

УДК 631.42:632.112

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕННЫХ КОЛОНКАХ 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 19.12.2019 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Исследование миграции химических элементов с использованием промывания почвенных колонок имеет давнюю историю. В этих исследованиях скорости потока влаги в колонках значительно превышают скорости потоков влаги в природных условиях. Поэтому исследователи вместо анализа миграции в равновесных условиях сорбции должны анализировать миграцию с кинетикой сорбции. Это осложняет интерпретацию результатов и описание их математическими моделями миграции. Проанализированы 2 серии опытов с почвенными колонками, содержащими разные наборы измеренных показателей. Показано, что имели место различные распределения концентраций в выходных кривых и внутри почвенных колонок. При анализе опытных данных использовали модели диффузии и конвективной диффузии (дисперсии). В первой серии опытов формально допустимые величины коэффициентов диффузии в почве получены только для Са и Сu, а коэффициент конвективной диффузии (дисперсии) – для Са, Mg, К, Сu. Установлено, что SO_4^{2-} , Mn и Ni двигались по колонке со скоростью воды, т.е. в виде легко подвижных форм. Во второй серии опытов с ^{54}Mn , несмотря на использование комплексообразователей в промывающих растворах, столь легкоподвижные формы ^{54}Mn не обнаружены, по-видимому, по причине изотопного обмена с Mn почвы. Из найденных параметров моделей миграции рассчитаны оценки таких характеристик, как коэффициент распределения между твердой и жидкой фазами и коэффициент конвективной диффузии (дисперсии) в почвенных растворах.

Ключевые слова: промывание почвенных колонок, уточнение задач, модели и параметры миграции, тяжелые металлы, макроэлементы.

DOI: 10.31857/S0002188120090057

ВВЕДЕНИЕ

Опыты с промыванием почвенных колонок имеют давнюю историю. Сначала наиболее популярными были вопросы изучения гидродинамических характеристик (опыты с метками воды, несорбирующимися анионами и другими веществами) [1]. Затем стали изучать промывание сорбирующихся веществ. Для математического описания соответствующих задач использовали и используют в настоящее время в основном модели, разработанные для хроматографии (они же – модели миграции).

И в хроматографии, и в опытах с почвами часто колонки заполнены сорбентами, но задачи в этих направлениях исследований несколько различаются. Для хроматографических процессов

важно разделить смесь веществ на чистые компоненты, которые должны выходить из колонки отдельно (аналитические и препаративные задачи). А в опытах с почвой важно оценить очистку промывных вод от нежелательных веществ и/или оценить прогноз проникновения загрязняющих (или почвообразующих) веществ вглубь почвы (в том числе и легкорастворимых солей при орошении); интересен вопрос и о формах, в которых передвигаются вещества.

Известно, что условия проведения опытов в колонках как правило сильно отличаются от процессов в почвах естественного залегания, в первую очередь по скорости движения (а то и по направлению) влаги, что значительно изменяет (и/или нарушает) условия равновесия между формами почвенной влаги, формами мигрирую-

щих веществ с разной прочностью сорбции. Лизиметрические опыты в данном смысле занимают промежуточное положение. Видимо понимая данную ситуацию, исследователи при проведении опытов с почвенными колонками основное внимание уделяют оценке адекватности самих миграционных моделей и их параметров [2, 3]. Но и в этом случае каждый новый эксперимент ставит один и тот же вопрос: “так что же характеризуют полученные параметры — почвенные свойства, свойства мигранта, условия эксперимента или модель переноса [1]?”

Цель работы — провести анализ опытов по изучению миграции в почвенных колонках тяжелых металлов (ТМ) и других элементов с помощью математических моделей и указать на возникающие при этом вопросы и трудности.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проанализированы 2 серии опытов: 1-я серия — опыты по исследованию миграции ТМ, проведенные в колонках с монолитами с нарушенной структурой (авторские данные), и 2-я серия — опыты коллектива авторов по изучению миграции с использованием изотопной метки и промывания водой с различными органическими веществами-комплексообразователями [4].

Для первой серии опытов на участке вне зоны активного воздействия техногенных выбросов из стенок разреза на песчаной дерново-подзолистой почве (Albeluvisols, WRB) вырезали монолиты почвы с ненарушенной структурой (срезы и удаляя растительность) размером $10 \times 10 \times 20$ см, помещали в металлические каркасы из белой жести того же размера, доставляли в лабораторию. Зазор между стенками колонки и монолитом парафинировали для ликвидации передвижения влаги по стенкам. Одновременно отбирали смешанные образцы почвы для анализов.

Почвенные монолиты (колонки) устанавливали на воронки с полиэтиленовой сеткой и беззольными фильтрами. Верхний 3 см слой снимали, просеивали через сито 3 мм. В навеску этой почвы (в расчете на 1 см слой колонки) вносили Mn, Zn, Cu и Ni в виде сульфатов по 100 мг/кг, и навеску помещали на поверхность колонки, покрытую тонкой капроновой сеткой. Почву в колонках в таком виде компостировали 2 нед при $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности 60% от ПВ. В контрольную колонку ТМ не вносили.

Промывание дистиллированной водой после компостирования проводили в течение 5 сут, общий объем прошедшей воды — 5 л (соответствовал среднегодовой норме осадков в месте взятия проб почвы). Поддерживали постоянную высоту

столба воды над поверхностью почвы. Фильтрационные воды собирали в приемники и анализировали. После 5-ти сут промывки и стока гравитационной влаги монолиты разрезали на 1 см слои, из которых делали солянокислые вытяжки (1 н. HCl) при соотношении почва : раствор = 1 : 10 и 1-часовом взбалтывании на ротаторе.

Во 2-й серии опытов [4] использовали образцы супесчаной подзолистой почвы (Albeluvisols Harlic, WRB) из гор. АОА1, сформированной на древнеаллювиальных отложениях, стационара “Вербилки” (Московская обл.). Почвой заполняли стеклянные колонки длиной до 30 см и диаметром 1.0–1.5 см (без пузырьков воздуха); на поверхность вносили по 1 мл раствора $^{54}\text{MnSO}_4$, содержащего 1 мг Mn. В течение 2-х сут колонки непрерывно промывали дистиллированной водой, поверхностными водами стационара, экстрактами из листьев древесных пород, растворами фульвокислот с молекулярными массами 320 и 11200 и 0.01 М раствором ЭДТА. Концентрация органических веществ в водах была равна 0.6 мг/мл, скорость фильтрации в среднем — 0.1 мл/мин. Повторность опытов двух–трехкратная.

По окончании промывания колонки расчленили на слои в 1 см и определяли концентрации ^{54}Mn на радиометрической установке.

