

УДК 539.163:631.4

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ НА ВЕРТИКАЛЬНУЮ МИГРАЦИЮ ^{90}Sr В СЕРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЕ

© 2021 г. В. Г. Граковский¹, А. С. Фрид^{1,*}¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Москва, Россия

*E-mail: asfrid@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2020 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 28.04.2021 г.

Изучена вертикальная миграция ^{90}Sr в условиях лесного ландшафта (территория ВУРС) на серой лесной почве при внесении CaCl_2 на поверхность почвы в широком диапазоне доз. Найдено, что зависимости глубины проникновения ^{90}Sr по профилю почвы и параметров трех динамических моделей миграции от времени миграции и доз внесения соли неоднозначны. Тем не менее можно с большой вероятностью говорить о постепенной фиксации ^{90}Sr , в результате чего миграция замедляется со временем. Размах медиан оценок диффузионных параметров трех моделей миграции по всем дозам внесения соли составил $(6.5-115) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для 5 лет после внесения соли (8 лет после загрязнения территории) и $(1.7-145) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для 9 лет после внесения соли (12 лет после загрязнения). Размах медиан оценок параметра скорости фиксации составил $(3.5-15) \times 10^{-9} \text{ 1/с}$ ($0.11-0.47 \text{ 1/год}$) и $(5.5-7) \times 10^{-9} \text{ 1/с}$ ($0.17-0.22 \text{ 1/год}$) для 5 и 9 лет соответственно. Эти диапазоны в основном свидетельствуют о неполной фиксации ^{90}Sr за эти сроки. Уменьшение диффузионных параметров с ростом коэффициента распределения наблюдалось для первого срока и не наблюдалось для второго.

Ключевые слова: ^{90}Sr , вертикальная миграция в почве, серая лесная почва, ВУРС, внесение CaCl_2 , параметры динамических моделей миграции, фиксация ^{90}Sr , водорастворимый ^{90}Sr

DOI: 10.31857/S0869803121040044

Изучение вертикальной миграции в почвах радионуклидов при радиационных авариях является одним из необходимых элементов оценок радиационной обстановки. Начинались подобные работы на базе глобальных загрязнений от испытаний ядерного оружия. Еще более актуальными они стали после радиационных аварий, особенно, на Чернобыльской АЭС [1], затронувших большие территории.

Одновременно с экспериментальным изучением миграции радионуклидов в почвах (лабораторные, лизиметрические опыты, полевые измерения) исследователи стали пытаться описывать миграцию динамическими математическими моделями [2–4]. Наиболее популярны – диффузионная и конвективно-диффузионная модели, а также двухкомпонентная модель, предполагающая наличие и миграцию “быстрой” и “медленной” компонент радионуклида, не обменивающихся между собой [1, 5].

Начиная с изучения Восточно-Уральского радиоактивного следа (ВУРС), встал вопрос о контрмерах, позволяющих снизить радиационную опасность для населения [6]. Это контрмеры, основанные на изменении химических свойств

почвы в результате внесения различных химических веществ, в том числе удобрений и мелиорантов. Испытывались также способы изменения физических свойств почвы и разные методы дезактивации ([1], с. 207).

Химическое воздействие предполагало либо закрепление радионуклидов почвой, либо наоборот ускорение миграции в глубь почвы. Катионы растворимых солей могут вытеснять радионуклиды из почвенного поглощающего комплекса в почвенный раствор, повышая способность последних к миграции. При большом содержании солей могут проявляться и другие эффекты: осмотические, изменение pH, коагуляция, пептизация и т.д. В лабораторных диффузионных и сорбционных опытах [4, 7, 8], в частности, было показано, что при засолении раствором CaCl_2 дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы коэффициент диффузии (D) ^{90}Sr возрастал с ростом концентрации равновесного почвенного раствора до $\sim 0.6 \text{ г-экв/л}$, а затем не изменялся. Коэффициент распределения (K_d) ^{90}Sr во влажной почве при этом изменялся в обратную сторону. Недавно было показано на выборке почв естественного залегания разных регионов мира [9],

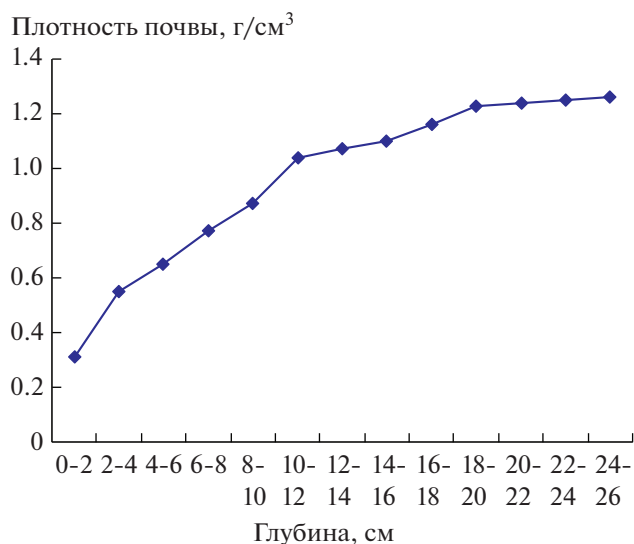


Рис. 1. Изменение плотности почв по глубине (контрольный вариант).

Fig. 1. Changing soil density by depth (control variant).

что “кажущиеся” коэффициенты диффузии различных тяжелых металлов (а Sr тоже к ним относится) имеют наибольшие значения для засоленных карбонатных почв Египта, орошаемых городскими сточными водами.

Цель настоящей работы — исследовать вертикальную миграцию ⁹⁰Sr в почве с различными дозами внесения CaCl₂.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили на среднесуглинистой серой лесной почве в лесу паркового типа на территории ВУРС через 3 года (и далее) после аварии с аэрогенным загрязнением радионуклидами данной территории. Характеристики почвенного горизонта А1, где в основном происходила миграция, следующие: обменные Са, Mg, К и гидролитическая кислотность — 220, 80, 3 и 31 мг-экв/кг, рН_{Н₂О} — 5.7, гумус по Тюрину — 3.4%.

По инициативе и непосредственном участии И.Н. Антипова-Каратаева и Ю.А. Полякова на поверхность почвы были рассыпаны различные дозы CaCl₂ — от 0.1 до 30 кг/м² — на площадки ≈ 100 м². Через 1, 5, 7 и 9 лет после внесения соли В.Г. Граковским с помощью бура были отобраны образцы почв ненарушенного строения. В образцах определяли плотность почвы и содержание ⁹⁰Sr. Толщина образцов в основном была 2 или 5 см. Отбор образцов без внесения соли (контрольный вариант) был проведен через 9 лет после внесения солей (12 лет после загрязнения территории в результате аварии). Определяли также

содержание водорастворимого ⁹⁰Sr (в процентах от валового содержания в слое), что позволило дать оценку коэффициента распределения между твердой и жидкой фазами почвы.

