных данных не было каких-то общих для всех почв характеристик. Поэтому для дальнейшего анализа выборки диффузионных параметров были взяты те показатели, которые были известны хотя бы приблизительно: 1) среднегодовая температура воздуха в регионе, 2) наличие или отсутствие в почве карбонатов, 3) наличие или отсутствие орошения (принято 3 градации: нет орошения, орошение природными водами, орошение загрязненными сточными водами), 4) тип миграционной модели (диффузионная или конвективно-диффузионная).

Таблица 1. Оценки диффузионных параметров моделей многолетней миграции элементов в почвах (логарифмы значений ($\text{см}^2/\text{с}$), умноженных на 10^8)

Регион	Почва, орошение	T, °C	Кадмий		Цинк		Никель		Кобальт		Свинец		Медь	
			lg D	lg D _k	lg D	lg D _k	lg D	lg D _k	lg D	lg D _k	lg D	lg D _k	lg D	lg D _k
Мурманская	торфяная	-1-2.5	0.301	0.176	0.342	-0.73	-0.42	-0.6	0.698	0.585	-	-	-0.292	-0.462
	торфяная		-	-	0.653	-0.52	0.58	0.415	-	-	-	-	-	-0.097
	подзол эродированный		-	-0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00436	-0.338
	подзол иллювиально-железистый		-	-	-	-	-	-0.3	-	-	-	-	-	0.477
	минерально-перегнойно-торфяная		0.72	-0.38	0.442	0.176	-	-	-	0.462	-0.22	-	-	-
Оренбургская	черноземно-луговая	2.5-6	-	-	-	-	0.161	-0.3	-	-	-	-	-	-
	черноземно-луговая		-	-	-	-	-	0.041	-	-	-	-	-	-
	чернозем		-	-	-	-	1.175	0.978	-	-	-0.19	-0.585	-0.553	-1.046
	чернозем		-	-	-	-	1.243	0.574	-	-	0.407	0.255	0.415	0.337
	чернозем щебнистый		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
чернозем щебнистый	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Вологодская	дерново-карбонатная	2.5-6	-	-	0.55	-	-	-	-	-	-	0	-0.097	-
	дерново-карбонатная		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.243	-0.124	-
	дерново-подзолистая		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Север Франции	легкая	9.5-13	0.653	0.491	0.677	0.714	-	-	-	-	-	-	-	-
	суглинистая под лесом		0.097	-0.34	-0.25	-0.44	-	-	-	-	-	-	0.544	0.4065
	легкая		-0.06	-0.4	-	-	-	-	-	-	-0.26	-0.367	0.712	0.439
Юг Китая (КНР)	дерново-карбонатная	16.5-20	0.903	-	1.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	дерново-карбонатная, сточные воды		1.95	1.83	-	1.37	-	-	-	-	0.389	0.959	-	-
	аллювиальная, речные воды		-	-	1.7	1.28	2	1.72	1.813	1.74	1.775	1.724	2.079	2.48
Север Египта	аллювиальная, речные воды	20-23.5	-	-	1.716	0.978	1.914	1.455	1.99	1.778	1.519	2.033	1.415	
	аллювиальная, речные воды		-	-	1.71	1.204	2.027	1.74	2	2.301	2.279	2.562	2.439	
	пустынная, грунтовые воды		3	2.628	2.36	1.93	2.74	-	2.176	2.803	2.698	2.47	2.394	
	аллювиальная, сточные воды		-	-	2.22	-	2.954	2.813	-	-	-	-	-	-
	аллювиальная, сточные воды		-	-	-	2.08	2.267	2.06	3.02	2.708	2.591	2.47	2.415	
	аллювиальная, сточные воды		3.708	3.38	2.342	1.98	2.863	2.695	2.28	1.76	-	2.519	2.398	
	пустынная, сточные воды		-	-	2.16	2.04	2.954	2.98	2.98	2.98	-	2.551	2.397	

Таблица 1. Окончание

Регион	Почва, орошение	$T, ^\circ\text{C}$	Железо		Марганец		Фтор	
			$\lg D$	$\lg D_k$	$\lg D$	$\lg D_k$	$\lg D$	$\lg D_k$
Оренбургская	черноземно-луговая	2.5–6.0	–	–	–	–	–	–
	черноземно-луговая		–	–	–	–	–	–
	чернозем		–	–	–	–	–0.347	–0.658
	чернозем		–	–	–	–	0.19	–0.108
	чернозем щебнистый		–	–	–	–	0.415	0.0414
чернозем щебнистый	–	–	–	–	–	1.301	1.021	
Вологодская	дерново-карбонатная	2.5–6.0	–	–	–	–	–	–
Ленинградская	дерново-подзолистая	–	–	–	–	–	–	0.544
Север Египта	аллювиальная, речные воды	20–23.5	1.732	1.613	1.914	1.712	–	–
	аллювиальная, речные воды		1.643	1.23	1.889	1.653	–	–
	пустынная, грунтовые воды		2.267	2.19	2.597	2.301	–	–
	аллювиальная, сточные воды		2.577	2.31	2.585	2.447	–	–
	аллювиальная, сточные воды		2.217	1.76	2.544	2.312	–	–
	пустынная, сточные воды		2.785	2.602	2.703	2.538	–	–
пустынная, сточные воды	2.544	2.512	2.643	2.398	–	–		

 $T, ^\circ\text{C}$ – среднегодовая температура воздуха.

Далее использовали подход, рассматривающий ситуацию как “черный ящик” с предполагаемыми вышеуказанными входными факторами и наблюдаемыми результатами.

Все указанные выше 4 показателя – факторы миграции – относятся к шкале рангов; тем не менее, их использовали для построения уравнений регрессии для получения полуколичественных зависимостей. Необходимо отметить также, что в данной выборке среднегодовые температуры, вид орошения и наличие карбонатов тесно коррелировали между собой, что сказалось на составе аргументов в регрессионных моделях.

