

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Федоров Денис Викторович

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПЕТРОГЕННЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ПОЧВАХ СЕВЕРА СИБИРИ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Серебренникова О. В.

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Пути поступления, распространение и изменение состава петрогенных загрязнителей в почвах: теоретический обзор.....	10
1.1 Загрязнение объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.....	10
1.2 Трансформация петрогенных поллютантов в почвах.....	15
1.2.1 Физико-химическая деградация компонентов нефти.....	17
1.2.2 Микробиологическая деструкция компонентов нефти.....	19
1.3 Состав и трансформация петрогенных поллютантов в почвах северных регионов.....	25
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	31
2.1 Объекты исследования.....	31
2.1.1 Норильская арктическая зона, загрязненная дизельным топливом ...	31
2.1.2 Ханты-Мансийский автономный округ – Югра.....	34
2.2 Методика полевых исследований.....	36
2.3 Методика анализа.....	37
Глава 3. Распределение поллютантов в почвах, загрязненных дизельным топливом.....	41
3.1 Торфяные почвы.....	43
3.2 Песчаные почвы.....	48
3.3 Пойменные почвы.....	53
3.4 Распределение дизельного топлива в пойменных почвах через год после разлива дизельного топлива.....	56
Глава 4. Распределение петрогенных поллютантов в почвах нефтяных месторождений.....	62
4.1 Распределение нефтяных поллютантов в торфяных почвах.....	68
4.2 Распределение нефтяных поллютантов в дерново-подзолистых почвах..	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Углеводороды	УВ
Органическое вещество	ОВ
Дизельное топливо	ДТ
Полициклические ароматические углеводороды	ПАУ
<i>n</i> -Алкилбензолы	<i>n</i>-АБ
Триметилалкилбензолы	<i>и</i>-АБ
Молекулярно-массовое распределение	ММР
Число атомов углерода в средней молекуле	C_{cp}
Нормальные алканы	<i>n</i>-Алк
Изопреноидные алканы	<i>и</i>-Алк
Циклогексаны	ЦГ
Нафталин	Нф
Метилнафталины	С-Н
Диметилнафталины	С₂-Н
Триметилнафталины	С₃-Н
Тетраметилнафталины	С₄-Н
Фенантрен	Фн
Метилфенантрены	С-Ф
Диметилфенантрены	С₂-Ф
Триметилфенантрены	С₃-Ф
Пирен	Пир
Флуорантен	Фл
Хризен	Хр
Бензпирен	БП
Дибензтиофен	ДБТ
Метилдибензтиофены	С-ДБТ
Диметилдибензтиофены	С₂-ДБТ
Ханты-Мансийский автономный округ – Югра	ХМАО

Липофильные экстрактивные вещества

ЛЭВ

Адсорбционно мобильные компоненты

АМК

Инфракрасная спектроскопия

ИКС

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Актуальность темы исследования обусловлена ростом объемов добычи, транспортировки и переработки нефти, сопровождающихся поступлением нефти и нефтепродуктов в окружающую среду и формированием устойчивых очагов загрязнения почвенного покрова. Особое значение данная проблема имеет для северных территорий страны, где из-за низких температур, наличия многолетней мерзлоты и замедленных биогеохимических процессов способность почв к самоочищению ограничена, что способствует длительному сохранению в ней петрогенных поллютантов. В этих условиях процессы миграции и трансформации углеводородов приобретают специфический характер, определяя особенности их распределения по глубинному и временному профилю и накопления в различных типах почв.

Для разработки научно обоснованных подходов к диагностике загрязненных территорий, развитию технологий мониторинга и контроля состояния окружающей среды необходимы данные о составе и закономерностях распределения органических соединений в различных типах почв по глубинному профилю в зависимости от давности ее загрязнения поллютантами различной природы.

Цель работы. Определение направленности изменения состава петрогенных поллютантов в почвах севера Сибири по глубинному и временному профилю в условиях воздействия нефти и нефтепродуктов.

Достижение поставленной цели предусматривает решение следующих задач:

- 1) Исследовать состав дизельного топлива, разлившегося на севере Красноярского края и нефтей, загрязнивших ряд участков на месторождениях Ханты-Мансийского автономного округа.

2) Исследовать распределение петрогенных поллютантов в почвах, загрязненных дизельным топливом, выявить направленность изменения их состава по глубине.

3) Определить особенности распределения компонентов дизельного топлива в прибрежных почвах в результате воздействия гидрологической обстановки.

4) Исследовать распределение поллютантов в почвах нефтяных месторождений, выявить закономерности их трансформации на различных глубинах почвенного профиля и оценить динамику деградации загрязняющих веществ в течение времени.

5) Провести сравнительный анализ распределения и трансформации петрогенных поллютантов в почвах, загрязненных дизельным топливом и сырой нефтью.

Научная новизна работы.

Впервые получены и обобщены данные о распределении различных групп углеводородов в торфяных, песчаных, пойменных и дерново-подзолистых почвах, загрязненных разливами нефти и дизельного топлива.

Впервые определены динамика пространственного и временного изменения содержания петрогенных поллютантов в почвах различного типа и гранулометрического состава, особенности их миграции и трансформации в почвах в результате сорбции и биodeградации.

Впервые установлено, что направление изменений состава углеводородов в почвенных профилях, загрязненных нефтью и дизельным топливом, является единообразным.

Теоретическая значимость.

Полученные результаты уточняют и расширяют теоретические представления о процессах трансформации и вертикальной дифференциации петрогенных поллютантов в почвах разного типа. Установлено, что направленность изменений состава углеводородов при миграции по почвенному профилю в целом сохраняется для различных типов почв, однако

интенсивность и выраженность отдельных процессов существенно зависят от их физико-химических свойств и строения профиля.

Показано, что дифференциация нефтяных и дизельных углеводородов по глубине преимущественно определяется молекулярной массой и структурой соединений, а наблюдаемое возрастание доли высокомолекулярных и разветвлённых компонентов вниз по разрезу может быть интерпретировано в рамках процессов эксклюзионной хроматографии в почвенном профиле. Выявлено, что нарушение этой закономерности в пойменных почвах связано с механическим перемешиванием горизонтов при поступлении поллютантов из водного потока.

Выявлены особенности временной трансформации состава нефтяных загрязнений, заключающиеся в снижении доли низкомолекулярных углеводородов и относительном накоплении более тяжёлых соединений по мере увеличения возраста загрязнения. Показано, что в торфяных почвах данные изменения наиболее выражены в приповерхностном слое, тогда как в дерново-подзолистых почвах трансформация охватывает весь почвенный профиль, что может быть связано с особенностями строения почвенного профиля и условиями миграции углеводородов.

Практическая значимость. Результаты проведенного исследования могут быть использованы при экологическом мониторинге загрязнённых территорий нефтегазовых месторождений, для оценки степени и давности загрязнения, прогнозирования пере-распределения нефтяных поллютантов в почвенном профиле и обоснования природоохранных мероприятий, а также при разработке стратегий рекультивации и очистки почв, обеспечивая выбор наиболее эффективных методов их восстановления на основе особенностей трансформации загрязняющих веществ в почвенной среде.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Инфильтрация дизельного топлива в почву определяется литологическими свойствами, которые задают глубину проникновения, распределение и характер удерживания углеводородов в почвенном разрезе.

2. Давность нефтяного загрязнения оказывает существенное влияние на вертикальное распределение петрогенных поллютантов, изменяя доли отдельных групп углеводородов и глубину их максимальных концентраций.

3. Независимо от типа почвы и возраста загрязнения по мере перемещения поллютантов вниз по разрезу в их составе возрастает доля высокомолекулярных углеводородов.

Достоверность результатов, сформулированных положений и выводов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных с использованием современных методов исследования на поверенном оборудовании.

Апробация работы.

Материалы работы представлены и обсуждены на: XII, XIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск 2022 г., 2024 г.); IX, X, XI Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2021 г., 2023 г., 2025 г.); XIV и XV Сибирском совещании и школе молодых ученых по климато-экологическому мониторингу (г. Томск, 2021 г., 2023 г.); XXVI и XXVII Международных научных симпозиумах студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2022 г., 2023 г.).

Связь работы с научными программами и научно-исследовательскими темами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7).

Публикации. По теме работы опубликовано 12 печатных работ числе статьи в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и индексируемых международными базами данных Scopus и/или Web of Science, 6 являются материалами и тезисами докладов на международных и Всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора. Автор участвовал в сборе материала и проведении полевых исследований, пробоподготовке и экстракции отобранных образцов, постановке целей и задач исследования, систематизации литературных данных, планировании и проведении экспериментальных работ, в аналитической обработке и интерпретации полученных данных. Автором осуществлялось представление результатов исследования на научных конференциях различного уровня, а также подготовка и написание научных публикаций по теме работы.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 76 наименований. Работа изложена на 127 страницах, содержит 15 таблиц и 43 рисунков.

Глава 1. Пути поступления, распространение и изменение состава петрогенных загрязнителей в почвах: теоретический обзор

Соединения, входящие в состав нефти и нефтепродуктов (петрогенные соединения), оказывают выраженное токсическое действие на почвенную биоту и нарушают структуру экосистем [1]. Попадая в почвенный покров, они нарушают его структуру, ухудшают условия жизни растений и животных, могут привести к уменьшению видового разнообразия живых организмов и возникновению необратимых изменений в экологической обстановке, затрагивая все компоненты экосистем [2, 3].

1.1 Загрязнение объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами

Наиболее масштабные загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами связаны с морскими катастрофами. При этом загрязняющие компоненты распространяются не только в водной среде, но и в прибрежном грунте. К одному из наиболее крупных разливов нефти привела авария на танкере Prestige (2002 г.) у берегов Испании [2]. Существенный ущерб был нанесён рыболовным районам, а также прибрежным ландшафтам. Несмотря на масштабные работы по ликвидации и очистке побережья, процесс экологического восстановления затянулся на годы, а некоторые последствия сохранялись дольше ожидаемого.

Значительные объёмы нефти попали в океан с танкера Exxon Valdez (США, 1989 г.) и в результате взрыва нефтяной платформы Deepwater Horizon в Мексиканском заливе (2010 г.) [4]. Эти техногенные инциденты нанесли серьёзный урон морским и прибрежным экосистемам, потребовали масштабных мероприятий по ликвидации последствий и наглядно продемонстрировали сложность борьбы с последствиями нефтяного загрязнения на обширных территориях. В августе 2019 г. на бразильском

побережье произошёл крупнейший в истории Бразилии разлив нефти, по происхождению которого до сих пор остаются вопросы. Согласно обзору [5], загрязнению подверглись обширные участки северо-восточного побережья страны. Особенно серьёзный ущерб был нанесён мангровым экосистемам и коралловым рифам, характерным для данной территории. Авторы отмечают, что уже в январе 2020 г. официальные мероприятия по мониторингу были в основном свёрнуты, хотя нефтяные пятна продолжали выявляться в ряде «чувствительных» зон. Примечательно, что высокомолекулярные фракции «выветрившейся» нефти (weathered oil) демонстрировали значительный уровень токсичности, даже на более поздних стадиях после разлива. Следовательно, последствия катастрофы 2019 г. на бразильском побережье свидетельствуют о необходимости долгосрочных программ мониторинга и анализа остатков нефти в почве и прибрежных водах, учитывающих поведение всех фракций загрязнителя, включая наиболее стойкие. О длительном периоде, необходимом для восстановления пострадавших прибрежных экосистем, указывается также в работе [3]. Показано, что стратегия реагирования должна учитывать особенности конкретного региона (тип загрязняющей нефти, климат, рельеф побережья, биологическую активность и пр.), иначе даже при оперативных мерах ущерб для прибрежных экосистем может сохраняться на длительный срок.

Техногенные аварии, происходящие на суше – разрывы трубопроводов, протечки из резервуаров и подземных хранилищ – вызывают поступление значительных объёмов нефти и нефтепродуктов в окружающую среду. Нарушение целостности таких объектов приводит к продолжительным скрытым разливам, в результате которых нефтяные компоненты проникают в почвенный покров и изменяют его структурно-физические и биологические свойства [6]. Попадание углеводородов нефти сопровождается деструкцией агрегатной структуры почвы, снижением водопроницаемости и нарушением газообмена, что создаёт неблагоприятные условия для функционирования микробиоценозов и роста растений.

Под влиянием нефтяных компонентов разрушается структура почвы и изменяются её физико-химические свойства. В результате резко снижается водопроницаемость, нарушается водно-воздушный режим и соотношение между углеродом и азотом, что ухудшает азотное питание растений [7, 8]. Исследованиями установлено, что выживаемость растений в загрязнённых нефтью почвах зависит от глубины проникновения корней и скорости возобновления роста листьев, опадающих в результате загрязнения. В северных регионах, где почвы характеризуются низкой температурой, плотной структурой и ограниченной аэрацией, нефть особенно сильно нарушает водно-воздушный режим, что приводит к резкому снижению всхожести растений и уменьшению их биомассы. Неблагоприятное воздействие нефти на почву может оказывать пагубное влияние на человека через трофические цепи, включая возможность проявления канцерогенного эффекта даже при низких концентрациях активных веществ [8, 9].

Исследования [10] подтверждают, что попадание нефтяных УВ в почву вызывает комплекс негативных изменений. На примере орошаемых серо-луговых и светло-серых почв в районах нефтехранилищ авторы продемонстрировали, что загрязнение приводит к нарушению водного, воздушного и пищевого режимов почвы, снижению активности ферментных систем и микробного разнообразия. Это, в свою очередь, становится причиной резкого падения продуктивности почв и усугубления стрессовых факторов для экосистемы.

Для предотвращения дальнейшего загрязнения и разработки индивидуальной стратегии рекультивации рекомендуется проводить комплексную оценку состояния почвы с применением современных методов анализа.

Со временем содержание нефти в загрязненной почве снижается. Это снижение максимально в первый год после загрязнения. Например, в почвах средней тайги, по данным [11], через год после нефтезагрязнения осталось 35 % углерода нефти, в южной тайге через 3 месяца – 32 %. Авторы отмечают,

что на ранних этапах разложения нефти в почве в первую очередь убывают наиболее летучие и биодоступные компоненты, такие как лёгкие фракции *n*-алканов. Одновременно с этим происходит относительное накопление более устойчивых фракций – смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических УВ (ПАУ), доля которых возрастает по мере вымывания и деградации более подвижных соединений. Отмечено, что в среднем через 3 месяца в условиях южной тайги содержание лёгких углеводородных фракций снижается практически до следовых количеств, а удельный вес смолисто-асфальтеновой части возрастает, формируя более стабильные, трудноразлагаемые органоминеральные комплексы в почве. Аналогичная тенденция наблюдалась и в средней тайге, но при этом процесс разложения шёл медленнее, что обусловлено климатическими различиями и меньшей биологической активностью почвенного микробиоценоза.

Освоение месторождений нефти и газа приводит к формированию техногенных ореолов загрязнения с характерной радиальной и латеральной структурой. Установлено, что миграция поллютантов, входящих в состав нефтепродуктов в почвенной среде зависит как от свойств самих загрязнителей, так и от биоклиматических условий региона. В частности, продолжительность биodeградации УВ варьирует от нескольких месяцев в благоприятных условиях до десятков лет в северных и аридных зонах [7].

Локальные загрязнения почв, как правило, обусловлены аварийными разливами нефти и нефтепродуктов, возникающими вследствие повреждений трубопроводов либо утечек через негерметичное технологическое оборудование. Существенную роль играет также нарушение целостности изоляционных покрытий трубопроводов, приводящее к формированию локальных источников загрязнения. Загрязнение значительных территорий характерно для аварий, сопровождающихся фонтанированием нефти.

В подобных случаях выделяются зоны с различной степенью загрязнения: зона интенсивного воздействия, зона средней степени, зона слабого загрязнения и зона рассеивания с минимальным содержанием

нефтепродуктов. При этом зона рассеивания, как правило, занимает наибольшую площадь. Пространственные параметры указанных зон не являются постоянными и определяются совокупностью факторов, включая объем разлива, особенности рельефа, физико-механические свойства грунтов и метеорологические условия. Вследствие этого границы зон загрязнения формируются индивидуально для каждого конкретного случая [12].

При поступлении в почву нефть перемещается в вертикальном направлении под действием гравитационных сил, одновременно распространяясь в горизонтальной плоскости за счет капиллярных и поверхностных явлений. Степень загрязнения определяется глубиной проникновения нефти, которая зависит от ее физико-химических свойств, характеристик грунта и объема поступившего вещества. При этом глубина проникновения свыше 25 см соответствует сильной степени загрязнения, 10–25 см – средней, менее 10 см – слабой [12].

Скорость миграции нефти в почвенной среде определяется ее свойствами, типом грунта, а также соотношением нефти, воды и воздуха в поровом пространстве. С уменьшением доли нефти в многофазной системе её фильтрационная способность снижается. При отсутствии дополнительных поступлений происходит постепенное уменьшение нефтенасыщенности грунта. Достижение уровня остаточного насыщения (порядка 10–12 % по объему) приводит к практически полной утрате подвижности нефти. Аналогично, движение прекращается при достижении уровня грунтовых вод, где легкие фракции аккумулируются на поверхности. При этом сохраняется тенденция к дальнейшему распространению загрязнения за счет капиллярных сил, преимущественно в направлении уклона уровня грунтовых вод [13].

Таким образом, техногенное загрязнение нефтью и нефтепродуктами ведёт к существенным нарушениям окружающей среды, в том числе и почвенного слоя. В свою очередь, попадание нефти и нефтепродуктов в почву приводит к изменению их характеристик, диктуя необходимость

выявления направленности изменения количества и состава петрогенных поллютантов в разных типах почв, знание которой может способствовать оптимизации выбора методов очистки почвы.

1.2 Трансформация петрогенных поллютантов в почвах

При поступлении нефти в почву запускаются процессы физико-химической и микробиологической трансформации, которые изменяют её морфологию и состав органического вещества [4, 14, 15]. Эти процессы затрагивают все уровни организации почвенной системы – от структуры агрегатов до состава гумусовых соединений. В результате нефть претерпевает сложные превращения, связанные с испарением, вымыванием, окислением и биодegradацией углеводородов. Постепенно формируются устойчивые ассоциации органических соединений, обладающие пониженной реакционной способностью и длительно сохраняющиеся в почвенном профиле.

Поступление нефти и нефтепродуктов в почву приводит к значительным изменениям её свойств, затрагивающим морфологические, физические и физико-химические характеристики, вплоть до трансформации почвенного профиля в целом [9]. Масштаб и глубина этих изменений зависят от условий загрязнения и свойств самой нефти.

Проникая в почвенную толщу, нефть перемещается вниз под действием гравитации и одновременно распространяется в горизонтальном направлении за счёт капиллярных и поверхностных сил. Интенсивность её миграции определяется совокупностью факторов, включая физико-химические свойства нефти, характеристики грунта, а также соотношение фаз (нефть, вода и воздух) в поровом пространстве. При снижении доли нефти в данной системе её подвижность и фильтрационная способность уменьшаются.

Проблема загрязнения почв техногенными УВ является предметом многочисленных исследований, в которых основное внимание уделяется вопросам рекультивации и очистки загрязнённых территорий, изменениям морфологических и химических свойств почв, а также роли почвенной микробиоты в процессах деструкции углеводов [16].

Согласно данным литературных источников [14, 15], трансформация нефти в почвах включает два ключевых этапа: физико-химический и биологический. Первый связан с процессами испарения, фотохимического (в том числе ультрафиолетового) разложения и окисления, тогда как второй обусловлен деятельностью микроорганизмов, способных разлагать углеводородные соединения. В работе И.Г. Калачникова дополнительно выделяется стадия деградации, на которой в почве накапливаются устойчивые высокомолекулярные и малоподвижные компоненты нефти [17]. Их дальнейшее преобразование в значительной степени определяется активностью микроорганизмов, что подтверждается экспериментальными данными по биodeградации полиароматических углеводов [18].

Длительность и интенсивность отдельных стадий трансформации нефти варьируют в зависимости от комплекса факторов, включая температурный режим, влажность, состав и концентрацию загрязняющего вещества, окислительно-восстановительные условия среды, а также наличие аборигенной углеводородокисляющей микрофлоры [14].

Обобщённые схемы преобразования углеводов с учётом микробиологической активности и редокс-условий почв представлены в ряде исследований [19]. В процессе трансформации углеводороды нефти постепенно переходят в более окисленные формы, включая карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды, спирты и другие производные, в том числе ароматические соединения. При дефиците кислорода возможно образование токсичных промежуточных продуктов [20, 21]. В условиях избыточного увлажнения и преобладания анаэробной среды, характерных для нижних горизонтов гидроморфных и полугидроморфных почв, процессы

трансформации могут протекать по пути неполного окисления, что сопровождается накоплением липидных фракций [19].

Таким образом, при поступлении нефти в окружающую среду реализуется совокупность естественных процессов, включающая испарение, растворение, фотоокисление, сорбцию почвой и биodeградацию, определяющих дальнейшую судьбу загрязняющего вещества.

1.2.1 Физико-химическая деградация компонентов нефти

Попадая на поверхность почвы, нефтяные компоненты подвергаются солнечному облучению. Фотохимическая деградация нефтепродуктов на поверхности почвы зависит от таких факторов, как начальная концентрация нефти, тип почвы и уровень кислотности среды. В ходе экспериментов было установлено, что под действием видимого света происходит постепенное окисление УВ, сопровождающееся изменением их молекулярного состава. Уменьшается доля насыщенных УВ с длинными цепями, что связано с деструкцией высокомолекулярных компонентов; в дальнейшем возможно снижение их содержания вследствие окислительных превращений, ослабляются сигналы ароматических структур. Появление в спектрах сигналов карбонильных групп указывает на окислительные превращения в процессе фотолиза. [22]. Эти данные подтверждают, что фотохимические процессы играют определенную роль в поверхностной трансформации нефти. При фотодеградации уменьшается концентрация линейных, разветвленных и циклических алканов [23]. В нефтяных плёнках, образующихся на поверхности водоёмов, солнечное излучение способствует разрушению порфириновых структур и асфальтеновых компонентов нефти. Кроме того, экспериментально показано, что фотолиз, инициированный ультрафиолетовым излучением, является главным фактором деградации ПАУ в окружающей среде [24].

Поступление сырой нефти и нефтепродуктов в почвенную среду сопровождается их естественным фракционированием и последующей трансформацией. При этом легкие компоненты преимущественно испаряются в атмосферу, тогда как водорастворимые фракции выносятся из почвенного профиля с нисходящими и латеральными потоками влаги. Тяжёлые фракции характеризуются высокой устойчивостью: они длительное время сохраняются в почве и подвергаются медленному разложению под воздействием микробиологических и химических процессов. Существенное влияние на скорость деструкции и особенности миграции загрязняющих веществ оказывают свойства почвы, включая кислотно-щелочные характеристики, сорбционную способность и окислительно-восстановительный режим [25].

