

ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛЕЙ ВЕРТИКАЛЬНОЙ МИГРАЦИИ В ПОЧВАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКРЕСТНОСТИ ЗАВОДА ПО ПРОИЗВОДСТВУ СВИНЦА И СУРЬМЫ

© 2019 г. А. С. Фрид*, Т. И. Борисочкина

Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Россия,

119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 2,

**<https://orcid.org/0000-0003-0474-8019>, e-mail: asfrid@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2019, принята к публикации 28.05.2019

В статье приводится анализ данных (Yuan et al., 2017) по профильным распределениям в почвах тяжелых металлов в провинции Гуанси на юге Китая в зоне влияния завода по производству свинца и сурьмы. Почва – сильногумусированная дерново-карбонатная. Оценены усредненные по годам и глубине (“кажущиеся”) параметры моделей миграции (диффузионной и конвективно-диффузионной) в районе комбинированного загрязнения почв (только аэрогенного и в сочетании с заливом сточными водами завода). Большие значения диффузионных параметров получены для Zn и Cd ($n \cdot 10^{-7}$ см²/с), меньшие – для Pb и Sb ($n \cdot 10^{-8}$ см²/с). В случае залива почв сточными водами отмечена достоверная конвективная составляющая миграции для Zn и Sb, при этом пик концентрации цинка переместился на глубину 40–60 см. В то же время в данных условиях не было ожидаемой четкой обратной корреляции между миграционной подвижностью и величиной сорбции элементов почвой.

Ключевые слова: дерново-карбонатная почва, тяжелые металлы, вертикальная миграция в почвах, модели миграции и их параметры, южный Китай.

DOI: 10.19047/0136-1694-2019-97-150-164

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа продолжает серию аналогичных исследований по анализу экспериментальных данных, полученных в разных регионах мира, по вертикальной миграции в почвах тяжелых металлов и других элементов в местах интенсивного загрязнения (Фрид, Борисочкина, 2011; Фрид, 2016; Фрид и др., 2016; Фрид, Борисочкина, 2018 а, б, в, г). Подобные экспериментальные данные

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

немногочисленны, а их анализ с помощью математических моделей миграции практически не проводился, в отличие от аналогичных данных для радионуклидов при радиационных авариях и для глобальных выпадений ([Прохоров, 1981](#); [Фрид, 1999](#)).

Актуальность вопроса связана с оценкой прогноза глубины загрязнения различных почв разными элементами при разных источниках загрязнения. Обратная сторона вопроса – оценка скорости самоочищения верхнего слоя почв, со степенью загрязнения которого обычно связаны все экологические характеристики.

Цель работы – оценить параметры математических моделей вертикальной миграции Pb, Sb, Cd, Zn в почвах при загрязнении аэрогенными выбросами и при последующем заливе сточными водами металлургического завода. Отметим, что параметры моделей миграции характеризуют миграционную подвижность веществ в отличие от химической подвижности, которую определяют по содержанию фракций, выделяемых из почв различными реагентами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Описание объектов дается по первоисточнику ([Yuan et al., 2017](#)). Завод по производству свинца и сурьмы был расположен на юге Китайской народной республики – северо-запад провинции Guangxi в пригороде Neshi City. Начало производства – 1992 г., перерабатывались руды: стибнит (Sb_2S_3), антимонит ($FeSb_2S_4$), плаглонит ($Pb_5Sb_8S_{17}$). Сточные воды завода имели высокое содержание тяжелых металлов. В 2008 г. произошло затопление части окружающей завод территории этими сточными водами, и завод прекратил работу.

Образцы почв отбирали примерно в 2014 г., то есть через 6 лет после закрытия завода. Отбирали на трех площадках: А) разово затопленная сточными водами ложбина; В) незатопленное подножие соседнего холма; С) контрольная площадка в 8.4 км от завода.

Почва – сильногумусированная дерново-карбонатная (terra fusca). Климат – гумидный субтропический, средняя годовая температура 20.4°C, годовые осадки – 1470 мм, преобладают юго-западные ветры.

