

УДК 631.416.854-38:546.42:631.445.25

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ НА ВЕРТИКАЛЬНУЮ МИГРАЦИЮ ^{90}Sr В СЕРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЕ

© 2022 г. В. Г. Граковский¹, А. С. Фрид^{2,*}

¹Федеральный исследовательский центр “Почвенный институт им. В.В. Докучаева
119017 Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии
143050 Московская обл., Одинцовский р-н, пос. Большие Вяземы, ул. Институт, влад. 5, Россия

*E-mail: asfrid@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 23.02.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Изучена вертикальная миграция ^{90}Sr в условиях лесного ландшафта Восточно-Уральского радиоактивного следа (ВУРС) на серой лесной почве при внесении на поверхность почвы солей (NH_4Cl , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl). Отбор проб проведен через 5 и 9 лет после внесения солей (8 и 12 лет после загрязнения территории). Найдено, что глубины проникновения ^{90}Sr по профилю почвы возрастали при внесении солей по сравнению с контролем, но в основном не увеличивались со временем. Оценены параметры 3-х динамических моделей миграции: диффузионной, конвективно-диффузионной (каждая с 2-мя типами граничных условий) и диффузионной с возможностью необратимой сорбции (фиксации) ^{90}Sr . Найдено, что адекватные оценки параметров этих моделей сильно зависят от принятых граничных условий. Зависимости оценок параметров моделей миграции от вида соли и дозы внесения были неоднозначными. Диффузионные параметры имели тенденцию к уменьшению со временем. Диффузионная модель с фиксацией показала возможность значительной фиксации ^{90}Sr во всех вариантах опыта, что согласовалось с замедлением и даже остановкой миграции, наблюдаемой в этом опыте экспериментально.

Ключевые слова: ^{90}Sr , вертикальная миграция в почве, серая лесная почва, ВУРС, внесение NH_4Cl , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl , параметры динамических моделей миграции, фиксация ^{90}Sr .

DOI: 10.31857/S0002188122060060

ВВЕДЕНИЕ

Изучение вертикальной миграции в почвах радионуклидов при радиационных авариях является одним из необходимых элементов оценки 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 популярными стали диффузионная и конвективно-диффузионная модели, а также двухкомпонентная модель, предполагающая наличие и миграцию “быстрой” и

“медленной” компонент радионуклида, не обменивающихся между собой [1, 5].

Одним из важных моментов модельного описания миграции радионуклидов (и других веществ) является вопрос об устойчивости выбранных моделей и величин их параметров во времени. Если устойчивости в течение многолетней миграции нет, то либо модель недостаточно адекватна, либо меняется сам процесс миграции, и надо искать причины этих изменений. Нам не встречались работы, где бы на фактических данных обсуждались эти вопросы.

Начиная с изучения Восточно-Уральского радиоактивного следа (ВУРС), встал вопрос о контрмерах, позволяющих снизить радиационную опасность для населения [6], в том числе контрмеры, основанные на изменении химических свойств почвы в результате внесения различных химических веществ (например, удобрений и мелиорантов). Испытывали также способы

изменения физических свойств почвы и разные методы дезактивации ([1], с. 207).

Химическое воздействие предполагало либо закрепление радионуклидов почвой, либо, наоборот, ускорение миграции вглубь почвы. Катионы солей могут вытеснять радионуклиды из почвенного поглощающего комплекса в почвенный раствор, повышая способность последних к миграции. Но при большом содержании солей могут проявляться и другие эффекты: осмотические, изменение рН, коагуляция, пептизация и т.п.

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 ~ 0.6 г-экв/л, а затем не изменялся. Коэффициент распределения (K_d) ^{90}Sr во влажной почве при этом изменялся в обратную сторону. В лабораторных опытах ранее было показано [9, 10], что внесение в почву CaO и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в очень широком диапазоне доз неоднозначно влияло на скорость диффузии ^{90}Sr . Для почв естественного залегания при загрязнении радионуклидами подобные исследования нам не известны, за исключением нашей работы [11] с серой лесной почвой ВУРС. В ней показано, что зависимость глубины проникновения ^{90}Sr в почву и параметров динамических моделей миграции от времени миграции (8–12 лет) и доз внесения CaCl_2 были неоднозначными.

Недавно было показано на выборке почв естественного залегания разных регионов мира [12], что “кажущиеся” коэффициенты диффузии различных тяжелых металлов (Sr тоже к ним относится) имеют наибольшие величины для засоленных карбонатных почв Египта, орошаемых городскими сточными водами.

Цель работы – исследование вертикальной миграции ^{90}Sr в почве в полевых условиях при внесении на поверхность почвы различных водорастворимых солей и модельное описание наблюдаемой миграции.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование 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. По инициативе и непосредственном участии сотрудников Почвенного института им. В.В. Докучаева И.Н. Антипова-Ка-

ратаева и Ю.А. Полякова на поверхность почвы были рассыпаны различные дозы водорастворимых солей (NH_4Cl , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl) на площадках ~ 100 м². Через 5 и 9 лет после внесения соли с помощью бура Граковским В.Г. были отобраны образцы почв ненарушенного строения. В образцах определяли плотность почвы и содержание ^{90}Sr . Толщина образцов была равна 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).

Содержание ^{90}Sr определяли через суммарную β -активность образцов с вычитанием активности радиоцезия, которая составляла 3–5% от суммарной (методика и оборудование – принятые на опытной станции (ОНИС) в то время). Некоторые свойства почвы определяли традиционными для почвоведения методами (табл. 1). Через 5 лет после внесения солей явных нарушений биоценоза (деревьев и травостоя) не наблюдали, то же отметили через 9 лет.

Анализ полученных профильных измерений концентрации ^{90}Sr проведен 2-мя способами: 1 – оценивали и сравнивали качественно кривые распределения ^{90}Sr по глубине почвы, а также глубины проникновения его для 50, 95 и 100% от общего содержания в профиле; 2 – оценивали и сравнивали “кажущиеся” величины параметров динамических математических моделей миграции при упрощающем предположении, что эти параметры мало менялись по глубине и времени. Такое упрощение обусловлено тем, что изменения погодных условий от года к году, сравнительно небольшая глубина миграции (несколько десятков см) позволили предполагать некоторое усреднение разнонаправленных процессов, происходящих в почве. К тому же всегда имеются ошибки измерения и пространственное варьирование свойств почвы и доз воздействия солей. Наш предыдущий опыт показал, что для многолетней миграции в большинстве случаев нет необходимости усложнять модели предположением о существенном изменении параметров миграции и с глубиной.