Общая закономерность для всей выборки, соответствующая рис. 1, описывается уравнением

$$\lg(DP \times 10^8) = 0.49 - 0.264 \cdot \text{мод} + 0.0571 \cdot T^0 \cdot \text{карб} + 0.605 \cdot \text{карб} \cdot \text{орош},$$

где DP – величина диффузионного параметра (коэффициент диффузии D или конвективной диффузии Dk), $\text{см}^2/\text{с}$, мод – тип миграционной модели (1 – диффузионная, 2 – конвективно-диффузионная), T^0 – нижняя граница интервала среднегодовых температур воздуха, к которому относится регион, карб = 0 (если нет карбонатов) или 1 (если карбонаты в верхнем слое почвы присутствуют), орош = 0 (если нет орошения) или 1 (если воды орошения природные незагрязненные), или 2 (если воды орошения сточные загрязненные). Статистические характеристики уравнения: коэффициент детерминации $R^2 = 0.84$, уровень значимости уравнения и коэффициентов регрессии = 0.001, средняя ошибка уравнения = 0.46.

Уравнение подтверждает закономерности, видимые на рис. 1: рост температуры региона, наличие карбонатов, усиление оросительной нагрузки увеличивают диффузионные параметры, а переход от диффузионной к конвективно-диффузионной модели в среднем уменьшает диффузионный параметр (это соответствует теоретическим ожиданиям). Рассчитанные по этому уравнению диффузионные параметры хорошо укладываются в видимую на рис. 1 полосу величин.

Теперь обратимся к отдельным элементам, используя для анализа те же факторы миграции. Попытки использования в этих случаях других факторов в рамках отдельных (локальных) экспериментальных исследований приведены в работах [5–7, 9, 13–15]. Здесь же, при глобальном обобщении, имеет смысл анализировать параметры тех элементов, для которых имеется информация для 3-х и более регионов. Это – Cd (4 региона), Zn (5 регионов), Ni (3 региона),

Pb (4 региона), Cu (4 региона). В случае двух регионов (Co, F) адекватность получаемых зависимостей значительно снижается, а в случае одного региона (Fe, Mn) зависимости становятся локальными.

Кадмий. В выборке 19 оцененных диффузионных параметров (D и Dk). Регрессионное уравнение с лучшими характеристиками имеет вид

$$\lg(DP \times 10^8) = 0.78 + 1.29 \cdot \text{орош} - 0.38 \cdot \text{мод},$$

где $R^2 = 0.86$, уровень значимости уравнения – 0.0005, коэффициентов регрессии – от 0.20 до 0.001, средняя ошибка уравнения = 0.54. На рис. 2, 3 показаны оцененные величины диффузионных параметров и величины, рассчитанные по регрессионным моделям для Cd и других элементов. Из уравнения для Cd видно, что основным фактором увеличения параметров оказался вид орошения.

Цинк. В выборке 25 параметров D и Dk . Регрессионное уравнение имеет вид

$$\lg(DP \times 10^8) = 0.89 + 1.13 \cdot \text{карб} + 0.207 \cdot (\text{орош})^2 - 0.51 \cdot \text{мод},$$

где $R^2 = 0.89$, уровень значимости уравнения – 0.0005, коэффициентов регрессии – 0.001, средняя ошибка уравнения = 0.33. Главные факторы увеличения параметров – карбонаты и орошение.

Никель. В выборке 27 параметров D и Dk . Регрессионное уравнение имеет вид

$$\lg(DP \cdot 10^8) = 0.36 + 1 \cdot \text{карб} + 0.852 \cdot \text{орош} - 0.26 \cdot \text{мод},$$

где $R^2 = 0.94$, уровень значимости уравнения – 0.0005, коэффициентов регрессии – 0.05–0.001 (свободного члена – 0.20), средняя ошибка уравнения = 0.31. И в этом случае основные факторы, увеличивающие значения параметров – карбонаты и орошение.

Свинец. В выборке 22 величины параметров D и Dk . Регрессионное уравнение имеет вид

$$\lg(DP \times 10^8) = -0.10 - 1.37 \cdot \text{карб} - 12.7 \cdot \text{орош} + 4.51 \cdot (\text{орош})^2 + 0.579 \cdot T^0 \cdot \text{карб},$$

где $R^2 = 0.95$, уровень значимости уравнения – 0.0005, коэффициентов регрессии – 0.001 (свободный член незначим), средняя ошибка уравнения = 0.30. В этом случае, в отличие от других элементов, роль миграционной модели не проявилась, но проявилось влияние всех других факторов вместе в довольно сложном сочетании.

Медь. В выборке 30 величин параметров D и Dk . Искомая зависимость примерно равноцен-