Важным фактором является поглощательная способность почв, то есть их способность удерживать различные вещества, включая нефтепродукты, при взаимодействии с твёрдой фазой. Количественной характеристикой данного свойства служит емкость катионного обмена, выражаемая в мг-экв на 100 г сухого вещества. С увеличением этого показателя возрастает вероятность накопления в почве стойких компонентов нефтяного происхождения как органической, так и минеральной природы [25, 26].

Различные типы почв существенно отличаются по величине емкости поглощения. Так, дерново-подзолистые почвы характеризуются сравнительно низкими значениями данного показателя, тогда как торфяные горизонты болотных почв могут обладать значительно более высокой емкостью – порядка 90–120 мг-экв на 100 г [26].

Благодаря выраженным сорбционным свойствам такие почвы могут рассматриваться как естественные аккумуляторы загрязняющих веществ, способные фиксировать токсичные органические и минеральные соединения, поступающие в окружающую среду в процессе нефтедобычи.

Оказавшись в почвенной среде, УВ нефти сорбируются органической и минеральной составляющими почвы [27]. Повышенное содержание

органического вещества способствует усилению процессов сорбции, что, в свою очередь, ограничивает доступность УВ для микроорганизмов и снижает эффективность их биодegradации [28, 29]. На интенсивность накопления нефтяных соединений также влияет гранулометрический состав почвы: в песчаных горизонтах содержание этих загрязнителей, как правило, незначительно [30]. Вместе с тем, установлено, что УВ способны проникать в нанопоры почвы, что затрудняет их разложение биологическими агентами, поскольку в таких условиях доступность загрязнителей для микробных сообществ существенно снижается [31, 32].

Авторами [33] обобщен большой объем данных, посвященных источникам, превращению и передвижению петрогенных УВ в почвах. Однако, несмотря на значительное число работ по исследованию распределения УВ в почвах, авторы делают вывод о недостаточной изученности многих вопросов. Так, мало данных о роли литогенной основы почв в судьбе УВ, о совокупности присутствующих в почве УВ и соотношении их различных групп. В частности, основное внимание обычно уделяется особенностям распределения в почвах ПАУ, а состав остальных УВ практически не рассматривается. К недостаткам имеющихся материалов авторы [33] относят также изолированность рассмотрения каждого из типов территорий хозяйственного освоения и отсутствие обобщающих данных. В дополнение к этому обзору, можно отметить отсутствие данных о вертикальной дифференциации состава УВ в почвах различных типов при их загрязнении нефтью и нефтепродуктами, а на основании анализа информации, опубликованной в последующие годы – отсутствие ощутимых результатов в восполнении недостающих данных.

1.2.2 Микробиологическая деструкция компонентов нефти

Ведущую роль в разложении нефтяных компонентов выполняют углеводородокисляющие бактерии (*Alcanivorax*, *Cycloclasticus*, *Pseudomonas*),

численность которых резко возрастает в зонах интенсивного загрязнения. Эффективность их активности зависит от температуры, а также обеспеченности кислородом и питательными элементами (N, P). Например, в тёплых водах Мексиканского залива микробное разложение нефтяных компонентов шло заметно быстрее, чем в холодных условиях Аляски (Echhon Valdez), где они сохранялись десятилетиями. В случае Deepwater Horizon дополнительным стимулирующим фактором стали диспергенты, которые способствовали дроблению нефтяного пятна на мелкие капли и, соответственно, повышали доступность УВ для микроорганизмов [4].

Присутствие в почве микроорганизмов, участвующих в процессах окисления УВ, может способствовать естественной деградации загрязняющих веществ [34]. В [15] рассматриваются механизмы биodeградации нефтяных УВ в почвенной среде, а также её влияние на методы идентификации источников загрязнения. Исследование авторов демонстрирует, что биodeградация изменяет химический состав нефти, но с помощью геохимических методов анализа можно идентифицировать её происхождение. Несмотря на утрату лёгких фракций, устойчивые биомаркеры позволяют определять тип нефти, её источник и даже время загрязнения.

Исследования [35, 36] показывают, что нефтяные УВ, отнесённые к числу приоритетных загрязнителей, представляют собой устойчивые во времени и трудноразлагаемые соединения. Поэтому их накопление в окружающей среде представляет серьёзную экологическую проблему. В то же время микроорганизмы, способные утилизировать УВ, широко распространены и играют ключевую роль в их естественном разрушении. Благодаря ферментативной активности, микробные сообщества способны расщеплять нефтяные соединения, способствуя их постепенному выведению из почвы. Подчёркивается универсальность и экологическая значимость этих процессов.

Загрязнение почв нефтью на ранних стадиях сопровождается снижением численности почвенных микроорганизмов и уменьшением интенсивности выделения углекислого газа. Восстановление микробного сообщества, как правило, наблюдается через шесть месяцев, после чего углеводородные компоненты нефти начинают использоваться микроорганизмами в качестве субстрата, стимулируя их рост и развитие. При этом усиление микробиологической активности приводит к повышенному потреблению соединений азота и фосфора, что вызывает их истощение в почве и может выступать лимитирующим фактором дальнейших процессов. Следует учитывать, что нефтезагрязнённые почвы изначально характеризуются дефицитом азота, что усиливает данные ограничения [8, 37].

В почве наибольшую подвижность сохраняют летучие компоненты нефтепродуктов, включая низкомолекулярные метановые УВ, нафтеновые и ароматические соединения. Основу лёгкой фракции нефти составляют метановые УВ с числом атомов углерода от 5 до 11, где доминируют нормальные (неразветвлённые) алканы, составляющие до 50–70 % общего содержания. В почвенной среде эти соединения проявляют наибольшую среди нефтяных углеводородов растворимость в воде (хотя и невысокую в абсолютных величинах) и способны активно мигрировать по профилю и способны активно мигрировать по профилю, проникая через поровое пространство и воздействуя на микробные сообщества. На фоне их высокой подвижности отмечается токсическое влияние на живые организмы, связанное с нарушением клеточных мембран. При этом алканы с короткой углеродной цепью в большинстве случаев не усваиваются почвенными микроорганизмами и подвергаются лишь частичному окислению [38, 39].

Установлено, что циклические углеводороды УВ с насыщенными связями характеризуются высокой устойчивостью к окислению. Это обусловлено необходимостью разрушения стабильной циклической структуры, что затрудняет их использование микроорганизмами в качестве

субстрата. Дополнительными ограничивающими факторами выступают низкая растворимость таких соединений и отсутствие функциональных групп, облегчающих биохимические превращения. Тем не менее показано, что отдельные представители, включая циклогексан и другие незамещённые циклоалканы, способны подвергаться окислению при условии роста микроорганизмов на альтернативных субстратах, например *n*-алканах [40].

Начальные стадии метаболизма циклоалканов связаны с образованием диолов и гидроперекисных соединений. В дальнейшем продукты распада гидроперекисей трансформируются в органические кислоты (валериановую, муравьиную, адипиновую), которые включаются в метаболические пути микроорганизмов, обеспечивая поддержание их жизнедеятельности и продолжение процессов окисления. Наличие алифатических заместителей в цикле повышает реакционную способность молекулы и облегчает её трансформацию [24].

Биодеградация циклоалканов, содержащих полярные функциональные группы, протекает значительно интенсивнее, поскольку существует широкий спектр микроорганизмов, способных использовать такие соединения. В этих случаях окисление преимущественно локализуется в области боковых цепей либо в местах сочленения циклических структур.

Для нафтеновых углеводородов характерно образование в процессе окисления карбоновых и оксикислот. Одновременно возможно протекание реакций окислительной конденсации, приводящих к формированию вторичных смолистых веществ и, в меньшей степени, асфальтенов [24].

Наибольшую устойчивость к биохимическому воздействию проявляют ароматические соединения с конденсированными структурами. В природных условиях при умеренных температурах они практически не окисляются. Первичной стадией их микробиологической трансформации является гидроксилирование ароматического кольца, в результате чего повышается его реакционная способность. Последующее ферментативное окисление сопровождается разрывом кольца и образованием более простых соединений.

Конечными продуктами распада являются алифатические кислоты, вовлекаемые в метаболизм микроорганизмов через цикл Кребса [41].

Показано, что нафталин может трансформироваться в салициловую кислоту с участием бактерий рода *Pseudomonas*. Окисление антрацена и фенантрена осуществляется микроорганизмами родов *Pseudomonas*, *Flavobacterium* и др. В то же время процессы метаболизма полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), содержащих более трёх колец, изучены недостаточно. Имеются данные о возможности их соокисления почвенной микробиотой, включая такие соединения, как флуорен, флуорантен, пирен, бензпирен и 3,4-бензантрацен [42].

Высококонденсированные ПАУ отличаются крайне низкой степенью окисляемости. В процессе трансформации нефти в почве наблюдается общее снижение содержания углеводородных компонентов, при этом соединения с меньшим числом ароматических колец разрушаются значительно быстрее по сравнению с высокомолекулярными структурами [40].

Механизмы преобразования и конечные продукты трансформации высокомолекулярных компонентов остаточной нефти в почвах остаются недостаточно изученными. В целом окислительная деградация сопровождается накоплением смолисто-асфальтеновых веществ, независимо от наличия процессов вымывания загрязняющих компонентов. Часть высокомолекулярных соединений подвергается деструкции и минерализации, тогда как другая часть конденсируется и закрепляется в почве в виде устойчивых органоминеральных комплексов.

На поверхности почвы продукты деградации нефти способны формировать плотные, трудноразлагаемые корки, ограничивающие газообмен. При повторных разливах тяжёлых нефтей возможно образование твёрдых покровов — так называемые «киры», существенно ухудшающих физическое состояние почвенного слоя [24].

В работе [41] показано, что с помощью культур *Pseudomonas* возможна трансформация серодержащих соединений, в том числе дибензтиофенов.

По снижению способности к биодegradации компоненты нефти составляют следующий ряд: *n*-алканы → парафиновые УВ с длинными разветвленными цепями → нафтены → ароматические УВ → гетероатомные соединения → смолисто-асфальтеновые вещества. Последовательность изменения состава УВ в зоне гипергенеза по мере увеличения степени биодegradации включает, по данным [43], снижение содержания в нефти *n*-алканов, возрастание доли изо-алканов и величины изопреноидного коэффициента K_i . Затем исчезают *n*-алканы и изопреноиды. Увеличивается относительное содержание цикланов, а среди них – три-, тетра- и пентацикланов. На высокой стадии биодegradации исчезают регулярные стераны C_{27} , деградируют 20R стереоизомеры C_{28} и C_{29} . На заключительной стадии происходит деградация диастеранов и ароматических стероидов. В работе [44] рассмотрены вопросы, связанные с распознаванием в почвах нефтяных и биогенных загрязнений. Показано, что в качестве маркеров нефтяного загрязнения могут служить изопреноидные алканы, алкилзамещенные гомологи ароматических УВ и полициклические алканы, подобные гопанам. Для оценки глубины деградации в почвах нефтяных компонентов предложено использовать содержание C_{30} -гопана – соединения, обладающего высокой устойчивостью к разложению и остающегося в образцах после длительного воздействия атмосферных факторов и/или биодegradации.

В работе [45] отмечается, что нефтяные компоненты, обладающие высокой устойчивостью к деградации, могут формировать в почве или нефтешламе пространственно-структурированные микроскопические фазы. Их повышенная стойкость к биологическому разложению, по-видимому, обусловлена сложным молекулярным строением и сорбцией на минеральных поверхностях.

Таким образом, главная роль в деградации нефтяных углеводородов принадлежит углеводородокисляющим бактериям (*Alcanivorax*, *Pseudomonas*). Их активность определяется температурой, а также

обеспеченностью азотом и фосфором, что существенно ограничивает естественное самоочищение почв в северных регионах.

В экстремальных климатических условиях Крайнего Севера низкие температуры, сезонное промерзание и ограниченная биологическая активность резко замедляют как физико-химическую, так и микробиологическую трансформацию нефтяных углеводородов. Эти особенности определяют специфику поведения петрогенных загрязнителей в арктических почвах и обуславливают необходимость отдельных исследований, посвящённых их составу и трансформации.

1.3 Состав и трансформация петрогенных поллютантов в почвах северных регионов

Экстремальные природно-климатические условия Севера – низкие температуры, многолетняя мерзлота, избыточное увлажнение и ограниченная биологическая активность – существенно замедляют естественное разложение нефтяных углеводородов [4, 46]. В мерзлотных почвах нефть и дизельное топливо сохраняются в течение десятилетий, образуя локальные очаги вторичного загрязнения. Лёгкие фракции, главным образом *n*-алканы, подвержены относительно быстрой биодegradации, тогда как тяжёлые смолисто-асфальтеновые и полициклические ароматические соединения остаются практически неизменными [46, 47]. В результате длительного сохранения тяжёлых фракций формируются устойчивые органоминеральные комплексы, снижающие проницаемость почв и препятствующие восстановлению их структуры.

Отмечено различие в составе загрязняющих веществ в районах бурения скважин, где основными оказались лёгкие нефтяные фракции, тогда как в зонах транспортировки нефти и газа фиксировалось значительное накопление тяжёлых фракций [48].

Работа авторов [46] посвящена изучению факторов, влияющих на биодоступность и скорость биodeградации различных видов нефтяных загрязнений (дизельное топливо, бункерное топливо и сырая нефть) в арктических почвах. Основной акцент сделан на экстремальные климатические условия, которые значительно замедляют процессы естественного разложения УВ. Данное исследование показывает, что биodeградация нефтяных загрязнений в арктических почвах значительно замедляется из-за низких температур, ограниченной доступности кислорода и питательных веществ, а также высокой сорбции УВ органическим веществом почвы. Лёгкие фракции дизельного топлива разлагаются быстрее, тогда как бункерное топливо и сырая нефть, содержащие ПАУ и асфальтены, остаются в почве на многие годы. Биостимуляция и механическое перемешивание способны ускорить разложение загрязняющих веществ, но их эффективность ограничена, особенно в условиях вечной мерзлоты.

Исследования почв Среднего Приобья [49] показывало, что структура, состав и свойства почвенных горизонтов региона во многом определяются сочетанием климатических, геолого-геоморфологических и биотических факторов. При этом воздействие нефтяного загрязнения вызывает существенные изменения как в морфологической организации почвы, так и в её физико-химических характеристиках. В условиях среднетаёжных ландшафтов Западной Сибири зафиксированы изменения водного режима, структуры почвенного профиля, а также накопление нефтяных поллютантов в различных почвенных горизонтах [49]. Проведённый анализ показал, что гранулометрический состав почвообразующих пород напрямую влияет на пространственное распределение нефтяных загрязнителей: на лёгких породах нефть мигрирует глубже, а в более тяжёлых – может задерживаться в верхних слоях.

Отмечено, что нефтяное загрязнение оказывает выраженное влияние на динамику основных свойств почв Среднего Приобья. Среди негативных изменений выделяются разуплотнение и снижение пористости почв, что

нарушает их воздухо- и водопроницаемость. Дополнительно наблюдается рост содержания органического углерода за счёт накопления УВ, а также изменение реакции почвенной среды, что в совокупности усугубляет стрессовые условия для почвенной биоты и процессов почвообразования [49].

Авторы [50] исследовали содержание нефтяных УВ, в основном ПАУ, в почвах северных регионов Западной Сибири, подвергшихся воздействию нефтегазодобывающей деятельности. Содержание суммы нефтяных УВ в почвах определяли методами инфракрасной спектрометрии и флуориметрии, содержание и состав ПАУ – методом ВЭЖХ. Анализ показал, что уровни загрязнения почв различаются в зависимости от источника загрязнения и характеристик почвенного покрова. Однако методы инфракрасной спектрометрии и флуориметрии не позволяют вычленять из общей суммы УВ, присутствующие в почве, соединения биологического генезиса, поступающие в почву с остатками растений, содержание которых особенно велико в торфяных почвах. Это ставит под сомнение некоторые выводы авторов о содержании нефтяных поллютантов (за исключением ПАУ) в почвах, особенно, когда это касается торфа. Для корректной оценки загрязнения почв нефтепродуктами целесообразно использовать метод хромато-масс-спектрометрии, позволяющий не только подразделять нефтяные и биологические УВ, но и анализировать поведение в почвах, наряду с ПАУ, основных представителей нефтяных поллютантов. Тем не менее, анализ ПАУ методом ВЭЖХ показал, что нафталин, фенантрен и флуорантен концентрируются в верхних горизонтах и практически не проникают на глубины более 30 см, а их латеральное распространение от источника разлива не превышает 100 м.

В условиях крайнего севера Сибири особое значение приобретают исследования, направленные на изучение трансформации нефтяных загрязнителей в почвенной среде и разработку технологий восстановления нарушенных земель. В работе [51] рассматривается распространение и

изменение состава нефтяных загрязнений в почвогрунтах и донных осадках северных территорий, акцент сделан на трансформации УВ под воздействием почвенной микрофлоры и оценке степени загрязнения мерзлотных почв. Показано, что в почвах Якутии присутствуют не только лёгкие фракции УВ (*n*-алканы, низкомолекулярные ароматические соединения), но и значительные количества более тяжёлых и стойких компонентов (смолисто-асфальтеновые вещества, ПАУ). Высокая сорбционная способность мерзлотных субстратов и низкая температура в течение большей части года существенно замедляют их деградацию. Исследования автора демонстрируют, что микробиологическая активность в местных почвах сохраняется даже при отрицательных температурах, однако эффективность разложения нефтепродуктов ограничивается дефицитом кислорода и питательных элементов. Тяжёлые фракции могут надолго консервироваться в почвах, формируя накопительные очаги загрязнения и повышая риск вторичного воздействия на экосистемы.

В работе [52] разбирается вопрос комплексного мониторинга почвенных экосистем Арктики, включая динамику УВ загрязнителей и оценку экологических рисков при техногенном нарушении природных комплексов. Предложен подход к интегрированному мониторингу, включающему регулярный отбор образцов почв и донных отложений, их химико-аналитическую оценку (включая применение газохроматографических и масс-спектрометрических методов) и последующую геоинформационную обработку данных. Проанализированы технологии восстановления нефтезагрязнённых почв с учётом особенностей криогенных условий. Особое внимание уделено биодegradации дизельного топлива с применением биопрепаратов на основе углеводородокисляющих микроорганизмов. Установлено, что применение биопрепаратов способствует снижению концентрации загрязнителей в почвенной среде и повышению эффективности процессов самоочищения почвы [47].

Проведенные на территории Норильского района работы по оценке последствий аварийного разлива ДТ в условиях вечной мерзлоты и эффективности применяемых методов ликвидации загрязнения [52] показали, что значительные объёмы разлитых нефтепродуктов сохраняются в мерзлотных грунтах и прибрежных водоёмах, формируя очаги локального накопления. По итогам изысканий, проникновение загрязнителей вглубь почвенных горизонтов идёт неравномерно, а низкие температуры и дефицит кислорода существенно замедляют естественную биodeградацию УВ. Анализ состава и распределения нефтяных загрязнителей в поверхностном 10-ти см слое почв [54] показал, что компоненты ДТ, перемещаясь по водотоку, поступают в прибрежные почвы преимущественно в зонах смены гидрологического режима. Ареал распространения петрогенных поллютантов в прибрежных почвах ограничен 50 км от места попадания ДТ в водоток. Почвы содержат все группы УВ, слагающих ДТ, но доля *n*-алканов в их составе ниже, а содержание ПАУ выше по сравнению с ДТ, попавшим в водоток.

Таким образом, имеющиеся в литературе сведения о распределении петрогенных поллютантов в почвах показывает, что, с одной стороны, уже накоплен ценный опыт по отдельным аспектам (определена роль микроорганизмов и фотолиза в процессе деградации нефтяных поллютантов, выявлены особенности распределения в загрязнённых почвах ПАУ и накопления в них асфальто-смолистых компонентов) а с другой – остаётся недостаточно изученным влияние конкретных типов почвенного покрова и климатических условий на процессы миграции и трансформации петрогенных загрязнителей. Кроме того, в литературе практически отсутствуют исследования, позволяющие проследить долгосрочную динамику изменения состава поллютантов в почвах, а также данные о совокупности и соотношении отдельных групп УВ в вертикальных разрезах почв. Такие исследования необходимы для полноценного понимания последствий загрязнения, моделирования поведения петрогенных

поллютантов в различных почвенно-климатических зонах и обоснования сроков и методов рекультивации. Отсутствие этих данных затрудняет формирование комплексных подходов к восстановлению почв после аварийных загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Проведённый анализ литературных данных показал, что скорость деградации и состав нефтяных углеводородов существенно зависят от природно-климатических условий, типа почвы и характера загрязнения. Для оценки направленности изменений, выявленных в теоретической части исследования, были выбраны две территории: окрестности г. Норильск, где загрязнение почвы было связано с разливом дизельного топлива, и участки двух нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа, загрязненные разливом сырой нефти. Это позволяет сопоставить особенности распределения и трансформации петрогенных поллютантов, поставляемых в почву сырыми нефтями и их дистиллятами.

В настоящей главе приведены сведения об исследованных объектах, условиях отбора проб и методах анализа, применённых для изучения состава и распределения углеводородных соединений в почвенной среде.

2.1.1 Норильская арктическая зона, загрязненная дизельным топливом

Норильск – промышленный город в Красноярском крае России, расположенный на северо-западе Сибирской платформы, севернее Полярного круга, на полуострове Таймыр (рисунок 1). Город находится в зоне многолетнемерзлых пород и характеризуется экстремальными климатическими условиями, что делает его типичным объектом для изучения поведения углеводородов в мерзлотных почвах. Климат Норильска субарктический, с продолжительными холодными зимами и коротким прохладным летом. Средняя температура января составляет около $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$, июля – $14\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для региона характерны явления полярной ночи (с конца ноября по середину января) и полярного дня (с конца мая по июль).

Норильск является крупным центром цветной металлургии, где ведётся добыча и переработка никеля, меди и палладия. Интенсивное промышленное развитие сопровождается значительным техногенным воздействием на окружающую среду, включая загрязнение атмосферы диоксидом серы и тяжёлыми металлами, что приводит к кислотным осадкам и деградации растительного покрова [55–57].

Большинство рек Норильского промышленного района относится к бассейну озера Пясино, в которое впадает река Норильская с многочисленными притоками. Загрязнение водных объектов связано с совокупным воздействием антропогенных факторов и природными особенностями ландшафта, включая широкое распространение болотных участков [27].



Рисунок 1 – Географическое расположение г. Норильск [55]

В 2020 г. на ТЭЦ-3 в Норильске вследствие проседания опор резервуара произошла авария, сопровождавшаяся масштабным разливом дизельного топлива. На момент инцидента в резервуаре находилось около 21 тыс. м³ топлива, из которых, по оценкам, порядка 20 тыс. м³ (около 17 тыс. т) поступило в окружающую среду. При этом приблизительно 6000 т загрязняющего вещества оказалось в почвенном покрове, тогда как остальная часть распространилась по системе близлежащих водотоков [59]. Данная

авария рассматривается как уникальный объект для изучения трансформации нефтепродуктов в условиях Арктики, как в наземных экосистемах, так и в водной среде. Имеющиеся на сегодняшний день исследования в основном посвящены распределению компонентов дизельного топлива в донных отложениях водотоков [54, 59, 60, 61], тогда как данные по загрязнению и трансформации в поверхностных горизонтах прибрежных почв представлены значительно ограниченнее [54, 61].

