Розділ 1. **Екологічнабезпека**

УДК 1.67; 631.67; 671.1

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ФІЛЬТРАЦІЇ ҐРУНТОВИХ ВОДІ МІГРАЦІЇ ЗАБРУДНЕНЬ І ДОБРИВ У РАЙОНАХ ЗРОШЕННЯ ЗЕМЕЛЬ

О.С.Волошкіна, д-р техн. наук, проф.
(Київський національний університет
будівництва та архітектури)
В.С. Кремез, канд. фіз.-мат. наук
(Інститут гідромеханіки НАН України)
О.Є.Олійник, аспірант
(Київський національний університет
будівництва та архітектури)

Виконано наукове обґрунтування щодо схематизації гідрогеологічних та гідрохімічних умов і на їх основі побудована математична модель фільтрації ґрунтових вод і міграції забруднень і добрив у районах зрошення земель і прилеглих територій. Загальна модель складається з двох взаємопов'язаних (моделей) блоків: гідродинамічного(фільтраційного)блоку і блоку динаміки міграції і трансформації забруднень і добрив у фільтруючому пористому середовищі. Для різних схем і моделей фільтрації і міграції наведені необхідні рівняння й умови.

Выполнено научное обоснование по схематизации гидрогеологических и гидрохимических условий и на их основе построена математическая модель фильтрации грунтовых вод и миграции загрязнений и удобрений в районах орошаемых земель и прилегающих территорий. Общая модель состоит из двух взаимосвязанных (моделей) блоков: гидродинамического (фильтрационного) блока и блока динамики миграции и трансформации загрязнений и удобрений в фильтрующей пористой среде. Для разных схем и моделей фильтрации и миграции приведены необходимые уравнения и условия.

© О.С. Волошкіна, В.С. Кремез, О.Є. Олійник, 2012

A scientific ground is executed on posterization of hydrogeological and hydrochemical terms and on their basis the mathematical model of filtration of gruntovikh waters and migration of contaminations and fertilizers is built in the districts of the irrigated earths and adjoining territories. A general model consistsof two blocksbetween itself : hydrodynamic (lauter) block and block of dynamics of migration and transformation of contaminations and fertilizers in a filter porous environment. For different charts and models of filtration and migrations are resulted necessary equalizations and terms

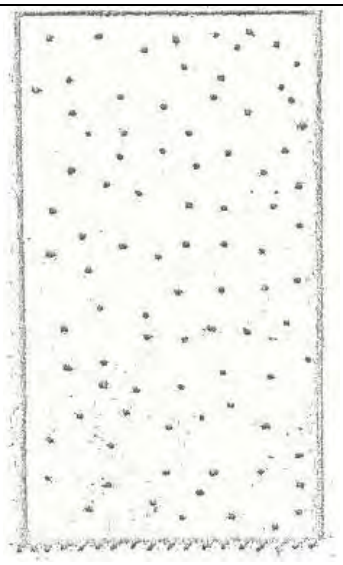
Широке використання добрив і засобів захисту рослин у районах зрошуваного землеробства значно посилило вплив сільського господарства на якісний хімічний склад ґрунтів, ґрунтову екологію, ґрунтові води і пов'язані з ними поверхневі води. Усе це висунуло охорону підземних вод на зрошувальних землях і прилеглих територіях у число важливих державних водно-екологічних проблем. Вплив різних видів сільськогосподарської діяльності на підземні води позначається, в основному, у зміні взаємозв'язаних гідродинамічних і гідрохімічних процесів, які відбувались у водоносних горизонтах. У загальному випадку розподіл хімічних компонентів у ґрунтових водах і їх компонентний склад формується під дією фільтраційного режиму ґрунтових вод, меліоративних споруд, складу хімічних сполук (добрив та інших сполук), режимів внесення добрив і техніки поливів, роботи дренажної системи і т.ін. Відмінною рисою процесу забруднення підземних вод, як відомо, є те, що він у загальному випадку в значній мірі обумовлений забрудненням атмосферного повітря, поверхневих вод і ґрунтів. Проте на відміну від вивчення міграції забруднень у ґрунтові води від різних об'єктів промислового і енергетичного призначення, територій великих міст і т.п., особлива міграція добрив і різних забруднень в умовах взаємодії ґрунтових і поверхневих вод на зрошуваних землях і прилеглих територіях вивчені недостатньо. У результаті проведеного аналізу в сучасній літературі наводяться переважно прості й емпіричні залежності, які можуть бути використані тільки для якісного й оціночного аналізу досліджуваних процесів. Разом з цим розв'язання практичних екологічних задач прогнозування забруднення, наукового обґрунтування попереджувальних заходів і розробка проектів інженерних підприємств щодо захисту конкретних територій або окремих об'єктів від різного впливу міграції забруднень вимагає розробки більш достовірних і обґрунтованих математичних моделей і на їх основі - реалізації інженерних методів розрахунку, які найбільш повно враховують складні природні і технічні умови при формуванні водно-екологічної обстановки, при фільтрації і міграції забруднень і добрив у зоні зрошення і на прилеглих територіях. На підставі проведеного аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що загальна математична модель у даному випадку буде складатись із двох основних взаємопов'язаних блоків: гідродинамічного (фільтраційного) і динаміки міграції та трансформації (перетворень) забруднень і добрив у фільтруючому пористому середовищі. Відображення всієї сукупності факторів, що впливають, в розрахункових моделях є задачею значних труднощів. До того ж

завжди існує невизначеність вихідних уявлень про процес, а також дефіцит необхідної для їх побудови та опису вихідної інформації. Сказане змушує орієнтуватися на відомі при побудові математичних моделей різноманітні оцінки впливу різних факторів на процес, що розглядається. При цьому повинні широко використовуватися дані лабораторних експериментів, натурних досліджень і, головне, матеріали попередніх спостережень, як гідрогеологічних, так і гідрохімічних. У загальному випадку формування областей забруднених підземних вод відбувається в умовах просторової структури фільтраційного і міграційного потоків, при різних джерелах його живлення забруднюючими речовинами. Проте, як показав проведений аналіз, доцільність побудови тривимірних моделей при вирішенні завдань, які розглядаються, не є необхідною, і реальний просторовий міграційний потік можна звести до двовимірного або навіть одномірного, що взагалі часто буває достатнім при вирішенні практичних завдань. Крім того, з огляду на те, що процеси переносу речовини розвиваються набагато повільніше фільтраційних збурень, як правило, припустимо розглядати міграцію компонентів на фоні стаціонарного (квазістаціонарного) фільтраційного поля. У цілому, вирішальну роль при побудові розрахункових моделей міграції, на базі яких здійснюється гідрогеохімічне прогнозування, планування і інтерпретація режимних спостережень, відіграє міграційна схематизація процесів і умов масопереносу у водоносних шарах. При цьому гідродинамічний (фільтраційний) блок моделі повинен враховувати особливості умов міграції забруднень у водоносних шарах і буде дещо відрізнятися від відомої геофільтраційної схематизації стосовно однорідних ґрунтових потоків; проте при цьому вважається, що фільтраційна картина не залежить від переносу речовини [7,8,9,10]. Важливим питанням при формуванні гідродинамічної (фільтраційної) моделі насамперед є проведення схематизації гідрогеологічних умов і вибір розрахункових схем. У розрахунковій фільтраційній схемі повинні бути відображені і в певній мірі враховані основні особливості потоків ґрунтових вод (структура і будова потоку по глибині, гідравлічний характер водоносних горизонтів, їх зв’язок з атмосферою і умови живлення в межах розповсюдження, режим фільтраційних потоків), фільтраційні властивості ґрунтів водоносної товщі, геометричні в плані контури областей фільтрації і умови їх живлення через бокові границі. При цьому в гідродинамічному блоці доцільно виділити і врахувати дві основні частини (чи етапи) – гідрогеологічну і фільтраційну (гідродинамічну). У процесі гідрогеологічної схематизації складається схема водоносного масиву в плані і по товщині, в процесі фільтраційної схематизації розглядаються особливості гідродинаміки ґрунтового потоку в зоні масиву, який вивчається. Висвітлення основних положень і складових розрахунків фільтраційної схеми стосовно вирішення різних гідрогеологічних і інших задач розглянуті в спеціальній літературі, зокрема в роботах [7,8,9,10]. Передусім повинні бути встановлені геометричні границі області фільтрації і з’ясовані умови живлення ґрунтових вод на них. Зазначимо, що видами живлення ґрунтових вод водоносних горизонтів в межах області фільтрації

