

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.42:632.122.1

МИГРАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИЛЬНОЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ В ОКРЕСТНОСТЯХ КОМБИНАТА “СЕВЕРОНИКЕЛЬ” (МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© 2020 г. А. С. Фрида*, Т. И. Борисочкина*

**Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия*

**e-mail: asfrid@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.06.2019 г.

После доработки 13.09.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Оценена миграционная подвижность Cd, Co, Cu, Ni, Zn в подзолах (Podzols) и органогенных почвах (Histosols) в зоне многолетнего воздействия Мончегорского медно-никелевого комбината (Мурманская область) с использованием параметров диффузионной и конвективно-диффузионной моделей. Найденные значения диффузионных параметров не противоречат данным по другим регионам. В большинстве случаев конвективный перенос тяжелых металлов был достоверно направлен вниз со скоростью от 0.126 до 0.31 см/год, в остальных случаях значимо не отличался от нуля. Подзолы и органогенные почвы в среднем по совокупности тяжелых металлов не различались по диффузионным параметрам, но различались по скорости конвективного переноса, которая в органогенных почвах была значительно меньше. Модельные оценки поступления загрязняющих элементов в почву не были связаны с расстоянием от комбината. Из-за недостаточного объема выборки не удалось оценить связи параметров миграции со свойствами почв, а связь их с химической подвижностью (вытяжка ацетатно-аммонийным бифером) проявилась в виде недостоверной тенденции.

Ключевые слова: кадмий, кобальт, медь, никель, цинк, миграционная подвижность в почвах, динамические модели миграции, подзолы (Podzols), органогенные почвы (Histosols), Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0032180X20090051

ВВЕДЕНИЕ

Имеется довольно много публикаций, посвященных изучению степени загрязнения почвенного покрова в зонах воздействия различных промышленных предприятий, особенно металлургических [2–4, 6–9, 26, 31–33]. Значительно реже изучают проникновение загрязняющих веществ в этих зонах вглубь почвы. В частности, к последним работам относится работа Кашулиной [6], посвященная загрязнению почв в зоне воздействия Мончегорского медно-никелевого комбината (“Североникель”). Однако полученные данные по вертикальной миграции загрязняющих веществ практически не анализировались с помощью известных математических миграционных моделей. В последние годы нами в этом направлении проводится систематическая работа на основе анализа литературных и авторских экспериментальных данных [16–25, 27, 28].

Цель работы — оценка параметров моделей вертикальной миграции в почвах тяжелых металлов (ТМ), выпадающих на почвы в результате многолетних выбросов Мончегорского медно-

никелевого комбината. Знание этих параметров позволяет осуществлять ретроспективный и перспективный прогнозы загрязнения профилей почв для целей мониторинга. Кроме того, пополняется база данных аналогичных параметров для разных регионов, почв, загрязняющих элементов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследование проведено на основе экспериментальных данных трех публикаций [6–8]. Медно-никелевый комбинат находится в Мурманской области РФ (Кольский полуостров). По данным сайта комбината, начало его непрерывной работы относится к 1945 г. Почвенные образцы на загрязнение отобраны в 2001 г. [6]; для расчетов принят срок загрязнения до отбора 56 лет. В работе [6] представлены концентрации Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn по трем катенам (I, II, IV), девяти разрезам в различных почвах региона. Катены расположены на разных расстояниях в северных направлениях от комбината. Названия почв использованы из [6].

Каждый концентрационный профиль рассматривался с точки зрения пригодности его для анализа с помощью моделей миграции: наличие четко выраженных градиентов не менее, чем на трех горизонтах (слоях), причем ниже подстилок. Последнее связано с тем, что подстилки заведомо резко отличаются по миграционным параметрам от минеральных горизонтов. Поэтому при анализе профиля с учетом подстилок потребовалось бы использовать двухслойную модель миграции, точное решение которой при данных граничных условиях нам неизвестно, а численные методы решения в данной работе, как и в других, мы не использовали. Отобранные для последующего анализа концентрационные профили представлены в табл. 1. Различные почвенные свойства этих объектов представлены в работах [6–8].

Для анализа данных табл. 1 использовали две динамические модели миграции. *Диффузионная модель* использована при допущении в данной ситуации двух граничных условий, предполагающих либо постоянный (усредненный за много лет загрязнения) поток загрязняющего элемента через поверхность почвы (границу с атмосферой) или через границу подстилки и верхнего минерального горизонта, либо постоянную концентрацию загрязняющего элемента на тех же границах, изменяющуюся скачком в некоторый искомым нами момент времени. Последнее граничное условие применялось в тех случаях, когда концентрация загрязняющего элемента не убывала сверху вниз, а имела наибольшее значение на некоторой глубине. Нами предполагалось, что это могло быть связано с резким сокращением выбросов завода (например, после модернизации процессов технологии и очистки). Автор экспериментальных данных [6] высказала другие предположения для разреза IV-3: снижение аккумулирующей способности верхнего горизонта, усиление вертикальной миграции (в том числе техногенной пыли), латеральный перенос с вышерасположенного склона к средней части профиля. Не отвергая эти предположения, мы решили попытаться описать подобные концентрационные профили в рамках диффузионной модели, тем более, что подобный эффект наблюдался не только в разрезе IV-3, но и в подзолах.