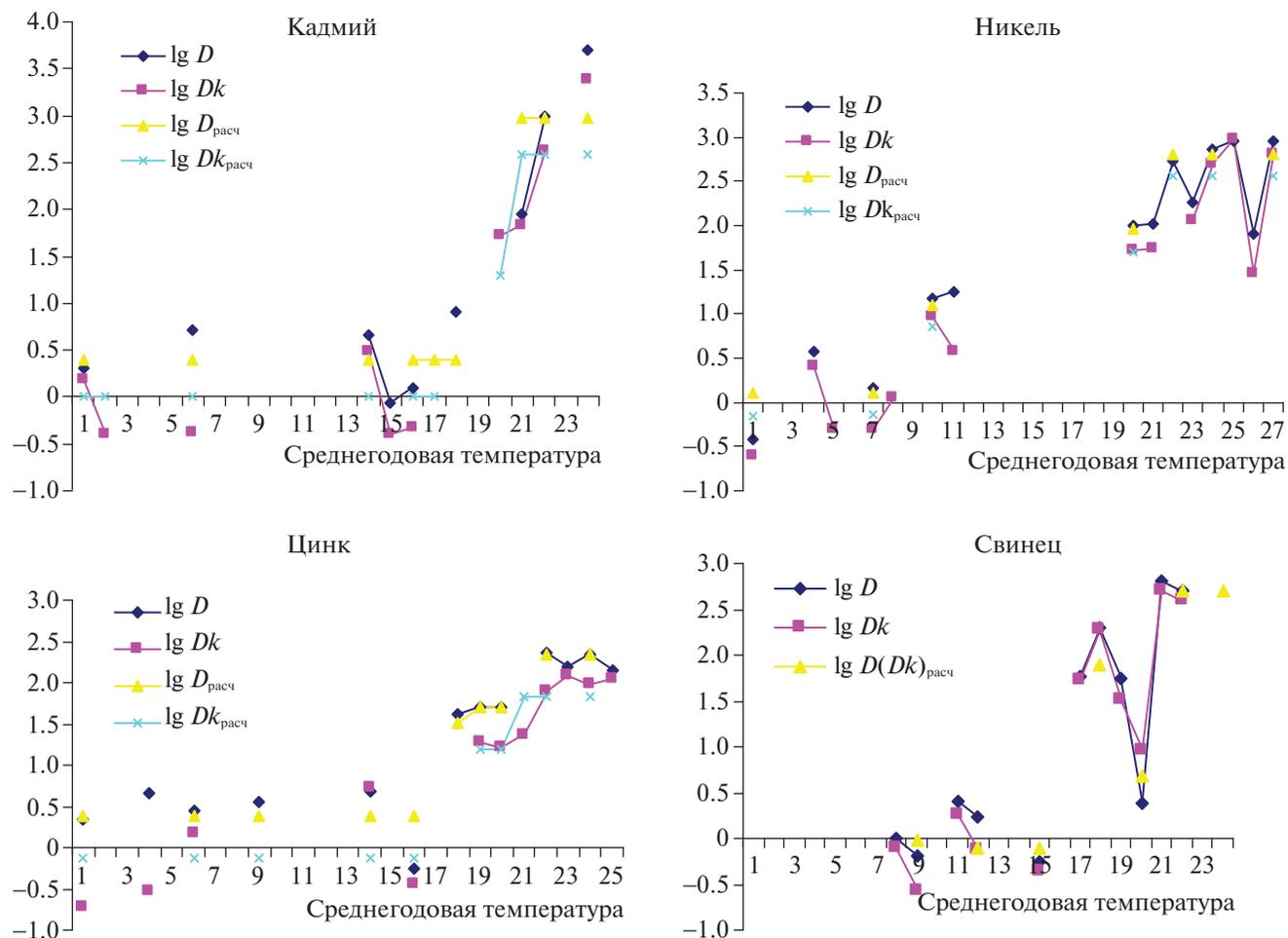


Рис. 2. Зависимость диффузионных параметров миграции в почвах Cd, Zn, Ni, Pb от среднегодовой температуры (°C) в регионе.

но описывается 2-мя регрессионными уравнениями:

$$\lg(DP \times 10^8) = -0.08 - 0.204 \cdot T^0 + 0.0155 \cdot (T^0)^2 + 0.53 \cdot \text{карб} - 0.17 \cdot \text{мод}, \quad (\text{a})$$

где $R^2 = 0.92$, уровень значимости уравнения – 0.0005, коэффициентов регрессии – 0.01–0.001 (незначимы свободный член и коэффициент для типа модели), средняя ошибка уравнения = 0.37 (рис. 3а);

$$\lg(DP \times 10^8) = 0.40 + 3.44 \cdot \text{орош} - 1.06 \cdot (\text{орош})^2 - 0.32 \cdot \text{карб} - 0.20 \cdot \text{мод}, \quad (\text{б})$$

где $R^2 = 0.91$, уровень значимости уравнения – 0.0005, коэффициентов регрессии – 0.20–0.001 (коэффициент для типа модели незначим), средняя ошибка уравнения = 0.41 (рис. 3б). В обоих уравнениях играют роль карбонаты, но сочетают-

ся они либо со среднегодовой температурой, либо с орошением.

Напомним, что для имеющейся полной выборки показана тесная корреляция влияния на диффузионные параметры всех 3-х показателей-факторов (среднегодовой температуры, карбонатов и орошения). Но для отдельных элементов загрязнения почвы большее влияние могут оказывать лишь некоторые из этих факторов.

В целом для этого обобщения можно отметить следующее: 1 – на рис. 2 и 3 видно, что нет резких различий между расчетными по уравнениям регрессии и оцененными величинами параметров; 2 – все уравнения регрессии высоко значимы, средняя ошибка уравнений (ошибка предсказания) убывает в ряду: Cd (0.54) > все элементы вместе (0.46) > Cu (0.37–0.41) > Zn (0.33) > Ni (0.31) > Pb (0.30); 3 – величины диффузионных параметров для конвективно-диффузионной модели миграции в среднем всегда были меньше, чем для