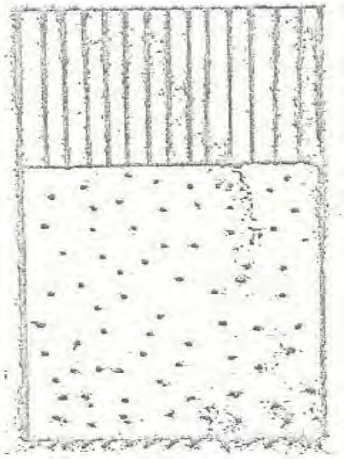
можуть бути зосереджене за рахунок фільтрацій із різних водоймищ (каналів) та ін. бокові притоки із прилеглих територій, інфільтраційне живлення, яке формується за рахунок поливів, атмосферних опадів і фільтрації з дрібної зрошувальної мережі періодичної дії та глибинне живлення, яке здійснюється з нижніх горизонтів з більш високим напором. Наступним етапом є встановлення активної глибини водоносної товщі, її геологічної будови, в межах якої можливі зміни в ґрунтовому потоці, і вивчення фільтраційних властивостей ґрунтів, які складають цю товщу. Типові розрахункові схеми водоносної товщі територій сільських населених пунктів і земель у зоні зрошення України наведені на рис.1. У реальних умовах геологічні розрізи зони інтенсивного водообміну нерідко мають досить складну будову і конфігурацію. Зокрема, в товщі ґрунту однієї водопроникності можуть зустрічатись лінзи іншої водопроникності. У ряді випадків, особливо при малій різниці водопроникностей лінз і навколишнього ґрунту, такі розрізи можуть бути зведені до однієї із названих типових схем. В інших випадках ці чи інші фактори, що ускладнюють процеси міграції, варто враховувати без схематизації.

При виконанні прогнозів і розрахунках дренажу, сусідні шари з невеликою відмінністю коефіцієнтів фільтрації ($\frac{k_i}{k_{i+1}} \le 15$) можуть приводиться до розрахункового однорідного, коефіцієнт якого обчислюється як середньозважений [10, 11]. При істотній відмінності ($\frac{k_i}{k_{i+1}} \ge 50$) реальна водоносна товща приводиться до однієї із зазначених вище шаруватих товщ (рис.1), і тоді прогнози і розрахунок дренажу можуть ґрунтуватися на більш простих гідравлічних моделях фільтрації. При ($15 \le \frac{k_i}{k_{i+1}} \le 50$) розрахунки повинні ґрунтуватись з урахуванням особливостей потоку ґрунтових вод на гідродинамічних моделях фільтрації.

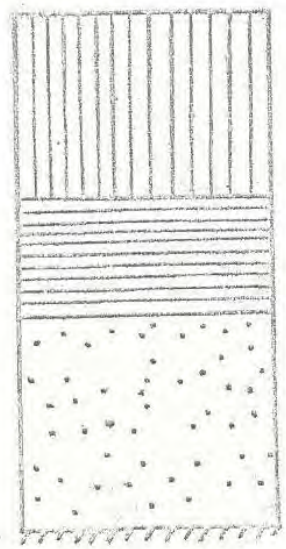
Основні аспекти міграційної схематизації в загальному випадку зводяться до наступного: 1). схематизація впливу процесів масопереносу на розрахункову схему фільтрації; 2). схематизація фізико-хімічної взаємодії підземних вод з ґрунтом і фізико-хімічних перетворень, що протікають безпосередньо в підземних розчинах; 3). виявлення відносної значимості окремих механізмів конвективно-дисперсійного переносу; 4). обґрунтування доцільних рівнів вивчення міграційних процесів у гетерогенних водоносних комплексах з метою можливого зведення їх до



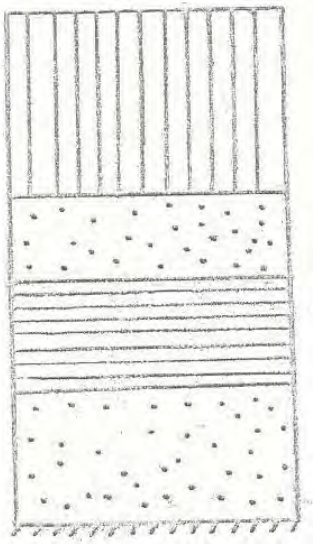
а)



б)



в)



г)

Рис.1. Типові розрахункові схеми проникної товщі територій сільських населених пунктів і земель у зоні зрошення України:

а) однорідний шар;

б) двошаровий пласт з нижнім більш проникним шаром;

в) тришаровий пласт із середнім слабопроникним шаром;

г) чотирьохшаровий пласт зі слабопроникним прошарком у нижньому більш проникному шарі

квазігомогенних; 5). схематизація структури міграційного потоку; 6). схематизація граничних умов міграції;7). схематизація динаміки міграційного процесу (в часі).У подальшому, при проведенні міграційної схематизації на прийнятих моделях будемо розглядати міграцію нейтральних компонентів, до якої можуть бути зведені багато процесів масопереносу при наявності міжфазових процесів фізико-хімічної взаємодії.Схема впливу масопереносу на розрахункову схему фільтрації можлива тількив разі впливу мігруючих компонентівна щільність ґрунтів і при відсутності

цього фільтраційна частина міграційної задачі може розглядатися незалежно від масопереносу. При схематизації фізико-хімічних процесів загальні допущення традиційні для гідродинамічної теорії міграції. Зокрема, міграція кожного із компонентів розглядається незалежно і також термодинамічні умови приймаються постійними, всі оцінки проводяться лише для переважаючих міграційних форм з відомими термодинамічними параметрами. Для спрощення уявлень про процеси фізико-хімічної взаємодії компонентів з ґрунтами передбачається використання різних кінетик ізотерм обміну між компонентами, при цьому тільки в окремих випадках безпосередньо враховується кінетика реакцій (деструкція, радіоактивний розпад та ін.). Найбільший інтерес з позицій спрощення розрахункової моделі представляє оцінка відносної значимості конвективного переносу з одного боку і дифузійного – з іншого, для чого можна скористатися відомими оцінками, які наведені в літературі [1,12,13]. Схематизація міграційного процесу в гетерогенних водоносних комплексах вимагає розгляду різних механізмів міграції (конвекція, механічна дисперсія, молекулярна дифузія, фізико-хімічні взаємодії). При цьому для спрощення приймають асимптотичні моделі переносу з використанням розрахункових схем гомогенних шарів і елементів. Так, для найбільш поширених шаруватих систем початковою асимптотичною моделлю слугує модель пошарового переносу, а кінцевою – модель однорідного шару з осередненими фільтраційними і сумарними ємкісними характеристиками. Першочерговим завданням міграційної схематизації структури потоку є зведення реального, найчастіше тривимірного процесу, переносу нейтрального компонента до двовимірних або одномірних моделей, що досягається фрагментуванням процесу в просторі і часу. При цьому необхідно поряд з іншими факторами обов’язково врахувати такі основні, як ступінь розвитку поперечної (планової і профільної) дисперсії, неоднорідність (гетерогенність) середовища, характерні віддалі і час переносу, використовуючи для цього відомі в літературі оцінки і критерії, а також існуючу дослідну інформацію.