Анализ полученных профильных измерений проведен двумя способами: 1) оценивали и сравнивали кривые распределения ⁹⁰Sr по глубине почвы, а также глубины проникновения его для 50, 95 и 100% от общего содержания в профиле; 2) оценивали и сравнивали “кажущиеся” значения параметров динамических математических моделей миграции при упрощающем предположении, что эти параметры мало менялись по глубине и времени. Такое упрощение обусловлено тем, что колебания погодных условий от года к году, сравнительно небольшая глубина миграции (первые десятки сантиметров) позволяют говорить о некотором усреднении разнонаправленных процессов, происходящих в почве. К тому же всегда имеются ошибки измерения и пространственное варьирование свойств почвы. Наш предыдущий опыт говорит, что для многолетней миграции в большинстве случаев нет необходимости усложнять модели предположением о существенном изменении значений параметров миграции и с глубиной.

Другое дело, что в данной почве 2–3 верхних слоя имеют низкую плотность, связанную с подстилкой, дерниной или еще с чем-нибудь (рис. 1). Не зная определенно, как это обстоятельство сказывалось на значениях параметров моделей миграции, мы в диффузионных моделях варьировали граничное условие на поверхности почвы. Помимо естественного в данном случае мгновенного источника загрязнения на поверхности использовали условие диффузии из верхнего слоя *h* см, предполагая, что в течение, например, первого года после загрязнения в этом слое произошло перемешивание (или уравнивание концентрации по каким-то причинам). Тогда, чем больше срок миграции, тем меньше этот год должен будет сказываться на результатах. Для моделей конвективной диффузии и диффузии с кинетикой обратной сорбции [10] параметры также считались неизменными по глубине.

Естественен вопрос: почему для ⁹⁰Sr привлечена модель с фиксацией этого радионуклида. Обычно считают, что его сорбция почвами в основном обменная, но при изучении форм ⁹⁰Sr в почвах (опыты по десорбции) почти всегда находят неизвлекаемую часть ([1], с. 191), [11, 12]. Поэтому не была отвергнута заранее и эта модель, которая при некотором сочетании значений параметров предполагает возможность практической остановки миграции через обозримое время.

Напомним, что найденные значения (оценки) параметров моделей миграции являются “кажущимися” постольку, поскольку характеризуют

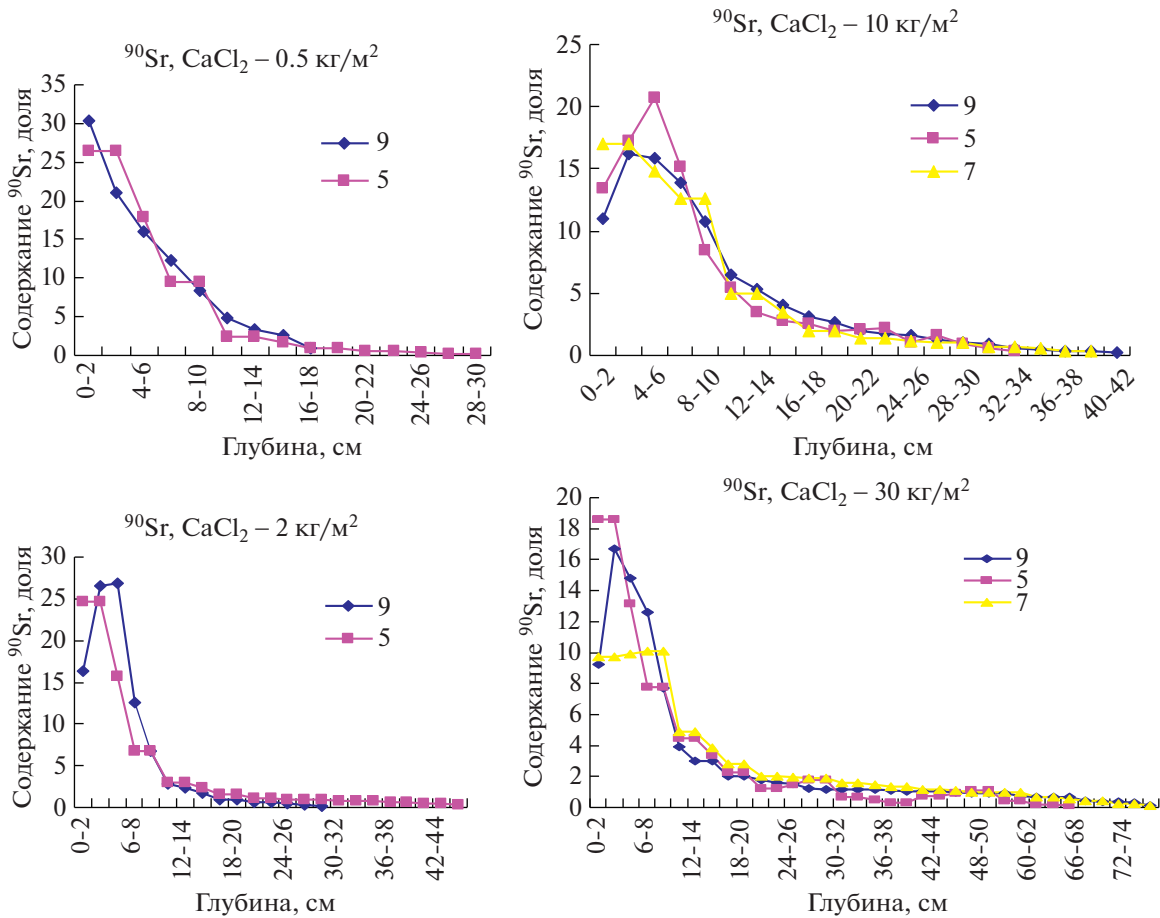


Рис. 2. Распределение ⁹⁰Sr по глубине почвы при разных дозах внесения CaCl₂ и при трех сроках миграции (5, 7, 9 лет).
Fig. 2. Distributions ⁹⁰Sr by soil profiles for different doses of CaCl₂ input depending on the timing of migration (5, 7 and 9 years after salt).

лишь адекватность моделей экспериментальным данным. Физический смысл им придает сопоставление с независимой от данного эксперимента информацией. В дальнейшем тексте определение “кажущийся” мы опускаем.

Приведем использованные нами решения миграционных уравнений (моделей) при соответствующих начальных и граничных условиях.

Диффузия при разовом загрязнении поверхности почвы и первоначальном отсутствии загрязняющего вещества

$$P(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{(\pi Dt)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

Здесь $P(x, t)$ – концентрация мигрирующего вещества в почве в целом на расстоянии x от поверхности в момент времени t , Q – общее количество загрязняющего вещества в почве в момент t с учетом возможного его распада, D – коэффициент диффузии.

