

УДК 632.122.1: 546.16(470.56)

## МИГРАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ФТОРА В ПОЧВАХ ОРЕНБУРГСКОЙ ТЕХНОГЕННОЙ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ПРОВИНЦИИ И ЕГО ПРОГНОЗ НА 2020 ГОД

© 2019 г. А. С. Фрид<sup>1,\*</sup>, Т. И. Борисочкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Почвенный институт им. В.В. Докучаева  
119017 Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Россия

\*E-mail: asfrid@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2018 г.

После доработки 28.09.2018 г.

Принята к публикации 12.01.2019 г.

Оценены параметры моделей миграции Cr, Ni, Cu, Pb, F в почвах зоны техногенной биогеохимической провинции Восточное Оренбуржье, где сосредоточены многочисленные предприятия черной и цветной металлургии, химической промышленности и др., и имеет место многолетнее загрязнение почв. Анализировали результаты полевых обследований 1980-х гг. и использовали диффузионную и конвективно-диффузионную модели миграции, которые в большинстве случаев отвечали критериям адекватности. Найденные величины диффузионных параметров не выбиваются из ряда показателей, опубликованных другими авторами: “кажущиеся” коэффициенты диффузии лежат в диапазоне  $(0.2-27) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Рассчитан прогноз загрязнения профилей почв на 2020 г., который может быть сопоставлен с очередным мониторинговым обследованием.

*Ключевые слова:* миграционное поведение в почвах, тяжелые металлы, фтор, Оренбургская техногенная биогеохимическая провинция, прогноз на 2020 г.

DOI: 10.1134/S0002188119040057

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе проанализированы результаты обследований, проведенных сотрудниками лаборатории химии почв Почвенного института им. В.В. Докучаева в 1980-х гг. в восточной части Оренбургской обл. на территории природной биогеохимической провинции [1–3]. На этой территории находятся выходы к земной поверхности руд Fe, Cu, Zn, Ni, Co, что повышает содержание этих элементов в почвообразующих породах и почвах. Здесь на время обследования действовали многочисленные мощные предприятия черной и цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности, энергетической и машиностроительной индустрии, техногенные выбросы которых превратили природную геохимическую провинцию в техногенную [1, 2]. Оценка степени загрязнения почв и растений на время обследования приведена в указанных работах.

Цель работы – оценка параметров вертикальной миграции в почвах некоторых загрязняющих веществ из аэрогенных выбросов на территории данной техногенной провинции. Знание этих па-

раметров позволяет осуществлять ретроспективный и перспективный прогнозы загрязнения профиля почв для целей мониторинга и пополнит базу данных аналогичных параметров для разных регионов и почв.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов были выбраны те ситуации, где хорошо прослежены существенные градиенты валовых концентраций элементов по глубине почв, ясно свидетельствующие, с одной стороны, об аэрогенном загрязнении поверхности, с другой стороны, о передвижении загрязняющих элементов (в какой бы форме они не попадали на поверхность почвы) в результате совокупности различных почвенных процессов. Это позволило в дальнейших миграционных расчетах использовать валовые содержания в почве за вычетом фоновых содержаний. Для определенности ниже представлены конкретные профили валовых содержаний из работ [1–3].

В районе г. Новотроицка расположено несколько крупных предприятий, включая Орско-Халиловский металлургический комбинат (ныне

**Таблица 1.** Валовое содержание хрома и никеля в почвах в окрестности Орско-Халиловского металлургического комбината, мг/кг [2]

Глубина, см	Cr		Ni	
	найдено	прогноз на 2020 г.	найдено	прогноз на 2020 г.
0.5 км восточнее комбината, залежь				
0–1	718	954/986(711)	448	582/415
1–5	556	857/816(638)	332	519/385
5–10	403	702/616(514)	226	419/329
10–20	280	498/432(349)	178	289/237
20–30	–	316/292(223)	–	176/136
30–40	–	213/205(178)	–	115/73
40–50	–	161/156(167)	–	86/43
Суммарно сверх фона	>4960	13500/11900(6750)	>3750	8060/7140
2 км южнее комбината, залежь				
0–1	680	967/695	460	535/442
1–5	530	874/635	330	480/376
5–10	480	724/528	206	394/273
10–20	290	523/374	180	278/157
20–30	–	339/245	–	173/94
30–40	–	229/192	–	112/82
40–50	–	171/178	–	81/80
Суммарно сверх фона	>5100	14500/7020	>3210	8020/3440
8 км юго-западнее комбината, совхоз им. Шевченко, залежь, черноземно-луговая почва в пойме р. Урал				
0–1	427	–	665	932/699(734)
1–5	467	–	459	656/509(595)
5–10	278	–	178	352/277(309)
10–20	159	–	204	190/148(164)
20–30	–	–	–	170/135(160)
Суммарно сверх фона	Фон неясен	–	>2390	3820/3480(3100)
ОДК		–		80

Примечание. Прочерк – нет данных. Для прогнозов: над чертой – по диффузионной модели, под чертой – по конвективно-диффузионной модели, в скобках – для 2-го варианта величин параметров соответствующей модели. То же в табл. 2, 3.