Міграція добрив, засобів захисту рослин (пестицидів) і інших забруднень в районах зрошення в умовах взаємозв’язку підземних і поверхневих вод формується під дією постійно діючих джерел розчинених забруднень (канали, ріки), а також забруднень, що надходять транзитом із зони при зрошенні - аерації з поверхні землі при внесенні добрив і отрутохімікатів, причому особливості цього процесу обумовлені різноманітними співвідношеннями параметрів.

Аналіз умов надходження різних добрив, пестицидів та інших речовин уґрунтові води в зрошуваних районах в умовах взаємозв’язку підземних і поверхневих вод дозволяє виділити кілька типових схем, що найбільш часто зустрічаються в міграційних дослідженнях.

На рис.2 показана схема фільтрації і міграції забруднень з каналу і зі зрошуваних земель у водоймище (ставок). У цьому випадку вододільний перетин відсутній і міграція забруднень відбувається в одному напрямку.

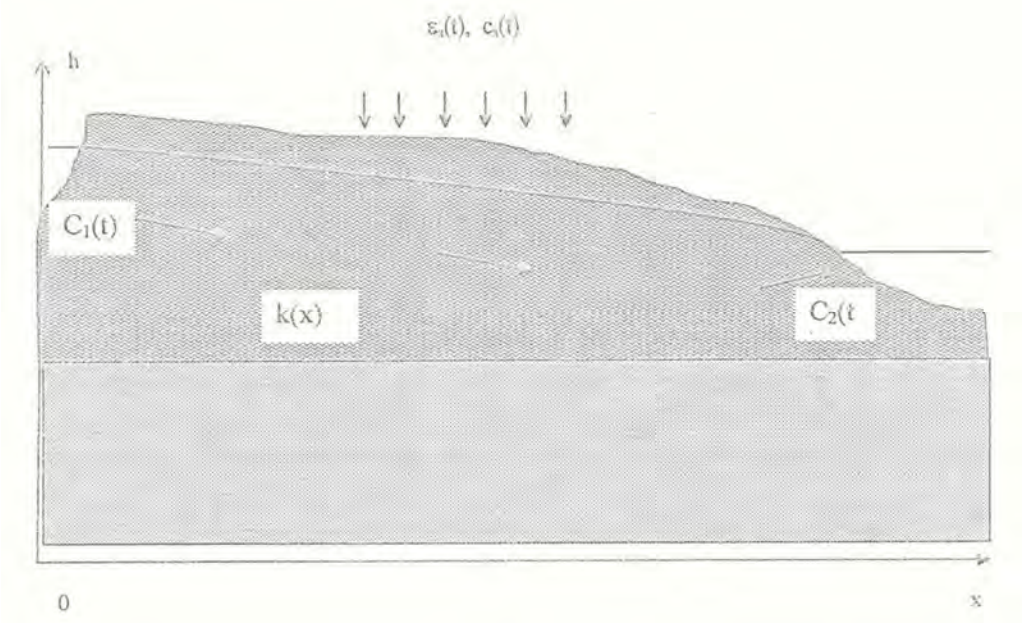


Рис.2. Схема фільтрації і поширення забруднень з каналу і зі зрошуваних земель у водоймище (ставок):
$C_1(t)$, $C_2(t)$ - концентрації забруднень у каналі і водоймищі (ставку);
$C_p(t)$ - концентрації забруднень у зрошувальній воді;
ε(t) - інтенсивність інфільтраційного живлення;
→ - напрямок поширення забруднень

На рис.3 показана схема фільтрації і міграції забруднень зі зрошуваних земель як у канал, так і у водоймище (ставок). У цьому випадку в області фільтрації є вододільний перетин і фільтраційні потоки спрямовані в різних напрямках.

На рис.4 показана схема фільтрації і міграції забруднень з каналу і зі зрошуваних земель в дрену, розташовану в зоні впливу водоймища, що призводить до надходження в дрену як забруднених, так і досить чистих вод з водоймища.

На рис.5 показана схема фільтрації і міграції забруднень з каналу і зі зрошуваних земель в дрену, розташовану в зоні впливу каналу, а також забрудненої води зі зрошуваних земель і з водоймища(в праву дрену водоймища), що призводить до надходження в дрену як забруднених, так і досить чистих вод з водоймища.

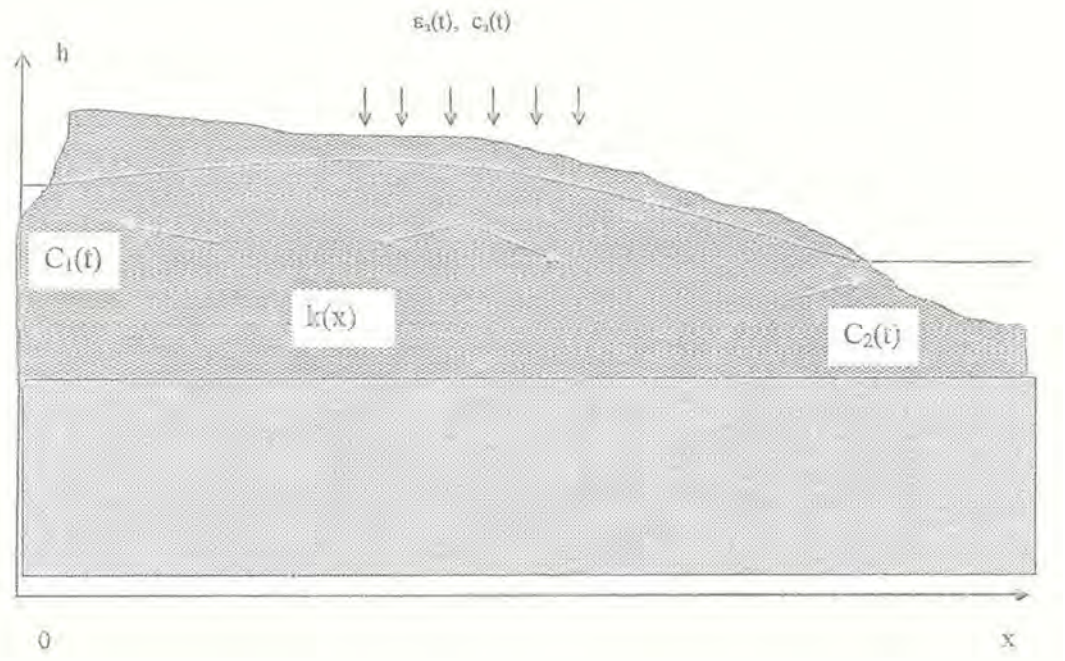


Рис.3. Схема фільтрації і поширення забруднень зі зрошуваних земель у водотік (ріка, канал) і водоймище (ставок)