Другое дело, что в данной почве 2–3 верхних слоя имеют низкую плотность (рис. 1) и несколько отличающиеся другие свойства (табл. 1), связанные с подстилкой, дерниной или еще с чем-нибудь. Не зная определенно, как это обстоятельство сказывалось на величинах параметров моделей миграции, в диффузионных моделях варьировали граничное условие на поверхности почвы. Помимо естественного в данном случае мгновен-

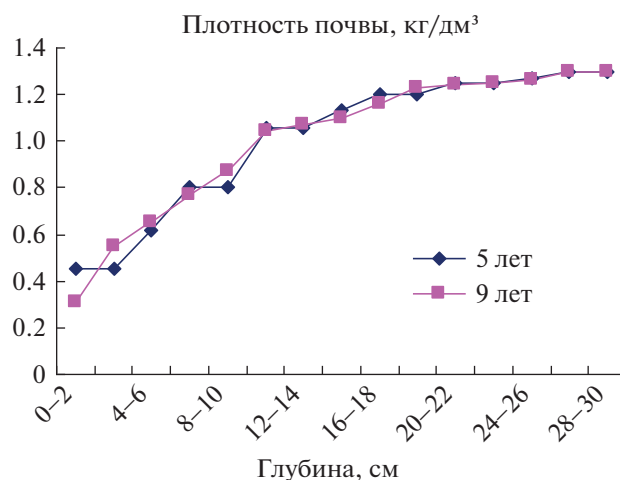
Таблица 1. Некоторые свойства серой лесной среднесуглинистой почвы под лесом

Глубина, см	Влажность весовая	Влажность объемная	Водорастворимые		Обменные	
			Ca	Ca + Mg	Ca	Ca + Mg
	%		мг-экв/кг почвы			
0–2	70.0	21.7	17.2	19.4	357	457
2–4	50.0	27.5	8.0	9.4	270	360
4–6	35.5	23.1	3.4	4.6	200	250
6–8	25.8	19.9	3.0	4.2	180	220
8–10	21.5	18.7	2.6	3.6	180	210
10–12	18.2	18.9	2.4	3.4	180	210
12–14	15.8	16.9	2.3	3.0	180	210
14–16	14.4	15.8	2.3	3.0	170	200
16–18	14.0	16.2	2.3	3.0	160	180
18–20	14.0	17.2	2.3	3.0	160	180
20–22	14.2	17.6	2.3	3.0	170	190
22–24	14.7	18.4	2.3	3.0	180	200
Медиана	17	19	2.4	3.2	180	210

ного (разового) 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 модели конвективной диффузии также использовали 2 граничных условия: мгновенный источник на поверхности почвы и массообмен с поверхностным слоем на той же глубине h . Все эти модели описаны в литературе по тепло- и массообмену. В модели диффузии с кинетикой необратимой сорбции (фиксацией) [13] использовали только один вариант граничных условий – мгновенный источник на поверхности почвы.

Естественен вопрос, почему для ^{90}Sr привлечена модель с фиксацией этого радионуклида. Обычно считают, что его сорбция почвами в основном обменная, но при изучении форм ^{90}Sr в почвах (опыты по десорбции) почти всегда находят неизвлекаемую часть [14, 15, 1 с. 191]. Поэтому не была отвергнута заранее и эта модель, которая при некотором сочетании параметров предполагает практическую остановку миграции через обозримое время.

В работе [13] последняя модель записана для двухфазной среды (почвенный раствор, где происходит диффузия, и твердая фаза, на которой происходит необменная сорбция; остальные возможные фазы считаются нейтральными). В настоящее время расширили число активных фаз до 3-х в следующем варианте: фаза почвенного раствора, где происходит диффузия (фаза 1), фаза с

**Рис. 1.** Изменение плотности почвы по глубине (контрольный вариант).

быстрой обратимой обменной сорбцией без диффузии (фаза 2), фаза, в которой происходит необменная сорбция (фиксация) (фаза 3). Другие возможные фазы по-прежнему предполагаются нейтральными.

Запишем новый вариант модели. Так как диффузия в фазе 1 автоматически вызывает изменение концентрации мигрирующего вещества и в фазе 2, то дифференциальное уравнение диффузии запишется следующим образом:

$$\frac{\partial(\Theta_1 C_1 + \Theta_2 C_2)}{\partial t} = L_1 \frac{\partial^2(\Theta_1 C_1 + \Theta_2 C_2)}{\partial x^2} - \beta(\Theta_1 C_1 + \Theta_2 C_2), \quad (1)$$

где C_i – концентрация мигрирующего вещества в i -й фазе, Θ_i – объемная доля i -й фазы в почве, L_1 – параметр диффузии, β – константа скорости фиксации. Уравнение кинетики фиксации запишем следующим образом:

$$\Theta_3 \frac{\partial C_3}{\partial t} = \beta(\Theta_1 C_1 + \Theta_2 C_2), \quad (2)$$

где изотерма обменной сорбции $C_2 = KC_1$, где K – коэффициент распределения. Суммарное содержание мигрирующего вещества в сечении почвы в целом будет равно $P = \Theta_1 C_1 + \Theta_2 C_2 + \Theta_3 C_3$.

Решения уравнений (1) и (2) аналогичны тем, что и в работе [13], и то же выражение для P :

$$P(x, t) = \frac{Q_0}{2(\pi L_1 t)^{1/2}} \exp\left(-\beta t - \frac{x^2}{4L_1 t}\right) + 0.5\beta Q_0 \int_0^t \frac{1}{(\pi L_1 t)^{1/2}} \exp\left(-\beta t - \frac{x^2}{4L_1 t}\right) dt, \quad (3)$$

где Q_0 – общее количество внесенного загрязняющего вещества. Таким образом, из решений дифференциальных уравнений (при заданных величинах Θ_i , L_1 , β , K , x , t) получаем величину C_3 и $(\Theta_1 C_1 + \Theta_2 C_2)$, из которых рассчитываем раздельно $C_1 = (\Theta_1 C_1 + \Theta_2 C_2)/(\Theta_1 + \Theta_2 K)$ и $C_2 = KC_1$.