Для исследования воздействия аварийного разлива ДТ через два месяца были отобраны образцы загрязненного торфа и почв на глубинах 0–10, 10–20 и 20–30 см. Залежь исследованного торфа была расположена на расстоянии менее 0,5 км от точки разлива. На этом же расстоянии находится почва, представляющая собой преимущественно крупнозернистый песок с включениями гравия (таблица 1). Учитывая, что этот участок имеет уклон в сторону ручья, разлившееся дизельное топливо стекало по склону, распространяясь в направлении водотока.

Следующая точка отбора находилась на более удалённом участке, расположенном на расстоянии около 25 км вниз по течению реки от источника загрязнения. Образцы почв были взяты из ее пойменной части.

Таблица 1 – Краткая характеристика пробных площадок, загрязненных ДТ, в районе г. Норильска

Тип почв	Расстояние от источника загрязнения, км	Время после разлива, месяцев	Глубина отбора, см / количество проб, шт.
Торф	0,5	2	0–30 / 3
Песчаные	0,5	2	0–30 / 3
Аллювиально-глиевые (пойменная)	25	2	0–30 / 3
Песчаные	1,2	14	0–30 / 3
Аллювиально-глиевые (пойменная)	25	14	0–30 / 3

На следующий год после загрязнения водотоков в прибрежной почве ручья, через который дизельное топливо стекало в реку, на участке, расположенном на расстоянии около 1,2 км от разгерметизированного резервуара, было отобрано три образца с глубины до 30 см. В пойменной части реки было также отобрано три образца почвы с глубины до 30 см.

2.1.2 Ханты-Мансийский автономный округ – Югра

Ханты-Мансийский автономный округ – Югра (ХМАО) расположен в срединной части России и Евразийского материка (рисунок 2).

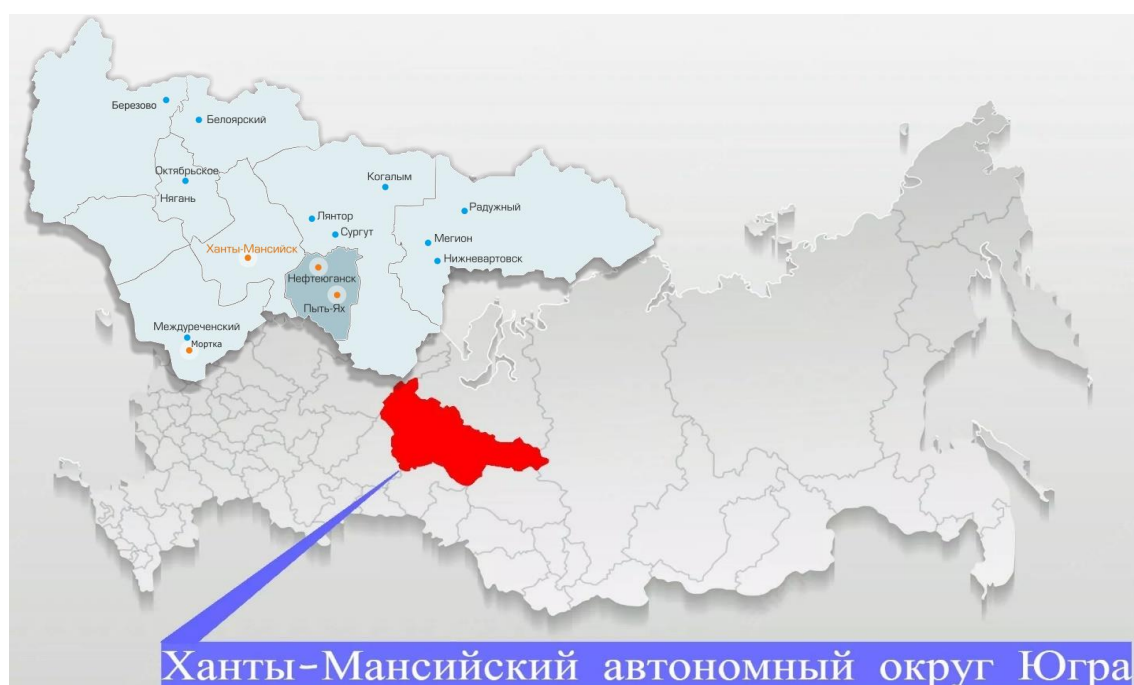


Рисунок 2 – Географическое расположение ХМАО [58]

Климат округа умеренный континентальный. Отличается резкой переменной погодой весной и осенью, перепадами температур в течение суток. Зимы продолжительные, снежные и холодные. Морозы могут установиться на несколько недель при температуре воздуха ниже -30°C . За 2013 год на территории автономного округа добыто 255,1 млн тонн нефти. Введено в разработку 8 новых месторождений [63].

В 2020 и 2021 годах на территории нефтяных месторождений ХМАО были проведены экспедиционные работы по отбору проб загрязнённых почв.

Основное внимание уделялось территориям, подвергшимся антропогенному воздействию в результате аварийных разливов нефти, особенно в районах, расположенных вблизи линий трубопроводов и производственных объектов.

В 2020 году исследование проводилось на одном нефтяном месторождении, где аварийный разлив произошёл за год до отбора проб. В рамках полевых работ были отобраны три образца, представленные дерново-подзолистыми почвами, с глубины до 50 см.

В 2021 году программа полевых исследований была расширена, и отбор проб осуществлялся уже на пяти участках другого нефтяного месторождения. В выборку вошли три торфяных участка и два участка с дерново-подзолистыми почвами, загрязнёнными в разное время. С каждого из этих участков также было отобрано по три пробы с глубины до 50 см. Полученные образцы были использованы для анализа, направленного на изучение процессов трансформации углеводородов и выявление закономерностей их миграции в почвенном профиле (таблица 2). Это позволило оценить различия в составе нефтяных загрязнителей в зависимости от давности загрязнения и типа почв.

Таблица 2 – Краткая характеристика пробных площадок на территории нефтяных месторождений ХМАО

Тип почв	Время после разлива, лет	Биотоп	Глубина отбора, см / количество проб, шт.
Дерново-подзолистые	1	Лес	0–50 / 3
Торф	18	Болото верховое	0–50 / 3
Торф	12	Болото верховое	0–50 / 3
Торф	6	Болото верховое	0–50 / 3
Дерново-подзолистые	9	Лес	0–50 / 3
Дерново-подзолистые	6	Лес	0–50 / 3
Торф	0 (Фон)	Болото верховое	0–10 / 1
Дерново-подзолистые	0 (Фон)	Лес	0–10 / 1

2.2 Методика полевых исследований

Отбор проб проводили на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды.

Точечные пробы отбирались по почвенному профилю из одного или нескольких горизонтов методом «конверта», обеспечивающим репрезентативность образцов и их соответствие генетическим характеристикам почвенного разреза. Отбор осуществлялся с использованием ножа, шпателя или лопаты, в зависимости от типа почвы и ее механического состава [64].

Полевые работы и отбор проб проводили с учётом природных условий исследуемой территории. На первом этапе были выбраны наиболее характерные участки, как в зоне воздействия источника загрязнения, так и на фоновых территориях, не подверженных антропогенному влиянию. Учитывая значительную площадь и труднодоступность исследуемого района, геоэкологические изыскания проводились с применением наземного транспорта и пешеходных маршрутов. Особое внимание уделялось участкам, нарушенным в результате аварийных разливов нефти, с целью выявления особенностей трансформации нефтяных соединений в различных почвенно-ландшафтных условиях.

В 2021 году на пяти участках одного из нефтяных месторождений ХМАО (Месторождение-1) через 6 и более лет после загрязнения были отобраны 15 почвенных проб. В их число вошли 9 образцов торфяных почв и 6 образцов дерново-подзолистых почв, извлеченных с различных глубин:

0–10, 10–30 и 30–50 см. На соседнем месторождении (Месторождение-2) с тех же глубин были отобраны три пробы дерново-подзолистых почв, возраст загрязнения которых составлял один год. В дополнение к этим пробам были отобраны два фоновых образца с незагрязнённых участков –

один из торфяного горизонта и один из дерново-подзолистого (0–10 см) – для последующего сравнения.

2.3 Методика анализа

- ИК-спектметрия

Липофильные экстрактивные вещества (ЛЭВ) выделяли из почв экстракцией смесью растворителей: 7 %-м раствором метанола в хлороформе при 60 °С. Анализ экстрактов и нефти методом ИК-спектроскопии осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, США) с разрешением 4 см⁻¹, числом накоплений 64 скана, в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Анализ проводили в режиме пропускания, регистрируя спектры тонкой плёнки экстракта, нанесённой на поверхность KBr-пластины. Спектры обрабатывали с использованием фирменного программного обеспечения OMNIC. Основное внимание уделялось полосам валентных и деформационных колебаний, характерных для алифатических углеводородов (2850–2950 см⁻¹), ароматических колец (~1600 см⁻¹), карбонильных групп (~1700 см⁻¹), гидроксильных групп (~3400 см⁻¹), что позволяло оценить степень деградации нефти и наличие продуктов микробного окисления.

После экстракции суспензии отстаивались, и надосадочную жидкость фильтровали через беззольный фильтр. Полученный экстракт упаривали до образования плёнки на поверхности, пригодной для спектроскопического анализа.

- Хроматомасс-спектметрия

Адсорбционно-мобильные компоненты (АМК) из нефти и экстрактов выделяли методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности, элюент – гексан. Состав АМК с помощью хроматомасс-спектрометра (ХМС) высокого разрешения DFS фирмы Thermo Scientific в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН

(рисунок 3). Разделение компонентов экстракта происходило на кварцевой капиллярной колонке фирмы Agilent внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с толщиной неподвижной фазы DB-35MS – 0,25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – гелий, температура испарителя – 250 °С, температура интерфейса – 250 °С, метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250 °С; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Программа нагрева термостата хроматографа: $t_{нач} = 80$ °С, изотерма в течение 2 минут, затем нагрев со скоростью 4 град/мин до $t_{макс} = 300$ °С, изотерма в течение 35 минут.



Рисунок 3 – Хромато-масс-спектрометр DFS фирмы *Thermo Scientific* (Германия)

Хроматограммы органических компонентов были получены по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристичные ионы групп соединений

Классы углеводородов	Ион, m/z
<i>n</i> - и <i>изо</i> -Алканы	57
Циклогексаны	83
<i>n</i> -Алкилбензолы	92
Метилалкилбензолы	106
Сесквитерпаны	123
Триметилалкилбензолы	133
Нафталин и его гомологи	128, 142, 156, 170
Фенантрен и его гомологи	178, 192, 206, 220
Гопаны	191
Стераны	217, 218
Флуорантен, пирен и их гомологи	202, 216
Триароматические стероиды	231
Бензантрацен, хризен и их гомологи	228, 242, 256
Бензпирен и его гомологи	252, 266
Дибензтиофены и его гомологи	184, 198, 212

Количественные определения компонентов проводили по площадям пиков с использованием дейтероаценафтена C₁₂D₁₀ в качестве внутреннего стандарта [65]. Для расчета концентрации индивидуального соединения применяли формулу 1:

$$C_i = (S_i^{\text{tic}} * m_{\text{st}}) / (S_{\text{st}}^{\text{tic}} * m_{\text{H}}), \quad (1)$$

где $S_{\text{st}}^{\text{tic}}$ – площадь стандарта по полному ионному току,

S_i^{tic} – площадь идентифицируемого соединения по полному ионному току,

m_{st} – масса стандарта, m_{H} – масса навески образца.

При этом площадь идентифицируемого соединения по характеристическому иону рассчитывается с учетом поправочных коэффициентов по формуле 2:

$$S_i^{\text{tic}} = k_i^x * S_i, \quad (2)$$

где k_i^x – коэффициент пересчета для идентифицируемого соединения.

Выбранные методы исследования – газовая хромато-масс-спектрометрия и ИК-Фурье-спектроскопия – обеспечивают высокую аналитическую точность при определении состава петрогенных загрязнителей в почвах различного типа. Комплексный подход, включающий использование данных полевых наблюдений и лабораторного анализа, позволил оценить характер распределения и трансформации углеводородных соединений. Полученные результаты легли в основу дальнейшего рассмотрения направленности изменений в составе петрогенных поллютантов в почвах, представленных в главах 3 и 4.

Глава 3. Распределение поллютантов в почвах, загрязненных дизельным топливом

В данной главе рассматриваются особенности пространственного и временного распределения петрогенных поллютантов в арктических почвах, подвергшихся загрязнению дизельным топливом в результате аварийного разлива. Исследование охватывает различные условия поступления и распространения загрязняющих веществ в почвенной среде, включая непосредственное проникновение топлива через почвенный профиль в зоне аварии, а также после переноса загрязняющих компонентов водными потоками на значительные расстояния.

Анализируется поведение компонентов дизельного топлива в почвах с различным гранулометрическим составом, включая торфяные, песчаные и пойменные почвы, что позволяет выявить особенности их инфильтрации, распределения по глубине и изменения состава в процессе нахождения в почвенной среде. Исследование направлено на установление закономерностей миграции и накопления углеводородных соединений в зависимости от типа почвы, глубины проникновения и времени, прошедшего с момента загрязнения. Показано, что особенности структуры почвенного профиля и давность загрязнения оказывают влияние на распределение и трансформацию петрогенных поллютантов.

Для детального понимания поведения загрязняющих веществ в почве был проведён анализ состава дизельного топлива, попавшего в окружающую среду. В составе ДТ идентифицированы 8 основных групп УВ (рисунок 4): нормальные и изопреноидные алканы (*n*-Алк и *i*-Алк), циклогексаны (ЦГ), бициклические нафтены (БЦН), представленные соединениями типа дримана, алкилбензолы с заместителем нормального и изопреноидного строения (*n*-АБ и *i*-АБ), нафталины (Нф), представленные нафталином и его метил-, диметил- и триметилзамещёнными гомологами с преобладанием

диметилзамещённых, и фенантрены (Фн), состоящие из фенантрена и его метил-, диметилзамещённых и триметилзамещённых гомологов.

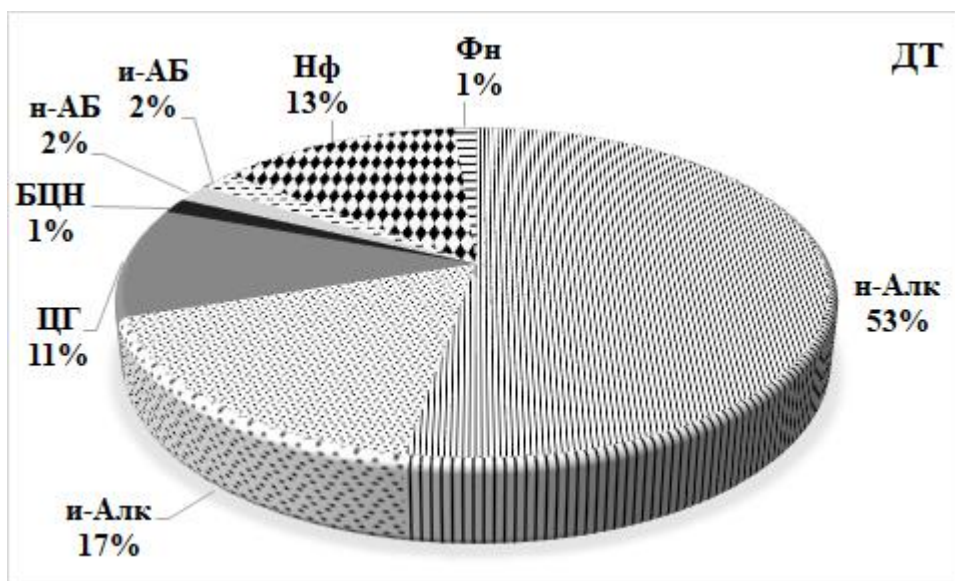


Рисунок 4 – Групповой состав УВ исходного дизельного топлива

В индивидуальном составе *n*-алканов доминируют гомологи C_{11} и C_{12} , изопреноидные алканы включают C_{11} , C_{14} – C_{16} и C_{18} – C_{21} (рисунок 5). Среднечисловое значение количества атомов углерода в их гомологических сериях (C_{cp}), определено по формуле:

$$C_{cp} = \frac{\sum(C_n \times I_n)}{\sum I_n}, \quad (3)$$

где C_n – число атомов углерода в молекуле гомолога, I_n – относительная концентрация гомолога, %.

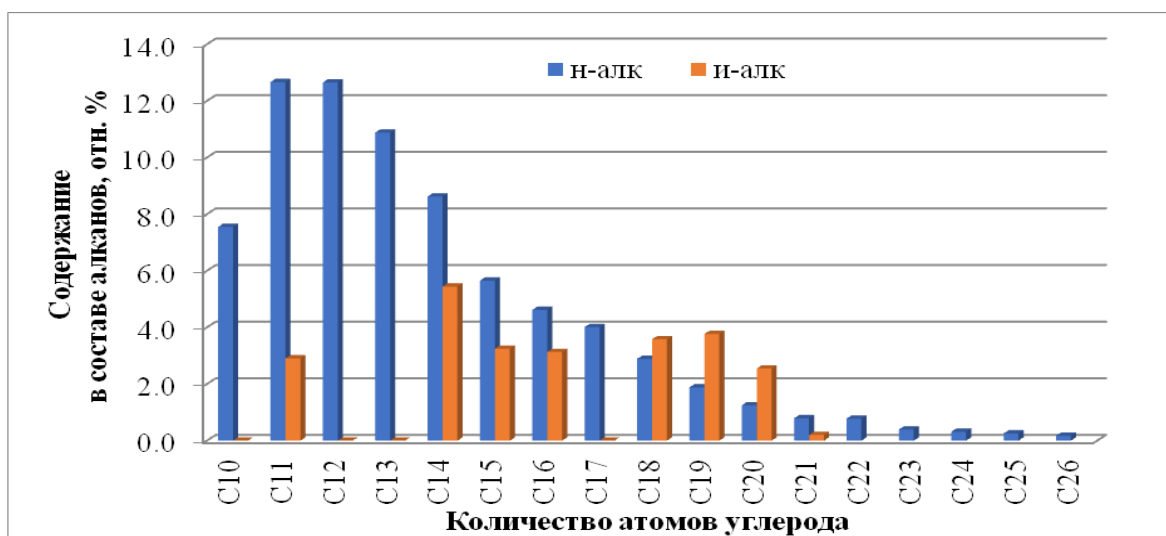


Рисунок 5 – Молекулярно-массовое распределение нормальных и изопреноидных алканов ДТ

В составе ЦГ и *n*-алкилбензолов (C_{10} – C_{19}) преобладает C_{11} , C_{cp} составляет для них 12,8 и 12,7. Триметилалкилбензолы с алкильным заместителем изопреноидного строения (*u*-АБ) состоят из C_{13} – C_{16} и C_{18} – C_{22} с максимальным содержанием C_{13} и C_{cp} равным 14,4. Полициклические ароматические УВ (ПАУ) – нафталины (Нф) и фенантрены (Фн) – представлены незамещенными структурами и их монометил- (C -Н и C -Ф), диметил- (C_2 -Н и C_2 -Ф) и триметил- (C_3 -Н и C_3 -Ф) замещенными производными. Бициклические нафтены содержат изомеры с 4 и 5 метильными заместителями (C_{14} и C_{15}) и с четырьмя метильными и одной этильной группой (C_{16}) в боковом обрамлении цикла.

3.1 Торфяные почвы

Торфа содержат в своем составе большое количество органических соединений и, в частности, *n*-алканов, продуцируемых растительными остатками. В составе битуминозных компонентов фонового образца торфа, залегающего в рассматриваемом районе, но в отдалении от исследованного нами загрязненного ДТ участка, доминируют отсутствующие в ДТ соединения, в молекулах которых присутствует кислород, отсутствуют изопреноидные алканы и бициклические нафтены и ароматические УВ, а в составе *n*-алканов резко преобладают нечетные C_{25} – C_{31} гомологи. Видно, что составы *n*-алканов, присутствующих в ДТ и присущих торфу резко различаются (рисунки 6А и Б), что позволяет распознавать в составе битуминозных компонентов торфа, сорбированные им *n*-алканы ДТ, преимущественно включающие гомологи $<C_{22}$.

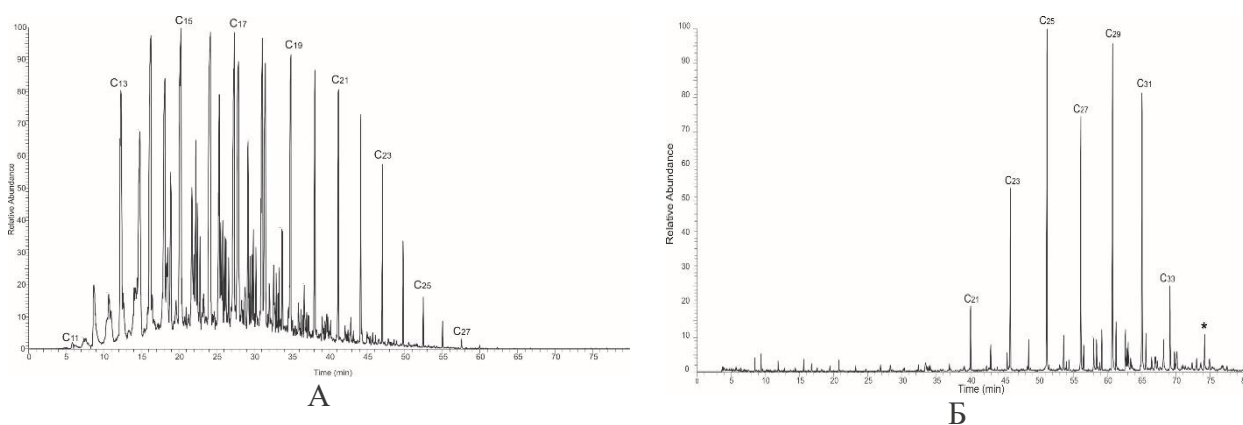


Рисунок 6 – Масс-фрагментограммы по m/z 85 ДТ (А) и битуминозных компонентов фонового торфа (Б), где * отмечен ситостерол

Данные по содержанию отдельных классов углеводородов в торфе, загрязнённом дизельным топливом, приведены в таблице 4. По мере проникновения ДТ вглубь его, концентрация в торфе резко снижается: в слое 10–20 см наблюдается более чем десятикратное снижение концентрации, тогда как в интервале 20–30 см её уменьшение достигает 99,6 % относительно поверхностного горизонта (таблица 4). Сорбционная ёмкость верхнего 30-сантиметрового слоя торфа составляет 1,4 г/кг. Полученное значение ниже результатов лабораторных исследований сорбции дизельного топлива на воздушно-сухом торфе [66], что, вероятно, обусловлено высокой степенью обводнённости торфяной залежи в естественных арктических условиях.