Для первого граничного условия и нулевой начальной концентрации в почве решение диффузионного уравнения имеет вид [5, 10]:

$$C(x, t) = 2q\sqrt{Dt/\pi} \exp(-x^2/4Dt) - qx \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}),$$

где $C(x, t)$ – концентрация диффундирующего (мигрирующего) вещества для координаты x и времени t , D – коэффициент диффузии, $\operatorname{erfc}(\dots) = 1 - \operatorname{erf}(\dots)$, $\operatorname{erf}(\dots)$ – интеграл вероятности. Если

начальная концентрация вещества не равна нулю, общее решение приведено в [10, с. 29].

Для второго граничного условия на поверхности почвы (и нулевой начальной концентрации) в течение времени $0 < t < t_0$ поддерживается концентрация поступающего вещества C_1 , а при $t > t_0 - C_2$. Тогда решение диффузионного уравнения имеет вид [5, 10]:

$$\begin{aligned} \text{при } 0 < t < t_0 \quad C(x, t) &= C_1 \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}), \\ \text{при } t > t_0 \quad C(x, t) &= C_1 \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) + \\ &+ (C_2 - C_1) \operatorname{erfc}[x/2\sqrt{D(t - t_0)}]. \end{aligned}$$

В тех же источниках приведено более общее решение, когда начальная концентрация вещества в почве не равна нулю.

Вторая – *конвективно-диффузионная модель* – предполагала на тех же вышеупомянутых границах массообмен элемента между аэрогенными выпадениями (или подстилкой) и почвой (также усредненный за много лет). По этой модели также возможно образование максимума концентрации не на поверхности, а на некоторой глубине.

Граничное условие на поверхности почвы ($x = 0$) в этом случае записывается:

$$-Dk \partial C / \partial x + VC = VC_{\text{вх}},$$

где Dk – коэффициент конвективной диффузии, V – скорость направленного (конвективного) потока вещества, $C_{\text{вх}}$ – концентрация вещества во входном потоке. Решение конвективно-диффузионного уравнения в этом случае будет [29]

$$\begin{aligned} C(x, t) &= C_i + (C_{\text{вх}} - C_i)A(x, t), \\ A(x, t) &= 0.5 \operatorname{erfc}((x - Vt)/2\sqrt{Dkt}) + \\ &+ \sqrt{V^2 t / \pi Dk} \exp[-(x - Vt)^2 / 4Dkt] - \\ &- 0.5(1 + Vx/Dk + V^2 t / Dk) \times \\ &\times \exp(Vx/Dk) \operatorname{erfc}((x + Vt)/2\sqrt{Dkt}), \end{aligned}$$

где C_i – начальная концентрация мигрирующего вещества в почве. Все приведенные решения уравнений миграции представлены также в работах [17–20].

Параметры этих моделей миграции – коэффициенты диффузии (D) и конвективной диффузии (Dk), скорость конвективного переноса элемента (V) предполагались постоянными по глубине и времени как результат многолетнего усреднения реальных изменений почвенных условий и скоростей почвенных процессов. Оцененные таким образом значения параметров называют “кажущимися”.

Процедура поиска оценок параметров моделей миграции состояла в следующем. Для каждого горизонта определяли диапазон концентрации, исходя из ошибок измерения (в работе [6]

Таблица 1. Валовые концентрации элементов и доли (% от валового) их подвижных форм (1 М ацетатно-аммонийный буфер с pH 4.8) в горизонтах разрезов, отобранных для анализа с помощью миграционных моделей (из [8])

Горизонт	Глубина, см	Валовое содержание, мг/кг					Доля подвижной формы, % от валового содержания				
		Cd	Co	Cu	Ni	Zn	Cd	Co	Cu	Ni	Zn
Разрез I-3. Торфяная эвтрофная почва (Sapric Histosol), 17.1 км, ССВ											
TE1	0–3	2.3		823	1684	85.5	17.7	4.4	12.4	5.3	13.9
TE2	3–10	1.53	–	141	182	161	17.6	–	3.0	23.9	6.8
TE3	10–20	0.56		52.4	106	97.5	32.1	–	–	22.9	7.4
Фон		0.50–0.58		50–60	0–100	70	–	–	–	–	–
Разрез II-1. Подзол иллювиально-железистый эродированный (Rustic Podzol), 7.9 км, С											
O _{er}	0–2		234	4058	6025			1.1	1.6	1.7	
E	2–5		<12	106	222			–	49.1	2.5	
BF1	5–16		61.9	139	431			2.6	33.2	1.0	
BF2	16–26	–	38.3	54.3	307	–	–	–	26.3	1.2	–
BC1	26–56		46.5	50.7	270			–	21.2	0.8	
2BC2	56–66		38.6	27.3	249			–	5.1	1.1	
Фон			–	23–68	210			–	–	–	
Разрез II-3. Торфяная эвтрофная почва (Sapric Histosol), 7.6 км, С											
TE1	0–10	75.1		1773	2278	92.6		35.4	20.8	33.0	19.1
TE2	10–20	27.1		140	592	262		64.4	7.3	41.9	5.5
TE3	20–30	<12		124	258	97.5	–	–	3.4	16.9	4.7
Фон		7–10		110–120	200–230	70		–	–	–	–
Разрез IV-2. Подзол эродированный остаточно-оруденелый (Podzol), 3.3 км, ССЗ											
O _{er}	0–4	4.6		4946	9034		15.9		–	1.3	
E	4–7	0.19		205	174		31.1		63.2	5.8	
BF	7–11	0.35		352	378		20.3		54.9	3.2	
2BF _{fh}	11–26	0.26	–	112	225	–	18.8	–	26.7	2.0	–
3BC1	26–43	0.15		25.2	212		3.3		–	12.5	
3BC2	43–60	0.11		29.0	129		1.8		–	5.8	
3BC3	60–70	0.14		38.5	160		2.9		–	2.1	
Фон		0.12		25–27	–		–		–	–	
Разрез IV-3. Минерально-перегнойно-торфяная эвтрофная “осушенная” почва (Histic Cryosol), 3.4 км, ССЗ											
TE _{mr,h1}	0–3	3.9	198	3533	5908	160	22.4	4.3	–	5.8	4.2
TE _{mr,h2}	3–10	7.4	326	6336	3324	195	27.9	5.2	–	21.9	5.7
TE3	10–20	4.2	92.9	1127	9278	120	31.8	37.1	11.2	10.2	23.1
TE4	20–30	3.3	30.9	1318	1095	63.4	45.6	56.9	20.5	40.2	17.4
Фон		2.9	30	1250	–	0–50	–	–	–	–	–