ОАО “Уральская сталь”), работающий с 1955 г. (табл. 1).

В г. Медногорске с 1939 г. работает медно-серный комбинат. Окружающие ландшафты сильно пострадали в результате существенного подкисления верхнего слоя почв кислотными выбросами, и вблизи комбината и на 7-км удалении от него заметно уменьшилось содержание не только обменного Са в точках отбора проб, но и валового Са вблизи комбината (табл. 2).

В г. Кувандык с 1954 г. работает Южно-Уральский криолитовый завод, почва в окрестностях загрязнена фтором и другими веществами (табл. 3). По данным из Интернета (сайт knowledge), в 2012 г. проведена консервация основного производства, предполагающая в дальнейшем его

реконструкцию. В 1980-х гг. сотрудниками Почвенного института здесь было проведено 2 серии отборов почвенных проб [2, 3].

Валовое содержание фтора в почвах определяли спектрально-эмиссионным методом с просыпкой пробы в стабилизированную дугу переменного тока с пределом обнаружения 50 мг/кг. Водорастворимый фтор в почвах определяли потенциометрическим методом с помощью фтор-селективного электрода и буфера Tisab (pH 6.5) [3].

Валовое содержание тяжелых металлов (ТМ) и макроэлементов в почвах определяли рентгенофлуоресцентным методом [2]. Агрохимические свойства почв определяли в соответствии с методическими указаниями, изложенными в работе [4].

Таблица 2. Валовое содержание меди и свинца, макроэлементов и агрохимические свойства почвы в окрестностях Медногорского медно-серного комбината [2]

Глубина, см	Cu		Pb		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Гумус	N <sub>общий</sub>	pH <sub>вод</sub>	pH <sub>сол</sub>	H <sub>г</sub>	Обменные			Подвижные		
	найденно	прогноз на 2020 г.	найденно	прогноз на 2020 г.												Ca	Mg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
																					мг-экв/100 г
0.5 км от комбината, подветренная сторона, верхняя треть склона сопки, маломощный дресвяно-щелбистый горный чернозем																					
0-10	3900	6410/4800	1350	2080/1540	62.6	16.7	9.75	3.15	2.95	2.30	7.2	0.38	4.28	3.88	18.6	32.4	2.6	1.9	24.1	4.0	
10-20	465	1410/1160	127	445/406	63.0	16.3	8.55	4.44	3.06	2.28	6.4	0.40	7.05	6.10	1.7	57.5	5.4	6.2	14.4	7.4	
20-27	73	320/274	59	98/85	61.6	16.8	8.66	5.00	3.22	2.29	5.9	0.31	7.32	6.90	0.87	79.0	4.9	3.6	15.4	9.4	
30-40	100	110/106	20	33/30	60.7	17.0	8.64	6.34	2.76	2.17	4.8	0.34	7.56	6.05	0.61	100	4.6	2.9	13.7	9.4	
50-65	102	-	20	30/29	61.7	15.5	8.27	7.41	2.65	2.10	3.7	0.21	7.72	6.91	0.58	170	4.5	2.7	11.3	10.1	
Суммарно сверх фона	41700	77900/58900	14400	25100/19200																	
7 км на В-Ю-В от комбината, плато, чернозем южный, залежь																					
0-1	758	1070/851	292	375/309	69.4	14.1	7.15	1.81	2.51	2.89	-	-	4.10	3.73	21.5	11.4	2.0	21.8	46.9	2.7	
1-5	187	406/368	114	214/185	65.5	14.9	6.45	1.79	1.81	3.20	-	-	5.29	4.38	13.9	21.2	3.4	14.6	46.9	4.0	
5-10	132	55/78	42	71/51	66.8	14.5	6.41	1.92	1.60	3.32	-	-	5.60	4.70	10.8	21.0	4.6	20.0	26.1	8.1	
10-20	80	28/76	33	28/30	61.7	15.2	7.92	8.26	2.35	2.18	-	-	6.12	4.67	8.6	20.6	2.6	44.2	15.4	69.3	
20-35	60	28/76	22	27/30	62.1	15.4	7.80	7.72	2.55	2.10	-	-	8.17	6.90	0.66	40.6	3.7	47.8	19.7	81.9	
35-50	30	28/76	15	27/30	63.5	15.2	7.16	4.75	2.74	2.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50-60	20	28/76	91	27/30	65.5	17.0	8.61	2.43	2.85	2.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60-70	20	28/76	18	27/30	65.0	14.7	6.09	2.87	2.43	2.36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Суммарно сверх фона	2080	2760/2020	1300	1290/1000																	
ОДК		66		65																	