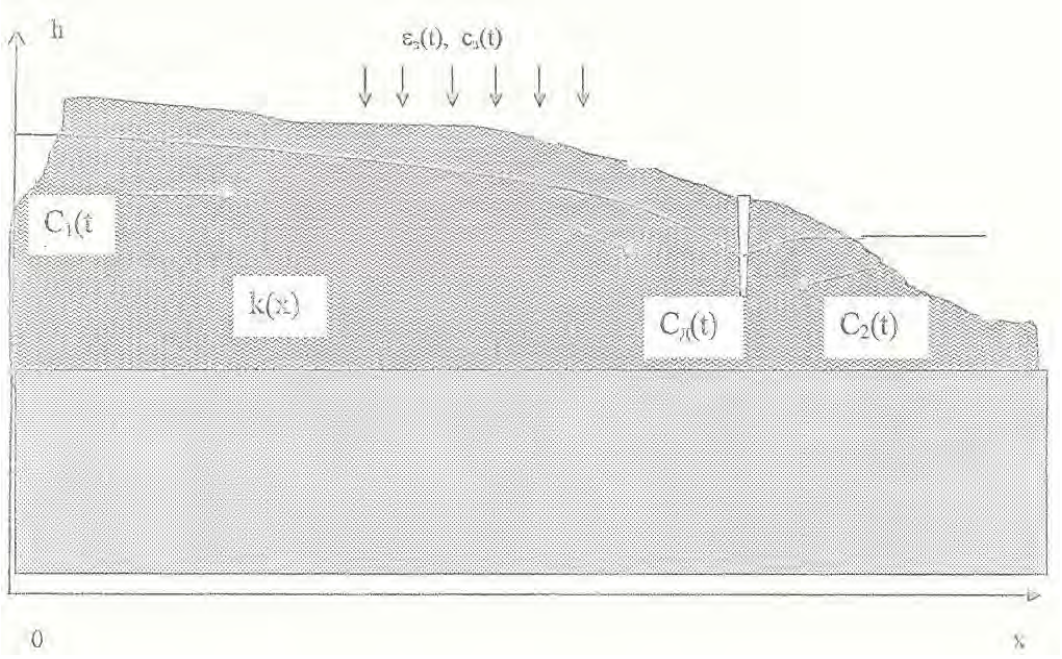


Рис.4. Схема фільтрації і поширення забруднень з каналу і зі зрошуваних земель при розташуванні дрени поблизу водойми (ставка)

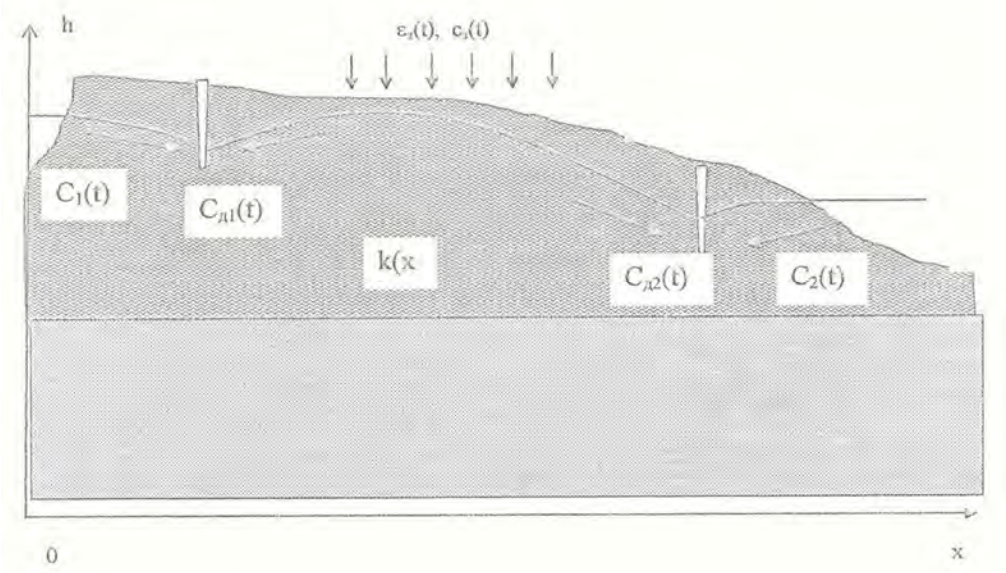


Рис.5. Схема фільтрації і поширення забруднень з каналу, водоймища і зі зрошуваних земель при наявності двох дрен

На рис.6 показана схема фільтрації і міграції забруднень зі зрошуваних земель до лінійного водозабору, розташованого поблизу русла ріки, що призводить до формування різноспрямованих фільтраційних потоків по обидва боки від ряду свердловин, в результаті чого хімічний склад води в свердловинах визначається фільтраційними витратами, а також складом підземних, поверхневих і річкових вод.

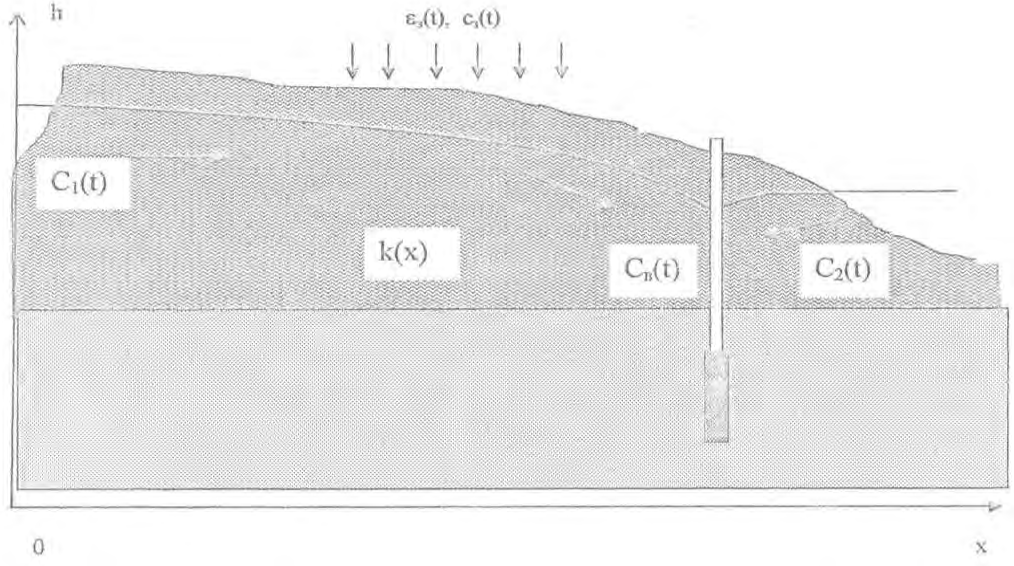


Рис.6. Схема фільтрації і поширення забруднень з каналу, зі зрошуваних земель і ріки при наявності лінійного водозабору підземних вод

Значний вплив на фільтрацію і міграцію різних забруднень в умовах взаємозв'язку ґрунтових і поверхневих вод роблять донні мулові відкладення. Розрахункові

схеми фільтрації і міграції забруднень в умовах однорідного і двошарового пластів з урахуванням слабопроникних відкладень показані на рис.7 і 8.