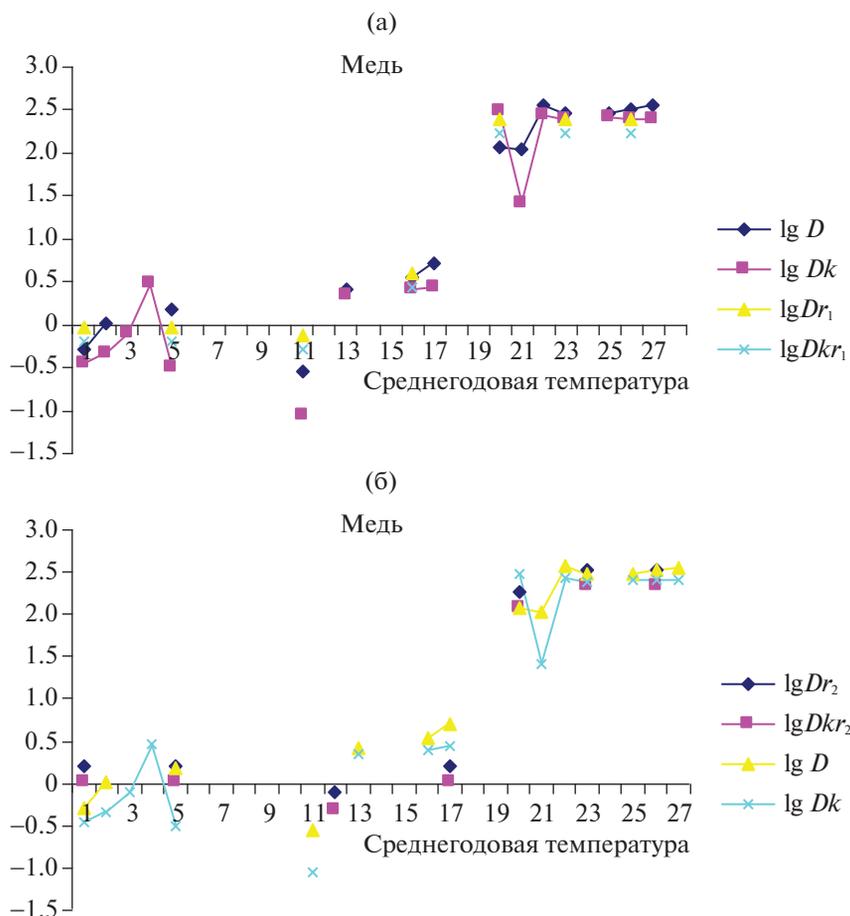


Рис. 3. Зависимость диффузионных параметров миграции в почвах Си от среднегодовой температуры (°C) в регионе: (а) и (б) – варианты регрессионной модели. Индекс – расчетные данные по модели регрессии.

диффузионной модели, что теоретически ожидаемо, т.к. часть миграционного перемещения в конвективно-диффузионной модели учитывается через параметр скорости направленного переноса, а конвективное размытие соединений ТМ в полевых условиях незначительно (в отличие от опытов с промыванием почвенных колонок). Влияние типа миграционной модели на величины параметров убывало в ряду: Zn (коэффициент регрессии 0.51) > Cd (0.38) > Ni (0.26) \approx все элементы вместе (0.26) > Cu (0.17–0.20) > Pb (\approx 0). Причины этого эффекта пока не понятны.

СВЯЗЬ ВАРЬИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ С ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ И ЭМПИРИЧЕСКИМИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМИ

Известны 3 подхода, основанные на лабораторных опытах и не доказанные для полевых условий.

Первый подход связан с теоретическими моделями параметров моделей миграции для пористых сорбирующих сред [16–19]. Например, для условной двухфазной среды (жидкость и твердая сорбирующая фаза) и линейной изотермы сорбции коэффициент диффузии вещества записывают в виде

$$D = \frac{D_1(l_0/l_1)^2\theta_1 + D_2(l_0/l_2)^2\theta_2K}{\theta_1 + \theta_2K}, \quad (1)$$

где D – (эффективный) коэффициент диффузии для среды в целом, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии вещества в жидкой и твердой (или на поверхности твердой) фазах, θ_1 и θ_2 – объемные доли жидкой и твердой фаз в среде, $(l_0/l_1)^2$ и $(l_0/l_2)^2$ – коэффициенты извилистости в тех же фазах, K – коэффициент распределения вещества между твердой и жидкой фазами, характеризующий сорбцию. При значительной сорбции ($K \gg 1$) формула (1) преобразуется в

$$D = D_1(l_0/l_1)^2(\theta_1/\theta_2)/K + D_2(l_0/l_2)^2, \quad (1a)$$

из которой следует, что, чем больше сорбция, тем меньше должна быть величина D .

В лабораторных опытах с радионуклидами (или радиоактивными метками) такую зависимость наблюдали [20–22], для полевых условий ее почти не проверяли.

Второй подход связан с популярным ныне фракционированием “форм соединений” ТМ в почвах на более и менее подвижные фракции [23–25]. Авторы, использующие этот подход, постоянно утверждают, что, чем больше доля легкоизвлекаемых фракций, тем выше миграционная подвижность соответствующего элемента. Доказательства этого утверждения нам не известны даже для лабораторных опытов.

Третий подход-гипотеза предполагает, что ТМ загрязнений перемещаются вглубь почвы в виде частиц малых размеров или закрепленными на почвенных частицах малых размеров.

Учитывая, что мы имеем дело с многолетней миграцией (десятки лет), считаем уместным привести довольно большую цитату из ([26], с. 95): “В большинстве таких экспериментов (речь здесь идет об изучении процессов миграции) условия сложной многофазной и многофакторной почвенной системы не воспроизводились. Поэтому в целом возможность прямой экстраполяции таких упрощенных экспериментов на реальные почвенные системы, особенно с участием в них многообразной биоты, весьма ограничена, или во всяком случае к ней надо подходить с большой осторожностью. Здесь остается неясным следующее: а) реализуются ли отдельные элементарные механизмы, изученные в упрощенных системах, в реальных сложных почвенных системах при одновременном протекании множества других элементарных механизмов; б) каково взаимодействие и взаимовлияние (ускорение, ингибирование и т.д.) разных, в том числе абиотических и биотических элементарных механизмов, в такой реальной системе; в) какова реальная, а не изолированная, кинетика отдельных элементарных механизмов в сочетании с другими, и какова реальная последовательность включения разных элементарных механизмов во времени; г) изменяются ли элементарные механизмы на разных стадиях развития почвы в зависимости от наличия уже накопленных твердофазных педогенных признаков?”