они не указаны) или задавая их в виде 10%-ой относительной ошибки. В результате получали коридор (диапазон) концентраций по глубинам. Далее, задавая различные сочетания значений параметров модели (коэффициент диффузии, поток или концентрацию на верхней границе, срок скачка концентрации – для диффузионной модели;

коэффициент конвективной диффузии, скорость конвективного переноса элемента, концентрацию во входном потоке на верхней границе – для конвективно-диффузионной модели), подбирали такие сочетания, чтобы рассчитанные по модели концентрации по всем глубинам укладывались в вышеуказанный коридор значений. Такой подход

позволял одновременно получить диапазоны возможных значений параметров, а в некоторых случаях и разные их равноправные сочетания.

Кроме того, для признания модели и найденных оценок значений параметров адекватными экспериментальным данным сравнивали содержания загрязняющего элемента в почве (за вычетом фоновых) с рассчитанными по моделям входами загрязняющего элемента в почву за известное время. Если разница составляла больше пяти единиц во второй значащей цифре, то модель и соответствующие оценки параметров признавали недостаточно адекватными. В результате такого контроля не было найдено адекватных решений для концентрационных профилей Co (разрез II-1), Ni (разрезы IV-2 и IV-3), отобранных для анализа.

Фоновые содержания подбирали, исходя из данных конкретного разреза, и они обычно не противоречили региональным фоновым содержаниям, представленным в работе [6]. Только для основных в данной зоне загрязняющих элементов (Cu и Ni) в некоторых разрезах фоновые концентрации в нашем случае оказались больше.

Несмотря на вышеуказанные упрощения (усреднения), имеются принципиальные сложности при анализе подобных экспериментальных данных. Во-первых, концентрационные профили (по глубине) загрязняющих веществ измеряют только один раз через много (десятки) лет загрязнения. Промежуточных сроков отбора образцов нет, поэтому остается неизвестным, как шло загрязнение почв на разных временных этапах. В результате нет дополнительной и убедительной возможности проверить адекватность моделей и их параметров. Результаты анализа вертикальной миграции тяжелых металлов в почвах, когда было проведено два отбора образцов с интервалом в 30 лет, представлены в работах [16, 27].

Во-вторых, свойства почв тоже определяют в единственный срок оценки загрязнения. Поэтому имеет место некорректность при сравнении усредненных за много лет параметров моделей миграции и разовых оценок свойств почв. Исходные (до загрязнения) значения свойств почв как правило неизвестны, а использование для этих целей свойств обычно удаленных фоновых разрезов затруднено пространственным варьированием и неизвестным естественным временным трендом их изменения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Найденные значения оценок параметров моделей миграции, сгруппированные по элементам, представлены в табл. 2.

Первое, что обращает на себя внимание – нет четкой зависимости по большинству элементов между расстоянием от завода и параметрами поступления элементов в почву (q , C_1 , C_2 , $C_{вх}$). Нет

такой зависимости даже по экспериментально измеренным содержаниям в верхних слоях почв, учитывая и подстилки (табл. 1).

Второе касается сроков резкого уменьшения аэрогенных выпадений на поверхность почв: в разрезе IV-3 для Cd, Cu, Co, Zn получился срок этого скачка от начала работы комбината около 50 лет, а для чисто торфяных почв (разрезы I-3 и II-3) и только для цинка – около 15 лет. Как последний результат интерпретировать – пока неясно.

Если более подробно рассмотреть изменение входной концентрации загрязняющего элемента по катенам и почвам, то можно заметить, что для торфяных почв и минерально-перегнойно-торфяной, независимо от расстояния и направления от завода, высоты местности, входные потоки загрязняющих элементов значительно больше, чем для подзолов. Это видно для Cd, Cu, Ni, для которых удалось проанализировать те и другие почвы. Так как торфяные почвы расположены в локальных депрессиях [6], то вполне вероятно дополнительные поступления загрязняющих элементов с латеральными потоками на поверхность, в отличие от предположения автора работы [6] (см. выше).