Для математического анализа полученных результатов использовали точные решения моделей диффузии и конвективной диффузии (дисперсии), подбирая начальные и граничные условия, наиболее правдоподобно отражающие постановку опытов и полученные в опытах результаты. Оценку параметров этих моделей осуществляли подбором, минимизируя различия между экспериментом и расчетом по моделям с учетом аналитических ошибок измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая серия опытов. Слой почвы 0–20 см имел следующие характеристики: гигроскопическая влажность — 0.58%, гранулометрический состав (%) по фракциям (мм): 1–0.25 — 0, 0.25–0.05 — 84.9, 0.05–0.01 — 7.9, 0.01–0.005 — 2.0, 0.005–0.001 — 2.9, <0.001 — 2.3, минералогический состав фракции <0.001 мм (%): каолинит — 15.8, гидрослюды — 16.6, смектиты и смешаннослойные слюды — 67.6. Агрохимическая характеристика представлена в табл. 1.

На рис. 1 представлены выходные кривые (концентрации в фильтратах) для измеренных в опыте показателей, на рис. 2 — кривые содержания кислоторастворимой формы ТМ в зависимости от глубины колонки.

Зафиксированные в выходных кривых элементы естественным образом разделялись на

Таблица 1. Агрохимическая характеристика песчаной дерново-подзолистой почвы (первая серия опытов)

Глубина слоя, см	рН _{KCl}	H_T^*	Поглощенные основания		P ₂ O ₅ по Кирсанову	K ₂ O по Масловой	Гумус
			Ca	Mg			
		ммоль(+)/кг			мг/кг		%
0–5 (A1)	4.5	42	9	1	105	33	1.20
5–20 (A2)	4.75	–	6	1	–	25	0.81

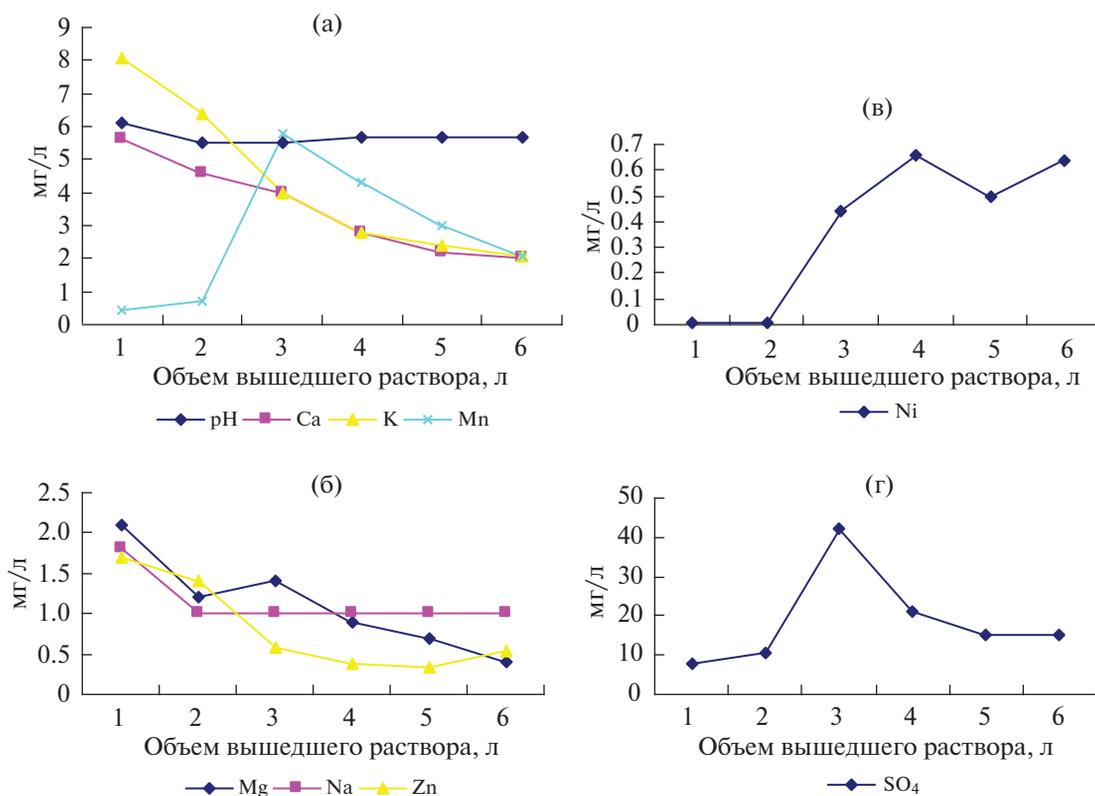
Примечание. H_T – гидролитическая кислотность. Прочерк – отсутствие данных. То же в табл. 2–5.

2 группы: 1 – элементы, которые не вносили в колонку (Ca, Mg, K, Na), 2 – элементы, которые внесли в верхний 1-см слой колонки (Mn, Zn, Cu, Ni, сульфат-ион). Концентрация элементов 1-й группы в выходящем растворе уменьшалась со временем опыта приблизительно по экспоненте (рис. 1). Для элементов 2-й группы такую закономерность отметили для Zn и Cu (для Cu концентрация практически вообще не менялась (0.02–0.01 мг/л, и на рис. 1 она не показана), для Mn, Ni и сульфат-иона на выходной кривой видны характерные для хроматографии пики концентраций. Эти обстоятельства учитывали далее при подборе вариантов моделей, их начальных и граничных условий.

Для согласования данных по выходным кривым элементов 1-й группы с составом почвы опирались на данные по поглощенным Ca и Mg и по обменному K по Масловой (табл. 1). Для элементов 2-й группы (внесенных в колонку) учитывали внесенное количество и содержание их кислоторастворимой формы в опытной и контрольной колонках (рис. 2).

Анализируя далее результаты данного опыта, надо иметь в виду, что в принципе и обменные катионы, и кислоторастворимые формы ТМ лишь условно могут характеризовать миграционно-подвижное количество элементов.

На рис. 2 можно видеть: 1 – в контрольной колонке концентрация кислоторастворимых Cu и