Диффузия из слоя $0-h$ на поверхности почвы при первоначальном отсутствии загрязняющего вещества глубже h

$$P(x, t) = 0.5P(0-h) \times \left[2 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(Dt)}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-h}{2\sqrt{(Dt)}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x+h}{2\sqrt{(Dt)}}\right) \right].$$

Диффузия при разовом загрязнении поверхности почвы, первоначальном отсутствии загрязняющего вещества и наличии кинетики необменной сорбции [10]

$$P(x, t) = \frac{Q}{2(\pi L_1 t)^{1/2}} \exp\left(-\beta t - \frac{x^2}{4L_1 t}\right) + 0.5\beta Q \int_0^t \frac{1}{(\pi L_1 t)^{1/2}} \exp\left(-\beta t - \frac{x^2}{4L_1 t}\right) dt.$$

Здесь L_1 – диффузионный параметр, β – константа скорости необменной сорбции (фиксации).

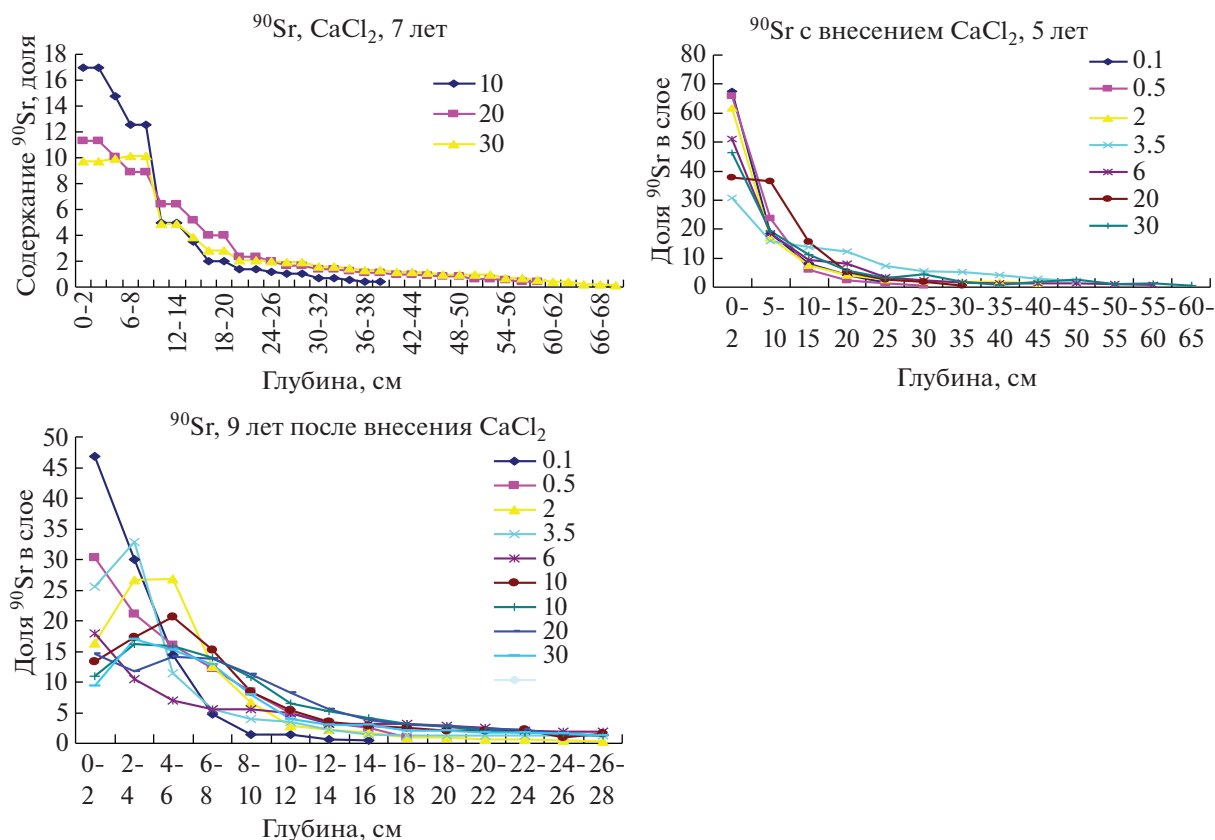


Рис. 3. Распределение ^{90}Sr по профилям почвы для различных сроков миграции в зависимости от доз внесения CaCl_2 (от 0.1 до 30 кг/м²).

Fig. 3. Distribution of ^{90}Sr by soil depth for different migration times depending on doses of CaCl_2 (0.1 to 30 kg/m²).

Конвективная диффузия при разовом загрязнении поверхности почвы и первоначальном отсутствии загрязняющего вещества

$$P(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{(\pi D_k t)}} \exp\left(-\frac{(x - Vt)^2}{4D_k t}\right) - \frac{QV}{2D_k} \exp\left(\frac{Vx}{D_k}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + Vt}{2\sqrt{(D_k t)}}\right).$$

Здесь V – скорость направленного (конвективно-го) переноса мигрирующего вещества в почве, D_k – коэффициент конвективной диффузии.

Процедура подбора оценок параметров моделей миграции была следующей. Для экспериментально найденных концентраций ^{90}Sr (в долях от общего содержания) в отдельных слоях почвы рассчитывали интервал значений (± 5 или $\pm 10\%$), обусловленный точностью измерения и пространственным варьированием. Если значение параметра или сочетания параметров позволяли получить расчетные концентрации, укладывающиеся в этот коридор, то это являлось первым критерием адекватности значений параметров и самих моделей.

Для тех моделей, где число параметров два и более, нередко имеет место несколько их сочетаний (несколько решений, вплоть до целой непрерывной полосы), удовлетворяющих первому критерию. Тогда приходилось привлекать и другие (дополнительные) критерии, о которых сказано ниже, но и они не всегда приводили к однозначности.

Еще надо отметить, что при работе с моделями сроки миграции отсчитывались от года загрязнения почвы радионуклидами, так что к срокам после внесения соли добавляли еще 3 года.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Через 1 год после внесения соли были изучены только три скважины с довольно толстыми слоями по 10 см; по этим причинам, а также из-за слишком короткого срока воздействия соли, эти результаты далее не обсуждаются.

Графическое представление полученных экспериментальных данных показано на рис. 1–3. В цифровом и более сглаженном виде эти же результаты представлены через глубины, до кото-

Таблица 1. Экспериментальная оценка глубины миграции в почве различных долей ^{90}Sr при разных дозах внесения CaCl_2 , см**Table 1.** Experimental estimate of the depth of migration in the soil of different ^{90}Sr lobes at different doses of CaCl_2 , cm

Доза CaCl_2 , кг/м ²	Срок после внесения CaCl_2								
	5 лет			7 лет			9 лет		
	50%	95%	100%	50%	95%	100%	50%	95%	100%
0 (контроль)	—	—	—	—	—	—	2	7	16
0.1	3.5	15	25	—	—	—	2.2	7.6	16
0.5	3.5	15	30	—	—	—	4	13.3	18
2	4	29.5	45	—	—	—	4.5	15	30
3.5	11.5	40	50	—	—	—	3.5	30.5	46
6	5	37	60	—	—	—	11.5	51.5	68
10	6	23.4	34	6	25.5	40	7	26.6	42
20	8	20	35	10	45	60	4.4	25.6	40
30	6	45	65	10	56	75	7.5	56	76
Размах варьирования	3.5–11.5	15–45	25–65	6–10	25.5–56	40–75	2–11.5	7–56	16–76

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

рых продвинулось 50, 95 и 100% (максимальная глубина обнаружения) ^{90}Sr (табл. 1).