Сопоставим полученные величины диффузионных параметров миграции элементов в почвах с имеющимися литературными данными, оцененными для почв в полевых условиях. В основном, они получены нами в предыдущих работах (табл. 3). Значения параметров для Cd сопоставимы со значениями для других почв, кроме орошаемых почв Египта. Та же ситуация для Co, Cu, Ni (кроме одной из залежей в Оренбургской обл.) и Zn.

Сводка основных параметров моделей миграции, полученных в данной работе, представлена в табл. 4. Следует обратить внимание, что для торфяных почв (разрезы I-3 и II-3) только для цинка отмечен направленный вниз конвективный перенос, а для остальных загрязняющих элементов он достоверно не отличался от нуля. Для других трех почв конвективный перенос всегда отличался от нуля для всех элементов. По-видимому, в органо-генных почвах цинк в значительно большей степени (или большее время), чем другие элементы находился в почвенном растворе. Скорость достоверного конвективного переноса элементов составила от 0.126 до 0.31 см/год. Сопоставление значений параметров D и Dk между элементами для разных почв не дало четкой картины; даже ход изменений этих параметров в одной и той же почве различался.

Видно также, что только для меди имеется 5 значений параметров Dk , в остальных случаях имеем лишь 2–3 значения, не позволяющие более глубоко изучить зависимости параметров миграции отдельных элементов от свойств почв. Поэтому мы попытались подойти к этому вопросу, объединив все элементы в одну выборку.

Таблица 2. Параметры моделей миграции тяжелых металлов в почвах

Разрез	Почва	Диффузионная модель				Конвективно-диффузионная модель		
		$D \times 10^8$, см ² /с	постоянный поток на верхней границе (q), мг/(см ² с)	скачок концентрации на верхней границе		$Dk \times 10^8$, см ² /с	$V \times 10^9$, см/с	$C_{вх}$, мг/кг
				время скачка, годы	концентрация, мг/кг			
IV-2	Подзол эродированный остаточно-оруденный, 3.3 км, ССЗ	—	—	—	—	0.25–0.55	5.5–6.1	0.20–0.22
IV-3	Минерально-перегнойно-горфяная эутрофная “осушенная” почва, 3.4 км, ССЗ	4.0–6.5	—	49–51	7	0.27–0.58	5.0–6.5	3.9–4.3
I-3	Торфяная эутрофная почва, 17.1 км, ССВ	1.8–2.2	0.33–0.39	—	—	1.2–1.8	–0.8...+0.3	2.3–3.1
IV-3	Минерально-перегнойно-горфяная эутрофная “осушенная” почва, 3.4 км, ССЗ	2.5–3.3	—	50–53	450–650	0.5–0.7	4–5	112–128
II-3	Торфяная эутрофная почва, 7.6 км, С	4–6	9.5–13	—	—	2.7–5	–0.5...+0.5	87–119
II-1	Подзол иллювиально-железистый эродированный, 7.9 км, С	—	—	—	—	≈3	≈8	≈77
IV-2	Подзол эродированный остаточно-оруденный, 3.3 км, ССЗ	—	—	—	—	0.38–0.55	4.3–6.0	115–155
IV-3	Минерально-перегнойно-горфяная эутрофная “осушенная” почва, 3.4 км, ССЗ	1.45–1.6	—	45–47	12700–13800	0.21–0.43	3.2–4.7	2370–3100
I-3	Торфяная эутрофная почва, 17.1 км, ССВ	0.47–0.55	330–430	—	—	0.31–0.38	–0.01...+0.16	800–1060
II-3	Торфяная эутрофная почва, 7.6 км, С	0.85–1.13	1070–1470	—	—	0.7–0.9	–0.15...+0.10	3950–6350
II-1	Подзол иллювиально-железистый эродированный, 7.9 км, С	—	—	—	—	≈0.5	≈8	≈280
I-3	Торфяная эутрофная почва, 17.1 км, ССВ	0.33–0.43	725–1175	—	—	0.22–0.28	–0.22...+0.15	1900–2900
II-3	Торфяная эутрофная почва, 7.6 км, С	3.3–4.3	320–420	—	—	2.2–3.0	–0.2...+0.3	1900–3100
IV-3	Минерально-перегнойно-горфяная эутрофная “осушенная” почва, 3.4 км, ССЗ	2.25–3.3	—	36–48	350–570	0.6–2.4	4.0–4.8	100–122
I-3	Торфяная эутрофная почва, 17.1 км, ССВ	1.7–2.7	—	13–15	950–1100	0.16–0.21	5.2	97–103
II-3	Торфяная эутрофная почва, 7.6 км, С	4–5	—	11–19	1100–2200	0.2–0.4	9–10.5	104–124

Примечание. Прочерки означают заведомую непригодность модели или граничного условия.