Напомним, что найденные величины (оценки) параметров моделей миграции являются “кажущимися” постольку, поскольку характеризуют лишь адекватность моделей экспериментальным данным. Физический смысл им придает сопоставление с информацией, независимой от конкретного математического анализа. В дальнейшем тексте определение “кажущийся” опускаем.

Процедура подбора оценок параметров моделей миграции была следующей. Для экспериментально найденных концентраций ^{90}Sr (в долях от общего содержания) в отдельных слоях почвы

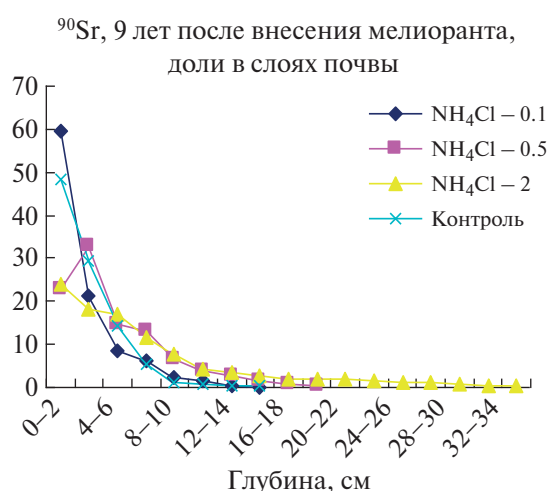
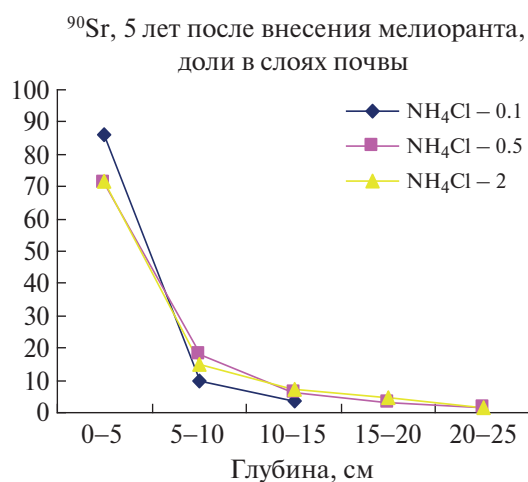


Рис. 2. Распределения ^{90}Sr по профилям почвы для разных доз внесения NH_4Cl и 2-х сроков миграции.

рассчитывали интервал величин ($\pm 10\%$), обусловленный точностью измерения и пространственным варьированием. Если величина параметра или сочетания параметров позволяли получить расчетные концентрации, укладывающиеся в этот коридор, то это являлось первым критерием адекватности величин параметров и самих моделей.

Для тех моделей, где число параметров 2 и более, нередко имеет место несколько их сочетаний (несколько оценок, вплоть до целой непрерывной полосы), удовлетворяющих первому критерию. Тогда приходилось привлекать и другие (дополнительные) критерии, о которых сказано ниже, хотя и это не всегда приводило к однозначному выбору. Еще надо отметить, что при работе с моделями сроки миграции отсчитывали от года загрязнения почвы радионуклидами, так что к срокам после внесения соли добавляли еще 3 года.

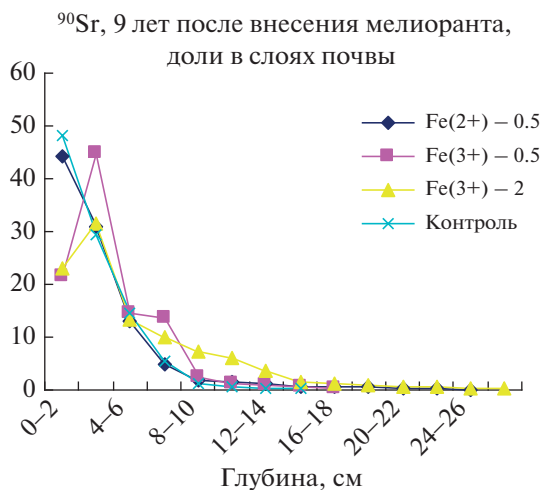
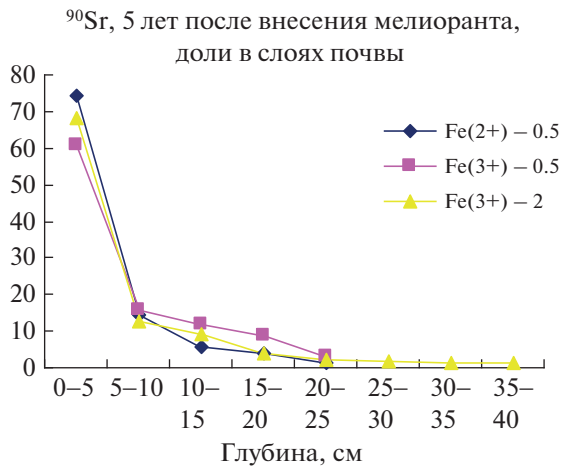


Рис. 3. Распределения ^{90}Sr по профилям почвы для разных доз внесения сульфатов железа и 2-х сроков миграции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Графическое представление профилей содержания ^{90}Sr представлено на рис. 2–4. В более сглаженном виде эти результаты представлены через глубины, до которых продвинулось 50, 95 и 100% (максимальная глубина обнаружения) ^{90}Sr (табл. 2).

Результаты оценки параметров моделей миграции представлены в табл. 3–5. В первую очередь можно отметить, что не во всех случаях использованные варианты моделей миграции оказывались адекватными, т.е. удовлетворяли первому вышеуказанному критерию.