Таблица 4 – Содержание (мкг/г) компонентов дизельного топлива в вертикальном разрезе торфа

Соединения	0–10 см	10–20 см	20–30 см
<i>n</i> -Алканы*	678,3	51,4	2,80
<i>i</i> -Алканы	230,1	20,9	0,72
Циклогексаны	104,0	9,0	0,33
Бициклические нафены	36,6	1,8	0,07
<i>n</i> -Алкилбензолы	29,6	2,3	0,06
<i>i</i> -Алкилбензолы	5,7	1,3	0,03

Продолжение таблицы 4

Нафталины	171,2	18,4	0,61
Фенантрены	35,2	3,6	0,13
Сумма	1290,7	108,7	4,8

*суммарное содержание гомологов за вычетом торфяных ($>C_{22}$) *n*-алканов

Распределение отдельных групп соединений, отсутствующих в нативном торфе, но обнаруженных в загрязнённом дизельном топливом, демонстрирует тенденцию к увеличению средней молекулярной массы соединений вниз по разрезу. Так, для изопреноидных алканов среднечисловое значение количества атомов углерода в гомологическом ряду (C_{cp}) изопреноидных алканов возрастает с 17,8 до 18,8, для *n*-алкилциклогексанов – с 16,0 до 23,4, а для *n*-алкилбензолов – с 16,4 до 18,8. Параллельно возрастает доля полиметилзамещенных в составе би- и трициклических ароматических УВ, т. е. по мере проникновения вглубь торфяной залежи происходит разделение компонентов ДТ, обусловленное, видимо, эффектом эксклюзионной хроматографии.

Такой эффект возможен благодаря микроструктуре и высокой пористости торфа, содержащего развитую сеть капилляров и органических матриц с различной степенью доступности для молекул разного размера. Более крупные соединения проникают глубже, тогда как мелкие могут частично задерживаться в верхних горизонтах. Подобный механизм разделения органических соединений по размеру и структуре в торфяной среде описан, в частности, в работе [67].

Верхний слой (0–10 см) торфа, расположенного в зоне разлива ДТ (около 500 м от места аварии), по составу экстракта практически идентичен самому топливу (рисунок 7). В отличие от ДТ, в торфе наблюдается незначительное увеличение доли *n*-алканов и полициклических ароматических и нафтеновых соединений, при этом содержание моноциклических углеводородов ниже.

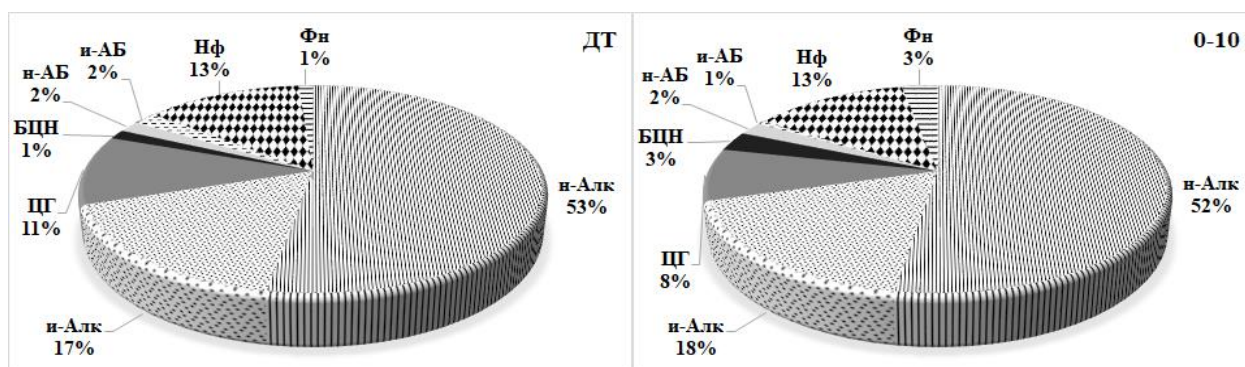
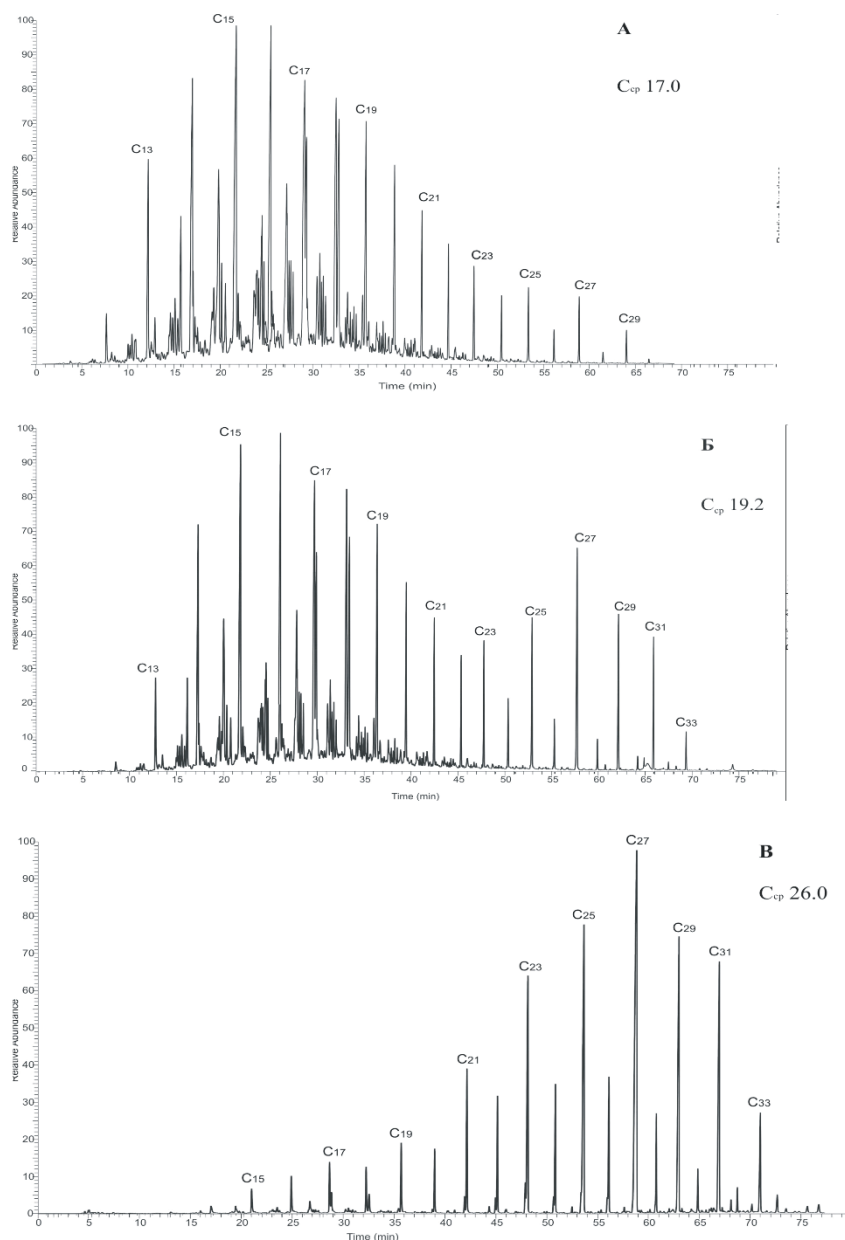


Рисунок 7 – Состав дизельного топлива (слева) и экстракта верхнего слоя загрязненного торфа (справа)

По всему разрезу загрязнённого торфа доминирующими соединениями остаются *n*-алканы. В верхнем слое (0–10 см) их молекулярно-массовое распределение близко к исходному составу ДТ (рисунок 8). Вклад в общее содержание *n*-алканов природных торфяных гомологов C_{23} – C_{33} (с преобладанием нечетных структур) заметен, начиная с C_{23} , и составляет около 7 %. В слое 10–20 см вклад природных *n*-алканов увеличивается до 28 %, а на глубине 20–30 см они составляют 90,3 %, то есть в этом слое *n*-алканы дизельного топлива составляют менее 10 % от общей массы *n*-алканов.



А – 0–10 см, Б – 10–20 см, В – 20–30 см

Рисунок 8 – Масс-фрагментограммы по m/z 85 экстрактов, выделенных из отдельных слоев вертикального разреза загрязненного торфа

Такое изменение в составе n -алканов является следствием снижения с глубиной содержания компонентов ДТ и, соответственно, возрастания доли соединений, изначально присутствующих в торфе.

3.2 Песчаные почвы

В почве, отобранной на расстоянии около 500 м от разгерметизированного резервуара и представляющей собой преимущественно крупнозернистый песок с включениями гравия, обнаружен набор углеводородов аналогичный зафиксированному в ДТ (таблица 5). Основные отличия заключаются в соотношении отдельных групп и индивидуальных УВ. Проникновение ДТ в почву сопровождается снижением в верхних 0–10 см доли нормальных алканов, бензолов и циклогексанов, содержащих линейный алкильный заместитель, бициклических нафтендов и трициклических ароматических УВ. В составе УВ возрастает относительное содержание бензолов с изопреноидным заместителем и изопреноидных алканов, доля нафталинов остается неизменной. На глубине 0–10 см суммарное содержание всех этих УВ составляет 167 мкг/г сухой почвы. В подстилающих слоях почвы на фоне снижения общей концентрации УВ до 157 мкг/г на глубине 10–20 см и до 89 мкг/г в слое 20–30 см, доля циклогексанов и бициклических нафтендов в составе УВ постепенно снижается, а изопреноидных алканов и ПАУ растет. В составе ПАУ фиксируется перераспределение содержания би- и трициклических структур: на глубинах 10–20 и 20–30 см резко возрастает относительное содержание фенантронов и падает – нафталинов.

Таблица 5 – Относительное содержание в составе УВ отдельных групп соединений, обнаруженных в песчаной почве вблизи разлива ДТ, и среднее число атомов углерода в их гомологических сериях

УВ	ДТ	0–10 см	10–20 см	20–30 см
<u><i>n</i>-Алк, %</u>	<u>52,7</u>	<u>50,1</u>	<u>50,5</u>	<u>45,2</u>
C_{cp}	13,7	15,7	17,9	17,9
<u><i>i</i>-Алк, %</u>	<u>17,2</u>	<u>22,5</u>	<u>23,1</u>	<u>30,2</u>
C_{cp}	16,0	18,0	19,0	19,1
<u>ЦГ, %</u>	<u>10,7</u>	<u>9,1</u>	<u>7,0</u>	<u>5,6</u>
C_{cp}	12,8	14,2	17,1	16,9

Продолжение таблицы 5

<i>n</i> -АБ, %	<u>1,7</u>	<u>1,2</u>	<u>1,3</u>	<u>1,1</u>
C_{cp}	12,7	15,0	17,1	17,0
<i>и</i> -АБ, %	<u>1,9</u>	<u>2,8</u>	<u>1,8</u>	<u>2,0</u>
C_{cp}	14,4	14,9	16,3	16,9
БЦН, %	1,5	0,9	0,4	0,2
Нф, %	13,1	13,2	7,6	7,2
Фн, %	1,2	0,2	8,3	8,4
Суммарное содержание, мкг/г почвы	–	167,1	157,3	89,1

Состав дизельного топлива, адсорбированного почвой, в отличие от его исходного состава, характеризуется большими значениями C_{cp} для всех групп УВ, содержащих длинную алкильную цепь. В отличие от ДТ в составе *n*-алканов поверхностного слоя почвы (0–10 см) выше содержание C_{14} – C_{20} гомологов, а на глубине 10–20 и 20–30 см они являются основными соединениями *n*-алканов. В составе изопреноидных алканов после попадания в почву исчезает гомолог C_{11} , снижается содержание C_{14} – C_{16} , а на глубине больше 10 см резко преобладают высокомолекулярные C_{18} – C_{20} (рисунок 9).

Более существенно при попадании в почву ДТ меняется состав *n*-алкилбензолов (рисунок 10). Уже в поверхностном слое резко падает содержание доминирующих в ДТ низкомолекулярных гомологов, а на глубине больше 10 см они практически исчезают. В составе бензолов с изопреноидным заместителем заметные изменения фиксируются, как и в случае алканов, только на глубине больше 10 см.

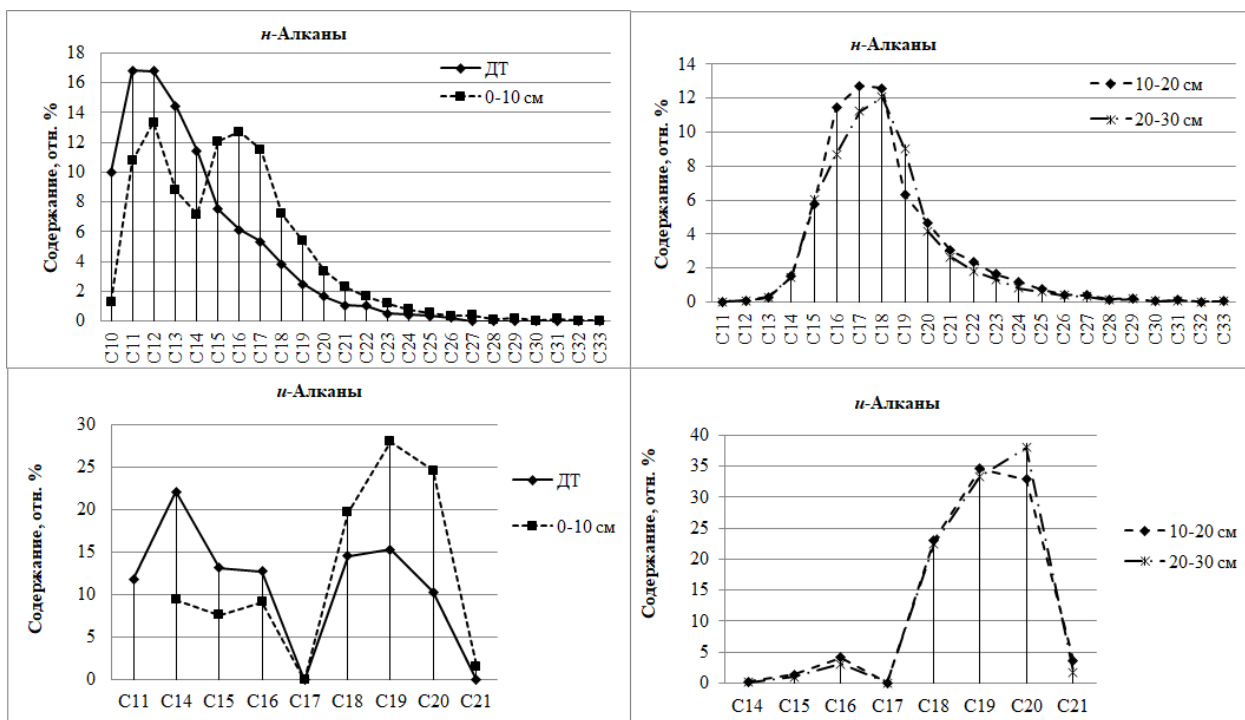


Рисунок 9 – Молекулярно-массовое распределение нормальных и изопреноидных алканов в песчаной почве вблизи разлива ДТ

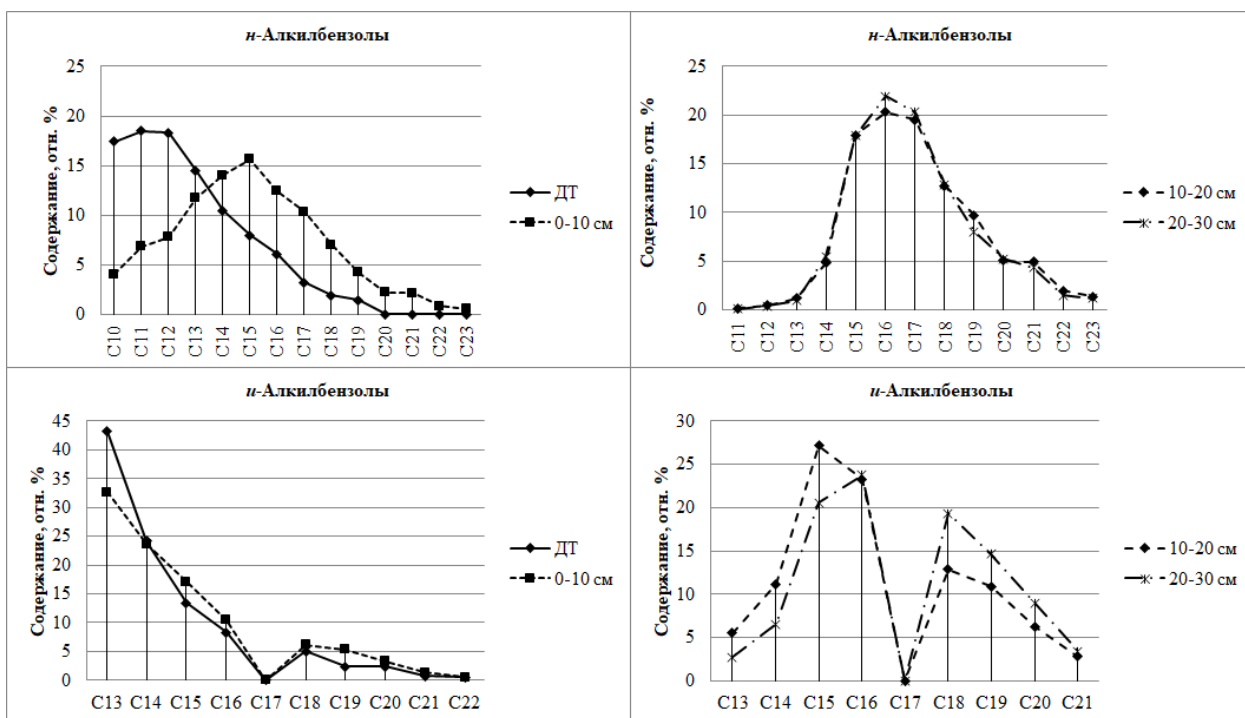


Рисунок 10 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов и *i*-алкилбензолов в песчаной почве вблизи разлива ДТ

Изменение состава циклогексанов в почве (рисунок 11) практически идентично зафиксированному для *n*-алканов. Состав бициклических ароматических УВ (нафталинов) в просочившемся в почву ДТ отличается от

исходного пониженным относительным содержанием незамещенного нафталина и его монометилзамещенных производных. По мере увеличения глубины концентрация этих соединений продолжает снижаться, значительно возрастает доля триметилзамещенных нафталинов. Иначе ведут себя трициклические ароматические УВ (фенантрены). Относительное содержание незамещенного фенантрена, снижаясь (по сравнению с ДТ) в поверхностном слое почвы, с увеличением глубины возрастает, а триметилзамещенных фенантронов – снижается (рисунок 11).

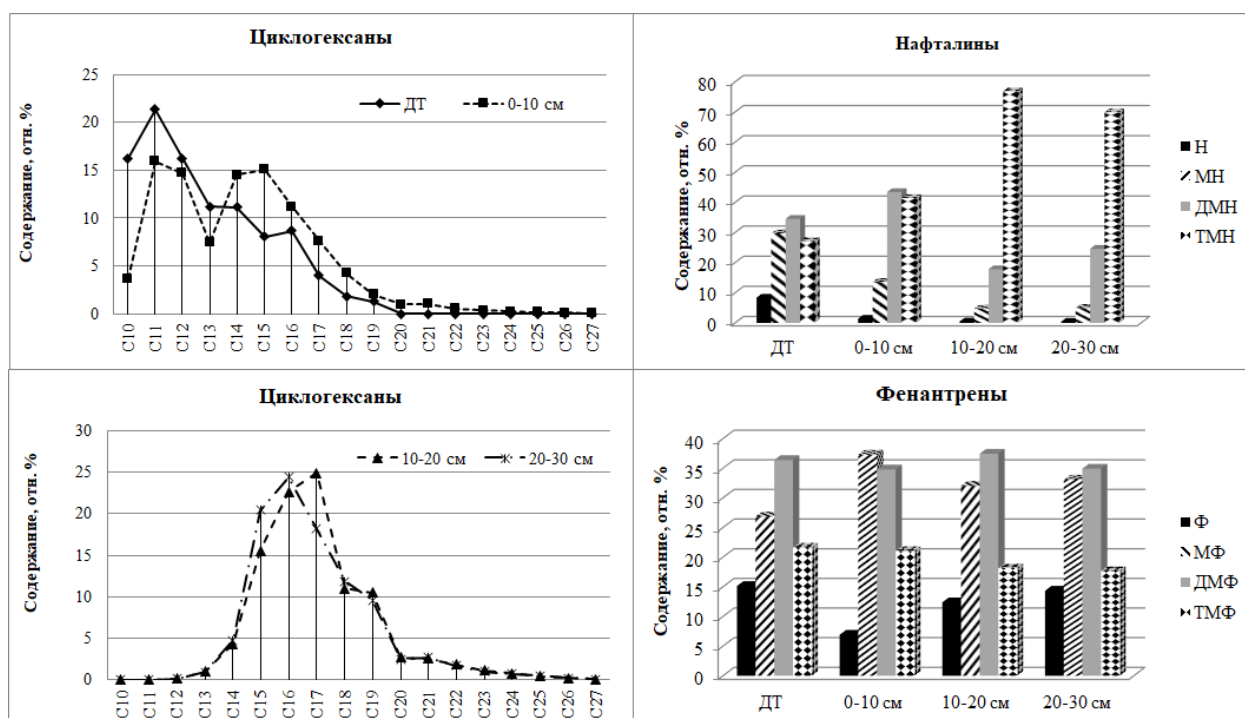


Рисунок 11 – Состав циклогексанов и ПАУ в песчаной почве вблизи разлива ДТ

В составе бициклических нафтенов при переходе ДТ в почву исчезает соединение с четырьмя метильными заместителями (C₁₄), снижается содержание изомеров C₁₅, а доля C₁₆ возрастает от 35 до 64 %, достигая 82 % на глубине 20–30 см.

Таким образом, вблизи места разлива ДТ через 2 месяца на поверхности происходит частичное испарение наиболее летучих компонентов. Содержание проникающих в песчаную почву поллютантов снижается с глубиной и в интервале 20–30 см, в два раза меньше по

сравнению с приповерхностным слоем. С увеличением глубины происходит изменение в относительном содержании отдельных соединений, выражающееся в увеличении в почве доли соединений разветвленного строения и высокомолекулярных представителей в пределах ациклических, моно- и бициклических групп УВ. Это указывает на превалирующий механизм разделения ДТ в песчаной почве, как и в торфяной, связанный с эффектом эксклюзионной хроматографии. От поверхностного слоя к нижележащим отложениям в составе УВ возрастает относительное содержание групп соединений с разветвленными алкильными цепями, а в составе ПАУ с увеличением глубины наблюдается возрастание доли более крупных по размеру трициклических составляющих.

Вероятной причиной такого распределения является эффект молекулярного фракционирования, связанный с прохождением компонентов дизельного топлива через пористую структуру песчаной почвы. Мелкие капилляры и поры минеральной матрицы создают условия, при которых молекулы различной размерности и структуры перемещаются с разной скоростью. Более компактные и полярные соединения (например, нафталины и *n*-алкилбензолы с короткой цепью) могут частично задерживаться или адсорбироваться на минеральных частицах, тогда как более крупные и разветвлённые молекулы проникают глубже. Это поведение характерно для процессов эксклюзионной (или размерной) хроматографии, описанной при миграции органических веществ в почвенно-грунтовой среде [68]. В то же время, изменение индивидуального состава фенантронов при перемещении ДТ по почвенному профилю предполагает свидетельствует о более сложном характере дифференциации поллютантов в песчаном грунте, выходящем за рамки эксклюзионных эффектов.