**Таблица 3.** Содержание фтора в почвах окрестностей Южно-Уральского криолитового завода, мг/кг

1-я серия отбора проб [2]			2-я серия отбора проб [3]			
Глубина, см	F валовой		Глубина, см	F валовой		F водорастворимый
	найдено	прогноз на 2020 г.		найдено	прогноз на 2020 г.	
2 км на С-3 от завода, верхняя треть склона сопки			0.5 км от завода, межсочная равнина, злаково-разнотравная ассоциация, подстилка 0–3 см, горизонт А тяжелосуглинистый 3–20 (22) см (площадка 1)			
0–1	1400	1970/1500	0–3	1800	2580/1970	–
1–5	560	1010/850	3–10	820	1520/1260	46
5–10	300	384/333	10–25	520	627/561	20
10–20	300	300/300	25–40	540	506/525	2.1
			40–50	540	504/525	1.1
Суммарно сверх фона	2140	4930/3570		6690	15200/10000	
3 км восточнее завода, целина (лесополоса) у подножья сопки			1.5 км на С-3 от завода, нижняя треть склона пологой сопки, полынно-типчакково-ковыльное сообщество, горизонт А задернованный (0–12(14) см) с включениями щебня до 1–2 см, ниже 32 см горизонт ВС – сильнощебнистый тяжелый суглинок слабовскипающий (площадка 2)			
0–1	1820	2320/1710	0–2	1400	1960/1550	–
1–5	830	1630/1190	2–13	1300	1540/1240	27
5–10	510	839/593	13–25	540	1000/799	15
10–20	380	387/351	25–38	410	649/524	0
			38–50	–	470/411	
			50–80	–	369/372	
Суммарно сверх фона	>4890	>10500/6150		>15200	30100/19600	
			7 км на С-3 от завода, полынно-типчакково-разнотравная ассоциация, горизонт А суглинистый с включениями щебня (0–15(18) см), ниже 35(37) см горизонт ВС – сильнощебнистый суглинок (площадка 3)			
			0–3	390	–	3.0
			3–18	540	–	3.0
			18–28	390	–	0
			28–35	290	–	0
ПДК		–			–	10

Примечание. На контрольной (фоновой) площадке в верхних горизонтах почвы валовое содержание F = 290 мг/кг, водорастворимого F = 1.1 мг/кг [3].

В экспериментальных материалах исследований, представленных в работах [1, 2], в качестве контроля в отношении уровней загрязнения почвенного покрова была принята площадка с почвенным разрезом на целинно-залежном поле около железнодорожной станции Сара, расположенной в 25 км восточнее г. Медногорска и в 50 км западнее г. Орска. Почва – чернозем южный, характеристики ее представлены в табл. 4. В мате-

риалах исследования [3] в качестве контроля взята площадка, находящаяся в 30 км от криолитового завода (почва – чернозем обыкновенный).

При анализе и обработке полученного ранее экспериментального материала для оценки параметров миграции ТМ и фтора были использованы 2 динамические модели.

1. Диффузионная модель предполагала наличие постоянного (усредненного за много лет за-

**Таблица 4.** Валовой состав и агрохимические свойства почвы контрольного (фонового) разреза, многолетняя залежь, почва – чернозем южный тяжелосуглинистый [2]

Глубина, см	Cr	Ni	Cu	Pb	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Гумус	N <sub>общий</sub>	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	H <sub>г</sub>	Обменные				Подвижные		
	мг/кг				%											Ca		Mg		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
	a		б		a		б		мг-экв/100 г			мг/100 г										
0–1	151	43	29	14	–	–	–	–	–	–	7.9	0.45	7.1	6.2	1.75	50	–	5.7	–	15.9	96	3.2
1–5	118	40	24	19	60.2	13.2	6.20	2.40	1.73	2.21	6.1–7.1	0.39	7.7	6.8	0.85	65	21	4.5	3.6	5.5	79	4.8
5–10	108	41	26	18	59.4	13.8	6.02	2.46	1.77	2.05	5.9–6.8	0.35	7.65	6.6	0.87	63	24	5.6	3.1	7.7	31	4.3
10–20	118	41	27	17	61.0	12.8	5.91	2.28	1.93	2.00	5.8–6.7	0.46	7.8	6.8	0.55	77	25	6.0	3.5	5.2	23	5.4
20–27	96	40	27	18	60.5	13.4	5.42	3.45	2.10	2.40	3.5–4.9	0.25	7.9	6.9	0.44	134	23	7.0	4.5	4.9	20	7.4
27–43	100	41	27	19	59.1	14.3	5.58	2.05	2.00	2.44	2.3	0.20	7.9	6.9	0.55	105	24	6.2	3.8	4.9	20	7.4

Примечания. 1. Содержание гумуса различно в разных таблицах работы [2], поэтому указан диапазон величин. 2. Обменные Ca и Mg определяли двумя методами: в графе *a* – в вытяжке ацетата аммония, в графе *б* – по Пфефферу (вытяжка хлористого аммония в 70%-ном спирте для удаления легкорастворимых солей и подавления растворения карбонатов).

грязнения) потока загрязняющего элемента через поверхность почвы;

2. Конвективно-диффузионная модель предполагала на поверхности почвы массообмен элемента между аэрогенными выпадениями и почвой (также усредненный за много лет).

Параметры моделей миграции предполагались постоянными по глубине и времени как результат многолетнего усреднения реальных изменений почвенных условий и скоростей почвенных процессов. Найденные таким образом параметры называли “кажушимися”.