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 величинах скорости переноса

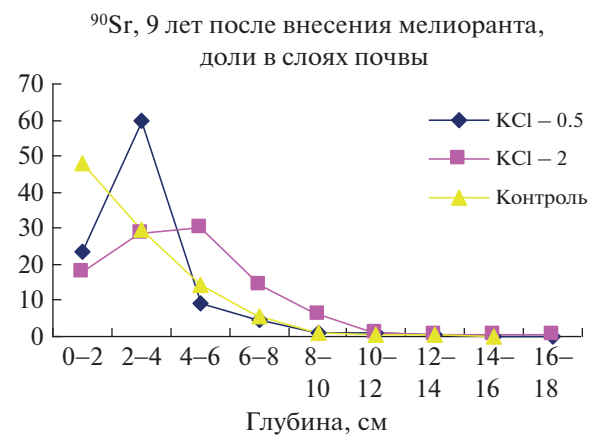
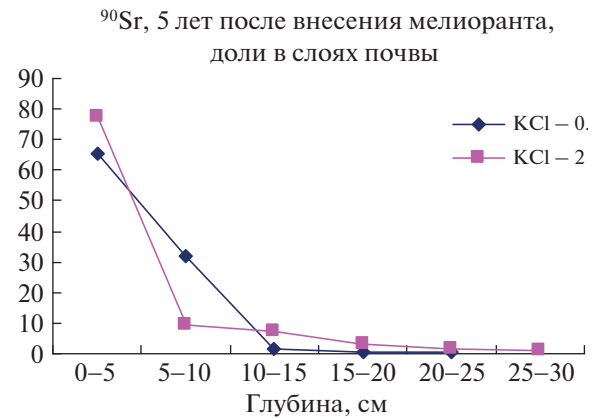


Рис. 4. Распределения ^{90}Sr по профилям почвы для разных доз внесения KCl и 2-х сроков миграции.

с потоком (V). Учитывая видимый отрыв пика концентрации ^{90}Sr от поверхности почвы через 9 лет после внесения солей, можно говорить о большей вероятности тех оценок параметров конвективно-диффузионной модели, где величины V положительные и отличаются от нуля (в табл. 3–5 эти оценки параметров отмечены звездочкой). Для диффузионной модели с кинетикой фиксации параметр L_1 ограничен сверху величиной коэффициента диффузии в растворах (D_1 , справочные данные), а снизу – величиной коэффициента диффузии для почвы в целом (по обычной диффузионной модели).

Рисунки 2–4 показали, что при внесении солей в дозах 0.5 и 2 $\text{кг}/\text{м}^2$ к 9-ти годам после внесения почти всегда появлялся пик концентрации на глубине 2–4 или 4–6 см, что могло свидетельствовать о наличии конвективного переноса ^{90}Sr . Возможно, что подобный пик не был нигде обнаружен к 5-ти годам из-за слишком крупных слоев отбора образцов (по 5 см). Не было обнаружено пика концентрации через 9 лет при внесении малой дозы NH_4Cl ($0.1 \text{ кг}/\text{м}^2$), дозы 0.5 $\text{кг}/\text{м}^2$ сульфа-

Таблица 2. Экспериментальная оценка глубины миграции в почве различных долей ^{90}Sr при внесении разных солей, см

Соль	Доза, кг/м ²	Срок после внесения соли, лет					
		5			9		
		50%	95%	100%	50%	95%	100%
NH ₄ Cl	0.1	~2.9	~9.4	15	~1.7	7.7	16
NH ₄ Cl	0.5	~3.5	14.8	25	~3.7	12.6	20
NH ₄ Cl	2	~3.5	16.5	25	4.9	22.3	34
FeSO ₄	0.5	~3.4	15.1	25	2.4	10.1	26
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.5	~4.1	18.9	25	3.3	8.4	18
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2	~3.7	~23	40	~3.7	14.4	28
KCl	0.5	~3.8	~9.6	25	~2.9	~7.1	18
KCl	2	~3.2	~16.3	30	~4.2	~9.3	18
Контроль	0	—	—	—	2	7	16
Размах варьирования (без контроля)		2.9–4.1	9.4–23	15–40	1.7–4.9	7.1–22.3	16–34

Примечание. Прочерк – отсутствие данных.

та двухвалентного железа и в контрольном варианте, а при внесении 2 кг NH₄Cl/м² вместо пика наметилась ступенька.

Проанализируем табл. 2 с точки зрения влияния доз различных солей и времени на глубину миграции ^{90}Sr . Для рассмотрения первого вопроса используем глубину проникновения в почву 95% ^{90}Sr , т.к. эта величина имеет в данном случае

достаточно надежную и в то же время заметно варьирующую оценку по сравнению с 50% и 100% (рис. 5). Из рисунка видно, что эта величина во всех случаях увеличивалась с ростом дозы солей, хотя и с разной интенсивностью.

Зависимость от времени удобно оценить, сравнив глубины проникновения ^{90}Sr для 5 и 9 лет после внесения солей. Сделать это можно как графически, так и построив уравнения регрессии. Если коэффициент регрессии достоверно не отличается от единицы (1), то делаем вывод, что после 5 лет дальнейшее заглубление не происходило. Если коэффициент регрессии достоверно отличается от 1 в ту или другую сторону, то заглубление продолжалось, или имела место быть более сложная ситуация.

В нашем случае получены следующие регрессионные зависимости (использованы вместе все 3 квантиля глубин – 50, 95 и 100%):

$$a) - \text{NH}_4\text{Cl, дозы 0.1 и 0.5 кг/м}^2 - \text{Гл}(9) = 0.434 + 0.837 \text{ Гл}(5), \quad (4)$$

где $R^2 = 0.95$, $F = 16(5,4)$, $s_b = 0.096$, где Гл(5) и Гл(9) – оценки глубин (квантилей) для 5 и 9 лет после внесения соли (табл. 2), s_b – стандартное отклонение для коэффициента регрессии. В этом случае разница между b и 1 (0.163) имеет место в

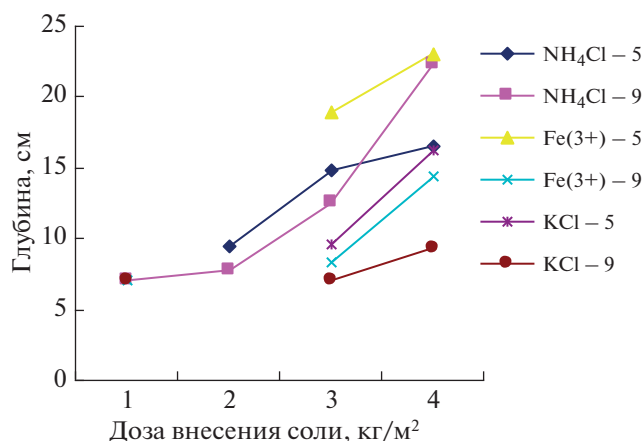


Рис. 5. Глубины проникновения в почву 95% ^{90}Sr за 5 и 9 лет после внесения разных доз солей (1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.5, 4 – 2 кг/м²).