В отличие от торфяной почвы, в которой компоненты ДТ практически исчезают на глубине 20–30 см, снижаясь более чем в 200 раз по сравнению с приповерхностным слоем, в песчаной почве их суммарное содержание на этой глубине снижается менее чем в 2 раза. Это обусловлено существенно

более низкой сорбционной способностью песчаного материала по сравнению с торфом. Тем не менее, общим для этих двух видов почв является механизм дифференциации состава УВ в их разрезах, обусловленный процессами эксклюзионной хроматографии.

3.3 Пойменные почвы

В отличие от песчаной почвы вблизи разгерметизированного резервуара, в илисто-глинисто-песчаной почве поймы реки на расстоянии около 25 км от места аварии, в составе алканов, доминирующих среди УВ, высок вклад биологической составляющей, представленной нечетными C_{21} – C_{33} членами ряда *n*-алканов (рисунок 12), продуцируемых водными и наземными растениями. Наличие в экстрактах биологических *n*-алканов потребовало коррекции содержания в почве этого класса соединений. Поэтому при расчете концентрации поллютантов в исследованных образцах илисто-глинисто-песчаной почвы из всех гомологов *n*-алканов учитывали только количество C_{10} – C_{20} .

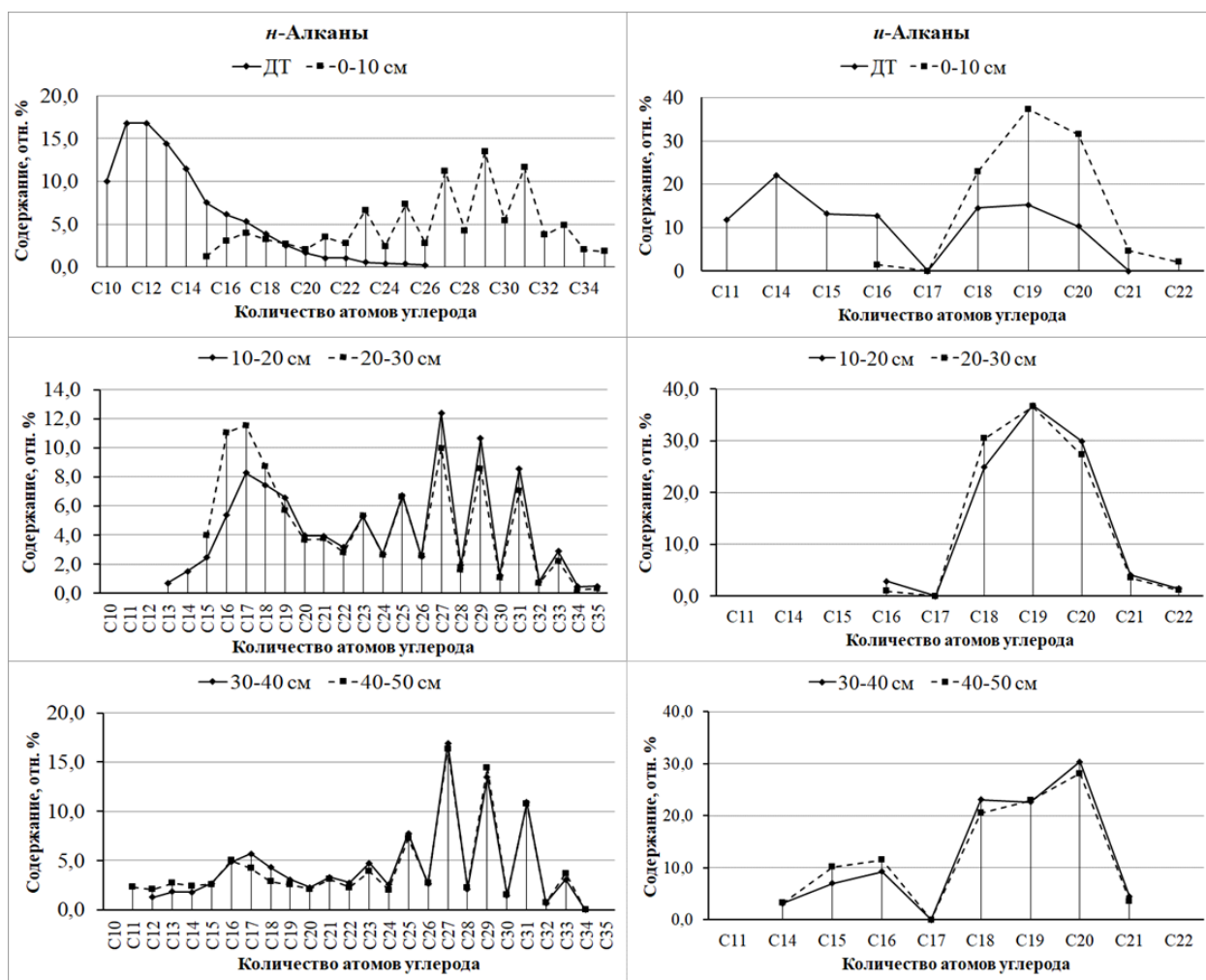


Рисунок 12 – Молекулярно-массовое распределение нормальных и изопреноидных алканов в почве поймы реки

Остальные идентифицированные разновидности УВ (таблица 6) в биологических системах отсутствуют, и их содержание в почве отражает только вклад поллютантов.

Таблица 6 – Относительное содержание в составе УВ отдельных групп соединений, обнаруженных в почве поймы реки через 2 месяца после аварии, и среднее число атомов углерода в их гомологических сериях

УВ	0–10 см	10–20 см	20–30 см
<i>н-Алк*</i> , %	<u>45,3</u>	<u>28,1</u>	<u>49,7</u>
C_{cp}	17,6	17,4	17,3
<i>и-Алк</i> , %	<u>36,6</u>	<u>50,5</u>	<u>35,4</u>
C_{cp}	19,2	19,1	19,0
<u>ЦГ</u> , %	<u>9,8</u>	<u>11,9</u>	<u>7,6</u>
C_{cp}	19,0	17,2	17,3

Продолжение таблицы 6

<i>n</i> -АБ, %	1,1	0,6	1,4
C_{cp}	17,6	17,5	17,1
<i>u</i> -АБ, %	1,8	2,0	1,3
C_{cp}	18,3	18,5	17,8
БЦН, %	0,7	1,4	0,4
Нф, %	0,1	0,4	0,4
Фн, %	4,6	5,0	2,6
Суммарное содержание, мкг/г почвы	1,5	7,0	2,4

**n*-алканы $C_{10}-C_{20}$

В исследованных верхних 30 см илисто-глинисто-песчаной почвы зафиксированы все группы УВ, характерные для ДТ. Значительные вариации в концентрации поллютантов (1,5–7,0, в среднем 3,6 мкг/г), как и отсутствие выраженной закономерности в изменении их состава их состава, могут быть обусловлены перемешиванием почвенных слоев при поступлении составляющих ДТ в период паводка.

Состав ДТ, попавшего в водоток и переместившегося на большое расстояние, претерпел определенные изменения. Сопоставление усредненных значений доли каждого из идентифицированных классов УВ в 30 см почвы (рисунок 13А), как и в отдельных ее интервалах (таблица 6), с аналогичными характеристиками исходного ДТ показывает, что перемещение в водной среде привело к снижению в составе УВ доли линейных алканов и увеличению – изопреноидных. Снизилась также доля *n*-АБ, бициклических нафтеновых и ароматических УВ, возросло относительное содержание трициклических аренов. В составе УВ в 30 см почвы отсутствуют низкомолекулярные члены всех гомологических серий. Это отразилось в увеличении C_{cp} в молекуле по сравнению с ДТ (таблица 6, рисунок 13Б).

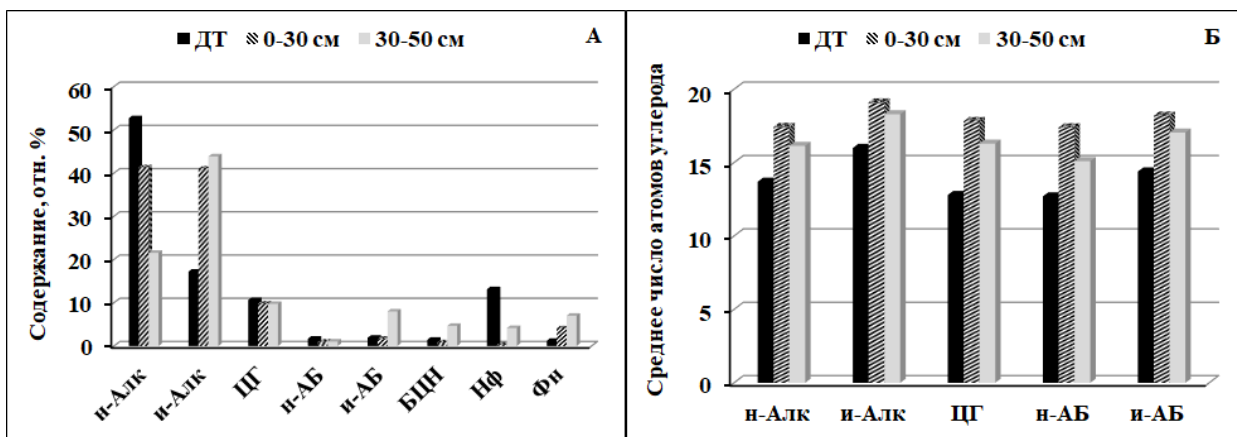


Рисунок 13 – Относительное содержание (А) и среднее числа атомов углерода в гомологических сериях УВ (Б) в ДТ и продуктах его трансформации после переноса в водном потоке и попадании в почву прибрежной поймы

Такое поведение в какой-то мере, может быть связано с неопределенностью времени попадания в почву из водной среды той, или иной порции поллютантов, продуцированных ДТ.

Таким образом, прибрежные почвы через два месяца после поступления ДТ в водоток характеризуются присутствием углеводородного состава, существенно изменённого в процессе переноса ДТ в водной среде. В составе углеводородной фракции, как правило, отсутствуют низкомолекулярные гомологи, при этом возрастает относительная доля изопреноидных алканов и трициклических ароматических УВ. Одновременно фиксируется снижение содержания *n*-алканов, *n*-алкилбензолов, бициклических ароматических и нафтеновых углеводородов.

3.4 Распределение дизельного топлива в пойменных почвах через год после разлива дизельного топлива

На следующий год после загрязнения водотоков в прибрежной почве ручья, через который ДТ стекало в реку, на участке, расположенном на расстоянии около 1,2 км от разгерметизированного резервуара, в пойменной

почве присутствуют все группы УВ (таблица 7), характерные для ДТ и обнаруженные во всех почвах, исследованных через 2 месяца после аварии.

Таблица 7 – Относительное содержание в составе УВ отдельных групп соединений, обнаруженных в пойменных почвах через год после аварии, и среднее число атомов углерода в их гомологических сериях

Расстояние от места разлива ДТ	1,2 км			Около 25 км				
	Глубина, см	0–10	10–20	20–30	0–10	10–20	20–30	30–40
<u><i>n</i>-Алк, %</u>	<u>35,0</u>	<u>49,4</u>	<u>57,1</u>	<u>38,6</u>	<u>38,8</u>	<u>50,8</u>	<u>32,2</u>	<u>63,0</u>
<i>C</i> _{ср}	19,1	20,5	21,5	16,8	17,1	18,2	19,7	21,1
<u><i>и</i>-Алк, %</u>	<u>40,8</u>	<u>22,8</u>	<u>16,3</u>	<u>30,1</u>	<u>36,6</u>	<u>26,8</u>	<u>41,6</u>	<u>11,9</u>
<i>C</i> _{ср}	18,5	19,0	19,2	17,6	18,9	18,5	19,4	19,2
<u>ЦГ, %</u>	<u>8,8</u>	<u>14,6</u>	<u>8,6</u>	<u>15,4</u>	<u>9,9</u>	<u>3,3</u>	<u>2,4</u>	<u>2,8</u>
<i>C</i> _{ср}	18,0	20,1	19,7	16,0	16,7	16,8	18,2	18,9
<u><i>n</i>-АБ, %</u>	<u>4,9</u>	<u>2,2</u>	<u>1,3</u>	<u>1,9</u>	<u>2,6</u>	<u>4,1</u>	<u>1,9</u>	<u>3,0</u>
<i>C</i> _{ср}	12,6	15,7	14,9	16,2	13,1	12,1	13,1	11,8
<u><i>и</i>-АБ, %</u>	<u>2,2</u>	<u>1,3</u>	<u>0,9</u>	<u>5,7</u>	<u>3,1</u>	<u>1,6</u>	<u>3,4</u>	<u>0,6</u>
<i>C</i> _{ср}	17,2	16,6	17,0	16,1	16,9	16,2	17,6	18,0
БЦН, %	2,7	0,8	1,0	1,5	0,7	0,6	0,4	0,8
Н, %	3,1	3,3	6,4	4,1	5,5	7,1	7,1	4,0
Ф, %	2,4	5,7	8,4	2,6	2,7	5,8	10,9	14,0
Суммарное содержание, мкг/г почвы	13,4	1,7	1,1	26,0	4,9	1,2	0,7	0,3

В то же время, в отличие от песчаной почвы с 2-х месячным загрязнением участка, расположенного вблизи места аварии (таблица 5), через который поток ДТ перемещался к ручью, в прибрежной почве ручья количество поллютантов почти на порядок меньше. Состав поллютантов в верхнем (0–10 см) слое характеризуется более высокой долей изопреноидных алканов, *n*-алкилбензолов, бициклических нафтенов и фенантронов и более низкой – *n*-алканов и нафталинов. При этом через год после загрязнения все гомологические серии УВ в почве, кроме *n*-алкилбензолов, отличаются большими значениями среднего количества атомов углерода за счет

отсутствия, либо пониженного содержания низкомолекулярных составляющих.

Вниз по почвенному разрезу относительное содержание и-алканов в составе УВ снижается, а *n*-алканов – возрастает. На глубине 10–20 см соотношение отдельных групп поллютантов близко зафиксированному в почвах с 2-х месячным загрязнением. Видимо, загрязнение нижних слоев почвы произошло непосредственно после разлива ДТ, а в верхние прослойки продукты ДТ, накопившиеся за год на поверхности окружающих участков, были привнесены весенним паводком. Нижний исследованный интервал почвы (20–30 см) отличается повышенными значениями среднего количества атомов углерода в ряду *n*-алканов, как и разрезе почвы с 2-х месячным загрязнением. Аналогично, в обоих случаях в составе УВ нижних интервалов возрастает доля фенантронов.

Исследование распределения компонентов ДТ в заливных почвах на участке, расположенном на расстоянии около 25 км от места аварии, вблизи боновых заградений немного ниже (несколько метров) по течению реки от почвенного разреза, проанализированного через 2 месяца после загрязнения (таблица 6), показало некоторое изменение через год в количестве и составе поллютантов. Вероятно, в течение года после поступления в воду ДТ его компоненты скапливались перед бонами, в период весеннего половодья с паводковой волной переносились на сушу и отлагались в поверхностном слое почвы. В результате концентрация поллютантов в почве, в частности в приповерхностном слое (0–10 см), существенно выше, чем в предыдущий год. Соотношение отдельных групп УВ в верхнем слое почвы не соответствует аналогичному слою почвы с 2-х месячным загрязнением. Следует отметить, что состав поллютантов в этом слое через год после поступления в водоток ДТ ближе к исходному ДТ, чем в предыдущем году. Это может быть обусловлено поступлением свежей порции ДТ в холодный

период, стабилизовавшей его состав, препятствуя растворению в воде и испарению легких компонентов с поверхности воды.

Таким образом, через год после загрязнения водотоков в верхнем слое прибрежных почв на расстоянии около 1,2 км от источника загрязнения гомологические серии отличаются от состава УВ в почвах на ранней стадии загрязнения (2 месяца) пониженным содержанием низкомолекулярных составляющих, а ниже по разрезу – близки по составу к составу, отмеченному через 2 месяца после загрязнения. На более удаленном участке (около 25 км) вблизи боновых заграждений в заливных почвах содержание нефтяных поллютантов в приповерхностном слое (0–10 см) существенно выше, чем в предыдущий год, а их состав близок ДТ.

В результате проведенного исследования арктических почв, подвергшихся загрязнению дизельным топливом, установлены различия в характере миграции и трансформации углеводородов в зависимости от типа почвы и удалённости от источника загрязнения. В торфяных почвах углеводороды преимущественно удерживаются в верхних горизонтах. В песчаных почвах наблюдается вертикальное перераспределение компонентов дизельного топлива, сопровождающееся обогащением нижних слоёв высокомолекулярными и разветвлёнными соединениями, что связано с фильтрационно-хроматографическим эффектом.

Состав поллютантов в пойменных почвах определяется процессами переноса по водной среде, что приводит к увеличению доли высокомолекулярных компонентов. Повышенное содержание низкомолекулярных гомологов и ароматических углеводородов в отдельных горизонтах может быть следствием адсорбционно-хроматографического разделения при миграции по илисто-глинисто-песчаному профилю.

Через два месяца после аварийного разлива дизельного топлива в районе г. Норильск компоненты топлива проникали в песчаные почвы до глубины 30 см. При этом отмечено изменение состава углеводородов по профилю: с глубиной увеличивалась доля высокомолекулярных нормальных

алканов ($C_{14}-C_{20}$), изопреноидных алканов и полициклических ароматических углеводородов, тогда как содержание низкомолекулярных соединений снижалось. В составе ПАУ наблюдалось перераспределение — увеличивалась доля фенантронов при уменьшении нафталинов.

В пойменных почвах р. Амбарная, расположенных на удалении около 25 км от источника, зафиксировано значительное снижение концентрации углеводородов. Характерным признаком является отсутствие низкомолекулярных алканов и ароматических УВ (гомологи $<C_{15}$) вследствие потери летучих компонентов при переносе в водной среде. В составе доминируют высокомолекулярные соединения, структура загрязнения изменена под воздействием фазовых переходов и сезонных процессов переноса.

Через год после аварии в пойменных почвах сохранялись признаки загрязнения, однако состав углеводородов отражает перераспределение, происходящее во время весеннего половодья. Концентрация углеводородов в поверхностных слоях увеличивалась, а в нижних горизонтах отмечались следы первичного загрязнения.

Таким образом, в отличие от песчаных почв, в которых изменение состава углеводородов обусловлено преимущественно вертикальной миграцией, сопровождающейся перераспределением углеводородных компонентов, в пойменных почвах ключевую роль играет перенос по водной среде и сезонная гидродинамика. Полученные результаты могут быть использованы для прогноза поведения нефтяных загрязнителей в арктических условиях и обоснования мер по ликвидации последствий загрязнения.

Основные особенности распределения компонентов дизельного топлива в почвах определяются их типом. Торфяные почвы, имеющие высокое содержание органического вещества, удерживают значительную часть углеводородов в верхних горизонтах. Песчаные почвы отличаются большей проницаемостью и способствуют более глубокому проникновению

отдельных фракций. В пойменных почвах формируются устойчивые очаги тяжёлых УВ, что связано со свойствами этих почв и условиями увлажнения. Эти различия подчёркивают необходимость учёта литогенных и гидрологических условий при оценке степени деградации нефтяных загрязнений и планировании мер по восстановлению почв.

Глава 4. Распределение петрогенных поллютантов в почвах нефтяных месторождений

В данной главе рассматриваются особенности распределения углеводородов нефти в почвах Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, отобранных на территории нефтяных месторождений.

Количество липофильных экстрактивных веществ (ЛЭВ) в исследованных почвах варьирует в широких пределах и составляет 3,7–85,8 % в торфяных почвах и 9,5–66,0 % в дерново-подзолистых. Содержание адсорбционно-мобильных компонентов (АМК), выделенных методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия с гексаном в качестве элюента, составило 0,6–10,0 % в торфяных почвах и 0,7–6,7 % в дерново-подзолистых (таблица 8). Следует отметить, что исследование охватывало только неполярные адсорбционно-мобильные компоненты ЛЭВ, выделенные гексаном. Более полярные фракции ЛЭВ, составляющие основную массу экстрактивных веществ, в рамках данного анализа не учитывались.

Таблица 8 – Содержание ЛЭВ и АМК в исследованных почвах ХМАО

Место отбора	Тип почвы	Возраст загрязнения	Глубина, см	ЛЭВ, %	АМК, %
Месторождение-1	Торфяная	6 лет	0–10	1,23	0,13
			10–30	1,78	0,21
			30–50	0,96	0,14
		12 лет	0–10	1,49	0,13
			10–30	1,25	0,11
			30–50	0,75	0,06
		18 лет	0–10	0,07	0,01
			10–30	0,30	0,11
			30–50	0,09	0,02
	Дерново-подзолистая	6 лет	0–10	1,17	0,09
			10–30	0,69	0,05

Продолжение таблицы 8

		9 лет	30–50	0,53	0,05
			0–10	1,40	0,13
			10–30	0,79	0,07
			30–50	0,57	0,04
Месторож- дение-2	Дерново- подзолистая	1 год	0–10	0,79	0,07
			10–30	0,39	0,03
			30–50	0,11	0,01

Нефти месторождений ХМАО относятся преимущественно к парафиновому типу, содержат серу в количестве 1,0–1,5 %, смолы и асфальтены составляют в сумме до 10–12 %, парафины – в пределах 2–4 %. Плотность нефти варьирует в среднем от 0,83 до 0,88 г/см³, выход лёгких фракций достигает 30–40 %. Основными компонентами являются насыщенные и ароматические УВ. Характеристика методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) нефти Месторождения-1, поступавшей в почву в результате разлива, показала присутствие в спектре основных полос, соответствующих валентным (3000–2800 см⁻¹) и деформационным (1470–1400, 1390–1370, 720 см⁻¹) колебаниям метильной и метиленовой групп (рисунок 14А). Менее интенсивны сигналы колебания ароматических фрагментов (полосы с частотами 1603, 747, 814, 876 см⁻¹) и карбонильной группы (1711 см⁻¹). Существенно отличается от нефти ИК-спектры фоновых торфяной (рисунок 14Б) и дерново-подзолистой (рисунок 14В) почв. В них, наряду с сильными полосами в области 3000–2800 см⁻¹, резко повышена интенсивность сигналов, соответствующих колебаниям гидроксильной (около 3400 см⁻¹) и карбонильной (область 1740–1720 см⁻¹) групп, а также связи С–О (около 1260 и 1170 см⁻¹) в эфирах и сложных эфирах.