Более подробно авторами работы были проанализированы образцы почв верхнего слоя (0–10 см) – таблицы 1 и 2. Валовые содержания загрязняющих элементов в почвах определяли после разложения образцов $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (конечное определение на ICP-MS); валовые содержания макроэлементов – рентгенфлуоресцентным методом. По глубине почв образцы отбирали из слоев по 10–20 см, в них определяли валовые содержания Pb, Sb, As, Zn, Cu, Cd, их концентрации в поровых растворах и коэффициенты распределения Kd (отношение валовой концентрации к концентрации в поровом растворе). К сожалению, профильные данные авторы работы (Yuan et al., 2017) привели на графиках в логарифмической шкале концентраций.

Таблица 1. Состав и свойства верхнего слоя почв (среднее и стандартное отклонение)

Table 1. Composition and properties of the upper soil layer (mean and standard deviation)

Показатель	Место отбора образцов, в скобках – число повторных образцов			
	A (10)	B (8)	C (3)	Верхняя часть континентальной коры*
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	5.86 ± 0.58	6.03 ± 0.50	7.05 ± 0.19	-
Органическое вещество, %	2.96 ± 0.30	1.05 ± 0.42	1.77 ± 0.16	-
Валовое содержание макроэлементов, %				
Al ₂ O ₃	11.0 ± 2.3	10.5 ± 2.8	10.7 ± 2.1	14.9
Fe ₂ O ₃	4.90 ± 0.94	5.0 ± 1.3	5.18 ± 0.69	4.68
CaO	1.04 ± 0.66	0.89 ± 0.60	0.88 ± 0.17	3.55
Mn	0.18 ± 0.02	0.15 ± 0.04	0.09 ± 0.03	-
Ti	0.72 ± 0.20	0.69 ± 0.09	0.40 ± 0.05	-
MgO	0.51 ± 0.16	0.48 ± 0.19	0.43 ± 0.11	2.46
Гранулометрический состав, %				
глина (ил)	21.3 ± 4.1	19.8 ± 3.4	17.9 ± 1.6	-
песок	76 ± 7.1	78 ± 4.3	81 ± 3.2	66.3
пыль	2.8 ± 1.3	2.2 ± 2.3	1.02 ± 0.68	-

Примечание. Прочерк (-) означает отсутствие данных, звездочка (*) – данные из [Condie, 1993](#).

Поэтому для наших расчетов данные пришлось снимать с графиков, что понизило точность этих данных.

Таблица 2. Содержание загрязняющих элементов (мг/кг) в верхнем слое почвы (среднее и стандартное отклонение)

Table 2. Contaminants content (mg/kg) in the upper soil layer (mean and standard deviation)

Элемент	Место отбора образцов, в скобках – число повторных образцов					
	А (10)	В (8)	С (3)	сточные воды (8)	пыль из труб (9)	провинциальный фон
Sb	3100 ± 1600	290 ± 170	21	13300 ± 6500	15200 ± 9000	2.12
As	410 ± 260	32 ± 14	39	5200 ± 2200	4000 ± 1600	20
Pb	6400 ± 2900	440 ± 360	76	940 ± 320	2300 ± 1700	18.8
Zn	920 ± 420	290 ± 130	26	4800 ± 2000	1030 ± 590	46
Cu	192 ± 58	59 ± 38	10	580 ± 240	790 ± 360	21
Cd	34 ± 15	12 ± 6	2	47 ± 59	42 ± 31	0.062

Для математического анализа по моделям миграции использовали те профили концентрации загрязняющих элементов, где имели место заметные градиенты по глубине на протяжении нескольких слоев. Полученная таким образом информация (с графиков) представлена в таблице 3.