Попробуем оценить вероятность адекватности обозначенных выше 3-х подходов по имеющейся у нас информации. Из проанализированных нами публикаций, где удалось оценить параметры моделей миграции, только в одной для южного

Китая [27] были непосредственно измерены концентрации мигрирующих вглубь почвы ТМ в почвенных растворах разных глубин и рассчитаны из них коэффициенты распределения Kd , как отношения валовых содержаний в почве к концентрации в почвенных растворах (величины Kd легко пересчитываются в величину K из формулы (1) – $K = Kd \cdot d_0$, где d_0 – плотность твердой фазы почвы). Величины Kd авторы [27] представили на рисунке в логарифмическом масштабе.

Сопоставление величин Kd и диффузионных параметров нами проведено в [10]. Используем здесь эти результаты. Во-первых, надо отметить, что для всех элементов (в том числе, Zn, Cd, Pb) показатели Kd заметно возрастали от глубины 5 см к глубине 10 см, а глубже возрастание замедлялось. Этот тренд противоречит нашему предположению (при использовании моделей миграции) о постоянстве среднегодовых величин параметров миграции по глубине почвы, однако не отменяет адекватность моделей миграции и их параметров, которые оценивали по другим критериям. Это противоречие может быть объяснено, как низкой точностью расчета Kd , так и неизвестной предысторией его изменений за 22 года от начала загрязнения.

Во-вторых, сопоставляя ряды изменения Kd (Pb \gg Zn \gg Cd) и диффузионных параметров (Cd $>$ Zn \gg Pb), видим, что они обратны друг другу. А это, по крайней мере, качественно, согласуется с формулой (1а).

Для проверки второго подхода с использованием фракционирования “форм соединений” ТМ и фтора информации больше. Начнем с данных для орошаемых почв Египта [4, 5, 13–15]. В этом случае для 8 элементов, загрязняющих почву, было проведено фракционирование для слоев почв разной глубины. В качестве экстрагентов последовательно использовали: 1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 7.0 (обменная форма); 1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 5.0 (сорбированная на карбонатах); 30% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ pH 2.0–3.0, затем 3.2 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в 20%-ной HNO_3 (связанные с органическим веществом); 0.04 М $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в 25%-ном CH_3COOH pH 3.0 (связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn – осадочная фракция); 7 М HNO_3 (связанные с алюмосиликатами – остаточная фракция). Для сопоставления с диффузионными параметрами рассчитаны содержания фракций, средневзвешенные по мощности слоев. Прямое сопоставление этих величин не показало существенных статистических связей. Поэтому для египетских и других подобных данных мы решили попробовать объединить первый и второй подходы. Для этого

Таблица 2. Коэффициенты распределения элементов K (как результат фракционирования почв) в орошаемых почвах Египта

Почва	Воды орошения	Zn		Cd		Ni		Pb		Co		Cu		Fe		Mn	
		min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
аллювиальная	речные	14	120	1.2	6.9	2.1	14	1.4	6.7	2.3	15	10	46	290	800	2.2	26
	сточные	2.2	49	1.4	7.1	2.1	18	1.5	15	1.7	12	9.1	46	140	355	2.1	25
пустынная	грунтовые	13	59	1.4	8.4	2.6	31	4.7	48	2.7	15	7.5	42	320	710	2.9	28
	сточные	2.9	49	1.3	7.25	2.1	20.5	—	—	2.7	13	6.8	42	290	665	2.7	24
$D_1 \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$		4–20		3–7		6.7		8.2–9.5		7.2		7.5		10–20		7	

рассчитывали коэффициенты распределения как отношения различных трудноизвлекаемых фракций элементов к легкоизвлекаемым, а затем проверяли, имеется ли обратная зависимость диффузионных параметров от K (формула (1а)). Это возможно при наличии нескольких однотипных почв (для Египта 2 почвы по 2 варианта).

Критерии пригодности такого подхода: 1) оба члена регрессионного уравнения должны быть положительными – это следует из смысла формулы (1а); 2) регрессионное уравнение должно быть значимым. Если эти условия не удовлетворяются или однотипных почв мало, то можно использовать расчет для каждой отдельной почвы и условий миграции при произвольных величинах K . Для этого формулу (1) перепишем следующим образом

$$D = \frac{D_1(l_0/l_1)^2\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 K} + \frac{D_2(l_0/l_2)^2\theta_2 K}{\theta_1 + \theta_2 K} = D(I) + D(II). \quad (16)$$

Зная величины D_1 из справочных данных, приблизительные величины θ_1 и θ_2 (мы брали 0.2 и 0.8 соответственно), рассчитывая коэффициент извилистости для жидкой фазы или беря его из эксперимента [28] (у нас получилось 0.45), а величины K – из результатов фракционирования, можно рассчитать величину первого слагаемого формулы (16) – $D(I)$. Критерий пригодности такого подхода – $D(I) < D$ и $< Dk$.

Рассмотрим, что получилось для орошаемых почв Египта. В табл. 2 приведены минимальные и максимальные величины K , оцененные как отношения содержания трудноизвлекаемых фракций к легкоизвлекаемым. Для Zn, применяя регрессионный подход, подходящая величина K соответствовала отношению фракции остатка к сумме первых 3-х фракций (обменная, с карбонатами и с органическим веществом). Вышеизложенный подход с “черным ящиком” также показал влия-

ние карбонатов в ту же сторону (там наличие карбонатов увеличивало диффузионные параметры, здесь увеличение связи Zn с карбонатами уменьшало величину K и, следовательно, тоже увеличивало диффузионные параметры). По индивидуальному подходу через $D(I)$ все возможные величины K удовлетворяют заданному критерию, т.е. более конкретный выбор соотношения фракций невозможен.