Таблица 3. Оценки параметров моделей миграции ⁹⁰Sr через 5 и 9 лет после внесения хлористого аммония

Соль и доза внесения, кг/га	Диффузия из мгновенного источника на поверхности почвы		Диффузия из слоя 0-h см		Диффузия с фиксацией, мгновенный источник на поверхности почвы		Конвективная диффузия из мгновенного источника на поверхности почвы		Конвективная диффузия с массообменом на глубине h см			
	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0(0-h), \text{доля}/\text{см}$	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0(0-h), \text{доля}/\text{см}$	$L_1 \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$\beta \times 10^9, 1/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$
NH ₄ Cl, 0.1	1.5-3	$\frac{8-11}{6-10}$	$\frac{7-8}{4.4-5.8}$	5 лет после внесения соли								
				600-6	1700-5 (ф)	1	4-10	4-7	4-6	2.2-3		
				3	≤6	1.5-3	-4...+4	-	-	-		
NH ₄ Cl, 0.5	3.5-6	$\frac{12-13}{11-14}$	$\frac{12}{6.4-7.4}$	5 лет после внесения соли								
				600-60	500-25 (ф)	2*	7-10*	~13*	~0.1*	~5		
				30	10-30	4-6	-4...+4	-	-	-		
NH ₄ Cl, 2	4-6	$\frac{20-30}{19-27}$	$\frac{10}{6.6-7.4}$	5 лет после внесения соли								
				600-30	550-10 (ф)	5-6	-10...+4	10	~0.11	~2.4		
				20	7-15	10	-25...-7	21-23	-0.4...+0.6	3.8-4		
Контроль	1.2-1.7	$\frac{1.8-2}{~1.7}$	$\frac{15}{~6.5}$	9 лет после внесения соли								
				7	7-10 (ф)	1.0-1.5	-1...+1.8	1.4-1.6	-0.3...+0.6	6.5-8.5		
				2	0.5-2.6	0.8	-0.6...+0.7	-	-	-		
NH ₄ Cl, 0.1	~(0.95-1.0)	$\frac{2.3}{1.5}$	$\frac{12.5}{7-7.5}$	9 лет после внесения соли								
				600-6	1600-10 (ф)	2-3*	4-7*	1.5-2.5	0.3...1.5	4.5-5.5		
				3	4-8	5	-	-	-	-		
NH ₄ Cl, 0.5	-	$\frac{5.5}{4-6}$	$\frac{17.5-22.5}{11-12}$	9 лет после внесения соли								
				600-30	190-8 (ф)	2-3*	4-7*	5	-0.7...+0.3	9		
				10	2-3	7-10	-5...+3	-	-	-		
NH ₄ Cl, 2	7-9	=	=	9 лет после внесения соли								
				600-30	150-4.5 (ф)	7-10	-5...+3	-	-	-		
				10	≤3	10	-	-	-	-		

Примечание. D – коэффициент диффузии в почве в целом, D_k – коэффициент конвективной диффузии в почве в целом, C₀(0-h) – начальная концентрация ⁹⁰Sr в верхнем слое почвы 0-h см (оценена как параметр модели), L₁ – диффузионный параметр в модели с кинетикой необратимой сорбции, β – константа скорости необратимой сорбции (фиксации) ⁹⁰Sr твердой фазой почвы, V – скорость направленного (конвективного) переноса ⁹⁰Sr в почве в целом (плюс означает направление вниз, минус – направление вверх), C_{вх} – концентрация радиостронция во входном потоке на глубине h. (ф) означает, что при данных величинах параметров практически все количество ⁹⁰Sr в профиле почвы фиксировано.

*Данные оценки параметров конвективно-диффузионной модели соответствуют наличию пика концентрации ⁹⁰Sr в профиле почвы через 9 лет после внесения соли. Прочерк – адекватного решения не найдено. То же в табл. 4, 5.

Таблица 4. Оценки параметров моделей миграции ^{90}Sr через 5 и 9 лет после внесения сульфатов железа

Соль и доза внесения, кг/га	Диффузия из мгновенного источника на поверхности почвы		Диффузия из слоя 0–h см		Диффузия с фиксацией, мгновенный источник на поверхности почвы		Конвективная диффузия из мгновенного источника на поверхности почвы		Конвективная диффузия с массообменом на глубине h см		
	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0(0-h), \text{доля}/\text{см}$	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0(0-h), \text{доля}/\text{см}$	$L_1 \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$\beta \times 10^9, 1/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$	$C_{\text{вх}}, \text{доля}/\text{см}$
	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$	$\frac{h=4}{h=6}$
	5 лет после внесения соли										
$\text{FeSO}_4, 0.5$	3–6	$\frac{25}{15-16}$	$\frac{8}{6.2-6.4}$	600–30 20 10 6 5	700–13 (ф) 8–23 2.5–10 0.7–5 ≤ 3	2 5 10	4–11 –8...+2 –30...–10	$\frac{20}{-}$	$\frac{-0.2...+1}{-}$	$\frac{3.2-3.4}{-}$	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 0.5$	9–11	$\frac{30}{25-30}$	$\frac{18}{10}$	600–100 60 30 10	200–20 (ф) 11.5–20 6–12 ≤ 1	9–11 20	–5...+1 –31...–17	$\frac{-}{33-50}$	$\frac{-}{-2.5...+3}$	$\frac{-}{3.6-4.4}$	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 2$	7.0–7.8	$\frac{26-34}{\sim 30}$	$\frac{9.4-11}{\sim 7}$	600–30 10 7	400–9 (ф) 1.5–4 ≤ 0.5	5.4–5.5* 10	4–5.5* –10...–4	$\frac{22-33}{\sim 37}$	$\frac{-3...+2}{-0.5...+1}$	$\frac{3.4-4.2}{\sim 2.4}$	
	9 лет после внесения соли										
Контроль	1.2–1.7	$\frac{1.8-2}{\sim 1.7}$	$\frac{15}{\sim 6.5}$	7 2	7–10 (ф) 0.5–2.6	1.0–1.5	–1...+1.8	$\frac{1.4-1.6}{-}$	$\frac{-0.3...+0.6}{-}$	$\frac{6.5-8.5}{-}$	
$\text{FeSO}_4, 0.5$	1.3–3.0	$\frac{-}{\sim 5}$	$\frac{-}{\sim 5}$	600–10 6 3 2	700–8 (ф) 4–8 1–4 ≤ 2	0.8 1.25–2.0 3.2	2.3–4 –2...+1 –9...–3.5	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 0.5$	–	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$	–	–	1–1.2*	4–8	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 2$	–	$\frac{5-10}{6.5-9}$	$\frac{15-20}{11-14.5}$	–	–	2.5–4*	4–7*	$\frac{6}{6.5-10}$	$\frac{-0.8...+1}{-1...+1}$	$\frac{9-10}{4.8-6.5}$	