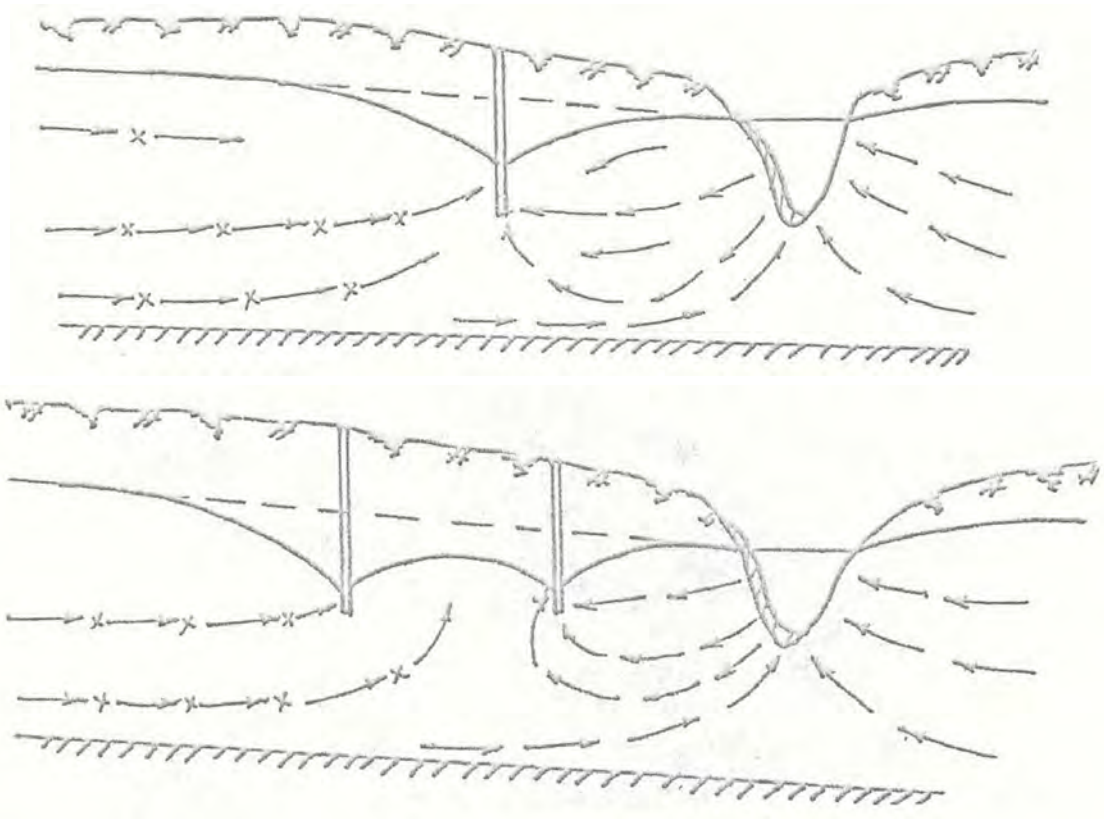


Рис.7. Типові схеми фільтрації і міграції забруднень у зоні впливу підземних водозаборів при замуленому руслі ріки і надходженні забруднень з вододільних ділянок в однорідний шар

Гідродинамічний блок моделі складається власно із двох рівнянь – рівняння фільтрації і рівняння нерозривності потоку. Зазначені рівняння у випадку нестаціонарного одномірного (по простору) потоку ґрунтових вод в однорідній водоносній товщі при усередненні швидкості фільтрації по глибині і постійній щільності, в'язкості і пористості, що витримується в даній загальній моделі, зводяться до рівнянь підземної гідродинаміки

$$\mu \frac{\partial_h}{\partial_t} = -\frac{\partial(V(h-m))}{\partial x} + \varepsilon_0,$$

$$V = -K\frac{\partial_h}{\partial_x}, \qquad (1)$$

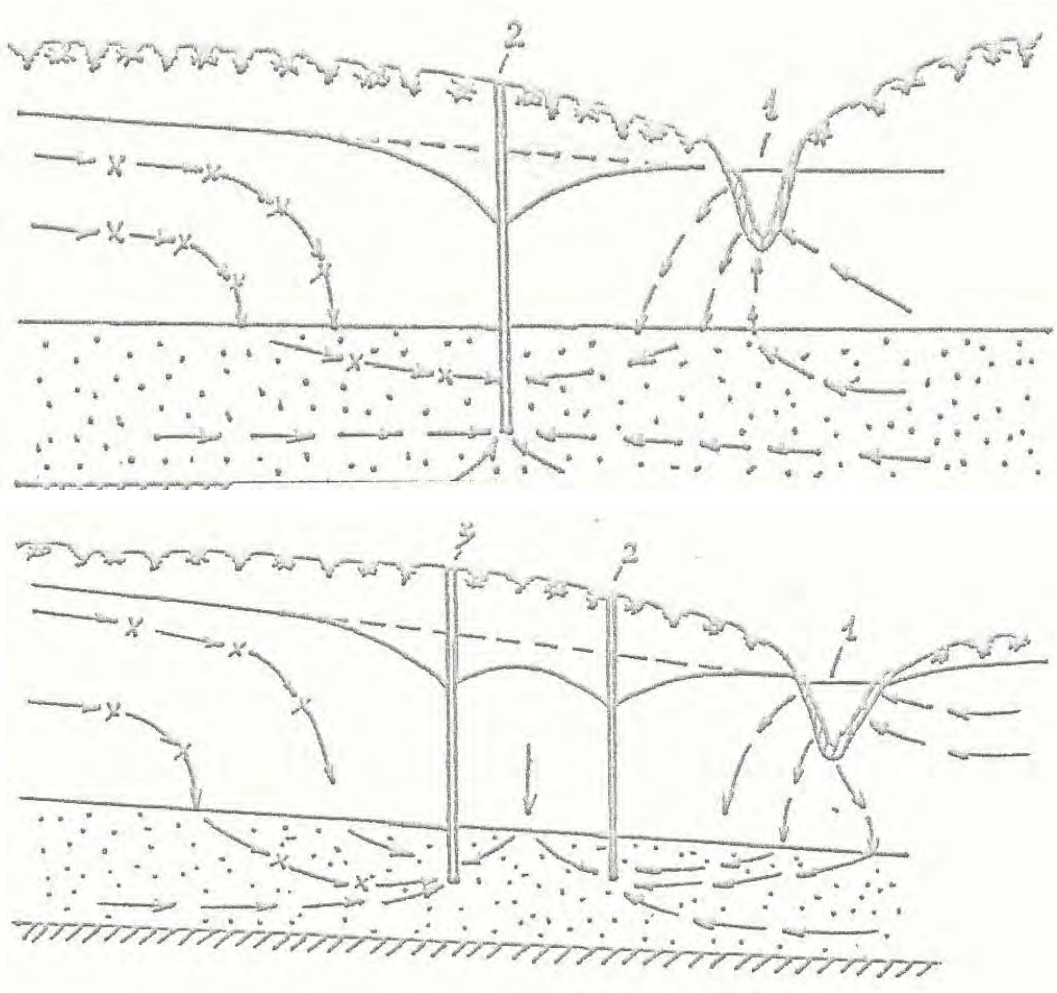


Рис.8. Типові схеми фільтрації і міграції забруднень у зоні впливу підземних водозаборів при замуленому руслі ріки і надходженні забруднень з вододільних ділянок у двошаровому пласті

які з врахуванням змінного коефіцієнта фільтрації по товщі можна записати у вигляді узагальненого рівняння Буссінеска

$$\mu\frac{\partial_{h}}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left(k(h-m)\frac{\partial h}{\partial x}\right)+\varepsilon_{0}, \qquad (2)$$

де V - швидкість фільтрації; h - рівень ґрунтових вод (РГВ) в довільному перетині; μ - водовіддача (недостача насичення); m - позначка слабковикривленого водоупору.