Таблица 3. Сопоставление литературных данных и оценок, полученных в данной работе, по кажущимся диффузионным параметрам для тяжелых металлов в почвах

Элемент	Почва	Условия загрязнения	$\frac{D \times 10^8}{Dk \times 10^8}, \text{ см}^2/\text{с}$	Источник
Cd	Карбонатные засоленные орошаемые аллювиальные и пустынные почвы Египта	Многолетнее орошение природными водами	$\frac{-}{28-53}$	[18, 20]
		Многолетнее орошение городскими сточными водами	$\frac{1000-5100}{430-4200}$	
	Песок карбонатный, Испания	Разовое затопление пиритными хвостами	$\frac{-}{3.5-3.7}$	[21]
	Юг Китая – Napli-Udic Argosols – Claypani-Udic Argosols	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{0.9-1.6}{0.35-0.57}$	[22]
			$\frac{0.50-1.25}{0.3-0.5}$	
			То же	
	Пахотная легкая почва, север Франции	»	$\frac{-}{0.25-0.55}$	
	Почвы Мурманской обл. – подзол эродированный остаточно-оруденелый – минерально-перегнойно-торфяная почва – торфяная почва	»	$\frac{4.0-6.5}{0.27-0.58}$	
			$\frac{1.8-2.2}{1.2-1.8}$	
Co	Карбонатные засоленные орошаемые аллювиальные и пустынные почвы Египта	Многолетнее орошение природными водами	60–100	[19, 20]
		Многолетнее орошение городскими сточными водами	160–190	
	Песок карбонатный, Испания	Разовое затопление пиритными хвостами	$\frac{-}{0.5}$	[21]
	Почвы Мурманской обл. – минерально-перегнойно-торфяная почва – торфяная почва	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{2.5-3.3}{0.5-0.7}$	
			$\frac{4-6}{2.7-5}$	
Cu	Водный раствор	–	700–800	[14]
	Карбонатные засоленные орошаемые аллювиальные и пустынные почвы Египта	Многолетнее орошение природными водами	110–370	[17, 18, 20]
		Многолетнее орошение городскими сточными водами	300–330	
Почвы Оренбуржья сильноподкисленные	Многолетнее аэрогенное загрязнение		[25]	

Таблица 3. Продолжение

Элемент	Почва	Условия загрязнения	$\frac{D \times 10^8}{Dk \times 10^8}, \text{ см}^2/\text{с}$	Источ- ник	
Cu	– дресвяно-щербнистый горный чернозем	То же	$\frac{2.4-2.8}{2.1-2.3}$		
	– чернозем южный		$\frac{0.23-0.33}{0.06-0.12}$		
	Почвы Мурманской обл.		$\frac{-}{\approx 3}$		
	– подзол иллювиально-железистый эродированный				
	– подзол эродированный остаточно-оруденелый				$\frac{-}{0.38-0.55}$
	– минерально-перегнойно-торфяная почва				$\frac{1.45-1.6}{0.21-0.43}$
	– торфяная почва				$\frac{0.5-1.0}{0.35-0.8}$
Ni	Водный раствор 8.8 мМ Ni(NO ₃) ₂	–	670	[14]	
	Карбонатные засоленные орошаемые иллювиальные и пустынные почвы Египта	Многолетнее орошение природными водами	82–110	[19, 20]	
		Многолетнее орошение городскими сточными водами	190–730		
	Почвы Оренбуржья	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{10-22}{4-9}$	[25]	
	– залежь				
	– залежь черноземно-луговая				$\frac{1.5-2.8}{0.5-1.1}$
	Почвы Мурманской обл.	То же	$\frac{-}{\approx 0.5}$		
	– подзол иллювиально-железистый эродированный				
	– торфяная почва (разрез II-1)				$\frac{0.33-0.43}{0.22-0.28}$
	– торфяная почва (разрез II-3)				$\frac{3.3-4.3}{2.2-3.0}$
Zn	Выщелоченная дерново-карбонатная, Вологодская обл.	»	3.6	[16, 27]	
	Карбонатные засоленные орошаемые иллювиальные и пустынные почвы Египта	Многолетнее орошение природными водами	49–52	[18, 20]	
		Многолетнее орошение городскими сточными водами	220–230		
	Песок карбонатный, Испания	Разовое затопление пиритными хвостами	$\frac{0.24-0.30}{-}$	[21]	

Таблица 3. Окончание

Элемент	Почва	Условия загрязнения	$\frac{D \times 10^8}{Dk \times 10^8}$, см ² /с	Источ- ник
	Юг Китая – Napli-Udic Argosols	Многолетнее аэрогенное загрязнение	$\frac{0.42-0.80}{0.27-0.50}$	[22]
	Пахотная легкая почва, север Франции	То же	$\frac{4.6-4.9}{4.85-5.5}$	[23]
	Почвы Мурманской обл. – минерально-перегнойно-тор- фяная почва	»	$\frac{2.25-3.3}{0.6-2.4}$	
	– торфяные почвы		$\frac{2.2-4.5}{0.18-0.30}$	

Таблица 4. Сводка основных параметров моделей миграции (D , Dk , V , средние значения)