Таблица 5. Оценки параметров моделей миграции ⁹⁰Sr через 5 и 9 лет после внесения хлористого калия

Соль и доза внесения, кг/га	Диффузия из мгновенного источника на поверхности почвы		Диффузия из слоя 0–h см $\frac{h=4}{h=6}$		Диффузия с фиксацией, мгновенный источник на поверхности почвы		Конвективная диффузия из мгновенного источника на поверхности почвы		Конвективная диффузия с массообменом на глубине h см $\frac{h=4}{h=6}$		
	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0(0-h), \text{доля}/\text{см}$	$L_1 \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$\beta \times 10^9, 1/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$	$D_k \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$V \times 10^9, \text{см}/\text{с}$
5 лет после внесения соли											
KCl, 0,5	4–7,5	=	=	600–30	400–13 (Ф)	3,5–7,5	–4...+7	=	=	=	=
		=	=	10	1,5–6,0			=	=	=	=
				6	≤2,3						
KCl, 2	3,5–5,5	$\frac{15-25}{16-27}$	$\frac{8,4-11}{5,4-6,2}$	600–20	500–10 (Ф)	4–5	–1...+3	$\frac{-}{30^*}$	$\frac{-}{1,3^*}$	$\frac{-}{30^*}$	$\frac{-}{1,3^*}$
				10	4–15						
				6	0,5–5						
9 лет после внесения соли											
Контроль	1,2–1,7	$\frac{1,8-2}{\sim 1,7}$	$\frac{15}{\sim 6,5}$	7	7–10 (Ф)	1,0–1,5	–1...+1,8	$\frac{1,4-1,6}{-}$	$\frac{-0,3...+0,6}{-}$	$\frac{6,5-8,5}{-}$	$\frac{-}{-}$
				2	0,5–2,6						
KCl, 0,5	–	$\frac{2,5}{2,2}$	$\frac{\sim 10}{\sim 6}$	–	–	0,15–0,35*	5–8*	$\frac{2,5}{2,1}$	$\frac{-0,5...+0,5}{-2...-0,5}$	$\frac{4,8-5,5}{3-4}$	$\frac{-}{-}$
KCl, 2	–	$\frac{-}{1,7-3}$	$\frac{-}{11,5-14}$	–	–	–	–	$\frac{1,4^*}{\sim 1,5^*}$	$\frac{0,9-1,2^*}{\sim 1,2^*}$	$\frac{13-17,5}{\sim 6,5}$	$\frac{-}{-}$

меньшую сторону, она больше s_b в 1.7 раза, что слабо значимо. Все же это уменьшение заглубления со временем, что вызывает вопросы;

$$\text{б) } - \text{NH}_4\text{Cl, доза } 2 \text{ кг/м}^2 - \text{Гл(9)} = \\ = 0.116 + 1.352 \text{ Гл(5)}, \quad (5)$$

где $R^2 = 0.9999$, $F = 8551(2.1)$, $s_b = 0.0103$. В этом случае отклонение коэффициента регрессии от 1 в бóльшую сторону в 34 раза превышает s_b и соответственно значимо. Вывод однозначен – заглубление продолжалось;

$$\text{в) } - \text{FeSO}_4, \text{ доза } 0.5 \text{ кг/м}^2 - \text{Гл(9)} = \\ = -2.82 + 1.08 \text{ Гл(5)}, \quad (6)$$

где $R^2 = 0.94$, $F = 8.43(2.1)$, $s_b = 0.271$. Отклонение от 1 мало и незначимо, заглубление остановилось;

$$\text{г) } - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{ KCl,} \\ \text{дозы } 0.5 \text{ и } 2 \text{ кг/м}^2 - \text{Гл(9)} = \\ = 0.524 + 0.637 \text{ Гл(5)}, \quad (7)$$

где $R^2 = 0.95$, $F = 17.7(11.10)$, $s_b = 0.047$. Отклонение от 1 в меньшую сторону превышает s_b почти в 8 раз и значимо. Интерпретация опять вызывает вопросы, как для уравнения (4).

Еще одно заключение можно сделать на этом этапе – появление пика концентрации ^{90}Sr через 9 лет после внесения солей не коррелировало с глубиной заглубления, т.е. предполагаемое конвективное перемещение ^{90}Sr в верхнем слое почвы не затрагивало более глубокие слои.

Сопоставление оценок диффузионных параметров для 2-х типов граничных условий показало и для диффузионной модели и для конвективно-диффузионной, что эти оценки меньше (или значительно меньше) для мгновенного источника на поверхности почвы по сравнению с диффузией из слоя 0–h. Поэтому усреднение оценок параметров по этим граничным условиям нежелательно, и сопоставление их по дозам внесения солей и по времени будем проводить для каждого граничного условия отдельно.

С ростом дозы внесения солей диффузионные параметры (D и D_k) однозначно увеличивались только от дозы 0.1 до дозы 0.5 кг/м² (NH_4Cl), а от дозы 0.5 к дозе 2 кг/м² для всех солей изменения этих параметров были несущественными. Эти результаты не очень согласовались с оценками фактических заглублений ^{90}Sr (рис. 5). Возможно, это связано с тем, что использованные варианты моделей диффузии и конвективной диффузии и/или их упрощения оказались все же недостаточно адекватными в данном случае. Для кон-

трольного варианта (9 лет) оценки диффузионных параметров близки к наименьшим показателям при внесении солей, что соответствует наименьшим глубинам заглубления.