Для Cd регрессионный подход не выявил подходящих величин K , а индивидуальный подход показал пригодность наибольших его показателей (остаток/обменный, (остаток + оксиды)/обменный, (остаток + оксиды)/(обменный + на карбонатах)). Для Ni оба подхода не выявили подходящих величин K , причем по индивидуальному подходу все показатели K удовлетворяют заданному критерию. Для Pb только индивидуальный подход показал пригодность величин $K > 2.0$, т.е. отношений остатка к обемному и суммы остатка и оксидов к остальным фракциям. Аналогичная ситуация выявлена для Co ($K > 2.5–3.0$) – пригодны практически все варианты, а также все варианты для Cu, Fe, Mn.

Таким образом, для орошаемых почв Египта в большинстве случаев избирательности каких-либо из исследованных фракций ТМ с точки зрения связи с диффузионными параметрами миграции не наблюдали.

При изучении миграции на легкой пахотной почве Франции оценивали кинетику и суммарное извлечение Zn и Cd 0.05 М Na-EDTA и 0.1 М NH_4 -цитратом [7, 29]. Три кинетических пула (по модели кинетики десорбции) и доля суммарного извлечения элементов (от валового содержания) были использованы нами для оценок K . По доле суммарного извлечения Zn оценки K были 0.92 (Na-EDTA) и 1.3 (NH_4 -цитрат), а по пулам моделей кинетики десорбции – от 0.89 до 1.9; для

Таблица 3. Оценки средневзвешенных по глубине величин коэффициента распределения (K) в почвах Мурманской области (в скобках – размах варьирования по глубине почвы)

Почва	Cd	Co	Cu	Ni	Zn
Подзол эродированный	3.8 (2.2–5.5)	–	1.7 (0.58–2.7)	–	–
Минерально-перегнойно-торфяная	2.4 (1.2–3.5)	3.8 (0.76–22)	5.9 (3.9–7.9)	–	6.0 (3.3–23)
Торфяная эвтрофная	4.7 (2.1–4.7)	–	16 (7.1–32)	4.5 (3.2–18)	10 (6.2–14)
Торфяная эвтрофная	–	1.0 (0.55–1.8)	6.1 (3.8–28)	1.7 (1.4–4.9)	7.1 (4.2–20)
Подзол иллювиально-железистый	–	–	2.1 (1.0–6.2)	76 (39–120)	–

Cd – 0.27 и 0.47, и от 0.2 до 1.5 соответственно. Так как в данном случае имеем только одну почву, то используем индивидуальный подход, который показал, что все оценки величины K не удовлетворяют заданному критерию.

При изучении миграции техногенного фтора в Оренбургской обл., кроме определения содержания валового фтора по глубине почв, в одной из серий исследования определяли также содержание водорастворимого фтора [9, 30], что дало нам возможность оценить величину K для чернозема (0.5 км от завода) и чернозема щебнистого (1.5 км от завода). Средневзвешенная по профилю почвы величина K для чернозема была равна 200 (диапазон 17–490), для чернозема щебнистого – 41 (35–47), D_1 – 14.5×10^{-6} см²/с. Оказалось, что для средневзвешенных величин K и больших величин в диапазонах варьирования условия заданного критерия для индивидуального подхода удовлетворяются.

При исследовании вертикальной миграции ТМ в почвах Мурманской обл. [31, 32], наряду с валовым содержанием, определяли подвижную форму извлечением 1 М буферным раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ рН 4.8, что также дало нам возможность оценить величины K как по слоям почвы, так и средневзвешенные показатели.

Так как в выборку входили очень разные почвы (минеральные и органогенные), то регрессионный подход не использовали. Средневзвешенные величины K во многих случаях ненамного превышали единицу (табл. 3), что также ограничивало возможность применения формулы (1а). В табл. 3 приведены только те случаи, для которых удалось оценить диффузионные параметры

[32]. В целом не было видно общей закономерности в зависимости величин K от почв или элементов.

Расчеты при использовании индивидуального подхода показали, что во всех случаях рассчитанные величины $D(I)$ больше величин D и Dk , т.е. содержание подвижной формы ТМ (ацетатный буфер) не соответствует миграционной подвижности; конкретнее, эта вытяжка зависила содержание миграционно-подвижных форм в данных почвах. Ранее для этих данных при статистическом анализе прямых связей параметров миграции с содержанием данной подвижной формы были получены корреляции положительные, но незначимые [32].

Гипотетический механизм миграции ТМ вглубь почвы в виде (или вместе) механических частиц проверить на данной выборке публикаций исходных полевых исследований не удалось, т.к. почти во всех этих работах отсутствуют данные гранулометрического состава почв на всю глубину загрязнения. В некоторых работах встречается эта информация только для верхнего слоя почвы. Единственная подходящая работа относится к орошаемым почвам Египта [33], где гранулометрический состав представлен в виде 3-х фракций (песок, ил, глина). Мы проанализировали эти данные с точки зрения сходства горизонтов внутри этих почв. Получилось, во-первых, что аллювиальные и пустынные почвы четко разделялись между собой, а варианты орошения (природные или сточные воды) влияли слабо. Для дальнейшего анализа использовали подходы, предложенные в [34, 35]: оценивали, как изменялось сходство горизонтов в профилях почв после исключения той или иной фракции.

Кратко результаты выглядят следующим образом. Исключение самой тонкой фракции “глина” уменьшало сходство горизонтов по профилю и сближало горизонты разных почв между собой. Исключение средней фракции “ил” повышало сходство внутри каждого профиля, что говорило в пользу возможного перемещения этой фракции. Однако это затрагивало в основном пахотные горизонты, а потому сделан предварительный вывод о попадании частиц этой фракции извне – либо с атмосферной пылью, либо с оросительными водами. К миграции ТМ это, по-видимому, не имеет отношения.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены разные подходы к изучению закономерностей варьирования диффузионных параметров моделей многолетней миграции ТМ и фтора на примере выборки для 7-ми регионов мира и 22-х почв.