Результаты оценки параметров моделей миграции представлены в табл. 2–4. В первую очередь можно отметить, что не во всех случаях использованные варианты моделей миграции оказывались адекватными, т.е. удовлетворяли вышеуказанному критерию. В трех случаях (табл. 4), где не удалось описать весь профиль концентрации единым сочетанием параметров, в качестве исключения, приведены значения параметров для двух слоев почвы. Это формально похоже на применимость в этих случаях двухкомпонентной модели. В случае нескольких равноправных решений по первому критерию адекватности применяли дополнительные критерии. Для конвективно-диффузионной модели это было соотношение $D_k \leq D$, которое следует из сути сопоставляемых моделей при малых значениях скорости переноса с потоком V . Для диффузионной модели с кинетикой фиксации параметр L_1 ограничен сверху значением коэффициента диффузии в растворах (D_1 , справочные данные), а снизу — значением коэффициента диффузии для почвы в целом (обычная диффузионная модель).

В табл. 6 представлены измеренные содержания водорастворимого ^{90}Sr и рассчитанные по ним коэффициенты распределения (K) для разных слоев почв, сроков миграции и доз внесения CaCl_2 . Коэффициент распределения рассчитывали как $(100 - \% \text{ водорастворимого } ^{90}\text{Sr}) / (\% \text{ водорастворимого } ^{90}\text{Sr})$. Медианные значения K оценены для слоев 0–40 см (основное содержание мигрирующего ^{90}Sr — табл. 1) и 0–60 см.

ОБСУЖДЕНИЕ

По нашему мнению, имеются две принципиальные (научные и практические) проблемы, которые нельзя обойти вниманием в подобных работах. Первая — продолжается ли миграция в глубь почвы неопределенно долго? Для практического обсуждения этого вопроса необходимо иметь несколько сроков измерения в одном и том же месте на протяжении длительного времени (десятки лет). В зонах загрязнения почв тяжелыми металлами таких измерений фактически нет. Лучше обстоит дело в зонах радиационных аварий (ВУРС, Чернобыль) — здесь очевидна актуальность радиационных поражений. Вторая проблема — как фактически реализуется бытующее гипотетическое представление о связи сорбции загрязняющих веществ почвой (или форм их нахождения в почве) с их миграционной подвижностью в почвах? Такие сопоставления практически единичны и не определяют общей картины.

Графическое сравнение профилей содержания ^{90}Sr четко не показало ожидаемых закономерностей ни при сравнении сроков миграции при одинаковых дозах внесения, ни при сравнении доз внесения при одинаковых сроках миграции. Даже пик содержания в верхних слоях то появлялся, то исчезал независимо от времени миграции и дозы внесения. Аналогичную ситуацию по времени демонстрируют рисунки 30–32 для трех почв ВУРС в работе ([13], с. 143–144).

Из табл. 1 видно, что и здесь только в единичных случаях наблюдалось ожидаемое увеличение заглубления ^{90}Sr со временем. Даже больше случаев, когда наблюдалась обратная картина. Рас-

Таблица 2. Оценки параметров моделей миграции ^{90}Sr через 5 лет после внесения CaCl_2
Table 2. ^{90}Sr migration model parameters estimates 5 years after CaCl_2

Доза внесения, кг/м ²	Диффузионная модель, мгновенный источник на поверхности	Диффузия из слоя 0–4 см		Диффузия из слоя 0–6 см		Диффузионная модель с кинетикой необменной сорбции (фиксацией)		Конвективно- диффузионная модель, мгновенный источник на поверхности	
	$D \times 10^8$, см ² /с	$C_0(0-4)$	$D \times 10^8$, см ² /с	$C_0(0-6)$	$D \times 10^8$, см ² /с	$L_1 \times 10^8$, см ² /с	$\beta \times 10^9$, 1/с	$D_k \times 10^8$, см ² /с	$V \times 10^9$, см/с
0.1	5.5–7.0	75–80	14–15	35–40	18	а) 6 б) 10 в) 50	≤0.7 2–5 30 (фикс)	а) 6.5 б) 9	–0.5...+0.1 –10...–5
0.5	5–7.5	–	–	25	22	а) 6 б) 10 в) 50	≤2.0 2–5 20–30 (фикс)	5.5–6.5	–1...+2
2	–	≈55–60	≈35–40	≈30	≈100	а) 60 б) 80	≈18 ≈23 (фикс)	а) 10 б) 30	–2 –40
3.5	60	90–130	70–150	65	140	а) 70 б) 100 в) 300–600	1–2 2–3 10–30 (фикс)	≈60	–5...–3
6	–	≈80	≈110	≈40	100	а) 70 б) 100–300	10 15–50 (фикс)	70–90	–100...–80
10	≈16	а) ≈40 б) ≈50	≈25 ≈8	–	–	≈30–50	≈2.5–6.0	а) ≈8 б) ≈10	≈16 ≈12.5
20	18–21	≈150	≈13.5	≈100	15	а) 20 б) 30–40 в) 50–60	0.01 3–5 6–7.5 (фикс)	а) 5.5 б) 20 в) 100	17.5 0.1 –110
30	–	≈60	≈150	≈40–50	≈80	–	–	–	–

Примечания и обозначения. D – коэффициент диффузии в почве в целом, D_k – коэффициент конвективной диффузии в почве в целом, $C_0(0-h)$ – начальная концентрация ^{90}Sr в верхнем слое почвы 0– h см (оценена как параметр модели), $L_1 = D_1(l_0/l_1)^2$, D_1 – коэффициент диффузии в жидкой фазе почвы, $(l_0/l_1)^2$ – коэффициент извилистости жидкой фазы почвы, β – константа скорости необменной сорбции (фиксации) ^{90}Sr твердой фазой почвы, V – скорость направленного (конвективного) переноса ^{90}Sr в почве в целом (плюс означает направление вниз, минус – направление вверх). Варианты решений обозначены буквами а, б и т.д. (фикс) означает, что при данных значениях параметров практически все количество ^{90}Sr в профиле почвы фиксировано. Прочерк означает, что адекватного решения не найдено. То же в табл. 3–5.

смаывая зависимость от доз CaCl_2 для разных сроков миграции (а доз значительно больше, чем сроков), можно говорить о наличии тенденции роста заглупления вышеобозначенных долей ^{90}Sr с увеличением дозы. Но имеются значительные отклонения от этой тенденции.