Математическая запись указанных моделей для полубесконечной среды взята из известных публикаций и представлена в одной из предыдущих работ [5]. В качестве начального (до загрязнения) распределения элемента по глубине почвы принята в общем случае убывающая экспоненциальная зависимость типа

$$P(x) = a + b \exp(-rx) \quad \text{при } t = 0 \quad \text{и } x > 0,$$

отражающая биологическое накопление элемента через корневые системы растений. Здесь  $P(x)$  – валовая концентрация элемента в почве на глубине  $x$ ,  $t$  – время от начала загрязнения,  $a$ ,  $b$ ,  $r$  – коэффициенты.

Диффузионная модель:  $\partial P / \partial t = D \partial^2 P / \partial x^2$ , при  $x = 0$  поток элемента равен  $f_0$ . Решение этого уравнения, которое непосредственно использовали при поиске оценок параметров, выглядит следующим образом:

$$P(x, t) = 2f_0 \sqrt{(Dt/\pi)} \exp(-x^2/(4Dt))$$

$$- f_0 x \operatorname{erfc}(x/(2\sqrt{Dt})) + a + 0.5b \exp(r^2 Dt - rx) \times \operatorname{erfc}(-x/(2\sqrt{Dt}) + r\sqrt{Dt}) + 0.5b \exp(r^2 Dt + rx) \times \operatorname{erfc}(-x/(2\sqrt{Dt}) + r\sqrt{Dt}).$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии элемента в почве в целом.

Конвективно-диффузионная модель представлена уравнением:

$$\partial P / \partial t = D_k \partial^2 P / \partial x^2 - V \partial P / \partial x.$$

При  $x = 0$  условие массообмена  $-D_k \partial P / \partial x + VP = VP_{\text{вход}}$ . Здесь  $D_k$  – коэффициент конвективной диффузии элемента в почве в целом,  $V$  – скорость переноса элемента в почве в целом с потоками (в том числе, влаги),  $P_{\text{вход}}$  – “условная” концентрация элемента, поступающая с потоком через поверхность почвы. Решение этого уравнения достаточно громоздко и представлено в работе [5].

В рассматриваемой в данной работе ситуации (табл. 4) не было оснований учитывать биологическое накопление элементов, по которым исследовали загрязнение почв, поэтому коэффициенты  $b$  и  $r$  принимали равными нулю. Плотность почв (за неимением конкретных данных) принимали неизменной по глубине.

Процедура поиска оценок параметров моделей миграции состояла в следующем. Для каждой глубины определяли диапазон концентрации, исходя из ошибки измерения (если она известна), или задавая ее в виде 10%-ной относительной ошибки; в результате получали коридор (интервал) концентрации по глубине. Задавая различ-

ные комбинации величин параметров модели ( $f_0$ ,  $D$ ,  $a$  – для диффузионной и  $D_k$ ,  $V$ ,  $P_{\text{вход}}$ ,  $a$  – для конвективно-диффузионной) и рассчитывая величины  $P(x, t)$ , подбирали такие комбинации, чтобы рассчитанные концентрации по всем глубинам укладывались в вышеуказанный коридор. Такой подход позволял получить одновременно диапазоны параметров.

Кроме того, для признания модели адекватной экспериментальным данным сравнивали содержание загрязняющего элемента в почве (за вычетом фонового – параметр “а”) с расчетным по модели входом загрязняющего элемента в почву за известное время. Если отклонение составляло  $>5$  ед. во 2-й значащей цифре, то модель признавали недостаточно адекватной.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из 3-х почвенных разрезов, имеющих широкий набор почвенных характеристик (табл. 2, 4), 2 разреза относятся к южному чернозему и один – к дресвяно-щепнистому горному чернозему. (Остальные разрезы химически и физико-химически не охарактеризованы). Сопоставим первые 2 разреза; наиболее яркая картина видна для показателей почвенной кислотности – в верхних 20 см почвы в 7 км от медно-серного комбината произошло резкое подкисление; сравнение по другим показателям затруднено из-за недостаточно подробного описания методов анализа. В дресвяно-щепнистой почве (0.5 км от комбината) сильное подкисление затронуло верхние 10 см почвы.

Рассмотрим найденные оценки параметров моделей миграции элементов, загрязнивших почвы. Для Сг и Ni в окрестностях Орско-Халиловского комбината они показаны в табл. 5. Найденные фоновые концентрации показали довольно широкий размах, особенно для Сг; в эти диапазоны в основном попали фоновые содержания из контрольного разреза (табл. 4). Но одновременно это означает большой разброс в оценке фактического суммарного загрязнения почвы сверх фона.

Для Сг обе модели оказались недостаточно адекватными для точки, расположенной в 8 км от комбината в пойме р. Урал, при этом параметры диффузионной модели ничем особым не отличались от других точек (0.5 и 2 км), а параметры конвективно-диффузионной модели отличались сильно – наличием достоверного конвективного переноса Сг вглубь почвы и более низкой величиной  $D_k$ .

Для Ni по тем же критериям недостаточно адекватными можно считать вариант (Б) конвек-

тивно-диффузионной модели (точка на 2 км) и вариант (А) диффузионной модели (точка на 8 км). Для Ni достоверный конвективный перенос вниз по профилю отмечен для точки 0.5 км и варианта (А) для точки 8 км.