Таблица 3. Валовые концентрации загрязняющих элементов по глубине почв (снято с графиков работы (Yuan et al., 2017), мг/кг

Table 3. Total contaminants content and distribution along the soil profile (taken from the charts of Yuan et al., 2017), mg/kg

Слой почвы, см	Место отбора образцов					
	(В) незатопленное подножие холма		(А) затопленная сточными водами ложбина			
	Cd	Zn	Pb	Sb	Cd	Zn
0–10	19	840	2 440	2 680	25	1 060
10–20	6.1	620	289	336	14	1 000
20–30	3.5	580	189	190	6.4	1 000
30–40	2.5	540	182	190	5.1	1 060
40–60	2.2	535	165		4.7	4 005
60–80	1.75	535	158		3.1	2 700
80–90	1.65	465	154		2.3	1 060

Использовали два типа моделей миграции с оценкой их параметров: диффузионную и конвективно-диффузионную. Принимали значения параметров постоянными по времени миграции и по глубине почвы, считая, что они отражают усреднение реальных колебаний разнообразных процессов, сопутствующих миграции. Такое допущение, с одной стороны, значительно упрощает математические модели и работу с ними, а с другой стороны, вполне оправдало себя в наших и других работах, представленных ранее. Соответствующие значения параметров называют “кажущимися”.

Время миграции до отбора образцов состояло из двух отрезков: первые 16 лет на поверхность почв участков А и В поступали аэрогенные выпадения от завода, последующие 6 лет выпадений не было, но участок А подвергся залповому затоплению сточными водами. Эти обстоятельства отразились в выборе граничных условий на поверхности почвы. Соответствующие точные решения дифференциальных уравнений миграции брали из публикаций ([Рыжинский и др., 1971](#); [Полянин и др., 1998](#); [Малкович, 1999](#)).

Процедура подбора параметров моделей была следующей. Сначала для каждого слоя почвы вычисляли возможный диапазон значений валовых концентраций в виде $\pm 15\%$ к указанным в таблице 3. Считали, что миграцию загрязняющих элементов оценивают именно валовые содержания, так как, с одной стороны, они при загрязнении часто значительно превышают фоновые, а, с другой стороны, фоновые валовые содержания при расчетах либо задаются, либо вычитаются. Отклонение в 15% превышает аналитические ошибки, указанные в [Yuan et al., 2017](#), – 10% , но частично учитывают наличие природного варьирования и ошибки при снятии данных с графиков. Далее при различных комбинациях значений параметров по конкретной модели рассчитывали значения концентраций до тех пор, пока они не войдут в заданный коридор ($\pm 15\%$) опытных значений. Наличие коридора позволяет одновременно оценить и возможный разброс значений параметров. Дополнительным контролем являлась близость измеренных значений содержаний в профиле (сверх фона) и рассчитанного по модели входа загрязняющего элемента. При выполнении этих условий модель и ее параметры принимались адекватными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из таблицы 2 следует, что верхний слой почвы на площадке А (с затоплением сточными водами) явно загрязнен всеми шестью элементами; на площадке В (без затопления) нет явного загрязнения только по As. Наличие загрязнения подтверждает и профильное рассмотрение (табл. 3). При этом видна особенность распределения по глубине Zn на площадке А – в отличие от других элементов, здесь максимальная концентрация расположена не на поверхности, а в районе слоя 40–60 см, что явно свидетельствует о конвективном переносе цинка при затоплении сточными водами.

В таблицах 4–6 приведены оцененные нами кажущиеся параметры моделей миграции, в таблице 7 – их сводка. На участке А (с затоплением) конвективный перенос вглубь почвы зафиксирован (кроме Zn) только для Sb, причем средняя скорость за 6 лет для Zn составила очень большую величину – около 10 см/год.

Таблица 4. Кажущиеся параметры диффузионной модели – участок В, окончание аэрогенных выпадений от завода после прекращения его 16-летней работы

Table 4. Apparent parameters of diffusion model – plot В, termination of aerogenic drop-out from the plant after cessation of its 16 year-long work

Фон, мг/кг	Поток на поверхность почвы в период работы завода (q), мг/(см ² ·с)	D·10 ⁸ , см ² /с	Найдено в профиле сверх фона, мг/см ²	Вошло в почву по модели, мг/см ²
Цинк				
500	35	40	7200	7020
Кадмий				
1.2	Полоса значений от (D = 6.8, q = 8) до (D = 11, q = 5); середина полосы – D = 8, q = 6.5		272	Для всей полосы – 274–278

Диффузионные параметры миграции (D и D_k) для всех элементов показали значительный разброс как между площадками А и В, так и между моделями (диффузионной и конвективно-диффузионной). Различия оценок между моделями для Pb и Sb объяснить затруднительно. В целом же можно отметить, что параметры диффузионной миграции Zn и Cd были выше, чем для Pb и Sb.