Модуль живлення ґрунтових вод ε_0 обчислюється за формулою

$$\varepsilon_0=\varepsilon_1-\varepsilon_2, \qquad (3)$$

де ε_1 - надходження вологи на поверхню ґрунтових вод внаслідок інфільтрації і конденсації; ε_2 - інтенсивність (швидкість) випарування води з поверхні ґрунтових

вод.

Для розв'язання рівняння (2) задаються початкові і граничні умови. Початковою умовою є положення РГВ до початку розрахункового періоду,що встановлюється на основі натурних даних

$$h(x,0)=h^{0}(x), \tag{4}$$

Граничні умови виражають природні або техногенні умови впливу на рух ґрунтових вод на границях області, що моделюється.

У випадку відомого рівня води на відповідній досконалій границі області з абсцисою x_q задаються граничні умови першого роду

$$h(x_q,t)=h_q(t), \qquad x_q=0 \text{ або } x_q=L \tag{5}$$

$h_q(t)$- задане положення РГВ на відповідній границі; L - довжина області фільтрації і міграції забруднень і добрив, що моделюється. Гранична умова (5) може застосовуватися в умовах досконалих границь, тобто в тих випадках, коли ріка, канал, дрена або водойма майже повністю розкривають водоносний шар до водоупору.

У тих випадках, коли на границі області розташовані лінійні ряди свердловин або горизонтальні дрени з заданими питомими витратами, задаються граничні умови другого роду

$$\frac{\partial h}{\partial x}\bigg|x=x_q=-\frac{Q}{Kh_q}, \qquad x_q=0 \text{ або } x_q=L \tag{6}$$

Якщо границями є вододіли або водотривкі породи, то задаються умови симетрії або неперетікання.

$$\frac{\partial h}{\partial x}\bigg|x=x_q=0, \qquad x_q=0 \text{ або } x_q=L \tag{7}$$

На недосконалих границях області фільтрації задаються граничні умови третього роду:

$$h(x_q,t)=h_q+\Phi\frac{\partial x(x_q,t)}{\partial x}, \tag{8}$$

де $x_q=0$ для лівої границі і $x_q=L$ для правої границі області фільтрації;Ф - додатковий фільтраційний опір, який враховує гідродинамічну недосконалість дренажів.

В умовах однорідної водоносної товщі математична модель міграції забруднень і добрив складається з двох частин.

Рівняння руху і збереження маси компонентів (солей)

$$-\frac{\partial q}{\partial x}+\varepsilon_1 C^*-\varepsilon_2 pC=\frac{\partial(nhC)}{\partial t}, \qquad (9)$$

$$q=\left(VC-D\frac{\partial C}{\partial x}\right)h_1 D=D_m+\alpha|V|, \qquad (10)$$

де q - масова витрата солей в ґрунтовому потоці; D - коефіцієнт конвективної дифузії; C - концентрація солей в будь-якому перетині потоку; p - нормувальний коефіцієнт; α - параметр дисперсії; D_m - коефіцієнт молекулярної дифузії.

Коефіцієнт p=1, якщо волога, що випаровується з поверхні ґрунтових вод, містить летучі компоненти солей, і p=0, якщо не містить.

Рівняння (10) можна представити так:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(Dh\frac{dC}{dx}\right)+C\left(-\frac{\partial Vh}{\partial x}+\varepsilon-m_0\frac{\partial h}{\partial t}\right)-Vh\frac{\partial C}{\partial x}+\varepsilon(C_p-C)=m_0 h\frac{\partial C}{\partial t}, \qquad (11)$$

$$\varepsilon=\varepsilon_2 p+\varepsilon_0, \qquad C_p=\varepsilon_1 C^*/(\varepsilon_2 p+\varepsilon_0).$$

Якщо випаровування з поверхні ґрунтових вод відсутнє або не враховується ($\varepsilon_2=0$), то $C_p=C^*$, $\varepsilon=\varepsilon_0=\varepsilon_1$.

Якщо ж ґрунтові води розташовані високо і випарування відбувається, то при $p=0$ буде $C_p=\varepsilon_1 C^*/\varepsilon_0$ і $\varepsilon=\varepsilon_0$, а при $p=1$ відповідно $C_p=C^*$ і $\varepsilon=\varepsilon_1$.

У рівнянні (11), виходячи з рівняння нерозривності, друга складова приймається рівною 0.

Тоді з врахуванням змінних значень швидкості фільтрації, потужності потоку, а також масообмінних процесів, рівняння (11) можна записати у вигляді

$$\frac{\partial(hC)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{dC}{dx}\right)-V\frac{\partial C}{\partial x}+\frac{\varepsilon}{h}(C_p-C)-\frac{\partial\sigma}{\partial t}, \qquad (12)$$

Співвідношення між концентраціями розчинених добрив і забруднень в розчині і на твердій фазі при тривалій фільтрації в умовах рівноваги визначаються рівняннями сорбції або іонного обміну.

1. При фізичній адсорбції добрив і забруднень рівняння рівноваги в досить загальній формі приймається у вигляді нелінійної ізотерми Ленгмюра

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_0}=\frac{LC^*}{1+LC^*}, \qquad (13)$$

де C^*, σ^* - рівнозважені концентрації речовини в розчині і на поверхні ґрунту;

σ_0 - ємність поглинання ґрунту; L - константа Ленгмюра.

2. При малих значеннях C^* величина адсорбції прямо пропорційна концентрації, а при дуже значних відповідає граничному насиченню ґрунту. У першому випадку, що найбільш часто застосовується при дослідженнях фізико-хімічної взаємодії підземних вод з ґрунтами, справедлива лінійна ізотерма Генрі

$$\sigma^* = L\sigma_0 C^* = \Gamma C^* = \frac{n_0}{\alpha} C^0, \qquad (14)$$

де Г - постійна Генрі; α - коефіцієнт розподілу.

Для опису взаємозалежної адсорбції в породі з багатокомпонентним розчином при незмінній повній сорбційній ємності скелету ґрунту ізотерма (13) узагальнюється таким чином

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_0} = \frac{L_i C_i^*}{1 + \sum_1^j L_i C_i^*}, \qquad (15)$$

де j - число компонентів суміші.

3. У процесах іонообмінної сорбції в найпростішому випадку беруть участь дві компоненти – іон адсорбований та іон, що витісняється. Сорбція різновалентних іонів описується відомим рівнянням Нікольського-Керра

$$\frac{\sigma_1^{\frac{1}{n}}}{\sigma_2^{\frac{1}{n_2}}} = K_{1,2} \frac{C_1^{\frac{1}{n}}}{\sigma_2^{\frac{1}{n2}}}. \qquad (16)$$

Тут n_1 і n_2 - валентності іонів. Константа обміну $K_{1,2}$ дає кількісну характеристику адсорбованості одного іона в порівнянні з іншим. При обміні одновалентних іонів $n_1 = n_2$ у випадку $K_{1,2} < 1$ другий іон має велику адсорбованість – реалізується опукла ізотерма Ленгмюра, у випадку $K_{1,2} = 1$ адсорбованість обох іонів однакова – лінійна ізотерма Генрі, у випадку $K_{1,2} > 1$ другий іон має меншу адсорбованість – увігнута ізотерма. Більш детально процеси іонообмінної сорбції розглянуті в роботах [13,14]. У дослідженнях рівнозважної адсорбції фосфатів і сульфатів в ґрунтах [1,12] використовується також нелінійна ізотерма Фрейндліха

$$\sigma_* = KC^{\beta}, \qquad (17)$$

в якій k і β – константи.