Посмотрим теперь на зависимость оценок параметров миграции от роста дозы внесения CaCl_2 . Для параметров D и D_k прослеживается тенденция к росту по всем вариантам моделей, хотя имеются и оценки, выпадающие из этой тенденции. Рост параметров до определенного предела соответствует работе [7]. Параметр V при малых дозах соли и на контрольном варианте (без соли) достоверно не отличался от нуля, а при больших дозах его значение сильно колебалось от больших по-

ложительных до больших отрицательных значений. Возможно, это связано с неустойчивостью физических свойств почвы при сильном засолении. Было отмечено уже к 5 годам после внесения больших доз соли явное частичное разрушение биоценоза, выразившееся в падении всех деревьев.

Для диффузионной модели с кинетикой фиксации во всех случаях, кроме одного, имелись адекватные варианты решений, показывающие возможность как частичной, так и полной фиксации ^{90}Sr , т.е. остановку миграции в последнем случае. Все же и здесь прослеживается тенденция к росту L_1 с увеличением дозы внесения соли. Для кинетического параметра β такая тенденция про-

Таблица 3. Оценки параметров моделей миграции ^{90}Sr через 7 лет после внесения CaCl_2
Table 3. ^{90}Sr migration model parameters estimates 7 years after CaCl_2

Доза внесения, кг/м ²	Диффузионная модель, мгновенный источник на поверхности	Диффузия из слоя 0–4 см		Диффузия из слоя 0–6 см		Диффузионная модель с кинетикой необменной сорбции (фиксацией)		Конвективно- диффузионная модель, мгновенный источник на поверхности	
	$D \times 10^8$, см ² /с	$C_0(0-4)$	$D \times 10^8$, см ² /с	$C_0(0-6)$	$D \times 10^8$, см ² /с	$L_1 \times 10^8$, см ² /с	$\beta \times 10^9$, 1/с	$D_k \times 10^8$, см ² /с	$V \times 10^9$, см/с
10	15	–	–	≈80	≈9	а) 20 б) 40 в) 70–100	1–2 4.5–7.0 10–18 (фикс)	20	–6
20	45	≈100	≈45	75–80	45–50	а) 40 б) 60 в) 80–100 г) 200	0.01 1 4–5 8 (фикс)	30–40	5–11
30	75	–	–	≈60	≈70	а) 80 б) 90 в) 100 г) 600	≈0.1 ≈0.5 2 16–20 (фикс)	≈80	≈–5

смачивается только для срока 9 лет после внесения соли.

Если сопоставлять диффузионные параметры по времени миграции, то можно видеть, что при небольших дозах внесения соли оценки этих параметров уменьшаются от 5 к 9 годам, а при больших дозах такой однозначности нет. Эти результаты вполне соответствуют тому, что получено без использования моделей миграции (табл. 1).

Распространение соли в глубь почвы, увеличивая засоление, должно было бы увеличивать значения диффузионных параметров со временем [7], но наблюдается противоположная тенденция. В рамках рассмотренных моделей ее можно связать с постепенной фиксацией ^{90}Sr . При больших же дозах внесения соли вероятно начинают играть роль и другие эффекты, указанные выше. Например, возможен осмотический поток почвенной влаги вверх к солевому фронту (отрицательные значения параметра V), изменения физических свойств почвы в результате коагуляции коллоидов, разрушение биоценоза и др. Возможно, даже полное быстрое промывание солей вглубь почвы (ниже зоны загрязнения). Нельзя забывать также о роли природного варьирования свойств почв, возможной неравномерности разброса соли и о точности измерения концентраций.

Для облегчения восприятия результатов, представленных в табл. 2–4, мы провели обобщение полученных оценок параметров моделей миграции

(табл. 5). Итоги обобщения показали следующее: со временем (не учитывая срок 7 лет) значения диффузионных параметров (D , D_k , L_1) уменьшались при дозах внесения соли 0–6 кг/м² и слабо изменялись при больших дозах внесения. Результаты для 7 лет показали неустойчивость этой закономерности при самых больших дозах внесения соли. Значение параметра β имело тенденцию к росту со временем.

Вообще говоря, устойчивость параметров модели миграции во времени может служить одним из критериев адекватности конкретной модели. Однако в полевых условиях имеется много входящих обстоятельств, как было указано выше, которые не учитываются моделями и которые затрудняют использование этого критерия. Выше было показано на измеренных экспериментальных данных отсутствие явного увеличения заглупления ^{90}Sr со временем. Формально это лучше всего соответствует модели с кинетикой фиксации со значениями β , заметно отличающимися от нуля. Диффузионная модель миграции не предусматривает такой возможности, а для конвективно-диффузионной возможна приблизительная компенсация между диффузионным потоком в глубь почвы и конвективным переносом вверх (перенос вверх может быть обусловлен и корневым поглощением радионуклида травяным покровом). Такую ситуацию по параметрам мы получили для 5 лет миграции после внесения средних доз соли (табл. 2). О преимуществе в дан-

Таблица 4. Оценки параметров моделей миграции ^{90}Sr через 9 лет после внесения CaCl_2
Table 4. Estimates of Migration Models parameters ^{90}Sr 9 years after CaCl_2

Доза внесения, кг/м ²	Диффузионная модель, мгновенный источник на поверхности	Диффузия из слоя 0–4 см		Диффузия из слоя 0–6 см		Диффузионная модель с кинетикой необменной сорбции (фиксацией)		Конвективно- диффузионная модель, мгновенный источник на поверхности	
	$D \times 10^8$, см ² /с	$C_0(0-4)$	$D \times 10^8$, см ² /с	$C_0(0-6)$	$D \times 10^8$, см ² /с	$L_1 \times 10^8$, см ² /с	$\beta \times 10^9$, 1/с	$D_k \times 10^8$, см ² /с	$V \times 10^9$, см/с
0	1.2–1.7	30	1.8–2.0	≈13	≈1.7	а) 2 б) 7	0.5–2.6 7–10 (фикс)	1.0–1.5	–1...+1.8
0.1	1.2–1.9	≈35	≈2	≈10	≈3	а) 3 б) 6 в) 9	2–4 5.5–8.5 ≥8.5 (фикс)	1.2–1.7	–1...+1
0.5	4–5	35–45	6	25	6	а) 6 б) 12 в) 18 г) 30	0.2–2 3–5 6–8.5 10–12 (фикс)	4.3–5.3	–3...+1
2	–	≈60	≈2.5	≈16	≈8	–	–	1.5–2.0	9
3.5	≈10	для слоя 5–20 см		для слоя 7–23 см		а) 20 б) 40 в) 60–80	3 6–7 (фикс) 9–10 (фикс)	для слоя 0–10 см	
		32	6	≈13	20			2–3	4.2–4.3
		для слоя >20 см		для слоя 23–45 см				для слоя >10 см	
		20	40	≈13	50			40	4.2–4.3
6	–	≈30	≈20	≈30	150	–	–	для слоя 0–20 см	
								≈8	≈–2
10	≈19	≈50	≈15–20	≈25	26	а) 20 б) 50 в) 90 г) 200	0.9–1.0 6–7 (фикс) 12 (фикс) 20–30 (фикс)	10–13	5
20	14–18	50	19–21	30	17–21	а) 30 б) 60 в) 100 г) 600	2–3 5–7 9–10 50 (фикс)	14–19	–5...+3
30	≈50	≈30	≈110	≈20	≈120	а) 60 б) 90 в) 200 г) 600	≈1 ≈2.5–3.0 ≈10 ≈25–30 (фикс)	–	–

ной ситуации модели с фиксацией говорит также то, что варьирование значений ее параметров (L_1 и β) по времени не превышало 2–3 раз, тогда как для параметров других моделей варьирование было значительно больше (табл. 5).