Разрез, почва, удаление от комбината, ориентация по сторонам света	Cd	Co	Cu	Ni	Zn
	D Dk V	D Dk V	D Dk V	D Dk V	D Dk V
Разрез II-1. Подзол иллювиально- железистый эродированный. 7.9 км, С	–	–	– $\approx 3 \approx 8$	– $\approx 0.5 \approx 8$	–
Разрез IV-2. Подзол эродированный остаточно-оруденелый. 3.3 км, ССЗ	– 0.4 5.8	–	– 0.46 5.1	–	–
Разрез IV-3. Минерально-пере- гнойно-торфяная. 3.4 км, ССЗ	5.25 0.42 5.7	2.9 0.6 4.5	1.5 0.32 4.0	–	2.8 1.5 4.4
Разрез I-3. Торфяная эутрофная. 17.1 км, ССВ	2.0 1.5 \pm	–	0.51 0.34 \pm	0.38 0.25 \pm	2.2 0.18 5.2
Разрез II-3. Торфяная эутрофная. 7.6 км, С	–	5 3.8 \pm	0.99 0.8 \pm	3.8 2.6 \pm	4.5 0.3 9.7

Примечание. Значения D и Dk умножены на 10^8 , значения V умножены на 10^9 . Если значение V достоверно не отличается от нуля, то указан символ “ \pm ”. Прочерк означает отсутствие оцененных параметров.

На первом этапе мы взяли традиционные свойства тех почвенных горизонтов (из работ [6–8]), где были сосредоточены основные содержания загрязняющих элементов, использованные для оценки параметров моделей миграции (11 показателей – pH_{H_2O} , гидролитическая кислотность, сумма обменных Ca и Mg, ЕКО, степень насыщенности основаниями, $C_{орг}$ по Тюрину, содержания липидов, гуминовых и фульвокислот, остатка во фракционно-групповом составе по Тюрину в модификации Пономаревой и Плотниковой, $C_{гк}/C_{фк}$). По этим показателям проведена группировка почвенных горизонтов методами дендрограмм сходства и главных компонент. Получен ожидаемый результат – горизонты подзолов четко отделились от горизонтов торфяных почв по первой главной компоненте; основными разделяющими показателями были

сумма обменных оснований, ЕКО и содержание органического углерода. Внутри этих больших групп горизонты тоже разделялись (вторая главная компонента) по таким показателям, как остаток при фракционировании гумуса и pH_{H_2O} . У подзолов несколько отделялись по второй главной компоненте горизонты Е от ниже лежащих, а во второй большой группе – горизонты торфяных почв от горизонтов перегнойно-торфяной.

На втором этапе для указанных больших групп горизонтов были рассчитаны медианы значений параметров миграции для совокупности всех элементов (использовать более дробное разделение на группы не позволял объем выборки). Для подзолов получили медиану Dk 0.48×10^{-8} см²/с (для подзолов значения D не были определены – см. табл. 4), для V – 6.9×10^{-9} см/с; для торфяных почв в целом медианы D 2.5×10^{-8} , Dk – 0.51×10^{-8} ,

$V = 2 \times 10^{-9}$. Таким образом, при подобной группировке почв явные различия видны только по скорости конвективного переноса элементов – в торфяных почвах она значительно меньше (из табл. 4 видно, что для большинства элементов значения V в чисто торфяных почвах не отличались от нуля).

На третьем этапе сделана попытка оценить, как элементы и свойства почв связаны с найденными параметрами моделей миграции. Ранее подобная работа, но по результатам лабораторных опытов, была проведена для коэффициента диффузии ^{90}Sr в почвах [11]. Предварительно рассчитаны средневзвешенные значения показателей свойств горизонтов, использованных на первом этапе, и к этим показателям для последующих анализов добавлены валовые содержания загрязняющих элементов и их подвижности. Затем проводили многофакторный дисперсионный анализ [1] зависимости от всего этого комплекса показателей для D , Dk , V , по-прежнему не разделяя выборку по элементам.

Оказалось, что в рамках данной выборки практически все почвенные показатели в большей или меньшей степени коррелируют между собой, и нет статистических оснований для предпочтений с точки зрения построения эмпирических регрессионных зависимостей для параметров миграции. В то же время, обычно считают, что чем выше извлекаемость ТМ из почв разными вытяжками (химическая подвижность), тем выше можно ожидать и миграционную способность элементов (миграционная подвижность, отражаемая в значениях параметров моделей миграции). Концентрация элементов в вытяжках (в долях от валового содержания) по смыслу соответствует коэффициенту распределения между твердой и жидкой фазами почвы. А коэффициент распределения входит в давно известные теоретические модели миграции в почве как пористой сорбирующей среде [12, 13, 15, 30].

Исходя из этого посыла, мы более подробно исследовали лишь регрессионные зависимости указанных миграционных параметров от экспериментально измеренной подвижности ТМ в почвах, добавив такой независимый в данном случае показатель, как валовое содержание загрязняющих элементов в почвах (для обоих показателей речь также идет о средневзвешенных величинах). Конечно, надо иметь в виду, что сама химическая подвижность элементов очевидно зависит от свойств почв (величины и прочности сорбции).