**Рис. 1.** Выходные кривые (первая серия опытов) при внесении тяжелых металлов.

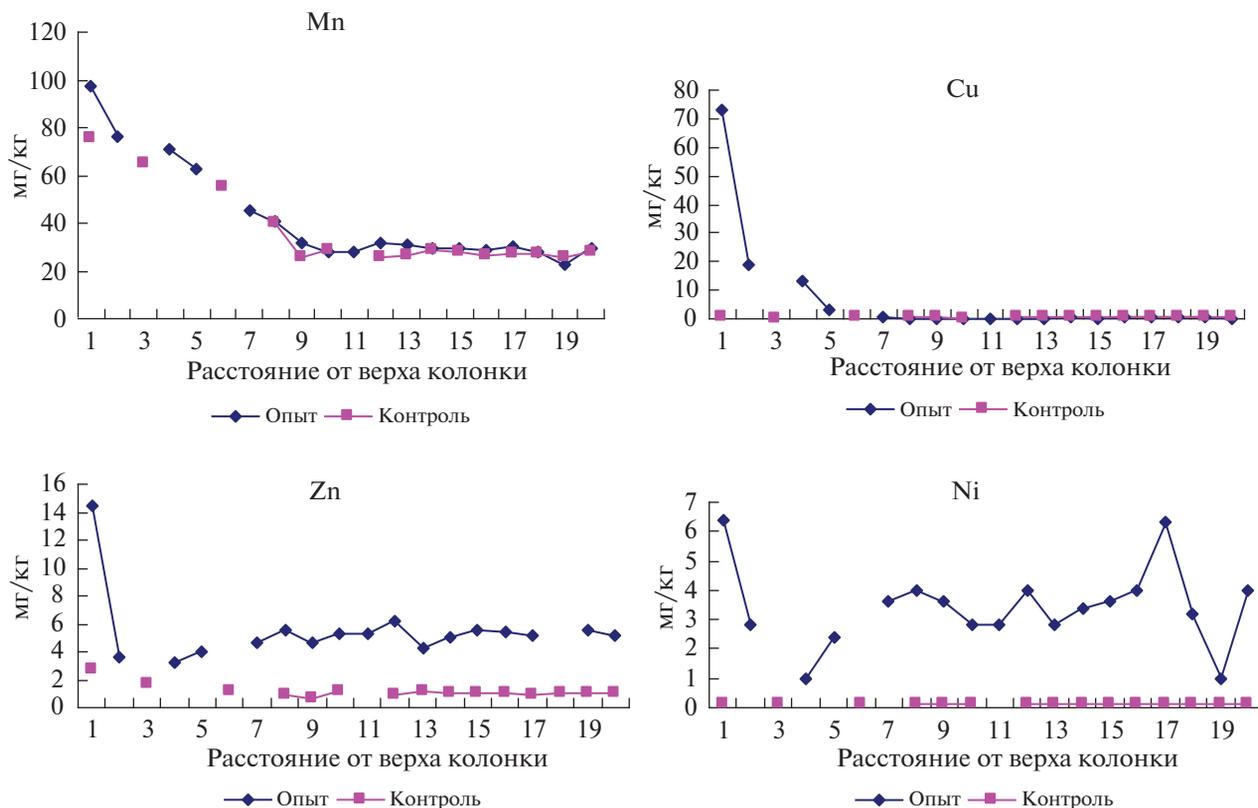


Рис. 2. Содержание кислоторастворимой формы тяжелых металлов по глубине колонки при внесении ТМ (опыт) и без внесения (контроль).

Ni одинакова по глубине, концентрация Zn – немного, а Mn – сильно повышена в верхних слоях колонки; 2 – при внесении ТМ концентрация кислоторастворимых Zn и Ni сильно повысилась на всех глубинах, концентрация Cu тоже сильно повысилась в верхних слоях, Mn – лишь немного повысилась в самых верхних слоях колонки. При этом концентрации Zn и Ni в слое внесения (0–1 см) во много раз меньше внесенного количества (100 мг/кг почвы).

Посмотрим на результаты опыта с точки зрения баланса веществ (табл. 2). Не для всех элементов оказалось достаточно данных, но там, где баланс содержания до и после промывки колонок удалось оценить, наибольшие расхождения составили 26 отн. % для сульфат-иона и 20% для Ni. Как показано ниже, даже эти показатели укладывались в пределы аналитических ошибок измерения концентрации. Поэтому с этой стороны нет оснований предполагать грубые ошибки в данных эксперимента. С другой стороны, это говорит о том, что кислоторастворимая форма изученных ТМ близка к миграционно-подвижной.

Данные табл. 2 дали возможность оценить и общую подвижность элементов (вынос фильтра-

том) в условиях опыта. Наибольший вынос (доля от внесенного количества, %) был отмечен у Mn (130) и сульфат-иона (77), наименьший – у меди (0.5), в долях от общего количества (в %) он был наибольшим у калия (39), наименьшим – у меди (0.49). Напомним, что в этом случае в расчетах были использованы кислоторастворимая и обменная формы элементов в почве.

Проанализируем далее результаты опыта для отдельных элементов с помощью моделей миграции. Начнем с 1-й группы, где изученные элементы не вносили в колонку.

Кальций. Выше было показано (рис. 1а), что для Ca выходная кривая – убывающая, следовательно, с одной стороны, можно использовать модель диффузии из колонки, имеющей исходную концентрацию, представленную в табл. 1 (и принимаемую в качестве миграционно-подвижной), в раствор приблизительно нулевой концентрации (пренебрегая влиянием потока влаги). Дополнительно допускаем, что длина колонки (18 см) значительно больше глубины диффузионного истощения и потому может считаться полубесконечной с границей внизу колонки.

Таблица 2. Условные балансы элементов в первой серии опытов, мг

Составляющая баланса	Элемент													
	Mn	Zn	Cu	Ni	Ca	Mg	K	Na	SO ₄ ²⁻					
Внесено в колонку контроль	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
опыт	12	12	12	12	0	0	0	0	0	0	0	0	134	
Кислотораствори- мая (или обменная) форма в колонке после промывки														
контроль	73.5	2.49	0.84	0.22	281	27	47.5	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
опыт	80.4	12.2	11.6	7.69	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
Вышло с фильтратом														
контроль	~0	~0	~0	~0	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
опыт	15.7	3.38	0.06	2.26	16.1	5.1	18.6	5.4	103					
Сумма до промывки	12 + 73.5 = 85.5	12 + 2.49 = 14.5	12 + 0.84 = 12.8	12 + 0.22 = 12.2	0 + 281 = 281	0 + 27 = 27	0 + 47.5 = 47.5	нд	нд	нд	нд	нд	нд	нд
Сумма после промывки	15.7 + 80.4 = 96.1	3.38 + 12.2 = 15.6	0.06 + 11.6 = 11.7	2.26 + 7.69 = 9.95	>16.1	>5.1	>18.6	>5.4	>103					
Разница	-10.6 (12%)	-1.1 (7.3%)	+1.1 (9.0%)	+2.2 (20%)	-	-	-	-	~31 (26%)					
Вышло с фильтра- том в опыте														
% от среднего	17	23	0.49	20	5.7	19	39	-	-					
Величина суммы														
% от внесенного	130	28	.50	19	-	-	-	-	≤77					

Примечание. нд – нет данных, в скобках – разница от средней величины суммы (%).

Тогда решение уравнения диффузии для концентрации (C) и количества (Q) вещества, вышедшего из колонки, имеет известный вид [5]:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf}(x/\sqrt{4Dt}), \quad (1)$$

$$Q(t) = C_0 \sqrt{4Dt/\pi}, \quad (2)$$

где x – расстояние от нижнего края колонки, t – время, C_0 – начальная концентрация миграционно-подвижного вещества в колонке, D – коэффициент диффузии вещества в почве в целом, erf – интеграл вероятности. Возведя формулу (2) в квадрат, получим

$$D = \frac{Q(t)^2}{t} \frac{\pi}{4C_0^2}, \quad (2a)$$

по которой можно рассчитать величину D , зная количество вышедшего из колонки вещества и предполагая содержание обменного Са в слое 5–20 см в качестве C_0 (аналитическая ошибка этой величины составляет в этом случае ± 15 отн. % [6]. Так как Са в опыте не вносили, то можно считать, что выход его из колонки происходил только в течение 5 сут промывания, а 2 нед компостирования не имели для миграции никакого значения.