Вид рівняння кінетики масообміну визначається в залежності від того, яка є стадія гетерогенного процесу, що лімітує. Однак через неможливість побудови єдиної узагальнюючої моделі процесу масообміну, звичайно розглядається ряд феноменологічних рівнянь кінетики. Наведені нижче зведення таких рівнянь в більшості використовуються різними дослідниками при вивченні міграції і

трансформації різних забруднень у ґрунтах.

1. Розчинення і випадіння розчинених речовин в осад (в тому числі кристалізація):

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = \gamma\left(C_m - C\right)\sigma^{\alpha}. \qquad (18)$$

2. Незворотня реакція другого порядку.

Передбачається, що при контакті зі скелетом ґрунту речовина А, яка розчинена у воді, реагує з компонентом В, що знаходиться на поверхні ґрунту, утворюючу нерозчинну сполуку АВ. Стехіометричне рівняння такої реакції має вигляд $A + B \xrightarrow{k} AB$.

Позначивши концентрації А і АВ відповідно через С і σ, одержимо наступне рівняння кінетики в цьому випадку

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = K\left(\sigma_0 - \sigma\right)C, \qquad (19)$$

де σ_0 - концентрація активної компоненти до початку реакції; K - константа швидкості реакції.

3. Зворотня реакція першого порядку при ізотермі Генрі.

Стехіометричне рівняння має вигляд $A \xleftrightarrow{k_1 k_2} B$, а рівняння кінетики записується в такий спосіб

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = K_1\sigma_0 C - K_2\sigma, \qquad (20)$$

де K_1, K_2 - константи швидкості прямої і зворотної реакцій і при цьому $K_p = \frac{K_1}{K_2}$ - константа рівноваги, а рівняння кінетики – лінійне. Міграційна модель з кінетикою масообміну (20) реалізована і використана в розрахунках в роботі [15].

4.Зворотня реакція другого порядку.

У цьому випадку речовина А при адсорбції на частках ґрунту не утворить міцних з'єднань з речовиною В і тому стехіометричне рівняння такої реакції має вигляд $A + B \xleftrightarrow{k_1 k_2} AB$.

Тоді рівняння кінетики можна записати у формі

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = K_1\left(\sigma_0 - \sigma\right)C - K_2\sigma. \qquad (21)$$

5. Нелінійна кінетика іонообмінної сорбції.

У тих випадках, коли обмін речовиною між фазами визначається швидкостями двох протилежно спрямованих реакційдругого порядку, рівняння кінетики має вигляд:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = K_1(\sigma_0 - \sigma)C - K_2'(C_0 - C)\sigma, \qquad (22)$$

де K_1 - коефіцієнт швидкості прямої реакції при масообміні 1 типу; K_2' - те ж для масообміну 2 типу (зворотна реакція); σ_0 - обмінна ємність породи при її насиченні до рівноважної концентрації C_0.

6. Рівнобіжний (одночасний) процес розчинення і десорбції або кристалізації і сорбції.

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = \gamma(C_m - C_0) + \gamma_1(C\sigma_0 - \alpha\sigma). \qquad (23)$$

Якщо сорбція незворотна ($\alpha = 0$), то тут при десорбції замість γ_1 необхідно приймати γ_1^*. Можливі також випадки, коли розчинення супроводжується адсорбцією, а кристалізація – десорбцією.

7. Послідовні (різночасні) процеси сорбції і розчинення або кристалізації. У цьому випадку наведені вище рівняння кінетики зберігають силу, причому до визначеного моменту часу діє яке-небудь одне з цих рівнянь, а після нього – інше.

8. Нелінійна кінетика фізичної адсорбції, прилипання і суфозії

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} = \gamma(\sigma_0 - \sigma)C - \gamma^*\sigma. \qquad (24)$$

Наведені вище диференційні рівняння дозволяють однозначно знайти поле концентрацій у ґрунтових водах, коли відомі розподіл концентрацій в початковий момент часу (початкові умови), геометрична форма розглянутої області фільтрації і поле швидкостей у ній, а також умови солеобміну на границях цієї області (граничні умови) і експериментальні параметри переносу солей (коефіцієнти диференційних рівнянь), що знаходяться з експериментальних досліджень. Запишемо ці умови для систем рівнянь (12)-(18).

Початкові умови визначаються розподілом концентрацій добрив, засобів захисту рослин в ґрунті в деякий момент часу, прийнятий за початок відліку часу протікання процесу ($t = 0$). У початковому концентраційному стані середовища відбита вся попередня історія процесу, і для подальшого ходу зміни сольового процесу зовсім байдуже, яким чином виник цей стан.

Математично початкові умови можуть бути виражені залежностями вигляду

$$C(x,0) = C^0(x) = f_1(x), \quad \sigma(x,0) = \sigma^0(x) = f_2(x). \qquad (25)$$

Для спрощення розв'язання задач використовується схематизація, коли нерівномірний початковий розподіл забруднень заміняється усередненим.

Слід зазначити особливість крайових задач переносу солей в ґрунтах: чим

більше часу проходить від початкового моменту, тим менше початкові умови впливають на поле концентрації.

Граничні умови (при $x = 0$) можуть бути наступними.

1. На границях області може бути задана умова першого роду, наприклад, на границі накопичувача стічних вод у вхідному перетині ($x = 0$)

$$C(0,t) = C_S(t), \qquad \text{або} \quad C_S = \text{const}, \tag{26}$$

де C_S - концентрація речовини у воді (г/дм^3).

2. Найчастіше, на вхідній границі ($x = 0$) задається гранична умова третього роду, сформульована вперше Данквертсом:

$$\left(C(0,t) - C_p\right)V = D\frac{\partial C(0,t)}{\partial x}. \tag{27}$$

Ця умова виражає баланс розчинених забруднень у вхідному перетині потоку: витрата забруднень, що надходять у ґрунт внаслідок фільтрації $C_p V$ дорівнює витратам забруднень на бічній границі шару, що ($x = 0$) формується в результаті дифузії і фільтрації. Використання цієї умови дає поступову зміну концентрації поблизу бічної границі шару до концентрації C_p, що спостерігається в реальних умовах міграції забруднення.

У вихідній границі шару при ($x = L$) найчастіше задається гранична умова другого роду

$$\frac{\partial C(L,t)}{\partial x} = 0, \tag{28}$$

Вона ставиться на вихідному перетині фільтраційного потоку ($x = L$) при витіканні забруднень в ріки, канали і водойми.

У випадку двошарової неоднорідної товщі з довільними співвідношеннями коефіцієнтів фільтрації нестаціонарна фільтрація в умовах гідравлічної товщі описується наступною системою рівнянь:

$$\mu\frac{\partial h_2}{\partial t} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left(K_2(h_1 - m_2)\frac{\partial h_2}{\partial x}\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left(K_2(h_2 - m_2)\frac{\partial h_1}{\partial x}\right) + K_2\frac{h_1 - h_2}{h_1 - m_2} + \varepsilon, \tag{29}$$

$$\beta\frac{\partial h_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(K_1(m_2 - m_1)\frac{\partial h_1}{\partial x}\right) - K_2\frac{h_1 - h_2}{h_2 - m_2}, \tag{30}$$

де $\beta = \beta^* m$ - коефіцієнт пружної водовіддачі нижнього шару; h_1, h_2 - ордината вільної поверхні і напір в нижньому шарі; K_1, K_2 - коефіцієнти фільтрації верхнього і нижнього шарів відповідно; m_2, m_1 - ординати границі розділу шарів і водоупору відповідно.