Выяснилось следующее. Все полученные регрессионные зависимости оказались незначимыми или слабозначимыми, закономерности расплывчатыми, а для параметра V можно сказать отсутствуют. То есть речь может идти о возможных

тенденциях, которые надо уточнять на выборках значительно большего объема. Для параметра D (торфяные почвы) наиболее приемлемо следующее уравнение

$$D \times 10^8 = 1.23 + 0.0835 \text{Подв} - 3.89 \times 10^{-4} \text{Вал},$$

где: $R^2 = 0.49$, средняя ошибка уравнения $1.3 \text{ см}^2/\text{с}$ при размахе значений $D \times 10^8$ $0.38\text{--}5.25 \text{ см}^2/\text{с}$, подвижностей ТМ (Подв) $5.8\text{--}50\%$ от валового содержания, валовых содержаний (Вал) ТМ в почвах $1.76\text{--}3310 \text{ мг/кг}$. Уравнение для параметра Dk (все почвы):

$$Dk \times 10^8 = 0.319 + 1.26 \times 10^{-3} \text{Подв}^2,$$

где: $R^2 = 0.59$, средняя ошибка уравнения $0.75 \text{ см}^2/\text{с}$ при размахе значений $Dk \times 10^8$ $0.18\text{--}3.8 \text{ см}^2/\text{с}$, подвижностей ТМ $1.3\text{--}37.5\%$. Напомним, что все это получено для совокупности загрязняющих элементов.

Единственным элементом, для которого получены параметры миграции для всех пяти почв, оказалась медь (Dk и V). Для Cu получили также незначимые уравнения:

$$Dk \times 10^8 = 0.13 + 0.0426 \text{Подв},$$

где: $R^2 = 0.26$, средняя ошибка уравнения $1.1 \text{ см}^2/\text{с}$ при размахе значений $Dk \times 10^8$ $0.32\text{--}3 \text{ см}^2/\text{с}$, подвижности $5.8\text{--}36.8\%$;

$$V \times 10^9 = -0.55 + 0.2 \text{Подв},$$

где: $R^2 = 0.63$, средняя ошибка уравнения 2.4 см/с при размахе значений $V \times 10^9$ $0\text{--}8 \text{ см/с}$ и том же интервале значений подвижности.

Общий вывод из этого этапа анализа данных такой, что гипотеза о положительной связи параметров моделей миграции в полевых многолетних условиях и химической подвижностью в качестве тенденции не опровергается.

ВЫВОДЫ

1. Оценена миграционная подвижность Cd , Co , Cu , Ni , Zn в подзолах и органогенных почвах в зоне многолетнего воздействия Мончегорского медно-никелевого комбината (Мурманская область) с использованием параметров диффузионной и конвективно-диффузионной моделей.

2. Найденные значения диффузионных параметров сопоставимы с данными по другим регионам; исключением являются засоленные карбонатные орошаемые почвы Египта. В большинстве случаев конвективный поток тяжелых металлов был достоверно направлен вниз со скоростью от 0.126 до 0.31 см/год (в остальных случаях достоверно не отличался от нуля). Подзолы и органогенные почвы в среднем по совокупности тяжелых металлов не различались по диффузионным параметрам, но различались по скорости конвек-

тивного переноса, которая в органогенных почвах была значительно меньше.

3. Не найдено связи параметров моделей, характеризующих поступление загрязняющих элементов в почву, с расстоянием от комбината, но имеется связь этих параметров с типами почв – в органогенных почвах, находящихся в локальных депрессиях, вероятно, имеет место дополнительное латеральное поступление на поверхность. Не найдено соответствия диффузионных параметров со спецификой тяжелого металла и с типом почвы. Из-за недостаточного объема выборки не удалось оценить связи параметров миграции со свойствами почв, а связь их с химической подвижностью (вытяжка ацетатно-аммонийным буфером) проявилась в виде недостоверной тенденции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственной программы, раздел 0591-2019-0024.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алгоритмы и программы для ЭВМ СМ-4. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. 1985. С. 29–34.
2. Борисочкина Т.И., Маркина Л.Г. Процессы геохимической трансформации в зоне воздействия металлургического комплекса // Экология России: на пути к инновациям. 2015. № 12. С. 87–91.
3. Важенкин И.Г. Деградация плодородия черноземных почв под воздействием техногенеза // Агрохимия. 1991. № 5. С. 85–95.
4. Ежов А.Ю. Техногенное загрязнение тяжелыми металлами ландшафтов северо-запада Кольского полуострова // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. 2010. № 1. С. 98–103.
5. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
6. Кашулина Г.М. Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2017. № 7. С. 860–873.
7. Кашулина Г.М., Кубрак А.Н., Коробейникова Н.М. Кислотность почв в окрестностях медно-никелевого комбината “Североникель”, Кольский полуостров // Почвоведение. 2015. № 4. С. 486–500. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15040048>
8. Кашулина Г.М., Переверзев В.П., Литвинова Т.И. Трансформация органического вещества почв в условиях экстремального загрязнения выбросами комбината “Североникель” // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1265–1275.
9. Копчик Г.Н., Лукина Н.В., Копчик С.В., Ливанцова С.Ю., Щербенко Т.А., Ерасова С.А., Удачин Н.В. Поведение тяжелых металлов в подзолах под новыми лесами в условиях атмосферного загрязнения на Кольском полуострове // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2004. № 4. С. 42–50.
10. Полянин А.Д., Вязьмин А.В., Журов А.И., Казенин Д.А. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса. М.: Факториал, 1998. 368 с.
11. Прохоров В.М., Баранова З.А., Рыжинский М.В., Фрид А.С., Широков В.Д. Изучение связи между подвижностью ⁹⁰Sr и свойствами почвы методами многомерной математической статистики // Агрохимия. 1972. № 4. С. 101–108.
12. Прохоров В.М., Фрид А.С. Количественные закономерности диффузии ионов в почве как пористой адсорбирующей среде // Миграция в почве и ее моделирование. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 138–146.
13. Рыжинский М.В., Фрид А.С. Обобщение уравнения конвективной диффузии на многофазную среду // Миграция в почве и ее моделирование. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 180–184.
14. Справочник химика. Изд. 2-е. Т. 3. М.-Л.: Химия, 1964. 1006 с.
15. Фрид А.С. Диффузия в каналах переменного сечения // Миграция в почве и ее моделирование. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. С. 185–192.
16. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Использование миграционных моделей при исследовании передвижения тяжелых металлов в загрязненных почвах // Проблемы техногенного воздействия на сферу агропромышленного производства: теория и практика. Обнинск, 2011. С. 100–105.
17. 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. <https://doi.org/10.1134/S0002188119040057>
18. 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. <https://doi.org/10.7868/S0002188118030092>
19. 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. <https://doi.org/10.7868/S0002188118020084>
20. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Фтор: миграционная подвижность в почвах при техногенных загрязнениях // Агрохимия. 2019. № 3. С. 65–71. <https://doi.org/10.1134/S0002188119030062>
21. Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей миграции Zn и Cd в пахотных почвах в зоне воздействия металлургического комплекса // Агрохимия. 2018. № 6. С. 63–67. <https://doi.org/10.7868/S0002188118060078>
22. 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.