Процедура расчетов была следующей. Для каждого из 6-ти сроков измерения концентрации вытекающего раствора сначала рассчитывали величину $Q(t)$, затем величину $Q(t)^2/t$, последнюю усредняли и подставляли в формулу (2a). Необходимо иметь в виду, что точность определения количества Са в растворах данного диапазона концентрации составляет $\pm (15–30)$ отн. % [7]. Оценив величину D , из формулы (1) легко рассчитать глубину истощения почвы ($x_{\text{ист}}$) кальцием от нижнего края колонки, например, до уровня 0.9 от C_0 :

$$C(x, t)/C_0 = 0.9 = \operatorname{erf}(x_{\text{ист}}/\sqrt{4Dt}), \quad (3)$$

величине 0.9 для erf соответствует $x_{\text{ист}}/\sqrt{4Dt} = 1.16$, отсюда $x_{\text{ист}} = 2.32\sqrt{Dt}$.

При этом можно использовать и конвективно-диффузионную модель вымывания из колонки при том же начальном условии и той же границе (внизу колонки), для которой применили условие массообмена с раствором низкой концентрации. Решение уравнения для этого случая взято из работы [8], оно громоздко и здесь не приведено. Процедура была следующей: подбирали такие величины параметров модели, чтобы расчетная и экспериментальная кумулятивные выходные кривые были близки между собой, затем для оценки глубины истощения рассчитывали профиль концентрации внутри колонки. Результаты расчетов по обоим моделям представлены в табл. 3.

Величины диффузионного параметра по 2-м моделям различаются почти на порядок, при этом они меньше, чем для разбавленных растворов. По глубине истощения почвы оба варианта моделей не противоречат предположению о полубесконечности среды. Из литературы известны величины D для почвенного раствора (не для почвы в целом) в пахотной глинистой почве – 3.8×10^{-6} см²/с [9] и полученные с помощью радиоактивной метки величины D при 25°C для кварцевого песка (0.68×10^{-6}) и для дерново-подзолистой песчаной почвы (0.25×10^{-6} см²/с) [10]. Учитывая, что в опыте использовали дерново-подзолистую песчаную почву, полученные величины D_k хорошо согласуются с литературными данными (заметим, что в той же работе [10] для серой лесной среднесуглинистой почвы получена величина 0.12×10^{-6} , а для чернозема выщелоченного тяжелосуглинистого – 0.07×10^{-6}). Таким образом, можно сделать вывод, что для Са диффузионная модель оказалась менее адекватной, чем конвективно-диффузионная.

Магний. Выходная кривая для Mg аналогична кривой для Са, поэтому использовали те же модели и алгоритмы. По диффузионной модели величина D оказалась значительно больше того, что известно для разбавленных водных растворов (табл. 3), а по конвективно-диффузионной модели величина D_k значительно меньше и кажется вполне приемлемой. Из литературных данных известна лишь одна величина D – 1.7×10^{-8} см²/с для неизвестной почвы [11, 12], которая еще меньше на 2 порядка. Скорее всего, это связано с различиями почв, чем с сильным занижением концентрации фактически миграционно-подвижного Mg. В любом случае конвективно-диффузионная модель в этом случае более адекватна, а предпосылка о полубесконечной среде не опровергнута.

Калий. В этом случае ситуация аналогична той, что для Са и Mg (табл. 3). Для почв (если не брать радиоактивные аналоги калия – Rb и Cs) в литературе приведены следующие величины D : $(0.01–0.1) \times 10^{-6}$ см²/с [11], $(0.0015–0.11) \times 10^{-6}$ (светло-серая лесная и дерново-подзолистая суглинистые почвы) [13]. Полученные нами величины D_k , как более адекватные, лишь немного больше вышеуказанных.

Натрий. Выходная кривая (рис. 1б) имеет несколько странный вид, необъяснимый используемыми в этом случае моделями миграции – концентрация раствора не зависит от времени. Хотя для этой концентрации указана точность измерения $\pm(20–30)\%$ [7, 14], похоже, что измерения проводили на нижней границе чувствительности. Кроме того, нет данных о содержании Na в почве. По этим причинам модели миграции не применяли.

Таблица 3. Оценки параметров моделей миграции в первой серии опытов

Элемент	Диффузионная модель			Конвективно-диффузионная модель			
	C_0 (почва)	$D \times 10^{6*}$, см ² /с	Глубина истощения почвы за 5 сут ($x_{ист}$), см	$D_k \times 10^{6*}$, см ² /с	$V \times 10^5$, см/с	$V/V_{вл}^{**}$	Глубина истощения почвы за 5 сут ($x_{ист}$), см
Ca	6 ммоль(+)/кг	$\frac{1.9}{8-15}$	2.1	$\frac{0.3-0.6}{8-15}$	0.09–0.1	0.008–0.009	~1.5
Mg	1 ммоль(+)/кг	$\frac{20}{5-7}$	6.8	$\frac{0.8-1.2}{5-7}$	0.25	0.022	~2.2
K	25 мг/кг	$\frac{65}{20}$	12.3	$\frac{0.4}{20}$	0.3	0.026	~1.8
Zn	5.5 мг/кг	$\frac{45}{8-21}$	10.3	$\frac{400}{8-21}$	≤0.07	≤0.006	***
	1.0 мг/кг	$\frac{1400}{8-21}$	57				
Cu	–	$\frac{0.14-0.16}{7-8}$	–	$\frac{\sim 0.5}{7-8}$	≤0.01	≤0.00086	***
Mn	–	–	–	$\frac{370}{7}$	12	1.0	***
SO ₄ ²⁻	–	–	–	$\frac{210-300}{10.8}$	13	1.1	***
Ni	–	–	–	–	1) 8.3	0.72	***
					2) 3.1	0.27	
					3) 1.7	0.15	
					4) 0.8	0.069	

*Под чертой приведены величины D для разбавленных растворов из справочников [12].

** $V_{вл}$ – скорость влаги при промывке в расчете на сечение колонки в целом (10 см/сут или 11.6×10^{-5} см/с).

***При внесении вещества сверху колонки происходит перераспределение вещества, а не истощение.

Цинк. В этом случае имеем экспериментальные данные и для выходной кривой (рис. 1б), и для кислоторастворимого Zn внутри контрольной и опытной колонок (рис. 2). Выходная кривая качественно не отличалась от вышеописанных, т.е. не содержала пика концентрации. Распределение по глубине кислоторастворимого цинка в опытной колонке не очень понятно: с одной стороны, содержание в ней примерно в 5 раз больше, чем в контрольной, а с другой стороны, четкий градиент концентрации от места внесения цинка виден только с соседним слоем (1–1.5 см). Другими словами, с одной стороны, не видно типичной картины конвективного переноса, как на выходной кривой, так и внутри опытной колонки, а с другой стороны, внесенный Zn как-то “размазался” по всей колонке.