Таблица 5. Кажущиеся параметры моделей миграции – участок А, окончание аэрогенных выпадений от завода после прекращения его 16-летней работы и разового затопления сточными водами (Zn, Cd)

Table 5. Apparent parameters of diffusion model – plot A, termination of aerogenic drop-out from the plant after cessation of its 16 year-long work and one-time waste waters (containing Zn, Cd) flooding

Диффузионная модель, диффузия из слоя 0–10 см после затопления					
Фон, мг/кг	Начальная концентрация в слое 0–10 см, мг/кг	$D \cdot 10^8$, см ² /с	Найдено в профиле сверх фона, мг/см ²		Вошло в почву по модели, мг/см ²
Цинк					
-	-	-	-		-
Кадмий					
2.0	40–49	80–100	428–580		442
Конвективно-диффузионная модель, импульсный источник в момент затопления					
Фон, мг/кг	Количество элемента в импульсе, мг/см ²	$D_k \cdot 10^8$, см ² /с	$V \cdot 10^8$, см/с	Найдено в профиле сверх фона, мг/см ²	Вошло в почву по модели, мг/см ²
Цинк					
1000	56 500–76 000	21–27	31.5–32.8	81 500–110 300	98 450
Кадмий					
2.0	300–530	40–95	-5 ... +2	428–580	412

Сравним найденные в данной работе оценки D (D_k) с полученными для других полевых условий. Для Zn и Cd они близки к значениям, найденным для карбонатных засоленных почв Египта, орошаемых природными (речными и артезианскими) водами ([Фрид и др., 2016](#)); для Pb – ближе всего к выщелоченной дерново-

карбонатной почве Вологодской области ([Фрид, Борисочкина, 2011](#)) и к одной из почв (Hapli-Udic Argosols) южного Китая ([Фрид, Борисочкина, 2018б](#)); для Sb есть пока лишь единичная оценка для сильновыщелоченной пиритными отходами карбонатной песчаной почвы ([Фрид, Борисочкина, 2018а](#)), которая ниже полученной в данной работе.

Таблица 6. Кажущиеся параметры моделей миграции – участок А, окончание аэрогенных выпадений от завода после прекращения его 16-летней работы и разового затопления сточными водами (Pb, Sb)

Table 6. Apparent parameters of diffusion model – plot A, termination of aerogenic drop-out from the plant after cessation of its 16 year-long work and one-time waste waters (containing Pb, Sb) flooding

Диффузионная модель, диффузия из слоя 0-10 см после затопления					
Фон, мг/кг	Начальная концентрация в слое 0–10 см, мг/кг	$D \cdot 10^8$, см ² /с	Найдено в профиле сверх фона, мг/см ²	Вошло в почву по модели, мг/см ²	
Свинец					
150	2 600–3 000	1.9–3.0	25 500	28 000	
Сурьма					
190	2 000–3 450	1.85–3.0	26 360	27 250	
Конвективно-диффузионная модель, импульсный источник в момент затопления					
Фон, мг/кг	Количество элемента в импульсе, мг/см ²	$D_k \cdot 10^8$, см ² /с	$V \cdot 10^8$, см/с	Найдено в профиле сверх фона, мг/см ²	Вошло в почву по модели, мг/см ²
Свинец					
150	18 000–30 000	8.5–9.7	-0.4 ... +0.8	25 500	24 310
Сурьма					
190	18 000–32 500	7–9	0.3–0.7	26 360	26 220

Свойства верхних слоев почв на площадках А и В довольно близки (табл. 1), кроме содержания органического вещества – последнего значительно больше на площадке А, с чем можно было бы связать большую диффузионную подвижность Cd и высокую

конвективную подвижность Zn.