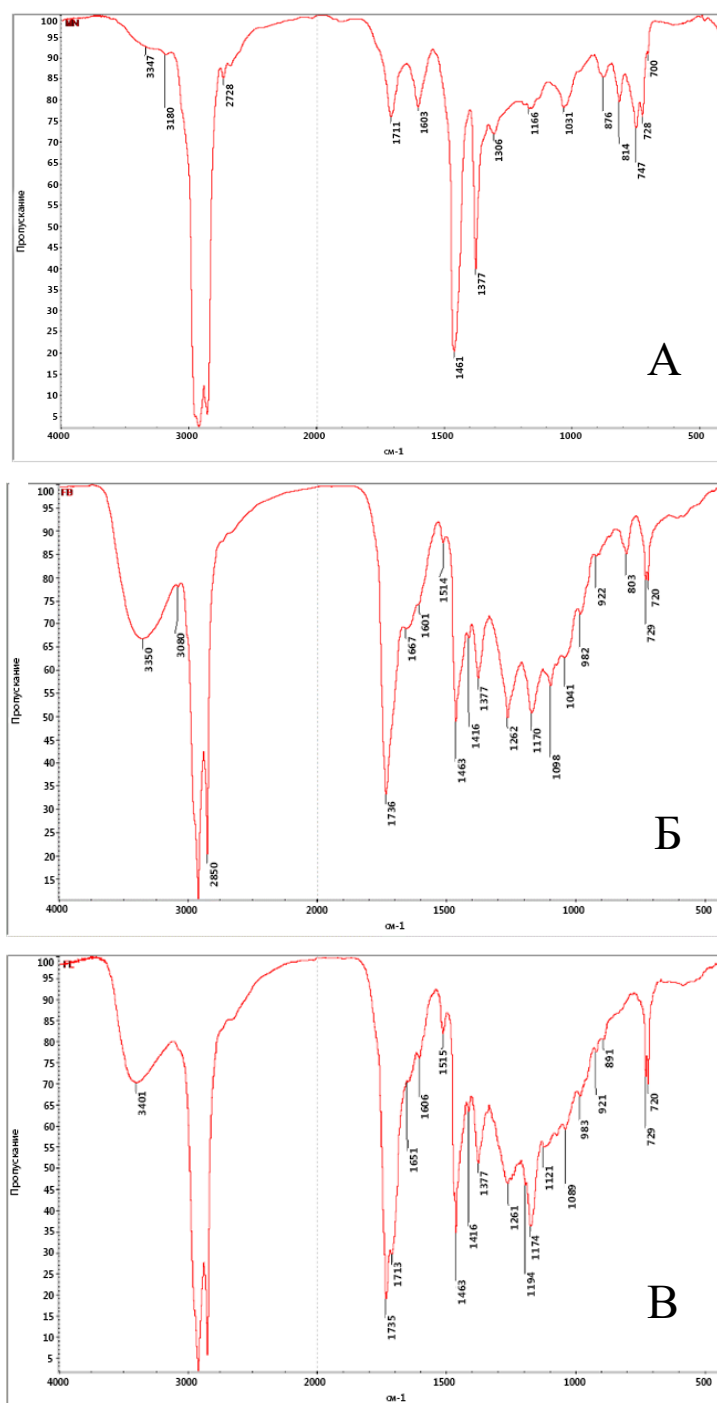


Рисунок 14 – ИК-спектры нефти (А), торфяной (Б) и дерново-подзолистой (В) почв

Большинство исследованных образцов почвы, загрязненной нефтью, имеют сходные ИК-спектры, в которых преобладают полосы, относящиеся к УВ (рисунок 15А). Только на участке с 18-летним сроком загрязнения торфяной почвы в верхних 0–10 см и нижних 30–50 см разреза повышена интенсивность сигналов кислородсодержащих соединений (рисунок 15Б),

которые преобладают в незагрязненной почве. Это согласуется с данными о пониженном содержании в этих образцах неполярных органических соединений, определенных весовым методом (таблица 9).

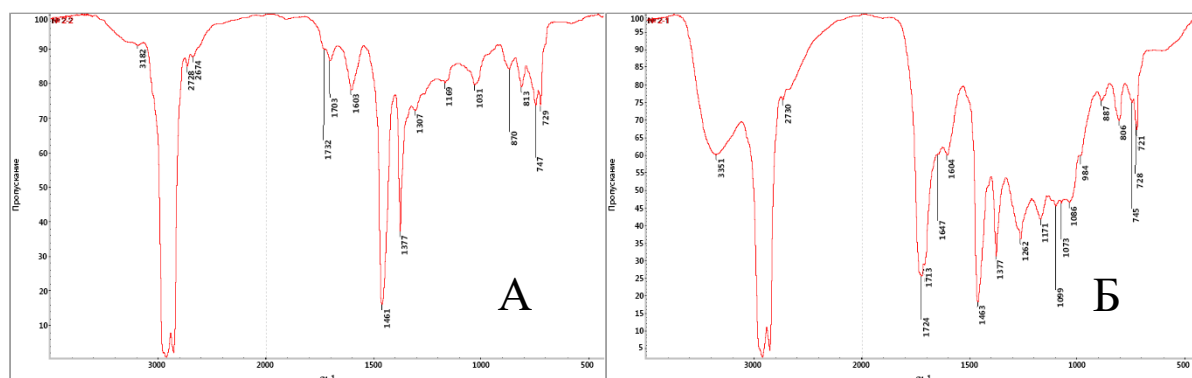


Рисунок – 15 ИК-спектры торфяных и дерново-подзолистых почв, загрязненных нефтью в течение 6-12 лет (А), приповерхностного и 30–50 см слоев торфяной почвы с 18-летним сроком загрязнения (Б)

Для сопоставления отдельных слоев нефтезагрязненных почв были измерены площади полос, относящихся к сигналам УВ. Их величины, нормированные по площади полосы в области 3000–2800 см⁻¹, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Площади полос УВ в ИК-спектрах нефтезагрязненных разрезов торфяных и дерново-подзолистых почв

Частота, см ⁻¹	3000–2800	1600	1460	1380	810	750	720
Площади полос поглощения, усл.ед.							
Торфяная почва							
Глубина, см	6-летнее загрязнение						
0–10	100	1,54	11,47	2,71	0,42	0,26	0,48
10–30	100	1,71	12,70	3,14	0,51	0,36	0,41
30–50	100	1,73	12,27	3,04	0,54	0,38	0,35

Продолжение таблицы 9

	12-летнее загрязнение						
0–10	100	1,60	11,83	2,90	0,44	0,36	0,30
10–30	100	1,29	11,40	2,70	0,44	0,30	0,32
30–50	100	1,46	11,63	2,81	0,45	0,36	0,32
	18-летнее загрязнение						
0–10	100	0,95	10,72	2,78	1,04	0,07	0,61
10–30	100	1,25	10,37	2,37	0,37	0,27	0,25
30–50	100	0,68	9,14	2,47	0,68	0,04	0,64
	Дерново-подзолистая почва						
Глубина, см	6-летнее загрязнение						
0–10	100	1,47	11,97	2,97	0,50	0,32	0,40
10–30	100	1,42	12,32	3,02	0,48	0,36	0,38
30–50	100	1,27	11,54	2,81	0,44	0,30	0,30
	9-летнее загрязнение						
0–10	100	1,31	9,72	2,17	0,32	0,27	0,25
10–30	100	1,36	9,51	2,07	0,32	0,27	0,24
30–50	100	1,11	8,95	1,77	0,27	0,09	0,55

Анализ полученных данных показывает, что в большинстве образцов площади отдельных полос имеют близкие значения. Только верхний и нижний слои торфяной почвы с 18-летним сроком загрязнения, отличающиеся повышенным, по сравнению с остальными, вкладом в ИК-спектры сигналов, характерных для почв, выделяются более низкой площадью полос с частотой 1600 и 750 см⁻¹ и более высокими значениями – при 810 и 720 см⁻¹, т. е. эти участки разреза обладают, по-видимому, меньшей ароматичностью.

Поскольку метод ИКС сложных смесей, каковыми являются попадающие в почву нефтяные поллютанты, характеризует только общие черты и не позволяет оценить вклад отдельных соединений, в дальнейшем

для анализа загрязнителей, как и при анализе почв, загрязненных ДТ, использовали метод хромато-масс-спектрометрии.

Исследование этим методом мобильных компонентов нефтей, которыми ранее были загрязнены исследованные почвы ХМАО, показало преобладание в их составе насыщенных УВ (67–74 %), включающих нормальные и изопреноидные алканы, моно-, би-, тетра- и пентациклические нафтены. В составе ароматических УВ (около 20 %) идентифицированы моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические структуры. Присутствуют также серосодержащие дибензтиофены (6–13 %).

При общем генетическом сходстве нефтей Месторождения-1 и Месторождения-2 выявленные различия носят количественный характер и отражают незначительные вариации в групповом и индивидуальном составе углеводородов, проявляющиеся в более высоких значениях плотности (0,871–0,885 г/см³) и содержания серы (1,2–1,5 %) в нефтях Месторождения-1 по сравнению с Месторождением-2 (0,811–0,827 г/см³ и 1,0–1,1 % соответственно), а также в повышенном содержании смол (7,6–9,1 % против 5,7–7,5 %) при сопоставимых значениях содержания парафина (2,9–3,8 % и 2,4–4,5 %) и асфальтенов (2,2–3,1 % и 2,7–3,3 %).

В индивидуальном углеводородном составе нефти Месторождения-1 по сравнению с Месторождением-2 характеризуются меньшим относительным содержанием насыщенных углеводородов и повышенной долей дибензтиофенов, что согласуется с отмеченными различиями в их физико-химических характеристиках (таблица 10).

Таблица 10 – Относительное содержание в нефтях (%) групп идентифицированных соединений

УВ	Месторождение-1	Месторождение-2
<i>n</i> -Алканы	46,74	61,60
<i>изо</i> -алканы	9,59	5,54
Циклогексаны	5,18	5,98
Гопаны	3,14	0,60
Стераны	2,25	1,72

Продолжение таблицы 10

Сесквитерпаны	0,46	0,54
<i>n</i> -Алкилбензолы	1,66	1,66
Метилалкилбензолы	1,99	2,53
Нафталины	5,07	4,80
Фенантрены	9,14	8,29
Триароматические стероиды	0,58	0,16
Флуорантен	0,08	0,04
Пирен	0,03	0,01
Метилфлуорантены	0,13	0,06
Метилпирены	0,16	0,07
Хризен	0,12	0,04
Метилхризены	0,17	0,10
Диметилхризены	0,25	0,12
Бензпирен	0,05	0,02
Метилбензпирены	0,08	0,03
Дибензотиофены	1,64	0,67
Метилдибензтиофены	5,13	2,67
Диметилдибензтиофены	6,36	2,75

4.1 Распределение нефтяных поллютантов в торфяных почвах

Торфяные почвы Месторождения-1, подвергшиеся нефтяному загрязнению, характеризуются более сложным и разнообразным составом органических соединений по сравнению с фоновой почвенной средой. В контрольных фоновых образцах отсутствуют циклогексаны, стераны, гопаны, сесквитерпаны, ароматические углеводороды и дибензтиофены (таблица 11). При этом суммарное содержание органических соединений в фоновых пробах существенно ниже, чем в образцах всех исследованных горизонтов загрязнённых участков.

В составе нефтезагрязнённых почвенных образцов доминируют насыщенные углеводороды, среди которых наибольшую долю составляют *n*-алканы. По мере увеличения времени, прошедшего с момента загрязнения, в верхнем 30-сантиметровом слое отмечается рост относительного содержания насыщенных углеводородов, тогда как в более глубоких

горизонтах (30–50 см) наблюдается некоторое увеличение доли ароматических соединений.

Содержание алканов в загрязнённых почвах варьирует в пределах от 51% до 68 % от общего количества идентифицированных соединений. Их концентрации изменяются от 96 до 3017 мкг/г, тогда как в фоновых образцах данный показатель составляет около 44 мкг/г. Установлено, что в большинстве проб максимальные концентрации *n*-алканов фиксируются на глубине 10–30 см, за исключением участка с относительно недавним загрязнением (6 лет), где пик содержания приходится на поверхностный слой (таблица 11).

Следует отметить, что наличие *n*-алканов в природных объектах может быть обусловлено как техногенным поступлением нефти и нефтепродуктов, так и их биогенным происхождением. Генезис данных соединений может быть установлен по характеру молекулярно-массового распределения [69]. Для растительных остатков, присутствующих в торфе, характерно преобладание высокомолекулярных гомологов с нечётным числом атомов углерода, тогда как в нефтях и нефтепродуктах наблюдается более выровненное распределение [70].

В разлившейся нефти максимум ММР *n*-алканов приходится на C₁₆–C₁₈, в незагрязненном торфе соседнего участка – на C₂₅, C₂₇, C₂₉ и C₃₁ (рисунок 16). При этом отдельные слои торфа, в зависимости от вклада основных биопродуцентов, могут отличаться по соотношению содержания этих нечетных высокомолекулярных гомологов, а также дополнительным значительным количеством C₂₁ и C₂₃, отвечающих вкладу в формирование торфа водных растений и мхов. Это, а также частичное наложение в ММР нефтяных и биологических *n*-алканов вносит некоторую неопределенность в количественную оценку содержания в почве этих поллютантов.

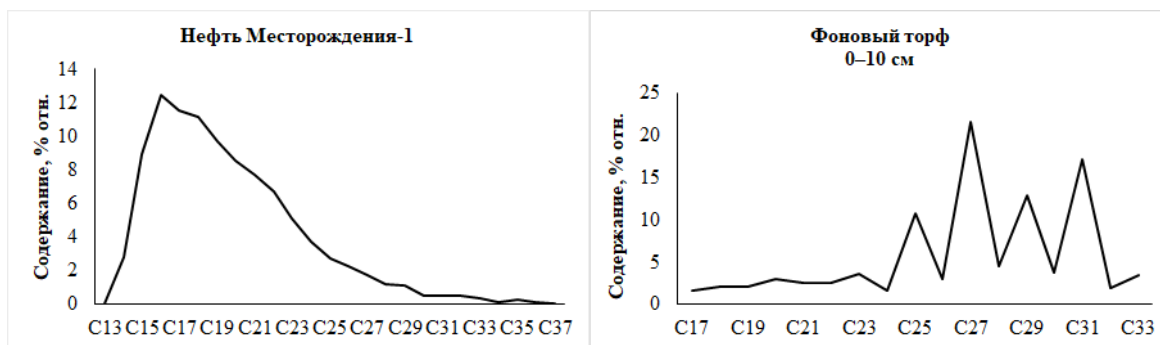


Рисунок 16 – ММР *n*-алканов в нефти Месторождения-1 и незагрязненном торфе

В экстрактах почвы, присутствуют в том, или ином соотношении, представители обеих генетических групп.

Анализ молекулярно-массового распределения *n*-алканов в торфяных почвах нефтяного Месторождения-1 (рисунок 17) показывает, что в загрязнённых образцах в большинстве преобладают доминирующие в нефти низкомолекулярные *n*-алканы (C_{13} – C_{24}).

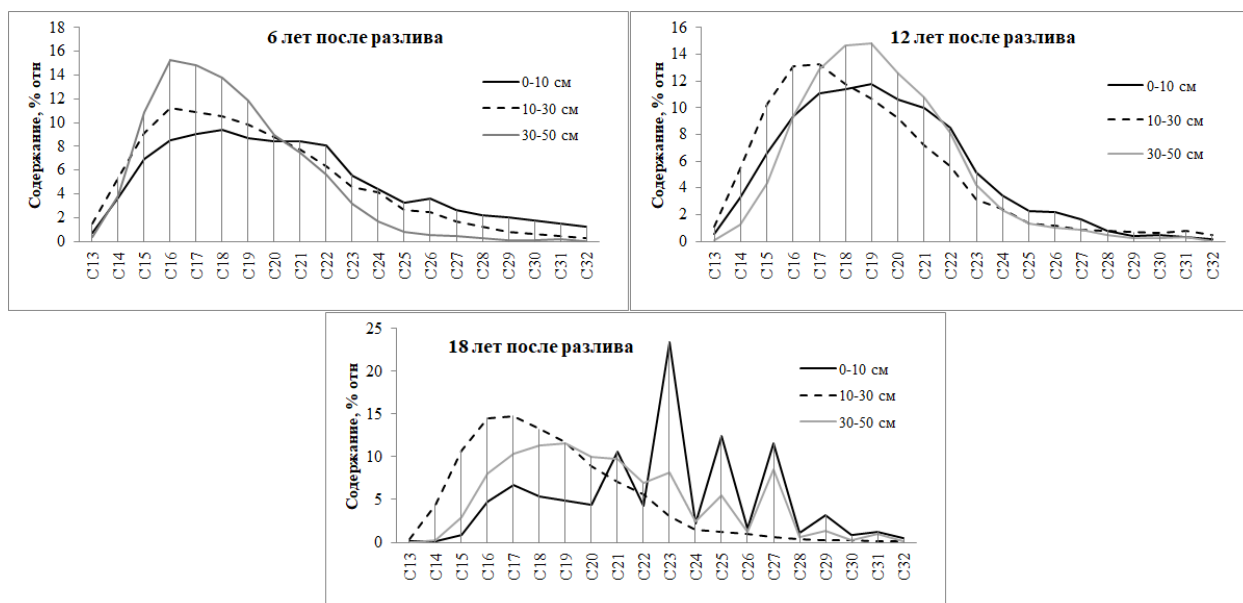


Рисунок 17 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтезагрязненных торфяных почвах различного возраста загрязнения

В почвах с 18-летним сроком наибольшая концентрация низкомолекулярных нефтяных алканов приходится на слой 10–30 см, а наименьшая – на верхние 10 см, где преобладают биогенные углеводороды C_{21} – C_{29} , т. е. содержание нефтяных *n*-алканов в почве интервала 0–10 см существенно ниже, чем определено для этого образца

почвы. Сравнимое количество нефтяных и биологических *n*-алканов обнаружено на глубине свыше 30 см. Вероятно, вследствие длительного воздействия ультрафиолетового излучения и микробного разложения в верхней части почвенного слоя произошло разрушение основной части нефтяных *n*-алканов, а в нижней части – они были частично утеряны в процессе фильтрации.

Коэффициент нечетности (CPI – Carbon Preference Index) – соотношение нечётных и чётных *n*-алканов – отражает вклад нефтяных углеводородов в состав органического вещества почвы [71]. В исследованных образцах CPI колеблется в диапазоне от 0,9 до 5,06. В большинстве проб CPI приближается к 1, что указывает на высокую степень загрязнения нефтью. Только почвы с самым давним загрязнением (18 лет), особенно в поверхностных горизонтах, и фоновая почва показывают отсутствие или незначительное содержание нефтяных *n*-алканов.

Таблица 11 – Распределение групп идентифицированных соединений в нефтезагрязненных и фоновой торфяных почвах Месторождения-1

Период после разлива	6 лет (2015 г)			12 лет (2009 г)			18 лет (2003 г)		
	0–10	10–30	30–50	0–10	10–30	30–50	0–10	10–30	30–50
Глубина отбора, см									
<i>n</i> -Алканы*	2418,9	2232,8	1513,1	1324,5	2153,2	987,7	96,3	3017,5	322,8
Изоалканы	43,9	551,3	371,8	465,6	605,8	257,9	16,7	914,7	78,3
Циклогексаны	138,6	129,2	76,4	92,4	137,6	62,8	3,0	174,6	13,9
Гопаны	68,1	44,1	27,7	42,1	54,2	36,6	11,3	72,7	13,6
Стераны	49,7	35,4	16,6	31,6	37,8	29,6	10,0	48,9	9,9
Сесквитерпаны	17,1	14,8	7,9	7,4	9,9	3,0	0	15,5	0,7
Сумма насыщенных УВ	2736,3	3007,6	2013,5	1963,6	2998,5	1377,6	137,3	4243,9	439,2
<i>n</i> -Алкилбензолы	35,5	36,2	32,2	32,7	51,2	29,3	0,8	47,6	4,9
Метилалкилбензолы	67,4	59,3	43,3	53,1	65,5	37,0	1,4	73,3	8,2
Диметилнафталины	3,25	9,19	11,65	5,35	23,14	2,63	0	0	0
Триметилнафталины	37,9	52,7	52,8	25,9	77,1	18,1	0,4	60,5	3,2
Тетраметилнафталины	67,5	61,3	42,1	30,5	57,0	25,5	2,1	94,7	10,1
Фенантрен	1,0	3,5	7,3	2,6	9,1	2,7	0,4	0,6	0,3
Метилфенантрены	17,4	28,3	32,0	22,4	42,2	26,1	1,2	30,2	2,2
Диметилфенантрены	90,5	85,8	59,0	63,2	72,1	71,2	2,8	110,7	24,9

Продолжение таблицы 11

Триметилфенантрены	90,2	69,2	42,5	53,5	54,8	49,1	4,0	77,9	32,4
Триароматические стероиды	14,1	9,3	5,1	9,4	12,0	9,0	2,0	14,7	2,9
Флуорантен	1,6	1,4	0,9	1,4	1,4	1,1	0,2	1,6	1,1
Пирен	0,8	0,5	0,4	0,7	0,6	0,3	0,1	1,0	0,3
Метилфлуорантены	3,9	3,5	2,3	1,7	1,9	2,0	0,1	3,2	0,8
Метилпирены	4,1	3,0	1,9	2,2	2,3	2,6	0,5	3,7	2,0
Хризен	3,5	2,5	1,7	2,3	2,4	2,4	0,8	6,7	2,8
Метилхризены	6,0	4,1	2,4	2,6	3,7	3,3	0,1	5,5	1,2
Диметилхризены	7,1	4,9	2,8	2,8	5,4	4,5	0,02	5,0	0,2
Бензпирен	0,8	0,5	0,4	0,7	1,1	0,9	0	1,0	0
Метилбензпирены	1,7	1,1	1,0	1,6	2,1	1,7	0,04	1,2	0,2
Сумма ароматических УВ	454,3	436,3	341,8	314,7	485,0	289,4	17,0	539,1	97,7
Дибензтиофен	3,6	8,9	18,7	8,7	30,5	9,6	0,7	2,1	0,5
Метилдибензтиофены	50,2	74,5	81,9	66,2	121,8	72,6	3,7	102,5	8,1
Диметилдибензтиофены	172,4	175,5	115,7	133,9	152,1	122,1	7,3	245,4	47,8
Сумма дибензтиофенов	226,2	258,8	216,4	208,8	304,3	204,4	11,7	350,1	56,4
Общая сумма	3416,8	3702,8	2571,6	2487,1	3787,9	1871,3	166	5133	593,3

**n*-Алканы включают нефтяные и биологические соединения

Во всех образцах нефтезагрязнённых почв, в отличие от фонового уровня, выявлено присутствие циклических нафтеновых углеводородов, характерных для состава нефти, включая моноциклические циклогексаны, бициклические сесквитерпаны, а также полициклические структуры – тетрациклические стераны и пентациклические гопаны (таблица 11).