Что же могло вызвать такое “размазывание”? Физико-химически его можно объяснить тем, что какая-то часть внесенного Zn и после компости-

рования осталась легкоподвижной и, перемещаясь с потоком влаги, сорбировалась частично твердой фазой почвы. Формально можно предположить, что конвективно-диффузионное размытие Zn в колонке было столь велико, что четкий пик концентрации не мог сформироваться.

В результате этих рассуждений использовали для Zn 2 модели миграции: диффузионную, аналогичную вышеописанной (формулы (1)–(3)) для полубесконечной среды с границей у нижнего конца колонки, и конвективно-диффузионную для полубесконечной среды с границей и мгновенным источником на верхнем конце колонки (соответствующее решение уравнения давно известно и приведено, например, в [15]). Из табл. 3 видно, что оценки величин D и D_k очень велики, для D они просто невозможны, а для D_k они могут быть частично оправданы сильным конвективным перемешиванием внутри колонки.

Известные в литературе данные для D значительно меньше, например, в сводке [12] — 3×10^{-7} см²/с и ниже, в наших данных для D и D_k разных почв — 2.3×10^{-6} и ниже (наибольшие величины — для орошаемых засоленных почв Египта) [16–18].

Медь. Концентрация на выходной кривой практически постоянная (как для Na) и очень низкая (0.01–0.02 мг/л) с полуколичественной точностью определения $\pm 50\%$ [19], поэтому выходную кривую не анализировали, тем более, что из опытной колонки вымылось лишь 0.5% имеющейся меди.

Для кислоторастворимой формы Cu ситуация более простая, чем для Zn (рис. 2) — от слоя внесения уменьшение концентрации имело вполне диффузионный характер, снижаясь до тех же величин, что в контрольной колонке. В таком случае имеем диффузию из слоя внесения в полубесконечную среду в течение 19 сут (компостирование + промывка). Решение уравнения диффузии имеет вид [5]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{h+x}{\sqrt{4Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h-x}{\sqrt{4Dt}} \right), \quad (4)$$

где C_0 — начальная концентрация вещества в слое внесения на границе полубесконечной среды, h — толщина слоя внесения. Оценка параметра D представлена в табл. 3. Использовали также конвективно-диффузионную модель для тех же условий, но для срока 5 сут (время промывания); решение получено как частный случай общего решения 3.24 из [20] (здесь не приведено из-за громоздкости).

Имеются следующие литературные данные о величинах D для меди в почвах и близких средах: водонасыщенные каолинит — 4.2×10^{-6} см²/с и монтмориллонит — $(0.27-0.95) \times 10^{-6}$ (сводка [9]); наши данные для разных почв в полевых условиях — $(0.01-6.3) \times 10^{-8}$ [21–24], отдельно для орошаемых засоленных почв Египта — $(1.2-3.6) \times 10^{-6}$ [16]. Таким образом, полученные в данной работе оценки (табл. 3) вполне разумны и подтверждают слабую зависимость D и D_k от потока влаги в отличие от других элементов, что свидетельствует о малой доле легкоподвижных форм Cu в данных условиях.

Марганец. В этом случае имеется выходная кривая с четко выраженным пиком (рис. 1а), свидетельствующая о конвективно-диффузионном процессе, и распределение по колонкам кислоторастворимого Mn (рис. 2), которые лишь немного различаются между собой практически только в слое 0–2 см. То есть внутри опытной колонки конвективно-диффузионный процесс заметно не

проявился. В то же время, по величинам баланса вещества (табл. 2) получилось, что количество Mn, вышедшее из колонки, было несколько больше, чем было внесено, и больше стало кислоторастворимого Mn в опытной колонке по сравнению с контрольной, хотя относительную разницу в балансе (12%) можно конечно отнести и к ошибкам измерения ($\pm 25\%$ по [19]).

В результате этих обстоятельств можно сделать вывод, что основная часть легко-миграционно-подвижного Mn вышла из колонки, и параметры этого процесса могут быть оценены по алгоритму из работы [15] (табл. 3). За время опыта из опытной колонки вынесено Mn на 31% больше, чем было внесено (табл. 2), следовательно, была вынесена и какая-то часть кислоторастворимого Mn. Отметим еще, что и в контрольной колонке не было равномерного распределения Mn по глубине (рис. 2), что скорее всего связано с некоторым загрязнением поверхности исходной почвы.

Найденная оценка D_k на 2 порядка превышает величину D для разбавленных растворов, а величина V равна скорости движения влаги в колонке (табл. 3), что указывает на перенос в этом случае водорастворимого Mn и на большое влияние потока влаги на перемешивание раствора в порах почвы. Только для орошаемых засоленных почв Египта найденные величины D и D_k приближались к параметрам для растворов [16], а в остальных случаях они значительно меньше [9, 11, 12, 21].

Сульфат-ион. В этом случае имеем типичную выходную кривую с пиком (рис. 1г). Обычно считается, что сульфат-ион слабо сорбируется почвами, но несколько сильнее, чем хлорид-ион, который часто используют в подобных опытах как метку воды [1]. Информации об исходном содержании сульфата в колонках не имеется. Из-за этого баланс сульфата несколько неопределенный (табл. 2), но вынесено из опытной колонки 77% от внесенного, что подтверждает возможность некоторой сорбции его почвой. Параметры миграции оценивали по выходной кривой так же, как для Mn (табл. 3). В этом случае так же, как для Mn, оценка величины D_k намного больше, чем D для раствора, а скорость конвективного переноса та же, что для воды.

Никель. Для этого элемента модельное описание процесса выглядит наиболее сложным. Выходная кривая показывает 2 пика, а кислоторастворимая форма не только сильно увеличилась внутри опытной колонки (как у Zn), но и показывает еще 2–3 пика, которые возможно вышли бы из колонки при более продолжительном промывании. В то же время баланс Ni не нарушен — весь

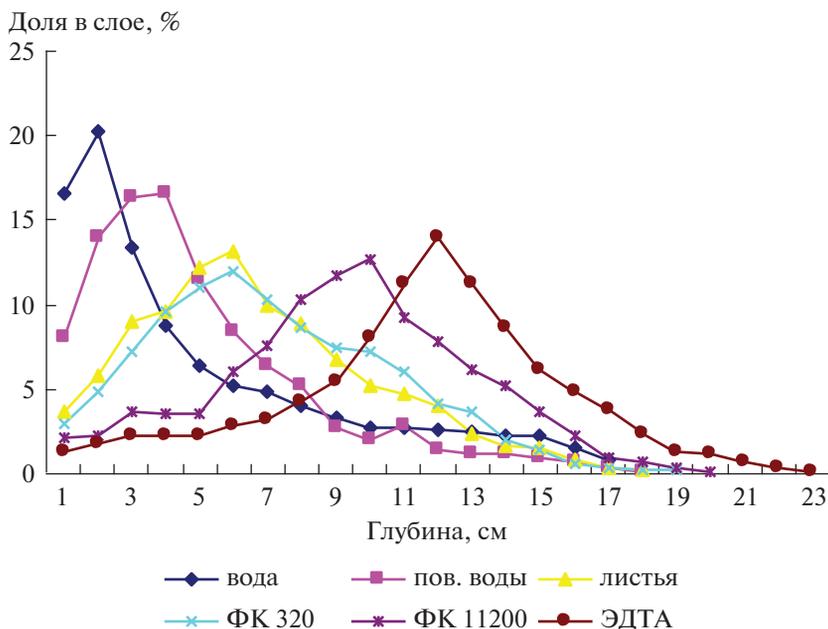


Рис. 3. Распределение ^{54}Mn по глубине почвенных колонок после 2-суточного промывания растворами: дистиллированной водой (вода), водами с поверхности почвы (пов. воды), водным экстрактом листьев (листья), водным раствором фульвокислот с молекулярной массой 320 (ФК-320), то же с молекулярной массой 11200 (ФК-11200), водным раствором ЭДТА (ЭДТА).