Швидкості фільтрації у верхньому і нижньому шарах обчислюються за формулами

$$V_2 = -K_2 \frac{\partial h_2}{\partial x}, \qquad V_1 = -K_1 \frac{\partial h_1}{\partial x}. \tag{31}$$

Для розв'язання рівнянь (27,28) задаються початкові і граничні умови

$$\begin{gathered} h_1(x,0) = h_1^0, \qquad h_2(x,0) = h_2^0, \\ h_1(0,t) = h_{1L}, \qquad h_{21}(0,t) = h_{2L}, \qquad h_1(L,t) = h_{1R}, \qquad h_2(L,t) = h_{2R}, \end{gathered} \tag{32}$$

де h_{1L}, h_{2L} - відомі значення рівня води і напору в нижньому шарі на лівій границі області, що моделюється при $x = 0$; h_{1R}, h_{2R} - відомі значення рівня води і напору в нижньому шарі на правій границі області, що моделюється, при $x = L$.

Крім записаних вище граничних умов першого роду, на границях області можуть задаватися також граничні умови другого і третього роду.

Розглянута нижче система рівнянь в умовах двошарової товщі використовується для моделювання міграції добрив і забруднень в ґрунтових водах з врахуванням бічного джерела хімічних елементів (ріка, канал) та їхнього надходження на вільну поверхню з поверхні землі (зрошувані і богарні землі).

Передбачається, що фільтраційний потік нестаціонарний і значення швидкостей фільтрації в кожному з шарів V_1 і V_2 отримані з розв'язання задачі нестаціонарної фільтрації (29, 30), тоді маємо рівняння:

$$n_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) - V_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \lambda C_1 = \frac{\partial \sigma_1}{\partial t} - \frac{D_1}{m_S m_1}(C_1 - C_1) + \frac{\varepsilon}{m_1}(C_p - C_1), \tag{33}$$

$$\frac{\partial \sigma_1}{\partial t} = \alpha_1 C_1 - \beta_1 \sigma_1, \tag{34}$$

$$n_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) - V_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - \lambda C_2 = \frac{\partial \sigma_2}{\partial t} - \frac{D_1}{m_S m_2}(C_1 - C_2), \tag{35}$$

$$\frac{\partial \sigma_2}{\partial t} = \alpha_2 C_2 - \beta_2 \sigma_2, \tag{36}$$

де x - горизонтальна координата; t - час; $C_1(x,t)$ - концентрація забруднення в поровому розчині у верхньому шарі; $C_2(x,t)$ - концентрація забруднення в поровому розчині у верхньому шарі; $\sigma_2(x,t)$ - концентрація того ж забруднення в поровому розчині в нижньому шарі; $\sigma_1(x,t)$ - концентрація забруднення в твердій фазі у верхньому шарі; $\sigma_2(x,t)$ - концентрація забруднення в твердій фазі в нижньому шарі; n_1, n_2 - активні пористості кожного із шарів; λ - коефіцієнт швидкості деструкції (розпаду) речовини, що визначається властивостями забруднення і тому є однаковим для кожного з шарів; $a_i (i = 1,2)$ - коефіцієнти швидкості адсорбції речовини в кожнім із шарів; $\beta_i (i = 1,2)$ - коефіцієнти швидкості

десорбції речовини в кожнім із шарів; D - коефіцієнт дифузії, m_1, m_2 - потужності верхнього і нижнього шарів; m_s - потужність прошарку; ε - інтенсивність інфільтраційного живлення; C_p - концентрація забруднення в інфільтраційній воді.

Для розв'язання цих рівнянь задаються початкові і граничні умови, що відповідають особливостям процесів, які моделюються.

Так, якщо надходження забруднень у пласт відбувається на лівій границі при $x = 0$, а дренується водоносний пласт на правій границі при $x = L$, то крайові умови можна записати у вигляді

$$C_1(x,0) = C_1^0, \qquad C_2(x,0) = C_2^0, \qquad \sigma_1(x,0) = \sigma_1^0, \qquad \sigma_2(x,0) = \sigma_2^0,$$

$$(C_2(0,t) - C_{2,p})V_2 = D_2 \frac{\partial C_2(0,t)}{\partial x} (C_1(0,t) - C_{1,p})V_1 = D_1 \frac{\partial C_1(0,t)}{\partial x}, \qquad (37)$$

$$\frac{\partial C_2(L,t)}{\partial x} = \frac{\partial C_1(L,t)}{\partial x} = 0.$$

Записані вище рівняння з відповідними початковими і граничними умовами можна розв'язати відомими чисельними методами, причому найбільше поширення одержав метод кінцевих різниць [4,11,12]. Проте для вивчення й аналізу зазначених вище процесів у багатьох випадках достатньо розглянути спрощені моделі, які можна реалізувати аналітичними методами.

У подальших дослідженнях передбачається на основі запропонованих моделей розробка методів розрахунку міграції добрив і забруднень у ґрунтових водах на зрошувальних землях і прилеглих територіях з урахуванням різних джерел їх надходження і живлення ґрунтових вод.

***

1. Методы прогноза солевого режима грунтов и грунтовых вод // Под. ред. Н.Н. Веригина. - М.: Колос, 1979. - 336 с.

2. Самсонов Б.Г.Миграция вещества и решение гидрогеологических задач / Б.Г.Самсонов, Л.М. Самсонова. - М.: Недра, 1987. - 118 с.

3. Гольдберг В.М. Взаимосвязь загрязнения подземных вод и природной среды / В.М.Гольдберг. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - 244 с.

4. Олейник А.Я.Некоторые актуальные вопросы миграции питательных веществ и загрязнений в системе растение-почва-грунтовые воды / А.Я.Олейник, В.Л.Поляков, В.С.Кремез // Гидромеханика.- Киев: Наукова думка.- 1998, вып.70.- С.21-29.

5. Дудина Н.Х. , Панова Е.А., Петухов М.П. Агрохимия и система удобрений – М.: Агропромиздат, 1991.-400 с.

6. Куценко А.М., Писаренко В.Н. Охрана окружающей среды в сельском хозяйстве.- К. Урожай, 1991.- 203 с.

7. Бочевер Ф.М., Лапшин Н.Н., Орадовская А.Е. Защита подземных вод от

загрязнения. - М.: Недра, 1979. - 254 с.

8. Олейник А.Я. Геогидродинамика дренажа. -К.: Наук. думка, 1981. -283 с.

9. Олейник А.Я. Фильтрационные расчеты вертикального дренажа// Киев, Наукова думка, 1978-202 с.

10. Методические рекомендации по расчетам защиты территорий от подтопления в зоне орошения (под ред. А.Я.Олейника) // Киев, Минводхоз УССР, 1986 – 302 с.

11. Добронравов А.А., Кремез В.С., Сирый В.С. Расчет на ЭВМ нестационарной фильтрации в районах гидротехнических сооружений. -Киев: Наук. думка, 1980. -184 с.

12. Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород (под ред. Н.Н. Веригина) // М.: Недра, 1977 – 271 с.

13. Лукнер Л., Шестаков В.М. Моделирования миграции подземных вод // М. Недра, 1986 –208 с.

14. Обертас И.А., Олейник А.Я. Моделирования процессов умягчения воды на катионитовых фильтрах // Доповіді НАН України – 2007, № 10 – С.134-138.

15. Олійник О.Я., Калугін Ю.І. Деякі результати теоретичних досліджень процесів масообміну в пористих середовищах // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки – К. КНУБА, 2005 – Вип. 5- С.100-112.

Отримано: 26.03.2012 р.