Циклогексаны представлены гомологическим рядом соединений C_{13} – C_{35} с одним алкильным заместителем нормального строения. Данные соединения обладают токсическим действием в отношении широкого спектра организмов, включая почвенную микробиоту, участвующую в процессах самоочищения [72]. Повышенные концентрации циклогексанов способны существенно замедлять или даже ингибировать процессы естественного восстановления почвенного покрова после нефтяного загрязнения. В отличие от *n*-алканов, максимальные концентрации циклогексанов выявляются в поверхностном слое почвы на участке с относительно недавним загрязнением (около 6 лет). На территориях с более давними разливами нефти (12 и 18 лет) распределение данных соединений, аналогично *n*-алканам, смещается в более глубокий интервал 10–30 см (рисунок 18).

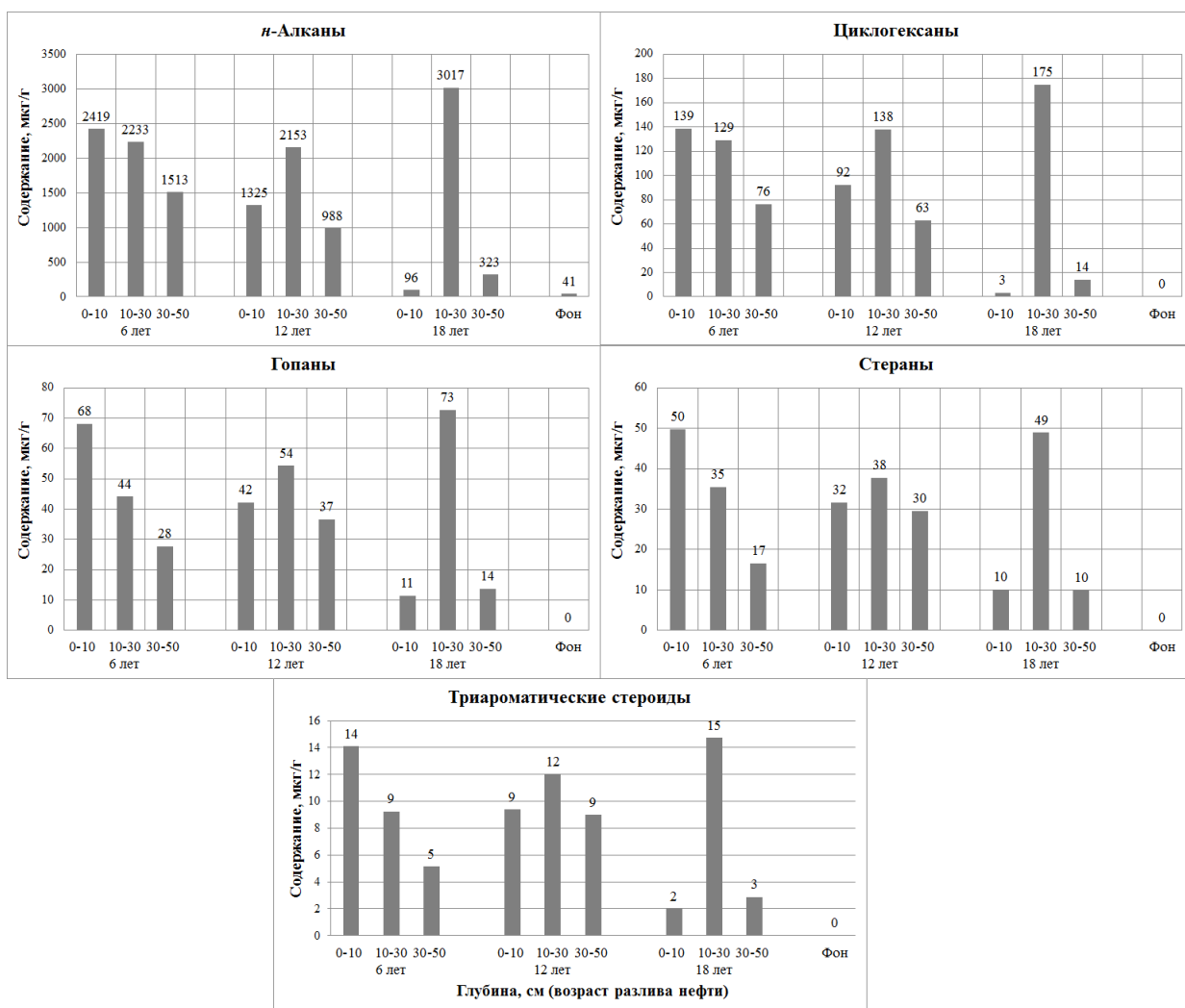


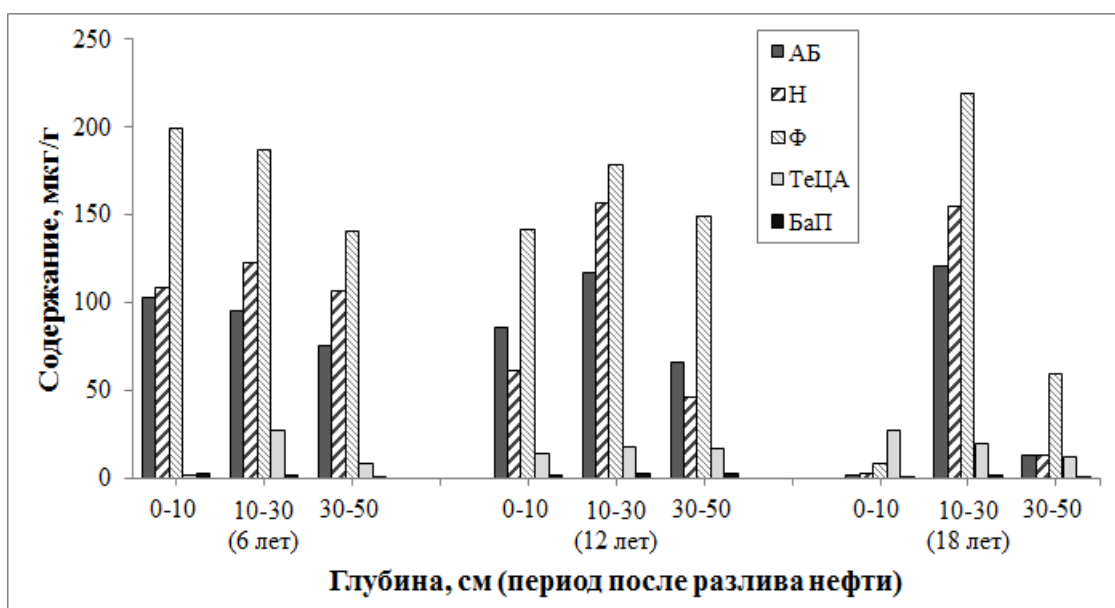
Рисунок 18 – Распределение групп насыщенных и нафтеноароматических УВ в нефтезагрязненных и фоновой торфяных почвах

Аналогичный характер распределения в нефтезагрязнённых почвах демонстрируют полициклические нафтеновые углеводороды, представленные стеранами и гопанами. На участке с 6-летним сроком загрязнения наблюдается постепенное уменьшение их содержания с глубиной по мере миграции нефтяной фазы в почвенном профиле, тогда как на территориях с более длительным сроком загрязнения максимальные концентрации фиксируются в горизонте 10–30 см.

Схожие закономерности распределения характерны также для сесквитерпановых и нафтеноароматических соединений, включая триароматические стероиды. При этом сесквитерпаны, представленные изомерами дриманов (C_{15}) и гомодриманов (C_{16}), в верхнем горизонте почвы

на участке с 18-летним сроком загрязнением не выявляются, что отличает их поведение от большинства других насыщенных и нафтеноароматических компонентов.

Среди ароматических углеводородов доминируют бициклические структуры (нафталины) и трициклические соединения (фенантрены), тогда как тетрациклические (флуорантены, пирены, хризены) и пентациклические (бензпирены) представлены в меньших концентрациях (рисунок 19). Распределение алкилбензолов, фенантренов, а также тетра- и пентациклических ароматических углеводородов по почвенному профилю на участках различного возраста загрязнения в целом повторяет закономерности, характерные для нафтеновых и нафтеноароматических соединений. Исключение составляют нафталины, которые на всех исследованных участках, включая территорию с 6-летним сроком загрязнения, преимущественно концентрируются в слое 10–30 см.



АБ – алкилбензолы, Нф – нафталины, Фн – фенантрены, ТеЦА – тетрациклические УВ, БаП – бензпирены

Рисунок 19 – Распределение групп ароматических УВ в нефтезагрязненных торфяных почвах

Помимо изменения содержания отдельных групп соединений в вертикальных профилях нефтезагрязнённых участков, наблюдаются также

процессы трансформации их индивидуального состава и соотношения между группами.

В составе ациклических УВ, наряду с *n*-алканами, обнаружены биологически устойчивые изопреноидные соединения – пристан и фитан. Отношение пристана к фитану варьирует в диапазоне 0,55–0,75, тогда как для фоновой пробы оно составляет 0,48, а для нефти – 0,62. Важным индикатором степени биodeградации алифатических углеводородов служит коэффициент K_i , представляющий собой отношение суммы изопреноидов (пристан + фитан) к сумме *n*-алканов ($n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18}$). Данный показатель отражает интенсивность биологического разложения и возрастает по мере развития окислительных процессов, обусловленных активностью микроорганизмов [73]. В процессе естественного восстановления почвы после разлива нефти значения K_i , как правило, возрастают [74]. В исследованных почвах величина K_i , составляющая в нефти 0,62, варьирует в нефтезагрязнённых породах от 0,57 до 1,17, достигая максимума в поверхностном слое почв с 18-летним сроком загрязнения.

Гопаны в нефтезагрязнённых торфяных почвах представлены C_{29} и C_{30} (17α , 21β), изомерами C_{27} (T_s и T_m) и гомогопанами C_{31} – C_{35} (S и R). Набор и соотношение гопанов во всех исследованных образцах остаются практически неизменными и не демонстрируют зависимости ни от глубины залегания, ни от давности загрязнения.

Стераны включают три основные гомологические серии – C_{27} , C_{28} и C_{29} , присутствующие во всех анализируемых пробах в близких соотношениях. В то же время в верхнем горизонте почвы с 18-летним сроком загрязнения отмечается снижение доли стеранов C_{27} , что, вероятно, связано с их частичной трансформацией под действием процессов биodeградации.

Анализ молекулярно-массового распределения циклогексанов в поверхностном слое почвы на участке с 6-летним сроком загрязнения выявляет наличие трёх выраженных максимумов — C_{15} , C_{18} и C_{21} , среди которых преобладает C_{15} (рисунок 20). В более глубоких горизонтах

наблюдается уменьшение вклада C_{21} , при этом выраженный максимум C_{18} не фиксируется. В остальных изученных образцах наблюдается сглаживание пика C_{18} .

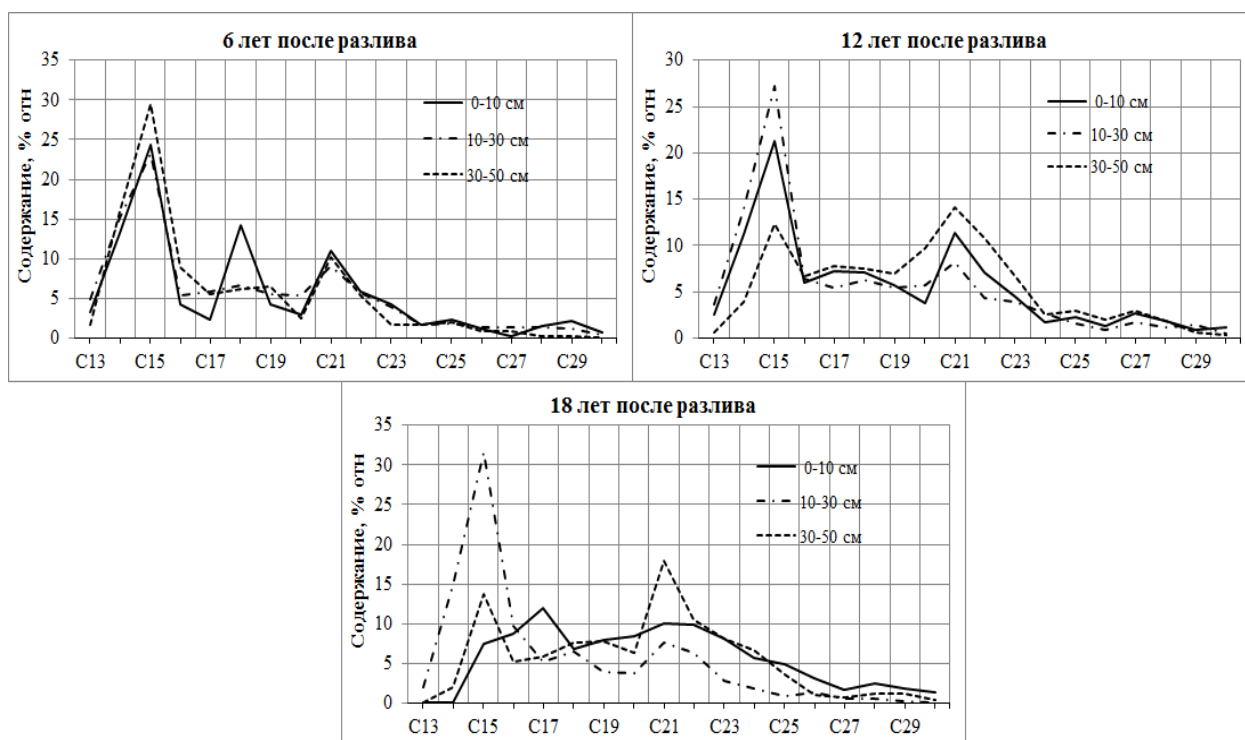


Рисунок 20 – Молекулярно-массовое распределение циклогексанов в нефтезагрязненных торфяных почвах различного возраста загрязнения

С увеличением давности загрязнения до 12 лет в поверхностном горизонте торфяной почвы фиксируются два выраженных максимума – C_{15} и C_{21} , при этом доминирует C_{15} . В интервале глубин 10–30 см наблюдается рост содержания C_{15} , тогда как на глубине 30–50 см преобладает C_{21} . Для образцов с наиболее длительным сроком загрязнения (18 лет) характерно выравнивание концентраций всех гомологов в верхнем слое. В горизонте 10–30 см сохраняется преимущество C_{15} , тогда как в слое 30–50 см чаще встречается C_{21} , сопровождающееся увеличением доли более высокомолекулярных гомологов. Таким образом, по мере увеличения возраста нефтяного загрязнения наиболее заметные изменения в составе циклогексанов проявляются на глубине 30–50 см, где фиксируется постепенный рост доли C_{21} , тогда как в поверхностных горизонтах

наблюдается снижение общего содержания соединений и сглаживание различий между отдельными гомологами.

Триароматические стероиды во всех исследованных образцах представлены соединениями C_{20} , C_{15} (прегнаны), а также C_{26} , C_{27} и C_{28} . Анализ вертикального распределения по разрезу и в зависимости от возраста загрязнения не выявил существенных изменений в соотношении отдельных компонентов. Преобладающими остаются соединения состава C_{26} и C_{27} .

Моноциклические ароматические углеводороды в нефтезагрязнённых торфяных почвах представлены *n*-алкилбензолами и метилалкилбензолами, содержащими метильный заместитель в ароматическом кольце. Во всех исследованных образцах концентрация метилалкилбензолов превышает содержание *n*-алкилбензолов (таблица 11). В почвах с относительно недавним загрязнением (6 лет) отмечается постепенное уменьшение содержания метилалкилбензолов с глубиной, тогда как при более длительном загрязнении данная тенденция выражена слабее: максимальные значения приходятся на слой 10–30 см. В этом же горизонте для всех участков характерны наибольшие концентрации *n*-алкилбензолов. На глубине 30–50 см с увеличением возраста загрязнения наблюдается снижение содержания как *n*-алкилбензолов, так и метилалкилбензолов.

n-алкилбензолы, представленные гомологическим рядом от C_{13} до C_{35} , характеризуются максимумом молекулярно-массового распределения в области низких молекулярных масс, варьирующим в диапазоне C_{16} – C_{19} в зависимости от участка. В почвенном разрезе с относительно недавним загрязнением (6 лет) максимум распределения постепенно смещается от C_{19} к C_{16} . В образцах с 12-летним сроком загрязнения наибольшее содержание C_{16} зафиксировано в слое 10–30 см, тогда как в верхнем и нижнем горизонтах преобладают C_{17} и C_{19} . В почвах с длительным загрязнением (18 лет) в поверхностном слое (0–10 см) и на глубине 30–50 см отсутствуют гомологи C_{13} и C_{14} . При этом в верхнем горизонте и в интервале 10–30 см доминирует C_{17} , тогда как на глубине 30–50 см – C_{19} (рисунок 21).

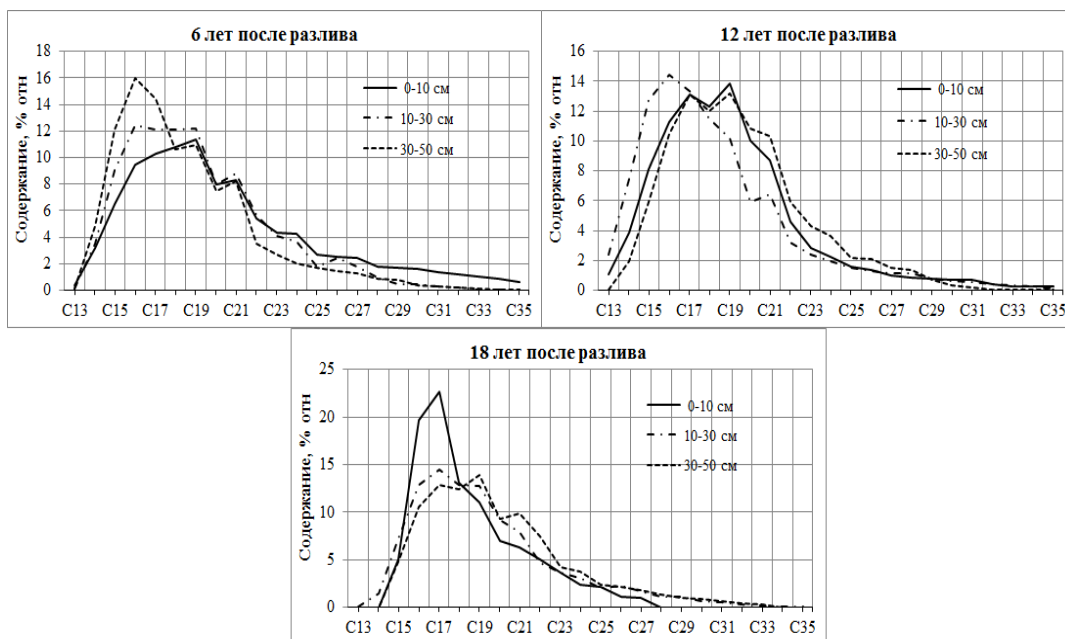


Рисунок 21 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов в нефтезагрязненных торфяных почвах различного возраста загрязнения

ММР МАБ в целом согласуется с выявленными закономерностями для циклогексанов, однако отличается положением максимумов концентраций. В поверхностном горизонте почвы с 6-летним сроком загрязнения фиксируются три максимума, соответствующие C_{17} , C_{21} и C_{25} , при доминировании C_{17} и C_{21} . В нижележащих слоях основной максимум смещается к C_{16} , содержание C_{24} (Уточнить, почему не C_{25}) уменьшается, а различия в концентрациях C_{21} по сравнению с соседними гомологами становятся менее выраженными. Во всех исследованных участках в слое 10–30 см отмечается преобладание C_{16} , при этом максимум в области C_{21} в большинстве проб сглажен. Исключение составляет слой 30–50 см в почвах с 18-летним сроком загрязнения, где зафиксированы повышенные концентрации сразу четырёх гомологов – C_{17} , C_{19} , C_{21} и C_{24} , среди которых наиболее выражены C_{17} и C_{21} . Сходная, но менее выраженная картина наблюдается в слое 30–50 см на участке с 12-летним сроком загрязнения. Следует отметить, что, как и в случае *n*-АБ, в составе МАБ в почвах с наибольшей давностью загрязнения на глубинах 0–10 и 30–50 см отсутствуют гомологи C_{13} и C_{14} .

Нафталины в нефтезагрязнённых торфяных почвах представлены ди-, три- и тетраметилзамещёнными соединениями. В почвенном разрезе участка с 6-летним сроком загрязнения наблюдается увеличение содержания C_2-N и C_3-N с глубиной, тогда как концентрация C_4-N уменьшается (рисунок 22). При увеличении возраста загрязнения (12 лет) происходит перераспределение групп нафталинов: в поверхностном горизонте преобладают C_4-N , в слое 10–30 см – C_3-N , а на глубине 30–50 см вновь доминируют C_4-N . В почве участка с 18-летним сроком загрязнения соединения группы C_2-N отсутствуют, при этом во всех горизонтах фиксируется преобладание C_4-N .

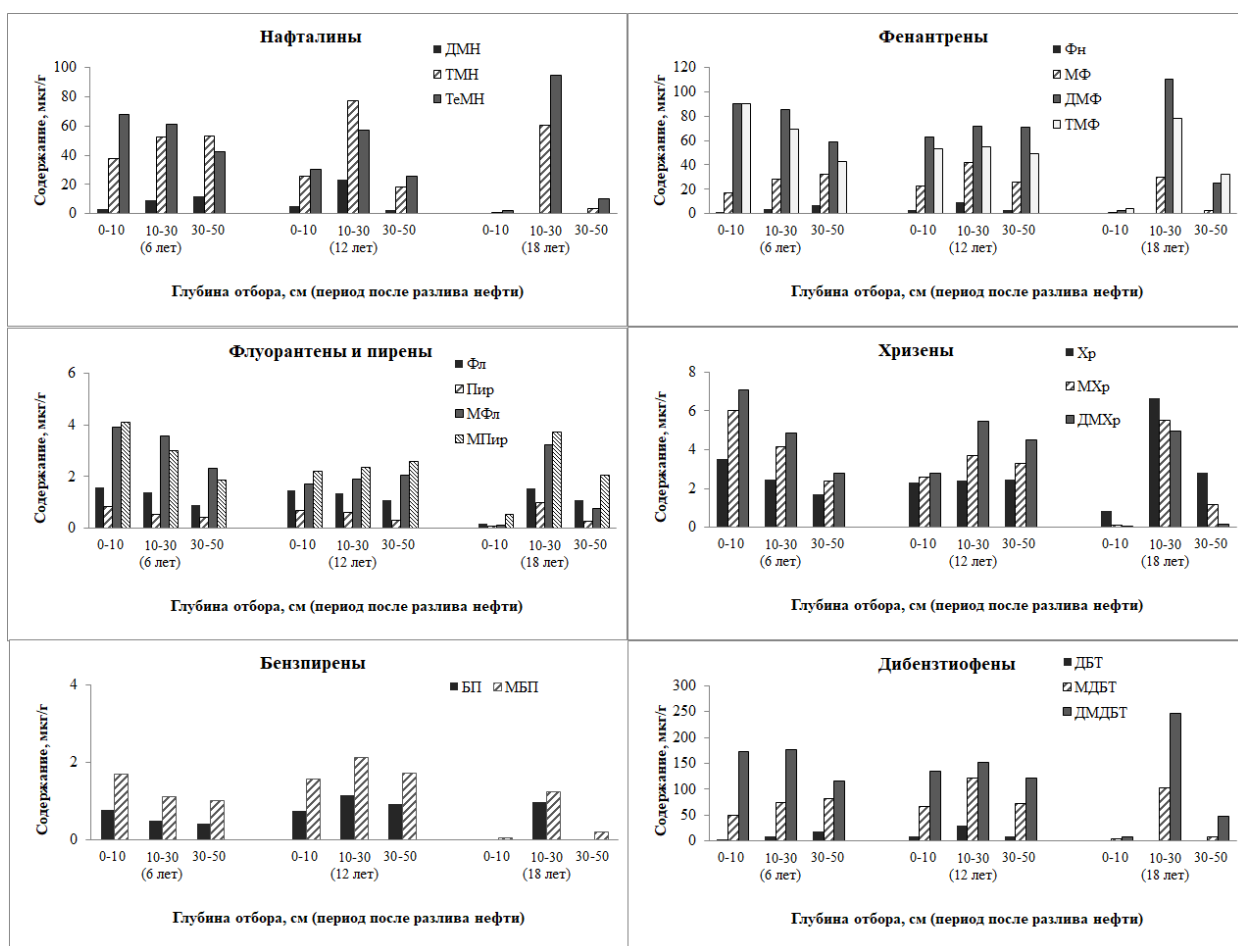


Рисунок 22 – Распределение ароматических соединений в нефтезагрязнённых торфяных почвах

Отсутствие нафталина и метилнафталинов в нефтезагрязнённых торфяных почвах, вероятно, обусловлено их высокой летучестью. Эти соединения, как правило, удаляются на ранних стадиях самоочищения почвы

за счёт испарения и вымывания. Сохраняющиеся в почве C_2 -Н, C_3 -Н, C_4 -е являются более устойчивыми к деградации в почвенной среде, что обеспечивает их накопление и выявление спустя годы после загрязнения.