прирост осуществился за счет внесенного количества элемента.

Все говорит в пользу того, что имеет место существование в почве нескольких форм Ni, медленно обменивающихся между собой. Для такой многокомпонентной ситуации можно использовать упрощенный хроматографический подход с оценкой только скоростей движения пиков концентрации (табл. 3). Визуально видны 4 пика (формы Ni) с размахом скорости передвижения по колонке в 10 раз, причем самый быстрый пик двигался со скоростью 0.7 от скорости воды. Пик, намеченный в конце выходной кривой, полностью не оформился (не видна спадающая ветвь), поэтому нами не оценивался.

Таким образом, в первой серии опытов, где в колонку вносили смесь сульфатов ТМ, пришлось иметь дело с разнообразными ситуациями. Например, диффузионная модель показала формально приемлемые величины параметра D только для Ca и Cu, а конвективно-диффузионная модель — уже для Ca, Mg, K и Cu. Очень легкоподвижные формы в данной почве,двигающиеся со скоростью воды, выявились для Mn, Ni, сульфат-иона.

Вторая серия опытов. В этом случае состав вытекающего раствора не определяли, а измеряли только содержание метки ^{54}Mn в слоях толщиной 1 см почвенных колонок с разным составом промывного раствора (рис. 3).

Показано, что характер всех кривых соответствует модели конвективно-диффузионного переноса с одним основным пиком и несколькими слабовыраженными на восходящих и нисходящих ветвях. Поэтому ограничились оценкой параметров только для главных пиков. Результаты оценки представлены в табл. 4.

Отметим сразу, что во 2-й серии опытов линейная скорость воды была на порядок больше, чем в первой. Хотя почвы качественно близки (песчаная дерново-сильнопodzолистая и супесчаная podzолистая), параметры миграции Mn в них сильно различались: 1 — скорость конвективного переноса в первой серии равна скорости потока влаги, а во второй серии — на 2–3 порядка меньше; 2 — величина D_k в первой серии на 2 порядка больше, чем D в разбавленных растворах, а во второй серии — того же порядка, что и в растворах.

Укажем возможные причины таких различий. В первой серии опытов оценивали миграцию стабильных изотопов Mn, во второй — миграцию радиоизотопной метки ^{54}Mn , хотя с этой меткой вносили и стабильные изотопы Mn, да и в самой почве были наверняка соединения его стабильных изотопов. Считаем, что в подобных опытах с почвой на поведение метки влияют не только процессы, одинаковые со стабильным Mn, но и изотопный обмен со стабильным Mn почвы, который заметно замедляет миграцию метки, не сказываясь на миграции стабильных изотопов.

Таблица 4. Оценки параметров конвективно-диффузионной модели миграции ⁵⁴Mn во второй серии опытов (для основного пика)

Вариант промывки	$D_k \times 10^6$, см ² /с	$V \times 10^5$, см/с	$V/V_{вл}$
Дистиллированная вода	5.9–6.9	0.7–0.87	0.005–0.007
Поверхностные воды	12–13	1.3–1.7	0.01
Экстракт листьев	14–18	2.8–3.2	0.02
ФК-320	13–21	2.8–3.0	0.02
ФК-11200	12–25	5.3	0.04
ЭДТА	6.8–14	6.7	0.05

Примечания. 1. Величина коэффициента диффузии D для разбавленных растворов $\sim 7 \times 10^{-6}$ см²/с. Рассчитанная средняя линейная скорость воды в колонках $V_{вл} \sim 130 \times 10^{-5}$ см/с. 2. Растворы: дистиллированная вода, вода с поверхности почвы (поверхностные воды), водный экстракт листьев, водный раствор фульвокислот с молекулярной массой 320 (ФК-320), то же с молекулярной массой 11200 (ФК-11200), водный раствор ЭДТА (ЭДТА). То же в табл. 5.

Таблица 5. Оценки коэффициентов распределения (K_2 , K_d) для сорбции элементов и коэффициентов конвективной диффузии в почвенных растворах (D_{k1}) при миграции в почвенных колонках

Элемент (вариант)	K_2	K_d , мл/г	$D_{k1} \times 10^6$, см ² /с
Первая серия опытов			
Ca	160	62	150
Mg	63	24	130
K	53	20	44
Zn	≥ 230	≥ 88	≥ 190000
Cu	≥ 1600	≥ 610	≥ 1600
Mn	0.51	0.19	1100
SO ₄ ²⁻	0.38	0.14	660
Ni-1	1.1	0.40	–
Ni-4	19	7.3	–
Вторая серия опытов (⁵⁴ Mn)			
Вода	230	88	3000
Поверхностные воды	140	53	3600
Экстракт листьев	69	26	2300
ФК-320	69	26	2400
ФК-11200	34	13	1300
ЭДТА	27	10	600

Это довольно очевидное предположение можно было бы проверить, если бы изучали состав выходного раствора и распределение химических форм стабильных изотопов Mn по глубине почв в колонках.

В табл. 4 варианты опыта расположены по возрастанию скорости конвективного переноса ⁵⁴Mn (примерно в 8 раз), это возрастание вероятно связано с усилением комплексобразования метки с органическими веществами растворов и, соответственно, удержанием ее в водорастворимой форме. В то же время, величины D_k в этой серии опытов изменяются слабее (до 3 раз) и при том же порядке рассмотрения проходят через максимум.

Общее обсуждение. Используя известные теоретические детализации параметров уравнения конвективной диффузии, например, в [25] для многофазных сред, подобных почве, можно по величине $V/V_{вл}$ (табл. 3, 4) оценить такую величину, как коэффициент распределения мигрирующего вещества между твердой и жидкой фазами (K_2 – безразмерный на единицу объема и K_d (мл/г) на единицу массы твердой фазы; $K_2 = K_d d_0$, где d_0 – плотность твердой фазы).

По дисперсионной составляющей уравнения конвективной диффузии можно оценить и коэффициент конвективной диффузии в почвенном растворе D_{k1} . Результаты этих оценок представлены в табл. 5. Для расчетов использовали упрощенные формулы конвективной и дисперсионной составляющих общего миграционного переноса.