2. При подходе к этой информации как к черному ящику для всех загрязняющих элементов вместе получены хорошие регрессионные зависимости диффузионных параметров от совокупности факторов – среднегодовой температуры воздуха в регионе, наличия карбонатов в верхнем загрязненном слое почвы, оросительной нагрузки (от отсутствия орошения до орошения загрязненными водами), типа модели миграции (диффузионной или конвективно-диффузионной).

Этот подход был эффективен и для отдельных элементов (Cd, Zn, Ni, Pb, Cu), представленных не менее, чем в 3-х регионах. Для Cd ведущим фактором было орошение, для Zn и Ni – карбонаты и орошение, для Pb – карбонаты, орошение и температура, для Cu равноценны пары факторов – карбонаты и орошение или карбонаты и температура.

Для всех полученных регрессий коэффициенты конвективной диффузии в среднем были меньше коэффициентов диффузии (для Cu и Pb разница была незначима).

3. Эти же данные проанализированы на базе теоретической модели для диффузионных параметров, включающей коэффициент распределения элемента (K) между твердой и жидкой фазами почвы. Величину K в этих случаях оценивали либо через концентрацию почвенного раствора в профиле почвы, либо по результатам лабораторных исследований различных вытяжек из почвенных образцов.

Приемлемые качественные и полуколичественные результаты с точки зрения теоретиче-

ской модели получены для Cd, Zn, Pb в случае измерения концентраций элементов в почвенном растворе (южный Китай), для F – при использовании водорастворимой формы (Оренбург), для Cd и Pb – отношений трудноизвлекаемых фракций к легкоизвлекаемым (Египет). В остальных случаях (включая вытяжки ЭДТА и цитратные (Франция), ацетатный буфер (Мурманск)) результаты получились либо неприемлемыми, либо неопределенными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрид А.С. Механизмы и модели миграции ^{137}Cs в почвах // Радиационная биология. Радиэкология. 1999. Т. 39. № 6. С. 667–674.
2. Радиэкологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС: биологические эффекты, миграция, реабилитация загрязненных территорий / Под ред. Санжаровой Н.И., Фесенко С.В. М.: РАН, 2018. 278 с.
3. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Использование миграционных моделей при исследовании передвижения ТМ в загрязненных почвах // Проблемы техногенного воздействия на сферу агропромышленного производства: теория и практика. Сб. тр. совещ. 8 июня 2010 г. / Под ред. Алексахина Р.М. Обнинск, 2011. С. 100–105.
4. Frid A.S. Migration models of Cu, Zn, and Cd in soils under irrigation with urban wastewater // Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems / Eds. Frank-Kamenetskaya O.V., Panova E.G., Vlasov D.Yu. Springer Inter. Publ. AG Switzerland, 2016. P. 157–163. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-24987-2\(-13\)](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24987-2(-13))
5. Фрид А.С., Гома Ботхина Саад М.А., Борисочкина Т.И. Миграция ТМ в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами (подведение итогов) // Агрохимия. 2016. № 11. С. 46–57.
6. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей миграции ТМ в нарушенных лесных почвах в зоне воздействия сталелитейного завода // Агрохимия. 2018. № 3. С. 72–76. <https://doi.org/10.7868/S0002188118030092>
7. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей миграции Zn и Cd в пахотных почвах в зоне воздействия металлургического комплекса // Агрохимия. 2018. № 6. С. 63–67. <https://doi.org/10.7868/S0002188118060078>
8. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Фтор: миграционная подвижность в почвах при техногенных загрязнениях // Агрохимия. 2019. № 3. С. 65–71. <https://doi.org/10.1134/S0002188119030062>
9. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Миграционное поведение ТМ и фтора в почвах Оренбургской техногенной биогеохимической провинции и его прогноз на 2020 год // Агрохимия. 2019. № 4. С. 79–90. <https://doi.org/10.1134/S0002188119040057>
10. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей вертикальной миграции в почвах ТМ в окрестно-