Таблица 7. Сводная таблица найденных кажущихся миграционных параметров

Table 7. Summary table of the found apparent migration parameters

Элемент	Участок В	Участок А		
	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$D_k \cdot 10^8$, см ² /с	$V \cdot 10^8$, см/с
Zn	40	-	21–27	31.5–32.8 (9.9–10.3 см/год)
Cd	8	80–100	40–95	-
Pb	-	1.9–3.0	8.5–9.7	-
Sb	-	1.85–3.0	7–9	0.3–0.7 (0.10–0.22 см/год)

Примечание. Для V приведены только значения, отличающиеся от нуля.

Однако здесь могут иметь место и другие обстоятельства, например, различие форм Zn и Cd в аэрогенных выпадениях и в сточных водах. Так что четкий ответ по имеющейся информации дать затруднительно.

Из механистических моделей миграции в пористых средах (Прохоров, 1981; Прохоров, Фрид, 1971; Рыжинский, Фрид, 1973) известно, что значения параметров моделей миграции D (D_k) и V зависят от сорбции мигрирующего вещества. В случае линейных изотерм и двухфазной среды, одна из которых является сорбирующей (жидкость и твердые частицы), можно упрощенно записать:

$$D = \frac{D_1(l_0/l_1)^2\Theta_1 + D_2(l_0/l_2)^2\Theta_2K}{\Theta_1 + \Theta_2K}, \quad V = (l_0/l_1)\Theta_1 V_1/K,$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии в жидкой и твердой фазах (точнее, по поверхности твердой фазы), $(l_0/l_1)^2$ и $(l_0/l_2)^2$ – коэффициенты извилистости тех же фаз, Θ_1 и Θ_2 – объемные доли этих фаз в среде, K – объемный (безразмерный) коэффициент распределения между твердой и жидкой фазами ($K = K_d d_0$), K_d – обычный коэффициент распределения (мл/г), d_0 – удельная масса твердой фазы, V_1 – скорость потока веществ (например, воды), вызывающих конвективное перемещение изучаемого элемента.

Так как в данной работе имеем дело с сильносорбирующимися почвой элементами, то величиной Θ_1 в знаменателе выраже-

ния для D можно пренебречь, и тогда получим:

$$D = D_1(l_0/l_1)^2\theta_1/\theta_2K + D_2(l_0/l_2)^2.$$

Следовательно, и для D , и для V можно ожидать обратную их зависимость от коэффициента распределения.

В работе ([Yuan et al., 2017](#)) на рисунке 4 приведены значения K_d для разных элементов по глубине почв для площадки А. Значения K_d рассчитаны как отношения валовых содержаний элементов в почвенных образцах к их концентрациям в поровых растворах. Из рисунка видно, что для всех элементов величины K_d заметно возрастали от глубины 5 см к глубине 10 см, а глубже возрастающий тренд замедлялся. Наличие этого тренда противоречит нашему предположению о постоянстве среднегодовых параметров по глубине почвы, но не отменяет адекватность оценок моделей миграции по описанным выше критериям. Это противоречие может быть объяснено как низкой точностью расчета K_d , так и неизвестной предысторией изменений K_d за 22 года от начала загрязнения.

Тем не менее, представляет интерес сопоставить различия элементов по величинам K_d и миграционных параметров (табл. 7). Графики K_d по глубине расположены в следующем порядке: $Pb \gg Zn \geq Sb \gg Cd$. Как отмечалось выше, диффузионные параметры для Pb относятся к минимальным, а для Cd – к максимальным, что вполне соответствует ряду K_d . В то же время Zn и Sb имеют крайние по величинам диффузионные параметры, а по K_d – средние значения. Аналогичная ситуация для Zn и Sb по конвективному параметру V (табл. 7). Таким образом, при длительной миграции загрязняющих элементов в полевых условиях зависимость между параметрами моделей миграции вглубь почвы и показателем сорбции (при разовом его измерении) неоднозначна.