Сравнить влияние разных солей на диффузионные параметры можно при одинаковых дозах внесения (0.5 и 2 кг/м²). Для этой цели для каждого срока и каждой дозы внесения были составлены ранжированные ряды величин D и D_k для каждого типа граничных условий. Однозначной картины не получилось, но максимальные величины параметров чаще всего соответствовали внесению трехвалентного железа, а минимальные – внесению KCl и NH_4Cl . Этот результат лишь частично согласовался с рис. 5.

Что касается стабильности диффузионных параметров во времени, то преобладающая ситуация – это уменьшение величин параметров. Это вполне согласуется с приведенными выше уравнениями регрессии, но ставит дополнительные вопросы. Как понимать остановку миграции вглубь почвы или даже обратный процесс?

Как отмечено выше, одним из таких процессов даже для ^{90}Sr может быть необратимая сорбция (фиксация). Это соответствует высказыванию в работе ([16], с. 62) о том, что во всех почвах ВУРС со временем возрастает количество фиксированных форм ^{90}Sr . В то же время получилось (табл. 3–5), что модель диффузии с фиксацией по критериям адекватности дала очень растянутые области оценок сочетаний параметров L_1 и β , сократить которые в рамках имеющейся информации не удастся. Так как использованная модель позволяет оценивать кроме общей концентрации в почве $P(x, t)$, также концентрации в 3-х фазах почвы по глубине и времени, то наличие соответствующих экспериментальных данных о содержании ^{90}Sr в этих фазах могло бы прояснить возникшую ситуацию.

Тем не менее и сейчас можно оценить время, требуемое для почти полной фиксации ^{90}Sr , исходя из принятой модели кинетики (формула (2)). Из нее следует

$$N\phi = \exp(-\beta T_\phi) \quad \text{или} \quad T_\phi = \ln(N\phi)/(-\beta),$$

где $N\phi$ – нефиксированная доля ^{90}Sr , T_ϕ – время фиксации; для параметра β берется нижний показатель области полной фиксации из табл. 3–5. Оцененные таким образом величины T_ϕ представлены в табл. 6 для долей фиксированного ^{90}Sr 95 и 99%.

Поскольку измеренные сроки миграции были 8 и 12 лет, то можно заключить из табл. 6, что этого времени могло быть в большинстве случаев до-

статочно для почти полной фиксации ^{90}Sr , и это соответствует остановке миграции и вышеприведенным уравнениям регрессии.

В отсутствие дополнительных экспериментальных данных будем исходить из вышеизложенных результатов. Модельное описание миграции дало неоднозначные результаты, в том числе из-за большой зависимости оценок параметров от граничных условий. Со временем оценки диффузионных параметров в основном уменьшались, а глубины миграции тоже уменьшались. В конвективно-диффузионной модели часто было получено несколько различающихся сочетаний параметров; среди них и отсутствие достоверного конвективного переноса, и достоверные переносы вниз и вверх. Диффузионная модель с фиксацией подтвердила возможность значительной фиксации ^{90}Sr в большинстве случаев.

В рамках использованных моделей миграции остановку допускает и конвективно-диффузионная модель, когда диффузионный поток, направленный вниз по градиенту концентрации, компенсируется конвективным переносом, направленным вверх. Направление вверх может быть обусловлено как движением влаги в результате испарения и транспирации растениями, осмотическим потоком почвенной влаги вверх к солевому фронту, так и непосредственным переносом вверх по корневым системам растений.

Самое интересное в этом случае – вопрос, что же произошло с солями? KCl и NH_4Cl давно используют для вытеснения обменных катионов почвы. Почему же здесь они не сработали, как ожидалось? Самое простое предположение – то, что они быстро вымылись вглубь почвы, а их короткое пребывание в верхнем слое оказало лишь небольшое и кратковременное влияние, в том числе через образование пика концентрации недалеко от поверхности почвы. Другое предположение состоит в том, что довольно высокие концентрации солей могли коагулировать почвенные коллоиды (особенно, двух- и трехвалентное железо), закрепить их на более крупных частицах почвы, изменяя ее физические свойства. В результате, за первым миграционным толчком от внесения солей мог последовать наблюдаемый спад интенсивности миграции.

Вообще говоря, устойчивость параметров модели миграции во времени может служить одним из критериев адекватности конкретной модели. Однако в полевых условиях имеется много приходящих обстоятельств, как было указано выше, которые не учитываются моделями и затрудняют использование этого критерия.

Таблица 6. Оценка максимального времени почти полной фиксации (на 95–99%) ^{90}Sr почвой, годы

Соль и доза, кг/м ²	5 лет после внесения соли	9 лет после внесения соли
Контроль	–	9.5–15
NH_4Cl , 0.1	19–29	9.5–15
NH_4Cl , 0.5	3.8–5.8	12–18
NH_4Cl , 2	9.5–15	21–33
FeSO_4 , 0.5	7.3–11	12–18
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0.5	4.8–7.3	–
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 2	11–16	–
KCl , 0.5	7.3–11	–
KCl , 2	9.5–15	–

Примечание. Прочерк – отсутствие данных.

Самое удивительное – это достоверное снижение глубины миграции между 5-ю и 9-ю годами после внесения солей (при этом автоматически уменьшались диффузионные параметры). Исходя из вышесказанного, можно предположить 2 причины этого эффекта: 1 – двухстадийность миграции (в первые годы – движение вниз с солями или в результате десорбции ими, в дальнейшем – движение вверх по указанным выше причинам). 2 – неоднородность почвенного покрова или доз внесения солей, из-за чего отборы образцов через 5 и 9 лет проведены на несопоставимых участках.