Входной поток и входная концентрация элементов для Сг и Ni не показали четкой ожидаемой закономерности их уменьшения с расстоянием от комбината; возможно, сыграли свою роль особенности рельефа и/или равномерное распределение концентраций этих элементов по частицам аэрозолей разных размеров, оседающих на разных удалениях от комбината. Возможно также влияние и других источников загрязнения.

Обратимся теперь к параметрам миграции Си и Pb в окрестности Медногорского медно-серного комбината (табл. 6). Оценка фоновых содержаний в этом случае в основном близка к тем, что получена в контрольном разрезе, за исключением Си в ближайшей к комбинату точке (0.5 км). Обе модели миграции адекватны во всех случаях, кроме варианта (А) для Си (0.5 км) конвективно-диффузионной модели. Аэрогенные потоки в почву обоих элементов здесь закономерно уменьшаются с расстоянием от комбината. Интересно также, что в 3-х случаях из 4-х найден достоверный конвективный перенос элементов вглубь почвы.

Рассмотрим оценки параметров миграции фтора (табл. 7). Кроме 1-й площадки, во 2-й серии отбора оценки фонового содержания близки к тому, что указывали авторы работы [3]. Следует отметить 3-ю площадку 2-й серии отбора, где максимум концентрации явно “оторвался” от поверхности почвы (табл. 3), что соответствовало явному конвективному переносу фтора (если не было других нарушений почвенного покрова) и соответственно неприменимости чисто диффузионной модели. Но и конвективно-диффузионная модель в использованном варианте оказалась недостаточно адекватной. Еще можно отметить, что только в одном случае (среди адекватных моделей) найден достоверный конвективный поток фтора вглубь почвы.

Интересно также, что в обеих сериях отбора валовое содержание фтора в почвах (сверх фона) увеличивалось с расстоянием от завода (от 2 до 3 км и от 0.5 до 1.5 км); на 7 км от завода во 2-й серии отбора содержание элемента снижалось. Скорее всего, это было связано с высотой труб производства и размером аэрозолей.

Попробуем сопоставить полученные величины коэффициентов диффузии ( $D$ ) и конвективной диффузии ( $D_k$ ) с имеющимися характеристи-

**Таблица 5.** Параметры моделей миграции Cr и Ni в почвах окрестностей Орско-Халиловского металлургического комбината, срок загрязнения 30 лет

		Диффузионная модель				Конвективно-диффузионная модель					
Фон, мг/кг	$D \times 10^8$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$f_0 \times 10^7$ , $\text{мг}/(\text{см}^2 \text{ с})$	Вошло в почву по модели		Найдено в почве сверх фона	Фон, мг/кг	$D_k \times 10^8$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9$ , $\text{см}/\text{с}$	$C_{\text{вх}}$ , мг/кг	Вошло в почву по модели	
										Мг/см <sup>2</sup>	
50–200	13–20	50–85	6390	3760–6760	(А) 0–250 (Б) 110–220	5–16.5 3.7–8.0	–11...–9 –1...+0.8	440–470 680–760	4260 4620	2760–7760 3360–5560	
Хром, 0.5 км восточнее комбината, залежь											
0–250	10–27	40–105	6860	3100–8100	100–250	3–9	0–0.6	650–730	4430	3100–6100	
Хром, 2 км южнее комбината, залежь											
60–100	17–25	48–55	4870	3280–4080 *	130–190	1.4–1.45	2.80–2.95	290–310	1250	1790–2680*	
Хром, 8 км Ю-3 комбината, залежь, черноземно-луговая почва в пойме р. Урал											
60–75	10–20	35–45	3780	3190–3490	5–50	8–11	0.5–1.3	370–410	3920	3690–4590	
Никель, 0.5 км восточнее комбината, залежь											
35–80	10–25	35–45	3780	3010–3910	(А) 40–120 (Б) 30–60	2.5–5 2.5–4	–1...0 1.6	410–450 350–370	2310 2130	2210–4210 3410–4010*	
Никель, 2 км южнее комбината, залежь											
(А) 60–100	2.5–3.0	27–33	2840	3430–4230 *	(А) 120–200 (Б) 100–170	0.3–0.7 0.9–1.3	0.4–0.7 –1...+0.2	580–680 630–730	1280 1950	1540–2630 1990–3430	
(Б) 170	1.2–1.7	17–22	1850	1990							

Примечание. (А) и (Б) – разные сочетания оценок параметров моделей миграции, удовлетворяющие условию нахождения в коридоре величин концентрации. То же в табл. 6, 7, 9.

\*Модель недостаточно адекватна при сопоставлении количества элемента, найденного в почве и вошедшего в почву по модели. То же в табл. 6, 7.