При сохранении или известном изменении граничных условий на поверхности данных почв модели миграции с найденными оценками параметров могут быть использованы для прогнозов профильного загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценены усредненные по годам и глубине (“кажущиеся”) параметры моделей миграции (диффузионной и конвективно-диффузионной) в районе техногенного загрязнения почв (только аэрогенного и в сочетании с заливом сточными водами металлургического завода). Большие значения диффузионных параметров получены для Zn и Cd ($n \cdot 10^{-7}$ см²/с), меньшие – для Pb и Sb ($n \cdot 10^{-8}$ см²/с). В случае залива почв сточными водами отмечена достоверная конвективная составляющая миграции для Zn и Sb, при этом пик концентрации цинка переместился на глубину 40–60 см. В то же время в данных условиях не было ожидаемой четкой обратной корреляции между миграционной подвижностью и величиной сорбции элементов почвой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малкович Р.Ш.* Математика диффузии в полупроводниках. М.: Наука, 1999. 387 с.
2. *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.
3. *Прохоров В.М.* Миграция радиоактивных загрязнений в почвах: физико-химические механизмы и моделирование. М.: Энергоиздат, 1981. 100 с.
4. *Прохоров В.М., Фрид А.С.* Количественные закономерности диффузии ионов в почве как пористой адсорбирующей среде // Вопросы энерго- и массообмена в системе почва-растение-атмосфера. Труды по агрономической физике. Л., 1971. Вып. 32. С. 80–89.
5. *Рыжинский М.В., Фрид А.С., Прохоров В.М.* Сравнение точного и приближенного решений уравнения вынужденной диффузии при определении параметров хроматографического переноса // Журнал физической химии. 1971. Т. 45. № 11. С. 2875–2879.
6. *Рыжинский М.В., Фрид А.С.* Обобщение уравнения конвективной диффузии на многофазную среду // Бюлл. научно-технич. информации по агрономической физике. Л., 1973. № 17–18. С. 17–21.
7. *Фрид А.С.* Механизмы и модели миграции Cs-137 в почвах // Радиационная биология. Радиоэкология. 1999. Т. 39. № 6. С. 667–674.
8. *Фрид А.С., Борисочкина Т.И.* Использование миграционных моделей при исследовании передвижения тяжелых металлов в загрязненных почвах // Проблемы техногенного воздействия на сферу

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

агропромышленного производства: теория и практика. Сб. тр. совещания 8 июня 2010 г. Обнинск, 2011. С. 100–105.

9. *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.

10. *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 почву // *Агрохимия*. 2018 (а), № 2. С. 88–98. DOI: [10.7868/S0002188118020084](https://doi.org/10.7868/S0002188118020084).

11. *Фрид А.С., Борисочкина Т.И.* Параметры моделей миграции тяжелых металлов в ненарушенных лесных почвах в зоне воздействия сталелитейного завода // *Агрохимия*. 2018 (б). № 3. С. 72–76. DOI: [10.7868/S0002188118030092](https://doi.org/10.7868/S0002188118030092).

12. *Фрид А.С., Борисочкина Т.И.* Параметры моделей миграции Zn и Cd в пахотных почвах в зоне воздействия металлургического комплекса // *Агрохимия*. 2018 (в). № 6. С. 63–67. DOI: [10.7868/S0002188118060078](https://doi.org/10.7868/S0002188118060078).

13. *Фрид А.С., Борисочкина Т.И.* Использование малопараметрических динамических моделей для описания миграции тяжелых металлов по почвенному профилю различных ландшафтов // *Новые методы и результаты исследований ландшафтов в Европе, Центральной Азии и Сибири*. Т. III. Мониторинг и моделирование ландшафтов. М.: ВНИИА, 2018 (г). С. 315–318. DOI: [10.25680/1287.2018.88.21.259](https://doi.org/10.25680/1287.2018.88.21.259).

14. *Condie K.C.* Chemical-composition and evolution of the upper continental-crust – contrasting results from surface samples and shales // *Chem. Geol.* 1993. Vol. 104 (1–4). P. 1–37.

15. *Frid A.S.* Migration models of Cu, Zn, and Cd in soils under irrigation with urban wastewater // *Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems. Lecture Notes in Earth System Sciences*. Springer. Cham. 2016. P. 157–163. DOI: [10.1007/978-3-319-24987-2_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24987-2_13).

16. *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. of Geochemical Exploration*. 2017. Vol. 176. P. 33–41.