- сти завода по производству свинца и сурьмы // Бюл. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97. С. 150–164.
<https://doi.org/10.19047/0136-1694-2019-97-150-164>
11. *Frid Aleksandr S., Borisochkina Tatiana I.* Vertical migration of pollutants in the soils of the Orenburg technogenic biogeochemical province // *Scirea J. Environ.* 2019. V. 3. Iss. 2. P. 46–69.
 12. *Фрид А.С., Борисочкина Т.И.* Диффузионные параметры вертикальной миграции ТМ в почвах зон техногенного и агрогенного загрязнения // Матлы 6-й конф. с международ. участием “Математическое моделирование в экологии” ЭкоМатМод-2019. Пушино, Россия, 26–29 сент. 2019. С. 220–221.
 13. *Фрид А.С., Шуравилин А.В., Гома Ботхина Саад М.А., Борисочкина Т.И.* Миграция меди в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами // *Агрохимия.* 2014. № 3. С. 60–68.
 14. *Фрид А.С., Шуравилин А.В., Гома Ботхина Саад М.А., Борисочкина Т.И.* Миграция меди, цинка и кадмия в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами // *Агрохимия.* 2014. № 11. С. 62–73.
 15. *Фрид А.С., Гома Ботхина Саад М.А., Борисочкина Т.И.* Миграция железа, кобальта и никеля в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами // *Агрохимия.* 2016. № 8. С. 68–81.
 16. *Прохоров В.М., Фрид А.С.* Количественные закономерности диффузии ионов в почве как пористой адсорбирующей среде // *Вопросы энерго- и массообмена в системе почва–растение–атмосфера.* Тр. по агроном. физике. Л., 1971. Вып. 32. С. 80–89.
 17. *Фрид А.С.* Диффузия в каналах переменного сечения. Депонент ВИНТИ № 3365-79, Минск, 1979. 12 с. “Миграция в почве и ее моделирование”. Научн. тр. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 185–192.
 18. *Рыжинский М.В., Фрид А.С.* Обобщение уравнения конвективной диффузии на многофазную среду // *Бюл. научн.-тех. информ. по агроном. физике.* Л., 1973. № 17–18. С. 17–21.
 19. *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments.* Vienna: Inter. Atomic Energy Agency, 2010. Techn. rep. Ser. № 472.
 20. *Прохоров В.М., Фрид А.С.* Связь между адсорбцией и скоростью диффузии микроколичеств стронция в почве // *Радиохимия.* 1966. Т. 8. № 6. С. 695–696.
 21. *Прохоров В.М., Фрид А.С., Рыжинский М.В.* Влияние известкования почвы на скорость диффузии в ней стронция-90 // *Агрохимия.* 1970. № 2. С. 40–48.
 22. *Прохоров В.М., Фрид А.С.* Вклад адсорбированных ионов в диффузию ⁹⁰Sr в почвах // *Радиохимия.* 1972. Т. 14. № 4. С. 519–526.
 23. *Минкина Т.М., Вардуни Т.В., Манджиева С.С., Сушкова С.Н.* Индикация химического загрязнения почв и растений. Ростовн/Д.: Изд-во “Печатная лавка”, 2015. 192 с.
 24. *Плеханова И.О.* Трансформация соединений ТМ в почвах при увлажнении: Дис. ... д-ра биол. наук. М., 2008. 295 с.
 25. *Манджиева С.С., Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Головатый С.Е., Мирошниченко Н.Н., Лукашенко Н.К., Фатеев А.И.* Фракционно-групповой состав соединений цинка и свинца как показатель экологического состояния почв // *Почвоведение.* 2014. № 5. С. 632–640.
 26. *Таргульян В.О.* Теория педогенеза и эволюции почв. М.: Изд-во ГЕОС, 2019. 296 с.
 27. *Yuan Y., Xiang M., Liu C., Theng B.K.G.* Geochemical characteristics of heavy metal contamination induced by a sudden wastewater discharge from a smelter // *J. Geochem. Explor.* 2017. V. 176. P. 33–41.
 28. *Розен Г.А.* Использование радиоактивного хлора при определении геометрических характеристик диффузии ионов в почвах // *Физико-химические аспекты плодородия почв Нечерноземной зоны.* Бюл. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1984. Вып. 31. С. 36–40. (“Миграция в почве и ее моделирование”. Научн. тр. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 193–196.)
 29. *Labanowski J., Monna F., Bermond A., Cambier Ph., Fernandez Ch., Lamy I., van Oort F.* Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate // *Environ. Pollut.* 2008. V. 152. P. 693–701.
 30. *Головкова Т.В., Сиволобова Т.С.* Фтор в почве окрестностей криолитового завода // *Система методов изучения почвенного покрова, деградированного под влиянием химического загрязнения.* Научн. тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1992. С. 86–89.
 31. *Кашулина Г.М.* Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // *Почвоведение.* 2017. № 7. С. 860–873.
 32. *Фрид А.С., Борисочкина Т.И.* Миграционная подвижность тяжелых металлов в сильнозагрязненных почвах в окрестностях комбината “Североникель” (Мурманская область) // *Почвоведение.* 2020. № 9. С. 1144–1154.
 33. *Гома Ботхина Саад М.А.* Влияние многолетнего внесения сточных вод г. Александрия (Египет) на загрязнение почв тяжелыми металлами, питательный режим, урожайность и качество кукурузы, возделываемой на зеленую массу: Дис. ... канд. с.-х. наук. М., 2010. 207 с.
 34. *Градусов Б.П., Фрид А.С., Градусова О.Б.* Способ определения границ горизонтов почвенных профилей по аналитическим показателям на основе методов кластерного анализа // *Бюл. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева.* 2002. Вып. 55. С. 3–14.
 35. *Градусов Б.П., Фрид А.С., Градусова О.Б.* Методология изучения дифференциации твердой фазы почв // *Проблемы почвоведения.* Научн. тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева РАСХН. М., 2006. С. 346–367.

Factors Influencing the Diffusion Parameters of the Vertical Migration of Heavy Metals and Fluorine in Different Soils during Pollution

A. S. Frid^{a, #} and T. I. Borisochkina^a

^a V.V. Dokuchaev Soil Institute, per. Pyzhevskii 7, bld. 2, Moscow 119017, Russia

[#] E-mail: asfrid@mail.ru

An attempt was undertaken to identify possible factors influencing on the diffusion parameters of heavy metals (HM) and fluorine in the soil. Available estimates of the diffusion parameters of the long-term migration of heavy metals and fluorine under field conditions were used for this analysis. The sample includes data for 7 regions of the world, 22 soils. It was shown that factors such as the average annual air temperature, the presence of carbonates, and the quality of irrigation waters provide good regression dependences for diffusion parameters. This took place both for individual polluting elements, and for their combination. For all elements, convective diffusion coefficients were on average less than diffusion coefficients. An analysis of the hypothetical relationship of diffusion parameters with analytical data on the extraction of various “forms of compounds” of HM and fluorine from soils is carried out. Acceptable results were obtained by comparing the diffusion parameters with the concentrations of Cd, Zn, Pb in the soil solution and with the content of water-soluble fluorine in the soil. The relationship between the diffusion parameters and the ratios of hard-to-extract HM fractions to easily-extracted was acceptable for Cd and Pb. In other cases (including EDTA extracts, citrate, acetate buffer), the results were either unacceptable or uncertain.

Key words: heavy metals, fluorine, diffusion migration parameters, long-term soil pollution, migration factors, “forms of compounds” of heavy metals and fluorine in soils, temperature, carbonates, irrigation.