**Таблица 6.** Параметры моделей миграции Cu и Pb в почвах окрестностей Медногорского медно-серного комбината, срок загрязнения 46 лет

Диффузионная модель					Конвективно-диффузионная модель					
Фон, мг/кг	$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$f_0 \times 10^7$ , мг/(см <sup>2</sup> с)	Вошло в почву по модели	Найдено в почве сверх фона	Фон, мг/кг	$D_k \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$V \times 10^9$ , см/с	$C_{вх}$ , мг/кг	Вошло в почву по модели	Найдено в почве сверх фона
			мг/см <sup>2</sup>						мг/см <sup>2</sup>	
Медь, 0.5 км восточнее комбината, верхняя часть склона сопки, маломощный дресвяно-щебнистый горный чернозем										
100	2.4–2.8	310–340	47200	41600	(А) 100	1.45–1.65	0.6–0.75	5450–5950	30800	41600*
					(Б) 100	2.1–2.25	–1...+0.05	6900–7500	45300	41600
Медь, 7 км на В-Ю-В от комбината, плато, залежь, чернозем южный										
0–55	0.23–0.33	10.5–12.5	1670	1640–4520	40–110	0.06–0.12	0.15–0.25	680–820	925	1070–2470
Свинец, 0.5 км восточнее комбината, верхняя часть склона сопки, маломощный дресвяно-щебнистый горный чернозем										
10–50	2–3.1	100–110	15200	13900–14900	18–40	1.5–2.1	0.25–0.43	1800–2400	12000	14100–14700
Свинец, 7 км на В-Ю-В от комбината, плато, залежь, чернозем южный										
17–37	0.4–0.9	4.5–6.5	798	588–1010	20–40	0.15–0.37	0.01–0.3	260–350	614	558–918

**Таблица 7.** Параметры моделей миграции фтора в почвах окрестностей Южно-Уральского криолитового завода, сроки загрязнения 32 года (1-я серия отбора) и 30 лет (2-я серия отбора)

Диффузионная модель					Конвективно-диффузионная модель					
Фон, мг/кг	$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$f_0 \times 10^7$ , мг/(см <sup>2</sup> с)	Вошло в почву по модели	Найдено в почве сверх фона	Фон, мг/кг	$D_k \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$V \times 10^9$ , см/с	$C_{вх}$ , мг/кг	Вошло в почву по модели	Найдено в почве сверх фона
			мг/см <sup>2</sup>						мг/см <sup>2</sup>	
1-я серия отбора, 2 км на С-3 от завода, верхняя треть склона сопки										
270–330	0.3–0.6	21–29	2520	1990–2740	270–330	0.15–0.28	0.01–0.3	1300–1700	2050	1990–2740
1-я серия отбора, 3 км восточнее завода, лесополоса у подножья сопки, целина										
290–350	1.5–1.6	52	5250	4490–5690	320–360	0.7–0.85	–0.5...+0.01	1680–1750	4270	4290–5090
2-я серия отбора, 0.5 км от завода, межсопочная равнина, почва тяжелосуглинистая (площадка 1)										
468–540	1.5–3.7	70–85	7330	5740–8360	450–600	0.8–1.4	–0.03...+0.8	1800–2200	5600	5140–9040
2-я серия отбора, 1.5 км на С-3 от завода, нижняя треть склона пологой сопки, почва тяжелосуглинистая задернованная с включениями щебня (площадка 2)										
300–400	15–25	130–160	13700	13700–17500	290–450	8–13	–2...+1	1400–1700	13100	12300–17900
2-я серия отбора, 7 км на С-3 от завода, почва суглинистая с включениями щебня (площадка 3)										
–	–	–	–	–	280–295	1.9–2.4	7	310–315	3190	4910–5400*

ками почв, рельефа, расстояния от источников загрязнения там, где миграционные модели адекватны (табл. 8). Для хрома никакой конкретной информации для удалений 0.5 и 2 км нет, но величины этих параметров близки между собой. Для никеля имеются еще данные для 8 км, где указана черноземно-луговая почва в пойме р. Урал, а ве-

личины параметров в этом случае значительно меньше, чем на более коротких удалениях. Можно предположить, что черноземно-луговая почва обладает значительно большей способностью к сорбции Ni, чем почвы на меньших удалениях. Для Cu и Pb информации значительно больше (табл. 2): уменьшение параметров миграции с

удалением от источника можно связать с утяжелением гранулометрического состава почвы и увеличением содержания подвижного фосфора (вероятно связывающего эти элементы) при том, что в обоих случаях верхние слои сильно подкислены. Диффузионный параметр миграции фтора увеличивался с расстоянием в обеих сериях отбора, но не образовал общую закономерность совместно для 2-х серий. При этом не видно связи с содержанием водорастворимого фтора; единственное, на что можно указать (связанное с ростом параметра миграции), это на появление щебнистости на площадке с удалением 1.5 км, где параметры имели наибольшие величины.

Сопоставим теперь полученные величины диффузионных параметров миграции элементов с имеющимися литературными данными, для этого воспользуемся сводкой из работы [6] с добавлениями для Cr [7] (табл. 9); для фтора такая информация не найдена. Величины  $D$  ( $D_k$ ) для Cr близки к средним показателям для минеральных почв; для Ni – к средним для кислых почв (на черноземно-луговой почве – к средним для песчаных и суглинистых почв). Показатели Cu: для дресвяно-щебнистой почвы – ближе к песчаным и суглинистым, для южного чернозема – к глинистым почвам; Pb: для дресвяно-щебнистой почвы – ближе к среднему для песчаных, для южного чернозема – к суглинистым и глинистым почвам. Таким образом, полученные в настоящей работе величины диффузионных параметров не выбиваются из ряда опубликованных, хотя последние во многих случаях не относятся к многолетним полевым измерениям.