23. Фрид А.С., Гома Ботхина Саад М.А., Борисочкина Т.И. Миграция меди, цинка и кадмия в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами // *Агрохимия*. 2014. № 11. С. 62–73.
24. 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.
25. Фрид А.С., Шуравилин А.В., Гома Ботхина Саад М.А., Борисочкина Т.И. Миграция меди в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами // *Агрохимия*. 2014. № 3. С. 60–68.
26. Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В., Аймалетдинов Р.А. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятия металлургической компании “Норильский никель” // *Почвоведение*. 2008. № 6. С. 737–750.
27. Frid A.S. Migration models of Cu, Zn, Cd in soils under irrigation with urban wastewater // *Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems*. Springer Int. Publ. AG Switzerland, 2016. P. 157–163. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24987-2_13
28. Frid A.S., Borisochkina T.I. Radial migration of heavy metals in contaminated soils calculated by mathematical models // 100 years Bulgarian soil science. Internat. Confer. Sofia, 2011. Part II. P. 713–717.
29. van Genuchten M.Th., Alves W.J. Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation / U.S. Department of Agriculture. 1982. Technical Bull. № 1661. 151 p.
30. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Vienna: Internat. Atomic Energy Agency. 2010. (Technic. Rep. Ser., № 472).
31. Koptsik S., Koptsik G., Livantsova S., Eruslankina L., Zhmelkova T., Vologdina Z. Heavy metals in soils near the nickel smelter: chemistry, spatial variation, and impacts on plant diversity // *J. Environmental Monitoring*. 2003. V. 5. № 3. P. 441–450.
32. Ruan Xin-Ling, Zhang Gan-Lin, Ni Liu-Jian, He Yue. Distribution and migration of heavy metals in undisturbed forest soils: a high resolution sampling method // *Pedosphere*. 2008. V. 18(3). P. 386–393.
33. Yuan Y., Xiang M., Liu C., Theng B.K.G. Geochemical characteristics of heavy metal contamination induced by a sudden wastewater discharge from a smelter // *J. Geochemical Exploration*. 2017. V. 176. P. 33–41.

Heavy Metals Mobilization Capacity in Strongly Polluted Soils near “Severonickel” Plant (Murmansk Region)

A. S. Frid^{1,*} and T. I. Borisochkina¹

¹*Dokuchaev Soil Science Institute, per. Pyzhevskii, 7, b. 2, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: asfrid@mail.ru*

The potential mobility of Cd, Co, Cu, Ni, Zn in podzols and organic soils (Histosols) in the area for a long time affected by Monchegorsk Copper-Nickel Plant (Murmansk region) is assessed using parameters of diffusion and convective-diffusion models. The values of the diffusion parameters are similar to data from other regions except for saline carbonate irrigated soils of Egypt. In most cases, the convective flow of heavy metals was with high confidence directed downward and might have the rate from 0.126 to 0.31 cm/year (in other cases, it did not significantly differ from zero). On average, podzols and organic soils did not differ in diffusion parameters in terms of the aggregate of heavy metals, but they differed in the rate of convective transfer, which was much weaker in organic soils. The relationship between the parameters of input of contaminating elements into the soil and the distance from the plant was not found, but there is a relationship between these parameters and soil types: in organic soils in local depressions, there is probably an additional lateral influx on the surface. No relationship between diffusion parameters, specificity of heavy metal and soil type was found. Due to the insufficient sampling, it was not possible to estimate the relationship between migration parameters and soil properties. Their dependence on chemical mobility (ammonium acetate buffer extract) was manifested in the form of an unreliable trend.

Keywords: heavy metals, migratory mobility in soils, migration dynamic models, highly contaminated soils, podzols, organic soils (Histosols), “Severonickel” plant, Kola Peninsula