Для конвективной составляющей

$$V = V_{вл} \frac{l_0/l_1}{\theta_1 + \theta_2 K_2}, \tag{5}$$

где l_0/l_1 – коэффициент извилистости для жидкой фазы (почвенного раствора), θ_1 и θ_2 – объемные доли жидкой и твердой фаз почвы.

Для дисперсионной составляющей

$$D_k = \frac{(l_0/l_1)^2 \theta_1 D_{k1}}{\theta_1 + \theta_2 K_2}, \tag{6}$$

где D_{k1} – коэффициент конвективной диффузии в жидкой фазе (почвенном растворе). При оценке величин D_{k1} использованы параметры K_2 , полученные из формулы (5). В обеих формулах (5) и (6) в качестве одного из упрощений принята линейность изотермы сорбции.

Найденные таким образом величины коэффициентов распределения имеют вполне обычный порядок, наименьшие – у слабосорбирующегося в легких почвах аниона, а также у легковымываемых Mn и Ni. Для ⁵⁴Mn, как и ожидалось (см. выше), коэффициент распределения значительно больше, чем у стабильных изотопов Mn.

Если величины D_k только у нескольких элементов (Zn, Mn, SO₄²⁻) значительно превышали показатель D для разбавленных растворов, то величины D_{k1} уже на 2–3 порядка были больше послед-

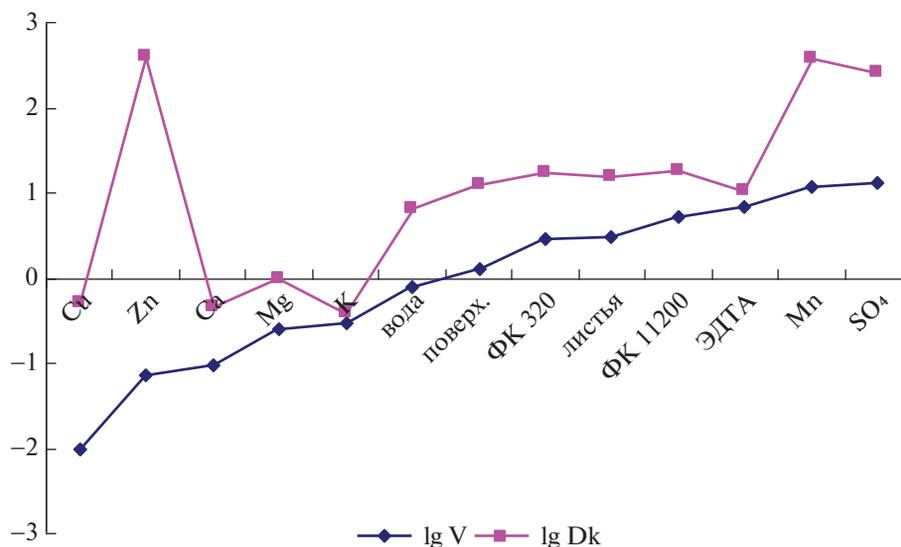


Рис. 4. Зависимость коэффициентов конвективной диффузии (дисперсии) элементов D_k от скорости их конвективного переноса V в почвах в целом для совокупности 2-х серий колоночных опытов.

них для всех элементов (кроме К) и вариантов обеих серий опытов. Это и понятно, т.к. гидродинамическое смешивание происходит именно в почвенном растворе.

Представляли интерес связи между параметрами миграции, оцененными независимо друг от друга. Так как разброс величин параметров суммы 2-х серий опытов составил несколько порядков, то использовали их логарифмическое преобразование. В результате неплохая связь обнаружена только между величинами D_k и V (рис. 4). Показано, что из общей закономерности резко выпадает только Zn, для которого получено труднообъяснимое сочетание очень высокой величины D_k и очень низкой V . Если исключить этот элемент, то получим уравнение регрессии

$$\lg(D_k \times 10^6) = 0.5384 + 1.157 \lg(V \times 10^5) + 0.3567(\lg(V \times 10^5))^2,$$

где уровень значимости уравнения — 0.005, коэффициентов регрессии — 0.02–0.001, коэффициент детерминации — 0.88, ошибка уравнения — 0.38. В упрощенном виде (без квадратичного члена) уравнение имеет вид:

$$\lg(D_k \times 10^6) = 0.838 + 0.9338 \lg(V \times 10^5),$$

где уровень значимости уравнения — 0.025, коэффициентов регрессии — 0.001, коэффициент детерминации — 0.77, ошибка уравнения — 0.50. Отметим, что найденная закономерность получилась общей для разных мигрирующих элементов и разных условий проведения экспериментов. Упрощенный вариант регрессии соответствует

известной зависимости для определения параметра гидродинамической дисперсии (шага смешения) [1, 26].

Похожая работа с почвенной колонкой описана в работе [27], где нарушенная почва сначала была насыщена раствором CaCl_2 , а затем пропускали раствор CuSO_4 . Анализировали выходные кривые на количество Cl^- , SO_4^{2-} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и электропроводность во времени на разных глубинах колонки. Для конвективно-дисперсионной модели оценивали фактор замедления (величина, близкая K_2): по данным электропроводности для сульфат-иона он был равен 1.0–1.4 (у нас — 0.38), для иона меди ~12.6, по выходной кривой для иона меди ~14 (у нас — намного больше, скорее всего из-за других условий подготовки почвы и значительно меньших концентраций почвенного раствора).

В другой типичной для этого направления работе [2] авторы пытались совместить независимые результаты, полученные в сорбционных и колоночных опытах для Cd, т.е. применить параметры изотерм и кинетики сорбции в конвективно-дисперсионной модели миграции для выходных кривых. Из этого мало что получилось, и авторам тоже пришлось решать обратные задачи для оценки параметров (но с меньшими упрощениями, чем у нас) — кроме параметров переноса и изотермы сорбции привлекали параметры кинетики обменной и необменной сорбции. При этом оценки параметров зависели как от почвы, так и от условий проведения колоночных опытов.

В работе [3] также изучали Cd, причем исследованная песчаная почва была исходно загрязнена ТМ, в том числе Cd, а авторы еще вносили стабильную метку ^{111}Cd , что сближает эту работу со второй серией опытов, исследованной нами. Показано, что в модели переноса надо учитывать нелинейность изотерм сорбции, кинетику сорбции, а параметры модели для метки и почвенного Cd где-то были близкими, а где-то — нет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опыты с промыванием почвенных колонок в основном сводятся к проверке адекватности моделей миграции, к возможности использовать для прогнозов некоторых параметров (характеристик), оцененных из более простых независимых от миграции экспериментов. Однако в подобных колоночных опытах используют достаточно большие скорости движения влаги, которые практически не встречаются в почвах естественного залегания. При таких высоких скоростях нарушаются условия равновесия между жидкой и твердой фазами почвы (возникает необходимость учета кинетики сорбции—десорбции веществ), усиливаются гидродинамические эффекты перемешивания в почвенном растворе, которые могут быть несущественными в естественных условиях. В результате параметры миграционных уравнений получаются индивидуальными в каждом опыте, не сопоставимыми с параметрами в естественных условиях, в меньшей степени отражают свойства почв и мигрирующих веществ и в большей степени — условия эксперимента. По-видимому, надо изменить постановку задачи на оценку форм, в которых передвигаются вещества, и на идентификацию возможных процессов при миграции в почве (усиленных высокой скоростью потока влаги), чему могут помочь миграционные модели. В этом (и в дальнейшем) состоит наша версия ответа на вопрос, поставленный в начале работы.