PARAMETERS OF MATHEMATICAL MODELS FOR VERTICAL MIGRATION OF HEAVY METALS IN SOILS IN THE AREA OF LEAD AND ANTIMONY PLANT

A. S. Frid* , T. I. Borisochkina

V.V. Dokuchaev Soil Science Institute,
Russia, 119017, Moscow, Pizhevskiy per., 7, build. 2
*<https://orcid.org/0000-0003-0474-8019>, e-mail: asfrid@mail.ru

Received 04.02.2019, Accepted 28.05.2019

The data on distribution of heavy metals in the soil profile (Yuan et al., 2017) of the province Guangxi in southern China in the zone influenced by lead and antimony plant were analyzed. The soil is sod-calcareous and rich in humus. The averaged over the years and depth (“apparent”) parameters of diffusion and convective-diffusion models of migration in the area of combined soil pollution (only soil aerogenic pollution and in combination with the sewage waters) are estimated. The largest values of the diffusion parameters were obtained for Zn and Cd ($n \cdot 10^{-7}$ cm²/sec), the smallest values were obtained for Pb and Sb ($n \cdot 10^{-8}$ cm²/sec). When soil was flooded by waste waters, a reliable convective component of migration for Zn and Sb was noted. At the same time the peak of Zn concentration moved to the depth of 40–60 cm. Under these conditions there was no clear inverse correlation between the migration mobility and the amount of sorption of elements by the soil.

Keywords: sod-calcareous soil, heavy metals, vertical migration in soils, migration models and their parameters, south China.

REFERENCES

1. Malkovich R.Sh., *Matematika diffuzii v poluprovodnikakh* (Mathematics of diffusion in semiconductors), Moscow: Nauka, 1999, 387 p.
2. Polyanin A.D., Vyaz'min A.V., Zhurov A.I., Kazenin D.A., *Spravochnik po tochnym resheniyam uravnenii teplo- i massoperenosa* (Handbook of exact solutions for heat and mass transfer equations), Moscow: Factorial, 1998, 368 p.
3. Prokhorov V.M., *Migratsiya radioaktivnykh zagryaznenii v pochvakh: fiziko-khimicheskie mekhanizmy i modelirovanie* (Migration of radioactive contamination in the soil: physico-chemical mechanisms and modeling), Moscow: Energoizdat, 1981, 100 p.
4. Prokhorov V.M., Frid A.S., *Kolichestvennyye zakonomernosti diffuzii ionov v pochve kak poristoi adsorbiruyushchei srede, Voprosy energo- i massoobmena v sisteme pochva-rastenie-atmosfera* (Quantitative regularities of ions diffusion in soil as a porous adsorbing medium, Issues of energy and mass transfer in the system soil-plant-atmosphere), *Trudy po agromicheskoi fizike*, Leningrad, 1971, Vol. 32, pp. 80–89.
5. Ryzhinskii M.V., Frid A.S., Prokhorov V.M., *Sravnienie tochnogo i priblizhennogo reshenii uravneniya vynuzhdennoi diffuzii pri opredelenii parametrov khromatograficheskogo perenosa* (Comparison between precise

and approximate data of the forced diffusion equation for determining the parameters of chromatographic transfer), *Zhurnal fizicheskoy khimi*, 1971, Vol. 45, No. 11, pp. 2875–2879.

6. Ryzhinskii M.V., Frid A.S., Obobshchenie uravneniya konvektivnoi diffuzii na mnogofaznyuyu sredu (Generalising the equation of convective diffusion for many-phase medium), *Byull. nauchno-tekhnich. informatsii po agronomicheskoi fizike*, Leningrad, 1973, No. 17–18, pp.17–21.

7. Frid A.S., Mekhanizmy i modeli migratsii ^{137}Cs v pochvakh (The mechanisms and the models of ^{137}Cs migration in soils), *Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya*, 1999, Vol. 39, No. 6, pp. 667–674.