Нельзя обойти вниманием и оценку загрязнения почв с точки зрения имеющихся в настоящее время нормативов. В работах [1–3] констатировали загрязнение почв и растений по отношению к фоновым территориям. Если же сравнивать данные табл. 1–3 с нормативами (слой 0–5(10) см почвы), то получаем, что содержание Ni уже в 1980-х гг. превышало ОДК (80 мг/кг) в 3–5 раз и более, содержание Cu превышало ОДК для кислых почв (66 мг/кг) в 5–50 раз, содержание Pb для тех же почв (ОДК 65 мг/кг) – в 2–20 раз, содержание водорастворимого F (ПДК 10 мг/кг) – в 2–4 раза. В связи с этим странно звучит утверждение Государственного доклада за 2014 год [8, с. 92] о том, что в почвах сельскохозяйственных земель области нет превышения ПДК по подвижным формам ТМ, а только в единичных случаях – по валовому их содержанию, и это превышение не связано с техногенными причинами. Можно предположить, что это противоречие связано с

**Таблица 8.** Сводка полученных диффузионных параметров для адекватных моделей миграции

Элемент	Удаление от предполагаемого источника загрязнения, км	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$
Cr	0.5	13–20	5–16.5; 3.7–8.0
	2	10–27	3–9
Ni	0.5	10–20	8–11
	2	10–25	2.5–5
	8	1.2–1.7	0.3–0.7, 0.9–1.3
Cu	0.5	2.4–2.8	2.1–2.25
	7	0.23–0.33	0.06–0.12
Pb	0.5	2–3.1	1.5–2.1
	7	0.4–0.9	0.15–0.37
F	0.5	1.5–3.7	0.8–1.4
	1.5	15–25	8–13
	2	0.3–0.6	0.15–0.28
	3	1.5–1.6	0.7–0.85

тем, что в изученных зонах загрязнения в настоящее время нет сельскохозяйственных земель.

Так как проанализированные в данной работе экспериментальные измерения были проведены в 1980-х гг., то представляет интерес прогноз профилей загрязнений изученных веществ, например, на 2020 год, предполагая, что средняя интенсивность аэрогенного загрязнения существенно не изменилась. Результаты прогноза представлены в табл. 1–3.

Результаты прогноза достаточно неожиданны. Во-первых, конвективно-диффузионная модель во всех случаях показала меньшее суммарное загрязнение профилей почв, чем диффузионная модель. Во-вторых, по диффузионной модели загрязнение профилей почв во всех случаях должно увеличиваться к 2020 г., кроме Pb на удалении 7 км от Медногорского комбината (вероятно, последнее связано с самым низким в данной работе входным потоком в почву –  $(4.5–6.5) \times 10^{-7} \text{ мг}/(\text{см}^2 \text{ с})$ ). Кроме того, практическое отсутствие дополнительного загрязнения ожидается по конвективно-диффузионной модели для Ni (2 км южнее Орско-Халиловского комбината) и для Cu (7 км от Медногорского комбината).

Из прогноза также следует, что можно ожидать заметного роста опасности загрязнения почв для

**Таблица 9.** Сопоставление литературных данных и наших оценок “кажущихся” коэффициентов диффузии ( $D$ ) тяжелых металлов в почвах

Элемент	Среда	Условия измерения	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	Источник
Cr	Разные почвы	Пересчет из величин $K_d$ для радионуклида	0.03–200 (среднее 5)	[7]
	Минеральные почвы		0.1–200 (среднее 10)	
	Почвы Оренбуржья	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{12-14}{4-11}$	
Ni	Водный раствор 8.8 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	–	670	[6]
	Разные почвы	Пересчет из величин $K_d$ для радионуклида	0.03–60 (среднее 0.7)	[7]
	Песчаные и суглинистые почвы		0.03–60 (среднее 1.4)	
	Глинистые почвы		0.04–0.8 (среднее 0.2)	
	Минеральные почвы с $\text{pH} \geq 6.5$		0.03–5 (среднее 0.2)	
	То же с $\text{pH} 5.0-6.5$		0.2–30 (среднее 3)	
То же с $\text{pH} < 5.0$	4–70 (среднее 10)			
	Почвы Египта	Орошение природными водами Орошение сточными водами	82–110 200–900	[6]
	Почвы Оренбуржья	Многолетнее аэрогенное загрязнение	(А) $\frac{10-22}{5-8}$ (Б) $\frac{1.2-1.7}{0.9-1.3}$ (черноземно-луговая)	
Cu	Водный раствор	–	700–800	[6]
	Разные почвы	Пересчет из величин $K_d$ для радионуклида	$\geq 0.08$ (среднее 0.4)	[6]
	Песчаные и суглинистые почвы		0.45–1.6 (среднее 0.8)	
	Глинистые почвы		0.08–0.15 (среднее 0.1)	
	Каолинит водонасыщенный Монтмориллонит водонасыщенный	Лабораторный опыт	420 27–95	
	Почвы Египта	Орошение природными водами	110–370	
		Орошение сточными водами	300–350	
Почвы Оренбуржья сильноподкисленные – дресвяно-щебнистый горный чернозем – чернозем южный	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{2.4-2.8}{2.1-2.3}$		
		$\frac{0.23-0.33}{0.06-0.12}$		