Чтобы разобраться в каждом конкретном опыте в указанных выше вопросах, необходим комплекс измерений: концентраций веществ в вытекающих растворах (выходных кривых), концентраций этих же веществ по длине почвенной колонки (хотя бы после окончания промывки). Если используют радиоактивную (или другую) метку мигрирующих веществ, то это не упрощает работу, а требует дополнительного исследования метки в выходном растворе и в почве как самостоятельного вещества.

При указанном выше подходе параметры моделей миграции оцениваются решением обратных задач тем или иным способом. Может потребоваться не одна модель миграции: одни — для выходной кривой, другие — для почвы и разных

мигрирующих веществ или для разных их форм. Иногда используют компостирование внесенных в колонку веществ перед промывкой. В течение компостирования несомненно происходит диффузия, что тоже необходимо учитывать при моделировании. Суммарные данные 2-х серий экспериментов, разобранных в данной работе, позволили найти довольно тесную связь между коэффициентами конвективной диффузии (дисперсии) и скоростями конвективного переноса веществ.

Параметры моделей миграции, оцениваемые при решении обратных задач, можно назвать первичными (внешними), при раскрытии которых, исходя из теоретических представлений, можно оценить и параметры 2-го уровня (вторичные), такие как коэффициенты сорбции (распределения между фазами почвы), дисперсионные коэффициенты почвенного раствора и другие (в зависимости от сложности модели).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раймундо-Раймундо Э., Никольский Ю.Н., Губер А.К., Ландерос-Санчес С. Оценка адекватности параметров переноса некоторых химических веществ, полученных в колоночных экспериментах // Почвоведение. 2012. № 7. С. 754—762.
2. Selim H.M., Buchter B., Hinz C., Ma L. Modeling the transport and retention of cadmium in soils: multireaction and multicomponent approaches // Soil Sci. Am. J. 1992. V.56. № 4. P. 1004—1015.
3. Seuntjens P., Tirez K., Simunek J., van Genuchten M.Th., Cornelis C., Geuzens P. Aging effects on cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns // J. Environ. Qual. 2001. V. 30. P. 1040—1050.
4. Шестаков Е.И., Карпунин А.И., Кауричев И.С., Рачинский В.В. Миграция и трансформация соединенный марганца в подзолистых почвах // Почвоведение. 1989. № 12. С. 35—47.
5. Галлямов М.О. Диффузия в полимерах: визуализация решений типичных задач диффузии. М.: КРАСАНД, 2014. 248 с.
6. Прохорова З.А., Фрид А.С. Изучение и моделирование плодородия почв на базе длительного полевого опыта. М.: Наука, 1993. 189 с.
7. ГОСТ 27384-87.
8. Van Genuchten M.Th., Alves W.J. Analytical solutions for the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation // US Department of Agriculture Technic. 1982. Bul. № 1661. 151 p.
9. Shackelford C.D. Laboratory diffusion testing for waste disposal. A Review // J. Contam. Hydrol. 1991. V. 7. P. 177—217.
10. Граковский В.Г. Диффузия ионов в почве // Технологическое воздействие на почвы и их плодородие; методы контроля. Научн. тр. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1991. С. 44—53.
11. Барбер С.А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. Механистический подход. М.: Агропромиздат, 1988. 376 с.

12. Фрид А.С. Опыт экспериментальной оценки доступности веществ почвы корням растений на основе миграционной концепции // *Агрохимия*. 1996. № 6. С. 36–46.
13. Артемьева З.С., Фрид А.С., Титова В.И. Миграционная доступность калия растениям на суглинистых почвах // *Агрохимия*. 2019. № 7. С. 16–26.
14. ГОСТ 27384–84.
15. Рыжинский М.В., Фрид А.С., Прохоров В.М. Сравнение точного и приближенного решений уравнения вынужденной диффузии при определении параметров хроматографического переноса // *Журн. физ. химии*. 1971. Т. 45. № 11. С. 2875–2879.
16. 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.
17. 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.
18. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей вертикальной миграции в почвах тяжелых металлов в окрестности завода по производству свинца и сурьмы // *Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева*. 2019. Вып. 97. С. 150–164.
19. ГОСТ 27384–2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
20. *Malkovich R.Sh. Matematika diffuzii v poluprovod. (BookFi.org).djvu*
21. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей миграции тяжелых металлов и других элементов из пиритных хвостов в первые два месяца после попадания на карбонатную песчаную почву // *Агрохимия*. 2018. № 2. С. 88–98.
22. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей миграции тяжелых металлов в ненарушенных лесных почвах в зоне воздействия сталелитейного завода // *Агрохимия*, 2018. № 3. С. 72–76.
23. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Миграционное поведение тяжелых металлов и фтора в почвах Оренбургской техногенной биогеохимической провинции и его прогноз на 2020 год // *Агрохимия*. 2019. № 4. С. 79–90.
24. Frid A.S., Borisochkina T.I. Vertical migration of pollutants in the soils of the Orenburg technogenic biogeochemical province // *SCIRESA J. Environ.* 2019. V. 3. Iss. 2. P. 46–69.
25. 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.
26. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв: Метод. руково / Под ред. Шеина Е.В. М.: Изд-во МГУ, 2001. 200 с.
27. Vogeler I. Copper and calcium transport through an unsaturated soil column // *J. Environ. Qual.* 2001. V. 30. P. 927–933.

Methodical Regularity of Studying Migration of Heavy Metals and Other Substances in Soil Columns at Pollution

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

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

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

Study of migration of chemical elements by washing soil columns has a long history. In these studies, the flow rates of moisture in the columns are significantly higher than the flow rates of moisture in natural conditions. Therefore, instead of analyzing migration under equilibrium sorption conditions researchers have to analyze migration with sorption kinetics. This complicates the interpretation of the results and their description by soil models. Two series of experiments with soil columns containing different sets of measured parameters were analyzed. It was shown that there were different distributions of concentrations in the output curves and within soil columns depending on the studied element. We used models of diffusion and convective diffusion (dispersion) in the analysis of experimental data. We obtained formally admissible values of diffusion coefficients in soil only for Ca and Cu and convective diffusion coefficient (dispersion) for Ca, Mg, K, Cu. It was found that SO_4^{2-} , Mn and Ni moved along the column at the speed of water. They are very mobile components. In the second series of experiments with ^{54}Mn isotope, washing solutions with complexing agents were used. Very mobile forms of Mn have not been recorded apparently due to isotopic exchange with soil Mn. Parameters of migration models are found. Estimates of the coefficients of the distribution of elements between the liquid and solid phases and the coefficient of convective diffusion are calculated.

Key words: irrigation of soil columns, clarification of the task, migration models and parameters, heavy metals, macronutrients.