Ранее в лабораторных диффузионных опытах для этой почвы без внесения солей была получена величина $D \approx 7 \times 10^{-8}$ см²/с [17], что больше того, что получено в контрольном варианте многолетней миграции в полевых условиях. Использование конвективно-диффузионной 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 изменения величин V от отрицательных до положительных и рост показателей D_k в пределах верхних 20 см от 1×10^{-8} до 3×10^{-7} см²/с [18]. Изменения величин V и нижняя величина D_k полностью соответствуют данным в контрольном варианте, а рост D_k с глубиной на порядок считаем результатом неоправданной детализации использованной в этой работе модели. С другой стороны, этот рост соответствует предпосылкам двухкомпонентной модели.

ВЫВОДЫ

1. Изучена миграция ^{90}Sr в условиях лесного ландшафта (территория ВУРС) на серой лесной почве при внесении различных солей на поверхность загрязненной радионуклидами почвы через 5 и 9 лет после внесения солей. Найдено, что глубины проникновения ^{90}Sr по профилю почвы возрастали при внесении солей по сравнению с контролем, но чаще всего не увеличивались со временем.

2. Оценены параметры 3-х динамических моделей миграции: диффузионной и конвективно-диффузионной (каждая с 2-мя типами граничных условий) и диффузионной с возможностью необратимой сорбции (фиксации) ^{90}Sr . Адекватные оценки параметров найдены не во всех случаях; кроме того, они сильно зависели от принятых граничных условий.

3. Зависимости оценок параметров моделей миграции от вида соли и дозы внесения были неоднозначными. Диффузионные параметры имели тенденцию к уменьшению со временем. Диффузионная модель с фиксацией показала высокую вероятность значительной фиксации ^{90}Sr во всех вариантах опыта, что согласовалась с замедлением и даже остановкой миграции, наблюдаемой в этом опыте экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радиоэкологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС: биологические эффекты, миграция, реабилитация загрязненных территорий / Под ред. Н.И. Санжаровой, С.В. Фесенко. М.: РАН, 2018. 278 с.
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 агроном. физике. Вып. 18. 1969. С. 48–56.
3. Махонько К.П., Чумичев В.Б. О проникновении некоторых продуктов деления в почву // Там же. С. 57–74.
4. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах: физико-химические механизмы и моделирование / Под ред. Р.М. Алексахина. М.: Энергоиздат, 1981. 98 с.
5. Константинов И.Е., Скотникова О.Г., Солдаева Л.С., Сисигина Т.И. Прогнозирование миграции Cs-137 в почве // Почвоведение. 1974. № 5. С. 54–58.
6. Корнеев Н.А. К чистой среде, чистому миру и светлым помыслам (комбинат “Маяк”, ВУРС, ОНИС в памяти и сердце). Изд. 2-е. Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ, 2019. 104 с.
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 (Миграция в почве и ее моделирование: научн. тр. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 74–77).
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 (Миграция в почве и ее моделирование: научн. тр. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 84–86).
9. Прохоров В.М., Фрид А.С., Рыжинский М.В. Влияние известкования почвы на скорость диффузии в ней стронция-90 // Агрохимия. 1970. № 2. С. 40–48 (Миграция в почве и ее моделирование: научн. тр.. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 112–122).
10. Прохоров В.М., Рыжинский М.В., Фрид А.С. Влияние фосфата кальция на скорость диффузии и адсорбцию стронция-90 в почве // Агрохимия. 1970. № 12. С. 68–73 (Миграция в почве и ее моделирование: научн. тр.. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 122–129).
11. Граковский В.Г., Фрид А.С. Влияние хлористого кальция на вертикальную миграцию ^{90}Sr в серой лесной почве // Радиацион. биол. Радиоэкол. 2021. Т. 61. № 5. С. 543–554. <https://doi.org/10.31857/S0869803121040044>
12. 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.
13. Фрид А.С., Граковский В.Г. Диффузия ^{137}Cs в почвах // Почвоведение. 1988. № 2. С. 78–86 (Миграция в почве и ее моделирование: научн. тр.. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 196–206).
14. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974. 215 с.
15. О поведении радиоактивных продуктов деления в почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае / Под ред. В.М. Ключковского. М.: АН СССР, 1956 (Перепечатка: “XXXVII Радиоэкологические чтения, посвящ. действ. члену ВАСХНИЛ В.М. Ключковскому. Обнинск, 27 ноября 2008 г. / Под ред. Р.М. Алексахина”. Обнинск: ГНУ ВНИИСХРАЭ, 2009. С. 83–266).
16. Казаченок Н.Н. Геоэкология техногенных радиоактивных изотопов: монография. Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2017. 283 с.
17. 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.
18. Голикова И.Н. Математическое моделирование вертикальной миграции радионуклидов в почве // Физико-химические аспекты плодородия почв Нечерноземной зоны. Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. Вып. XXXI. М., 1984. С. 49–52.

Effect of Various Salts on the Vertical Migration of ^{90}Sr in Gray Forest Soil

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

^a*Federal Research Center "V.V. Dokuchaev Soil Institute"*
p. Pyzhevsky 7, bld. 2, Moscow 119017, Russia

^b*All-Russian Research Institute of Phytopathology*
ul. Institute str., vlad. 5, Moscow region, Odintsovo district, r.p. Bolshye Vyazemy 143050, Russia

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

The vertical migration of ^{90}Sr in the conditions of a forest landscape of East Ural radioactive trace (EURT) on gray forest soil was studied when salts (NH_4Cl , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl) were applied to the soil surface. Sampling was carried out 5 and 9 years after the introduction of salts (8 and 12 years after contamination of the territory). It was found that the penetration depths of ^{90}Sr along the soil profile increased with the introduction of salts compared to the control, but basically did not increase with time. The parameters of 3 dynamic migration models are estimated: diffusive, convective-diffusive (each with 2 types of boundary conditions) and diffusive with the possibility of irreversible sorption (fixation) of ^{90}Sr . It was found that adequate estimates of the parameters of these models strongly depended on the accepted boundary conditions. The dependences of the estimates of the parameters of the migration models on the type of salt and the dose of application were ambiguous. The diffusion parameters tended to decrease with time. The diffusion model with fixation showed the possibility of significant fixation of ^{90}Sr in all variants of the experiment, which was consistent with the slowdown and even stopping of migration observed experimentally in this experiment.

Key words: ^{90}Sr , vertical migration in soil, gray forest soil, EURT, introduction of NH_4Cl , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl , parameters of dynamic migration models, fixation of ^{90}Sr .