Таблица 9. Окончание

Элемент	Среда	Условия измерения	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	Источник
Pb	Водный раствор	–	820–950	[6]
	Выщелоченные дерново-карбонатные почвы	Многолетнее аэрогенное загрязнение	1.0–1.8	
	Дерново-подзолистая суглинистая почва	Полевой опыт 2.5 года	210 ( $D_k$ )	
	Разные почвы Песчаные почвы	Пересчет из величин $K_d$ для радионуклида	0.002–10 (среднее 0.13)	
	Суглинистые и глинистые почвы		0.002–10 (среднее 1.2) 0.002–70 (среднее 0.02)	
	Почвы Египта	Орошение природными водами Орошение сточными водами	57–200 510–640	
F	Почвы Оренбуржья сильноподкисленные дресвяно-щебнистый горный чернозем – чернозем южный	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{2-3.1}{1.5-2.1}$	
			$\frac{0.4-0.9}{0.15-0.37}$	
			$\frac{0.4-1.5}{0.2-0.8}$	
			$\frac{1.5-3.7}{0.8-1.4}$	
F	Почвы Оренбуржья – неизвестная – тяжелосуглинистая – тяжелосуглинистая щебнистая	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{15-25}{8-13}$	
			$\frac{0.4-1.5}{0.2-0.8}$	
			$\frac{1.5-3.7}{0.8-1.4}$	
			$\frac{15-25}{8-13}$	

Примечания. 1. Над чертой – оценки  $D$ , под чертой –  $D_k$  (для почв Оренбуржья). 2.  $K_d$  – коэффициент распределения между твердой и жидкой фазами почвы. 3. Указанные в скобках средние величины  $D$  рассчитаны как средние геометрические.

всех элементов по диффузионной модели (кроме одного случая для Pb) и несколько меньшего роста по конвективно-диффузионной модели.

Таким образом, очередной мониторинг в этом регионе позволил бы оценить качество данного прогноза и адекватность использованных в этом случае моделей миграции.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что диффузионная и конвективно-диффузионная модели с усредненными по времени и глубине почвы параметрами в большинстве случаев многолетнего техногенного загрязнения почв Восточного Оренбуржья адекватно описывали распределения валовых содержания тяжелых металлов и фтора по глубине почв.

2. Найденные по этим моделям “кажущиеся” коэффициенты диффузии Cr, Ni, Cu, Pb, F в местных почвах находятся в диапазоне  $(0.2-2.7) \times 10^{-8} \text{см}^2/\text{с}$  и не выбиваются из ряда показателей, полученных другими авторами.

3. Рассчитан прогноз загрязнения профилей этих почв на 2020 г., который может быть сопоставлен с данными очередного мониторинга.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Важенин И.Г.* Техногенная биогеохимическая провинция – Оренбуржье // Химизация сел. хоз-ва. 1989. № 1. С. 37–38.
2. *Важенин И.Г.* Деградация плодородия черноземных почв под воздействием техногенеза // Агрохимия. 1991. № 5. С. 85–95.
3. *Головкова Т.В., Сиволобова Т.С.* Фтор в почве окрестностей криолитового завода // Система ме-

- тодов изучения почвенного покрова, деградированного под влиянием химического загрязнения. Научн. тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1992. С. 86–89.
4. Агрохимические методы исследования почв / Под ред. Соколова А.В. М.: Наука. 1975. 656 с.
  5. 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.
  6. Фрид А.С., Гома Ботхина Саад М.А., Борисочкина Т.И. Миграция тяжелых металлов в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами (подведение итогов) // Агрохимия. 2016. № 11. С. 46–57.
  7. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Vienna: Internat. Atomic Energy Agency, 2010. Technical reports series. No. 472.
  8. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Оренбургской области в 2014 году”. Оренбург, 2015.

## Migration Behaviour of Heavy Metals and Fluorine in Soils of the Orenburg Technogenic Biogeochemical Province and Its Forecast for 2020

A. S. Frid<sup>a,#</sup> and T. I. Borisochkina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Soil Institute named after V.V. Dokuchaev  
Pyzhevsky per. 7, bld. 2, Moscow 119017, Russia

<sup>#</sup> E-mail: asfrid@mail.ru

The parameters of models for the migration of Cr, Ni, Cu, Pb, F in soils in the area of technogenic biogeochemical province of the Eastern Orenburg region, where numerous enterprises black and nonferrous metallurgy, chemical industry, etc., and has a long-standing pollution of the soil was estimated. The results of field surveys in the 1980s and used diffusion and convection-diffusion models, which in most cases met the criteria of adequacy was analyzed. It was found values of diffusion parameters do not stand out from a number of indicators published by other authors: “apparent” diffusion coefficients lie in the range  $(0.2–27) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The forecast of soil contamination profiles for 2020 was calculated, which can be compared with the next monitoring survey.

*Key words:* migration behavior in soils, heavy metals, fluorine, Orenburg technogenic biogeochemical province, forecast for 2020.