С ростом дозы внесения соли диффузионные параметры (включая L_1) увеличивались с колебаниями и большим размахом варьирования по дозам, а β изменялось неопределенно и с меньшим

размахом. Скорость фиксации всегда была больше нуля. Это соответствует высказыванию в ([13], с. 62) о том, что во всех почвах ВУРС со временем возрастает количество фиксированных форм ^{90}Sr .

Ранее в лабораторных диффузионных опытах для этой почвы без внесения солей было получено значение $D \approx 7 \times 10^{-8}$ см²/с [14], что не противоречит данным табл. 5 при малых дозах внесения соли. Использование конвективно-диффузион-

Таблица 5. Обобщенные оценки диффузионных параметров моделей миграции ^{90}Sr
Table 5. Generalized estimates of diffusion parameters of migration model ^{90}Sr

Дозы внесения CaCl_2 , кг/м ²	Число лет после внесения соли									Размах варьирования медиан	
	5			7			9				
	$D, D_k \times 10^8$, см ² /с	$L_1 \times 10^8$, см ² /с	$\beta \times 10^9$, 1/с	$D, D_k \times 10^8$, см ² /с	$L_1 \times 10^8$, см ² /с	$\beta \times 10^9$, 1/с	$D, D_k \times 10^8$, см ² /с	$L_1 \times 10^8$, см ² /с	$\beta \times 10^9$, 1/с		
0–0.1	$\frac{9}{6.7-14.5}$	$\frac{10}{8-30}$	$\frac{3.5}{1.6-10}$	–	–	–	$\frac{1.7}{1.2-1.9}$	$\frac{6}{3-7}$	$\frac{5.5}{2.6-8.5}$	D, D_k	1.7–9
										L_1	6–10
										β	3.5–5.5
0.5	$\frac{6.5}{5.5-7.5}$	$\frac{10}{8-30}$	$\frac{11}{2.4-22}$	–	–	–	$\frac{5.2}{4.5-5.9}$	$\frac{15}{10-21}$	$\frac{5.5}{2.8-8.9}$	D, D_k	5.2–6.5
										L_1	10–15
										β	5.5–11
2–3.5	$\frac{60}{36-94}$	$\frac{90}{72-260}$	$\frac{6.5}{2-19}$	–	–	–	$\frac{7}{2.5-25}$	$\frac{50}{36-65}$	$\frac{7}{6-9}$	D, D_k	7–60
										L_1	50–90
										β	6.5–7
6	$\frac{95}{86-102}$	$\frac{100}{85-200}$	$\frac{15}{13-33}$	–	–	–	$\frac{20}{14-85}$	–	–	D, D_k	20–95
										L_1	–
										β	–
10	$\frac{10}{8-16}$	$\frac{40}{35-45}$	$\frac{4.3}{3.4-5.2}$	$\frac{15}{12-18}$	$\frac{55}{34-78}$	$\frac{5.8}{2.6-9.4}$	$\frac{17}{15-20}$	$\frac{70}{40-120}$	$\frac{7}{3.5-16}$	D, D_k	10–17
										L_1	40–70
										β	4.3–7
20	$\frac{18}{14-21}$	$\frac{40}{30-50}$	$\frac{5}{3-6}$	$\frac{45}{41-45}$	$\frac{80}{60-100}$	$\frac{4}{1-5}$	$\frac{18.5}{16-20}$	$\frac{80}{50-225}$	$\frac{7}{4-9.5}$	D, D_k	18–45
										L_1	40–80
										β	4–7
30	$\frac{115}{98-132}$	–	–	$\frac{75}{72-78}$	$\frac{95}{88-225}$	$\frac{2}{0.5-16}$	$\frac{110}{80-115}$	$\frac{145}{80-300}$	$\frac{6.5}{2.6-14}$	D, D_k	75–115
										L_1	95–145
										β	2–6.5
Размах варьирования медиан	6.5–115	10–100	3.5–15	15–75	55–95	2–5.8	1.7–110	6–145	5.5–7		

В числителе – медианы, в знаменателе – квартили.

ной модели для данных о 20-летней миграции ^{90}Sr в этой же почве в условиях ВУРС также без внесения солей с предположением о зависимости параметров D_k и V от глубины показало колебания значений V от отрицательных до положительных значений и рост значений D_k в пределах верхних 20 см от 1×10^{-8} до 3×10^{-7} см²/с [15]. Колебания значений V и нижнее значение D_k полностью соответствуют данным табл. 4, а рост D_k с глубиной на порядок величины считаем результатом неоправданной детализации модели. С другой сто-

роны, этот рост соответствует предпосылкам двухкомпонентной модели.

Из табл. 6 видна четкая тенденция к увеличению относительного содержания (доли) водорасстворимого ^{90}Sr с глубиной для всех сроков и доз внесения соли. Этот эффект может трактоваться по-разному, но мы считаем, что он определялся недостаточным временем для установления равновесия между твердой и жидкой фазами почвы (что соответствует модели миграции с кинетикой сорбции-фиксации). Медианные значения K также довольно четко увеличивались со временем.

Таблица 6. Содержание водорастворимого ^{90}Sr (% от валового содержания в слое) в слоях почвы при разных сроках миграции и разных дозах внесения CaCl_2 **Table 6.** Water-soluble content ^{90}Sr (% of total content per layer) in soil layers at different migration times and different doses of CaCl_2

Доза CaCl_2 , кг/м ²	Глубина, см	1 год			5 лет			9 лет			Размах варьирования медиан
		^{90}Sr	K	Медиа на K	^{90}Sr	K	Медиа на K	^{90}Sr	K	Медиа на K	
0	0–20	3.2	30	30	1.9	52	52	2.9	34	34	30–52
6	0–20	12.7	6.9	7.4 (0–40)	2.4	41	29 (0–40)	1.1	90	63 (0–40)	6.9–63
	20–40	11.2	7.9	6.9 (0–60)	5.7	17	17 (0–60)	2.7	36	36 (0–60)	
	40–60	14.4	5.9		6.1	15		3	32		
10	0–20	9.2	9.9	8.9 (0–40)	3.2	30	33 (0–40)	1.8	55	66 (0–40)	7.9–66
	20–40	11.2	7.9	7.9 (0–60)	2.7	36	30 (0–60)	1.3	76	55 (0–60)	
	40–60	17.8	4.6		5.6	17		3.1	31		
20	0–20	10	9.0	8.9 (0–40)	1.4	70	95 (0–40)	1.1	90	95 (0–40)	8.8–95
	20–40	10.2	8.8	8.8 (0–60)	0.8	120	70 (0–60)	1.0	99	90 (0–60)	
	40–60	14.6	5.9		6.3	15		2.5	39		
30	0–20	10.6	8.4	8.0 (0–40)	1.7	58	35 (0–40)	0.8	120	120 (0–40)	7.6–120
	20–40	11.6	7.6	7.6 (0–60)	8.1	11	12 (0–60)	0.8	120	120 (0–60)	
	40–60	14.9	5.7		7.9	12		1.9	52		
Размах варьирования		3.2–17.8	4.6–9.9(30)	6.9–8.9	0.8–8.1	11–120	12–95	0.8–3.1	31–120	34–120	

Зависимость же K от доз внесения CaCl_2 была разная при различных сроках миграции: через 1 год после внесения соли этой зависимости фактически не было, через 5 лет она проходила через максимум, а через 9 лет отмечено однозначное возрастание K . Последний эффект довольно неожиданный (противоречит лабораторному опыту [7]), он обсуждается ниже.