8. Frid A.S., Borisochkina T.I., Ispol'zovanie migratsionnykh modelei pri issledovanii peredvizheniya tyazhelykh metallov v zagryznennykh pochvakh (Application of migration models to the study of heavy metals migration in contaminated soils), *Proc. Meeting June 8, 2010, on Problems of anthropogenic impact on the scope of agro-industrial production: theory and practice*, Obninsk, pp. 100–105.

9. Frid A.S., Goma Botkhina Saad M.A., Borisochkina T.I., Migratsiya tyazhelykh metallov v aridnykh pochvakh Egipta, oroshaemykh prirodnyimi i gorodskimi stochnymi vodami (podvedenie itogov) (The migration of heavy metal in Egyptian arid soils irrigated by natural and city waste waters (sum up)), *Agrokhimiya*, 2016, No. 11, pp.46–57.

10. Frid A.S., Borisochkina T.I., Parametry modelei migratsii tyazhelykh metallov i drugikh elementov iz piritnykh khvostov v pervye dva mesyatsa posle popadaniya na karbonatnyuyu pochvu (Parameters of migration models of heavy metals and other elements from pyrite tailings in the first two months after the spill on the calcareous sandy soil), *Agrokhimiya*, 2018 (a), No. 2, pp. 88–98, DOI: [10.7868/S0002188118020084](https://doi.org/10.7868/S0002188118020084).

11. Frid A.S., Borisochkina T.I., Parametry modelei migratsii tyazhelykh metallov v nenarushennykh lesnykh pochvakh v zone vozdeistviya staleliteinogo zavoda (Parameters of the models of migration of heavy metals in undisturbed forest soils in the impact zone of steel mill), *Agrokhimiya*, 2018 (b), No. 3, pp. 72–76, DOI: [10.7868/S0002188118030092](https://doi.org/10.7868/S0002188118030092).

12. Frid A.S., Borisochkina T.I., Parametry modelei migratsii Zn i Cd v pakhotnykh pochvakh v zone vozdeistviya metallurgicheskogo kompleksa (Parameters of Zn and Cd migration models in arable soils in the impact zone of metallurgical complex in the north of France), *Agrokhimiya*, 2018 (c), No. 6, pp. 63–67, DOI: [10.7868/S0002188118060078](https://doi.org/10.7868/S0002188118060078).

13. Frid A.S., Borisochkina T.I., Ispol'zovanie maloparametricheskikh dinamicheskikh modelei dlya opisaniya migratsii tyazhelykh metallov po pochvennomu profiluyu razlichnykh landshaftov (Use of parameter-reduced dynamic models to describe the migration of heavy metals in the soil profile of

Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97.
Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, 97

various landscapes), In: *Novye metody i rezul'taty issledovaniy landshaftov v Evrope, Tsentral'noi Azii i Sibiri* (Novel methods and results of landscape research in Europe, Central Asia and Siberia (in five volumes)), Vol. 3 Landscape monitoring and modelling, Moscow: VNIIA, 2018 (g), pp. 315–318, DOI: [10.25680/1287.2018.88.21.259](https://doi.org/10.25680/1287.2018.88.21.259).

14. Condie K.C., Chemical-composition and evolution of the upper continental-crust – contrasting results from surface samples and shales, *Chem. Geol.* 1993, Vol. 104 (1–4), pp. 1–37.

15. Frid A.S., Migration models of Cu, Zn, and Cd in soils under irrigation with urban wastewater, *Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems*, Lecture Notes in Earth System Sciences, Springer, Cham, 2016, pp. 157–163, DOI: [10.1007/978-3-319-24987-2_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24987-2_13).

16. 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. of Geochemical Exploration*, 2017, Vol. 176, pp. 33–41.

Ссылки для цитирования:

Фрид А.С., Борисочкина Т.И. Параметры моделей вертикальной миграции в почвах тяжелых металлов в окрестности завода по производству свинца и сурьмы // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2019. Вып. 97. С. 150-164. DOI: 10.19047/0136-1694-2019-97-150-164

For citation:

Frid A.S., Borisochkina T.I. Parameters of mathematical models for vertical migration of heavy metals in soils in the area of lead and antimony plant, Dokuchaev Soil Bulletin, 2019, V. 97, pp. 150-164, DOI: 10.19047/0136-1694-2019-97-150-164