Из теории диффузии в пористых средах, в том числе в почве, известно, что коэффициент диффузии связан (упрощенно) с коэффициентом распределения гиперболической зависимостью [4, 16]

$$D = \frac{D_1 a + bK}{m + nK},$$

где D_1 – коэффициент диффузии в жидкой фазе (почвенном растворе), a , b , m , n – коэффициенты. При больших значениях K получаем

$$D = D_1 a / (nK) + b/n.$$

Интересно с этой точки зрения рассмотреть полученные нами данные, а именно сопоставить диффузионные параметры (табл. 5) и коэффициенты распределения (табл. 6), полученные независимо друг от друга. Такое сопоставление пока-

зано на рис. 4. Если для 5 лет после внесения соли ожидаемое снижение диффузионных параметров с ростом K имеет место хотя бы приблизительно, то для 9 лет получена обратная картина. Считаем, что это, скорее всего, связано именно с продолжающейся во времени необменной сорбцией. Для обменной части ^{90}Sr , которая участвует в миграции, значение K должно быть значительно ниже, и ожидаемая зависимость диффузионных параметров от K , возможно, будет соблюдаться. Ясно, что вопрос требует дальнейших исследований. Отметим также, что в завышении значений K некоторую роль могла играть и низкая точность определения малых концентраций ^{90}Sr в водной вытяжке.

ВЫВОДЫ

1. Изучена миграция ^{90}Sr в условиях лесного ландшафта (территория ВУРС) на серой лесной почве при внесении CaCl_2 на поверхность почвы в широком диапазоне доз.

2. Найдено, что зависимости глубины проникновения ^{90}Sr по профилю почвы и параметров трех динамических моделей миграции от времени миграции и доз внесения соли неоднозначны.

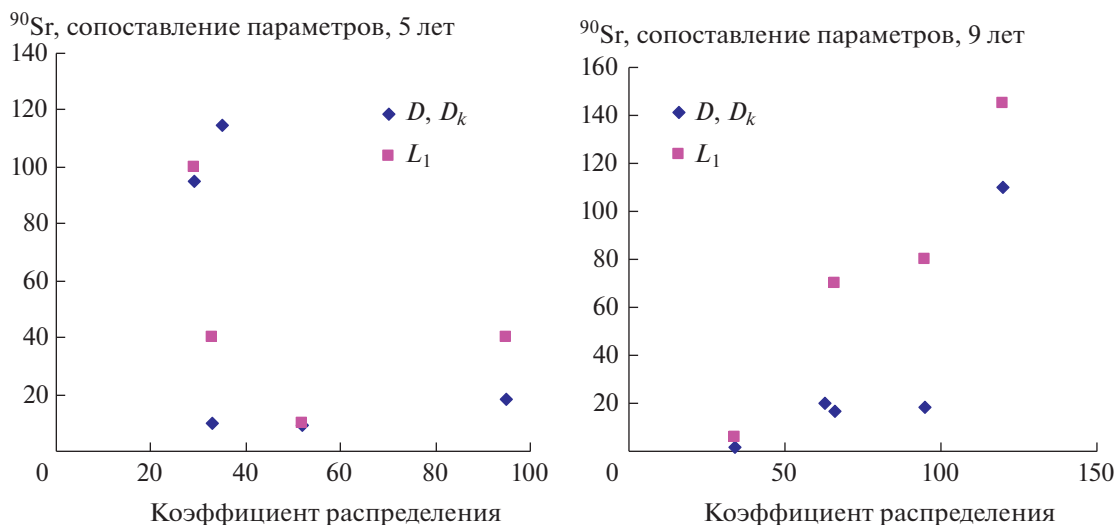


Рис. 4. Связь параметров моделей миграции ^{90}Sr с коэффициентами распределения (K) при разных дозах внесения CaCl_2 . Используются медианные значения параметров и K .

Fig. 4. Relationship of the Parameters of the ^{90}Sr Migration Models with the Distribution Coefficient (K) at Different Doses of CaCl_2 Application. The Median Values of the K Parameters are Used.

Тем не менее можно с большой вероятностью говорить о постепенной фиксации ^{90}Sr , в результате чего миграция замедляется со временем.

3. Ожидаемое уменьшение диффузионных параметров с ростом коэффициента распределения ^{90}Sr в почве наблюдалось только для 5 лет после внесения соли, а через 9 лет получилась обратная картина. Вопрос требует дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радиоэкологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС: Биологические эффекты, миграция, реабилитация загрязненных территорий / Под ред. Н.И. Санжаровой и С.В. Фесенко. М.: РАН, 2018. 278 с. [Radioekologicheskie posledstviya avarii na Chernobylskoy AES: biologicheskie efekty, migratsiya, reabilitatsiya zagryaznennykh territoriy / Pod red. N.I. Sanzharova and S.V. Fesenko. M.: RAN, 2018. 278 p. (In Russian)]
2. Махонько К.П. Вид профилей концентрации продуктов деления в почве при глобальных и локальных выпадениях // Радиоактивные изотопы в почвах и растениях: Сб. тр. по агрономической физике. Вып. 18. 1969. С. 48–56. [Machonyko K.P. Vid profiley concentration produktov deleniya in soil pri globalnykh vyapadeniyakh // Radioaktivnye isotopy in soils and plants: Sb. trudov po agronomicheskoy fizike. V. 18. 1969. P. 48–56. (In Russian)]
3. Махонько К.П., Чумичев В.В. О проникновении некоторых продуктов деления в почву // Радиоактивные изотопы в почвах и растениях: Сб. тр. по агрономической физике. Вып.18. 1969. С. 57–74. [Machonyko K.P., Chumichev V.B. O proniknovenii nekotorykh produktov deleniya in soil // Radioaktivnye isotopy in soils and plants: Sb. trudov po agronomicheskoy fizike. V. 18. 1969. P. 57–74. (In Russian)]
4. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах: Физико-химические механизмы и моделирование / Под ред. Р.М. Алексахина. М.: Энергоиздат, 1981. 98 с. [Prokhorov V.M. Migration radioaktivnykh zagryazneniy in soils: Fiziko-khimicheskie mekhanizmy i modelirovaniye / Pod red. R.M. Alexakhina. M.: Energoizdat, 1981. 98 p. (In Russian)]
5. Константинов И.Е., Скотникова О.Г., Солдаева Л.С., Сисицина Т.И. Прогнозирование миграции Cs-137 в почве // Почвоведение. 1974. № 5. С. 54–58. [Konstantinov I.E., Skotnikova O.G., Soldaeva L.S., Sisigina T.I. Prediction of Cs¹³⁷ migration in soils // Pochvovedenie. 1974. № 5. P. 54–59. (In Russian)]
6. Корнеев Н.А. К чистой среде, чистому миру и светлым помysłам (комбинат “Маяк”, ВУРС, ОНИС в памяти и сердце). Изд. 2-е. Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ, 2019. 104 с. [Korneev N.A. K chistoy srede, chistomu miru i svetlym pomyslam (combinat “Mayak”, VURS, ONIS v pamyati and serdce). Izd. 2. Obninsk: FGBNU VNIIRAE, 2019. 104 p. (In Russian)]
7. Прохоров В.М., Фрид А.С. Влияние солевой концентрации почвенного раствора на скорость диффузии в почве микроколичеств стронция // Радиохимия. 1965. Т. VII. Вып. 4. С. 496–498. [Prokhorov V.M., Frid A.S. Influence of salt concentration in the soil solution on the diffusion rate of strontium micro-quantities in soil // Radiochemistry. 1965. V. VII. Issue 4. P. 496–498. (In Russian)]
8. Прохоров В.М., Фрид А.С. Связь между адсорбцией и скоростью диффузии микроколичеств стронция в почве // Радиохимия. 1966. Т. VIII, Вып. 6. С. 695–696. [Prokhorov V.M., Frid A.S. Relationship between adsorption and diffusion rate of strontium mi-

- cro-quantities in soil // Radiochemistry. 1966. V. VIII. Issue 6. P. 695–696. (In Russian)]
9. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Закономерности варьирования величин диффузионных параметров вертикальной миграции тяжелых металлов и фтора в разных почвах при загрязнении // Агрохимия. 2020. № 11. С. 53–65. [Frid A.S., Borisochkina T.I. Factors influencing the diffusion parameters of the vertical migration of heavy metals and fluorine in different soils during pollution // Agrochimiya. 2020. № 11. С. 53–65. (In Russian)]
 10. Фрид А.С., Граковский В.Г. Диффузия ^{137}Cs в почвах // Почвоведение. 1988. № 2. С. 78–86. [Frid A.S., Grakovskiy V.G. Cesium-137 diffusion in soils // Pochvovedenie. 1988. № 2. P. 78–86. (In Russian)]
 11. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974, 215 с. [Pavlotskaya F.I. Migratsiya radioaktivnich produktov globalnich vyupadeniy in soils. M.: Atomisdat, 1974, 215 p. (In Russian)]
 12. О поведении радиоактивных продуктов деления в почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае / Под ред. проф. В.М. Клеchkовского. М.: АН СССР, 1956. (Перепечатка: “XXXVII Радиоэкологические чтения, посвященные действит. члену ВАСХНИЛ В.М. Клеchkовскому. Обнинск, 27 ноября 2008 г. / Под ред. акад. РАСХН Р.М. Алексахина”. Обнинск: ГНУ ВНИИСХРАЭ. 2009. С. 83–266) [O povedenii radioaktivnykh produktov deleniya in soils, ich postuplenii in plant and nakoplenii v uroszae / Pod red. Prof. V.M. Klechkovskogo. M.: AN SSSR, 1956. (Pererechatka: “XXXVII Radioekologicheskie chteniya, posvyaschennye deistvit. chлену VASCHNIL V.M. Klechkovskomu. Obninsk, 27 november 2008 / Pod. red. akad. RASCHN R.M. Alexakhina. Obninsk: GNU VNIISCHRAE, 2009. P. 83–266. (In Russian)]
 13. Казаченок Н.Н. Геоэкология техногенных радиоактивных изотопов: Монография. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2017. 283 с. [Kazachonok N.N. Geoekologiya technogennykh radioaktivnykh isotopov: Monographiya. Mogilev: Beloruss.-Rossyiskii universitet, 2017. 283 p. (In Russian)]
 14. Граковский В.Г. Диффузия ионов в почвах // Техногенное воздействие на почвы и их плодородие; методы контроля: Научн. тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1991. С. 44–53. [Grakovskiy V.G. Diffuziya ionov in soils // Technogennoe vozdeystvie na pochvy i ich plodorodie; metody kontrolya: Nauchnye trudy Pochvennogo inst. im. V.V. Dokuchaeva. M., 1991. P. 44–53. (In Russian)]
 15. Голикова И.Н. Математическое моделирование вертикальной миграции радионуклидов в почве // Физико-химические аспекты плодородия почв Нечерноземной зоны. Бюлл. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. Вып. XXXI. М., 1984. С. 49–52. [Golikova I.N. Matematicheskoe modelirovanie vertikalnoy migratsion radionuklidov in soils // Fiziko-khimicheskie aspekty plodorodiy почв Nechernozemnoy zony. Bull. Pochvennogo inst. im. V.V. Dokuchaeva. Issue XXXI. M., 1984. P. 49–52. (In Russian)]
 16. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Techn. Report Ser. № 472. Vienna: IAEA, 2010.

Influence of Calcium Chloride on Vertical Migration of ^{90}Sr in Gray Forest Soil

V. G. Grakovsky^a and A. S. Frid^{a, #}

^a Soil Institute V.V. Dokuchaev, Moscow, Russia

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

Vertical migration of ^{90}Sr was studied in forest landscape (region of EURT) on gray forest soil in condition of application of different doses of CaCl_2 on the soil surface. It was found that the dependence of ^{90}Sr penetration depth along the soil profile on the duration of migration and salt application rates is ambiguous. Dependences of parameters of three dynamical models on the duration of migration and salt application rates are ambiguous Nevertheless, gradual fixation of ^{90}Sr and consequent migration slowing down over time are most likely. The range of medians estimates of diffusion parameters in three migration models for all doses of salt was $(6.5–115) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ for 5 year term after salt application (8 year term after contamination) и $(1.7–145) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ for 9 year term after salt application (12 year term after contamination). The range of medians estimates of fixation parameters was of $(3.5–15) \times 10^{-9} \text{ 1/s}$ (0.11–0.47 1/yr) and $(5.5–7) \times 10^{-9} \text{ 1/s}$ (0.17–0.22 1/yr) for 5 and 7 years respectively. Estimates of traditionally applied distribution coefficients for the content of water-soluble ^{90}Sr (the ratio of the exchangeable form to the content in the soil solution) become overestimated in condition of noticeable fixation.

Keywords: ^{90}Sr , vertical migration in soil, gray forest soil, EURT, application of CaCl_2 , parameters of migration dynamical models, ^{90}Sr fixation, water-soluble ^{90}Sr