Фенантрены в нефтезагрязнённых почвах представлены фенантrenom и его метил-, диметил- и триметилзамещёнными гомологами. В почвах с давностью загрязнения 6 и 12 лет наблюдается преобладание C_2 -Ф среди фенантреновых соединений, что согласуется с литературными данными о большей устойчивости к деградации отдельных алкилзамещённых аренов в почвенной среде [75]. Для более свежего загрязнения характерно увеличение содержания Ф и МФ с глубиной, при одновременном уменьшении доли C_2 -Ф и C_3 -Ф (рисунок 22). В почве с 12-летним сроком загрязнения концентрация C_2 -Ф, напротив, возрастает с глубиной, тогда как содержание C_3 -Ф остаётся относительно стабильным, а Ф и МФ фиксируются преимущественно на глубине 10–30 см. В почвах с 18-летним сроком загрязнения слой 10–30 см характеризуется повышенной долей ДМФ, тогда как в горизонтах 0–10 и 30–50 см увеличивается относительное содержание ТМФ.

Изменения в распределении фенантрена и его метилзамещённых гомологов по глубине почвенного профиля соответствуют отличиям в их поведении в почвенной среде: незамещённый фенантрен и метилфенантрены МФ относятся к более подвижным и менее способным сохраняться во времени в почве соединениям, что приводит к их снижению в старых загрязнениях и перераспределению в нижние горизонты. Напротив, C_2 -Ф и C_3 -Ф характеризуются большей устойчивостью к деградации в почвенной среде и более выраженной способностью к фиксации на органоминеральных комплексах почв, вследствие чего их максимальные концентрации устанавливаются в среднем горизонте 10–30 см, где преобладают процессы сорбции.

Тетрациклические ароматические углеводороды, выявленные в нефтезагрязнённых почвах, представлены пиреном (Пир), флуорантеном (Фл), хризеном (Хр) и их метилзамещёнными производными. Среди них во

всех изученных образцах наиболее устойчивым и распространённым оказался хризен и его гомологи. В почвах с 6-летним сроком загрязнения концентрации всех тетрациклических аренов постепенно снижаются с глубиной, что указывает на возможное их вымывание или деградацию в верхнем горизонте. Для почв, загрязнённых 12 лет назад, характерно уменьшение содержания незамещённых пирена и флуорантена, однако одновременно возрастает концентрация их метилзамещённых форм, преимущественно на глубине 10–30 см. Концентрация незамещённого хризена остаётся относительно стабильной по всему почвенному профилю, тогда как его метилзамещённые гомологи преимущественно накапливаются в слое 10–30 см. В почвах с 18-летним сроком загрязнения все тетрациклические углеводороды накапливаются в среднем горизонте (10–30 см). При этом в поверхностном (0–10 см) и нижнем (30–50 см) слоях преобладает хризен без заместителей, тогда как его метилзамещённые гомологи сосредоточены в слое 10–30 см, что свидетельствует об их более высокой устойчивости и сорбционной фиксации в почвенной массе.

Пентациклические ароматические углеводороды представлены бензпиреном (БП) изомерами его метилзамещённых гомологов. В нефтезагрязнённых почвах они распределяются аналогично хризенам. Однако в почвах с 18-летним сроком загрязнения, в интервалах 0–10 и 30–50 см, в отличие от хризенов, преобладают метилзамещённые соединения (рисунок 22).

Индивидуальный состав полициклических нафтеннов: тетрациклических стеранов, представленных изомерами C_{27} , C_{28} и C_{29} , с максимальным содержанием C_{28} , пентациклических гопанов, состоящих из C_{27} , C_{29} – C_{35} , с доминированием C_{30} и преобладанием изомеров гомолога C_{35} над C_{34} , триароматических стероидов (ТАС), включающих соединения C_{20} , C_{21} , C_{26} – C_{28} , с увеличением глубины в почвах исследованных разрезов практически не меняется.

Гетероциклические ароматические соединения в нефтезагрязнённых почвах представлены серосодержащими соединениями – дибензтиофеном и С-ДБТ, С₂-ДБТ. В почве с 6-летним сроком загрязнения содержание незамещённых ДБТ и С-ДБТ увеличивается с глубиной (рисунок 22). Концентрация доминирующих С₂-ДБТ возрастает на глубине 10–30 см, затем снижается. При увеличении возраста загрязнения (12 и 18 лет) все производные ДБТ, преимущественно С₂-ДБТ, концентрируются в почвах слоя 10–30 см и практически отсутствуют в поверхностном слое почв с 18-летним сроком загрязнения.

Общее содержание органических соединений в поверхностном горизонте торфа снижается по мере увеличения времени, прошедшего с момента нефтяного загрязнения. Наиболее выраженное уменьшение отмечается спустя 18 лет (рисунок 23).

Одновременно с общей тенденцией к снижению концентрации органического вещества в почвах слоя 0–10 см при 12-летнем сроке загрязнения (по сравнению с 6-летним) наблюдается относительное увеличение содержания отдельных компонентов, включая изопреноидные алканы, *n*-АБ, фенантрен и его метилзамещённые изомеры, а также незамещённые пирен, флуорантен, бензпирен и серосодержащие дибензтиофены.

По мере дальнейшего протекания процессов деградации происходит накопление более устойчивых соединений, прежде всего полициклических нафтеновых углеводородов, к которым относятся гопаны, стераны, нафтоароматические стероиды и хризен.

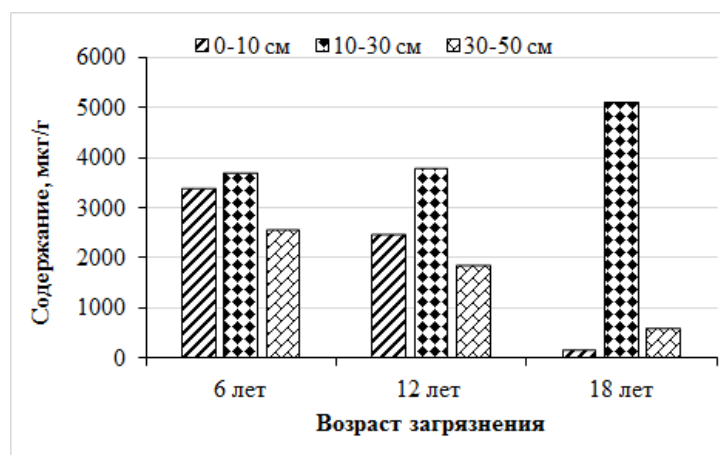


Рисунок 23 – Изменение общего количества органических соединений в нефтезагрязненных торфяных почвах по мере увеличения возраста загрязнения

Сопоставление полученных данных с исследованиями процессов разрушения нефтяных соединений под воздействием микроорганизмов [18, 76] указывает на то, что разложение нефтяных компонентов в поверхностном слое торфа на территории месторождения в значительной степени определяется биодegradацией, интенсивность которой возрастает со временем.

Аналогично верхнему горизонту, изменение содержания нефтяных соединений наблюдается и в слое 30–50 см. Однако в этом горизонте со временем увеличивается относительное содержание ароматических углеводородов, преимущественно полиметилзамещённых высокомолекулярных соединений. При этом доля низкомолекулярных аренов уменьшается. В составе нафтеновых углеводородов, аналогично поверхностному горизонту, с увеличением давности загрязнения отмечается снижение концентраций моно- и бициклических соединений на фоне роста содержания тетра- и пентациклических углеводородов. В группе серосодержащих ароматических соединений по мере увеличения времени, прошедшего после загрязнения, возрастает вклад отдельных компонентов в ряду ДБТ, С-ДБТ, С₂-ДБТ.

В среднем горизонте исследуемого разреза (10–30 см) динамика содержания органических соединений имеет иную направленность по сравнению с верхним и нижним слоями. С увеличением срока, прошедшего с момента поступления нефти в торфяную толщу, относительное содержание большинства соединений либо остаётся стабильным, либо изменяется неравномерно – с первоначальным увеличением и последующим снижением. По мере старения загрязнения уменьшается содержание сесквитерпанов, а также C_2 -Ф и C_3 -Ф, тогда как концентрации гопанов и C_4 -Н, напротив, возрастают. Подобный характер распределения органических компонентов может быть обусловлен первоначальной сорбцией части нефтяных компонентов при их инфильтрации вниз по торфяному профилю после разлива, а также их последующим перераспределением. В дальнейшем возможно перемещение соединений из нижележащего слоя (30–50 см) в вышележащие горизонты, связанное с капиллярным переносом влаги и аккумуляцией веществ в промежуточном слое (10–30 см). На это указывает повышенное содержание на глубине 30–50 см ароматических углеводородов, характеризующихся наибольшей хроматографической полярностью.

Такой характер распределения органических соединений может быть обусловлен первоначальной сорбцией части нефтяных компонентов при их инфильтрации вниз по торфяному профилю после разлива, а также их последующим перераспределением. В дальнейшем возможно перемещение соединений из нижележащего слоя (30–50 см) в вышележащие горизонты, связанное с капиллярным переносом влаги и аккумуляцией веществ в промежуточном слое (10–30 см). На последнюю указывает повышенное содержание на глубине 30–50 см наиболее хроматографически полярных ароматических УВ.

Анализ данных, полученных при исследовании приповерхностного слоя нефтезагрязненных торфяных почв, проведенный с использованием метода главных компонент, показал, что старение загрязнения в верхних 0–10 см приводит к разнонаправленному изменению доли отдельных

соединений. Основная главная компонента (ГК1), отвечающая за 97,8% дисперсии, демонстрирует разделение массива на две группы (таблица 12).

Таблица 12 – Нагрузка на две главные компоненты показателей состава нефтяного загрязнения при его старении в верхних 0–10 см торфяной почвы

Компонента	ГК1	ГК2
Показатель	Нагрузка на компоненты	
1 группа		
Циклогексаны	-0,24	0
Полиметилфенантрены*	-0,24	0,02
Бициклические нафтены	-0,23	-0,10
Метилалкилбензолы	-0,23	0,10
Полиметилнафталины	-0,23	-0,11
Диметилхризены	-0,22	-0,15
Метилбензпирены	-0,22	0,18
Бензпирен	-0,21	0,21
Метилхризены (МХр)	-0,20	-0,22
<i>n</i> -Алкилбензолы	-0,20	0,23
Диметилдибензтиофены	-0,20	0,24
Метилфлуорантены	-0,18	-0,28
<i>n</i> -Алканы	-0,10	-0,39
2 группа		
Изопреноидные алканы	0,04	0,43
Метилдибензтиофены	0,06	0,42
Дибензтиофен	0,19	0,27
Метилпирены	0,23	-0,13
Гопаны	0,23	-0,10
Стераны	0,23	-0,09
Триароматические стероиды	0,23	-0,07
Хризен	0,23	-0,08
Пирен	0,24	0,03
Флуорантен	0,24	-0,02

* Полиметилфенантрены – включают, наряду с преобладающими С₂-Ф и С₃-Ф, также Фн и С-Ф

Первая группа состоит из алкилбензолов и метилзамещенных ароматических углеводородов различной цикличности (би-, три-, тетра- и пентациклических), а также метилзамещенных бициклических нафтенов., циклогексанов, *n*-алканов, а также бензпирена и диметилзамещенных дибензтиофенов. Доля этих соединений снижается при старении нефтяного загрязнения. Вторая группа соединений, содержание которых в составе загрязнения возрастает с увеличением его возраста, включает незамещенные тетрациклические арены и дибензтиофен, изопреноидные тетра- и пентациклические нафтены (стераны, гопаны) и тетрациклические триароматические УВ, изопреноидные алканы, дибензтиофены и пирены с одним метильным заместителем. Вторая главная компонента (ГК2, доля дисперсии 2,1%) определяется в первую очередь снижением относительного содержания нормальных и увеличением – изопреноидных алканов, нагрузка которых на ГК2 по абсолютной величине максимальна (рисунок 24), т. е. ГК2, по-видимому, отвечает в определенной мере за процесс биodeградации нефтезагрязнения.

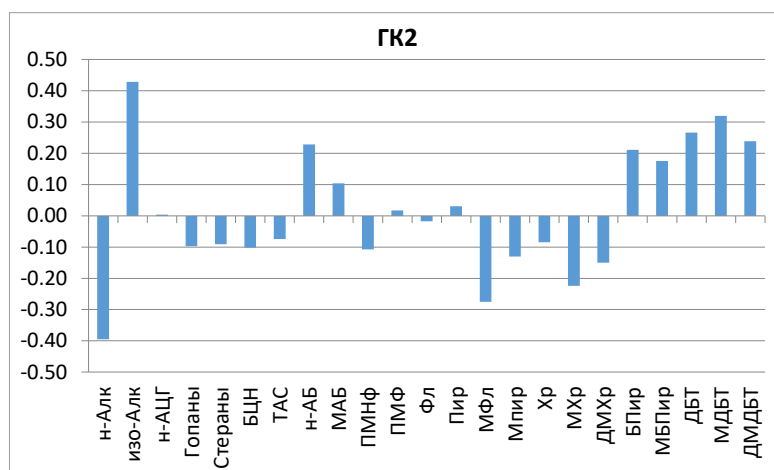


Рисунок 24 – Нагрузки на вторую главную компоненту относительного содержания отдельных органических соединений в нефтяном загрязнении 0–10 см слоя торфяной почвы

Следовательно, анализ состава органических соединений в приповерхностном слое торфяной почвы методом главных компонент показывает, что старение нефтяного загрязнения преимущественно

сопровождается снижением в его составе доли метилзамещенных аренов, алканов линейного строения и циклических УВ с длинным линейным алкильным заместителем. Одновременно, присутствующие в почве нефтяные компоненты обогащаются насыщенными полициклическими и ациклическими изопреноидными УВ, а также незамещенными полиаренами.

Таким образом, в результате разлива нефти на одном из месторождений ХМАО в торфяных почвах установлен широкий спектр нефтяных соединений, включающий нормальные алканы состава C_{13} – C_{39} и изопреноидные алканы C_{19} и C_{20} , циклогексаны C_{13} – C_{30} , сесквитерпаны C_{15} и C_{16} , гопаны C_{27} , C_{29} – C_{35} , стераны C_{27} – C_{29} , триароматические стероиды C_{21} , C_{22} , C_{26} – C_{28} , *n*-АБ и МАБ состава C_{13} – C_{35} , а также метилзамещенные нафталины, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензпирен, дибензтиофен и их метилзамещенные производные.

В почвенном профиле (0–50 см) через 6 лет после загрязнения максимальные концентрации нефтяных соединений приурочены к верхним 30 см. По мере увеличения времени после разлива происходит перераспределение: основная масса компонентов концентрируется в интервале 10–30 см. В нижних горизонтах (30–50 см), несмотря на общее снижение содержания нефтяных веществ, возрастает доля ароматических соединений, преимущественно полиметилзамещенных.

С увеличением срока загрязнения в поверхностном слое (0–10 см) отмечается уменьшение суммарной концентрации нефтяных компонентов. При этом сокращается доля нормальных алканов и возрастает содержание изопреноидных углеводородов, тогда как показатель K_i увеличивается незначительно. Одновременно фиксируется рост содержания стеранов, гопанов и триароматических стероидов, а также тетрациклических ароматических углеводородов (преимущественно незамещенных) и серосодержащих соединений. Подобная трансформация состава, вероятно, обусловлена процессами биодegradации нефти.

В горизонте 10–30 см изменение состава и концентрации нефтяных компонентов, по-видимому, в значительной степени определяется сорбционными процессами, сопровождающими вертикальную миграцию нефти. С увеличением времени, прошедшего с момента загрязнения, относительное содержание большинства соединений в данном слое либо остаётся стабильным, либо изменяется неравномерно – с первоначальным увеличением и последующим снижением. Состав и концентрации нефтяных компонентов в этом и подстилающем горизонтах, вероятно, формируются за счёт сорбции отдельных фракций нефти в процессе её просачивания по торфяному профилю и их возможным перемещением из нижележащего слоя (30–50 см) в вышележащие горизонты, связанным с капиллярным переносом влаги и перераспределением веществ в торфяной толще.

4.2 Распределение нефтяных поллютантов в дерново-подзолистых почвах

Исследование состава и содержания нефтяных компонентов в дерново-подзолистых почвах двух участков Месторождения-1 (по прошествии шести и девяти лет после нефтяного загрязнения) показало различие в распределении групп УВ и дибензтиофенов по вертикальному разрезу (таблица 7) и снижение в 1,9 раза общего содержания нефтяных поллютантов в верхних 50 см почвы с увеличением срока загрязнения от шести до девяти лет, что составляет 90,8 мкг/год. Тем не менее, изменение концентраций отдельных групп соединений неравноценно и концентрации не всех из них снижаются при старении нефтяного загрязнения. Среди насыщенных УВ в 1,9–3,0 раза снижается содержание алканов и циклогексанов с длинным алкильным заместителем. При этом снижение концентрации нормальных алканов (в 2,7 раза) более выражено, чем изопреноидных (в 1,9 раза). Повышение содержания в 1,4–1,7 раза отмечено для би-, тетра- и пентацикланов. С увеличением возраста загрязнения в почве снижается (в

1,3–2,7 раза) содержание моно-, би- и трициклических ароматических УВ, а концентрация тетра- и пентациклических разностей в 1,3–1,8 раза возрастает. Снижается содержание дибензтиофена, а его метил- и диметилзамещенных гомологов остается практически неизменным.

С увеличением глубины проникновения нефти от 0–10 см до 30–50 см на участке с 6-летним сроком загрязнения содержание насыщенных, ароматических УВ и серосодержащих соединений снижается. На участке с 9-летним сроком загрязнения максимальная концентрация всех основных групп соединений приходится на слой 10–30 см (рисунок 25). Однако в пределах каждой группы структурные разновидности изменяются по глубине разнонаправленно.

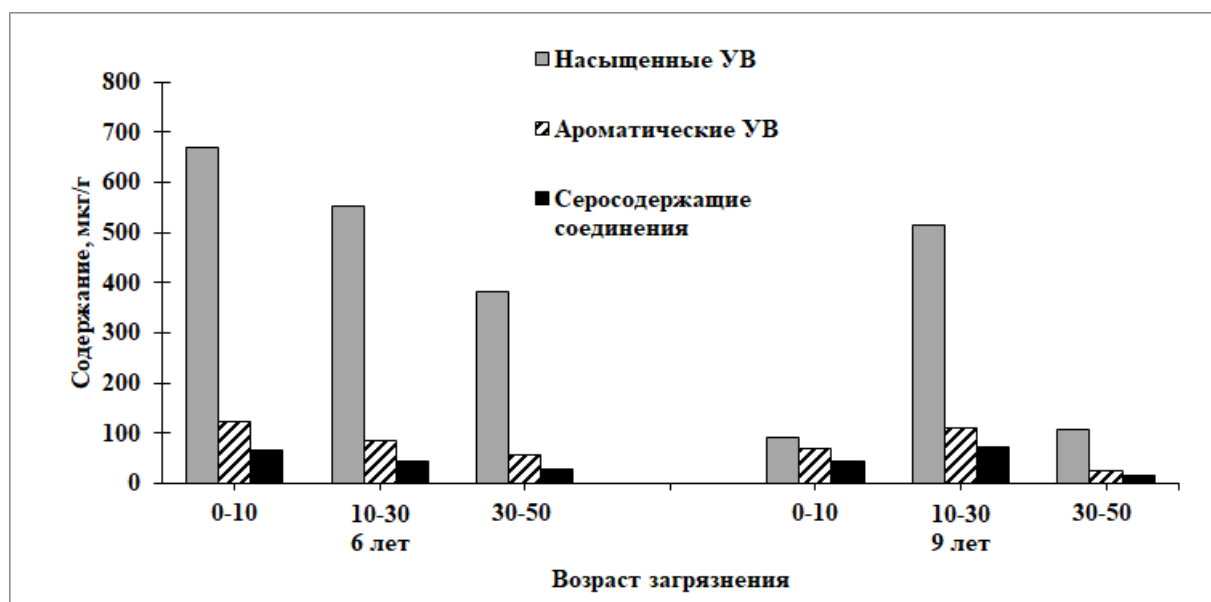


Рисунок 25 – Концентрации отдельных групп нефтяных поллютантов в почвах через 6 и 9 лет, прошедших после аварийного разлива нефти

Таблица 13 – Содержание групп идентифицированных соединений в нефтезагрязненных дерново-подзолистых почвах Месторождения-1

Соединения	6 лет			9 лет		
	0–10 см	10–30 см	30–50 см	0–10 см	10–30 см	30–50 см
	Содержание, мкг/г сухой почвы					
<i>n</i> -Алканы	497,14	409,60	263,73	18,44	348,75	66,59
Изоалканы	116,77	95,57	78,76	14,53	113,15	23,74
Циклогексаны	33,17	27,31	19,80	1,05	20,65	4,85
Гопаны	10,91	10,97	10,00	29,29	15,96	6,57
Стераны	9,03	7,92	8,04	23,94	13,81	4,69
Сесквитерпаны	2,97	2,26	1,16	4,60	3,32	0,72
Алкилбензолы	10,99	7,83	4,75	0,56	6,33	1,71
Метилалкилбензолы	16,22	11,60	11,23	0,78	12,33	2,68
Нафталин	0	0	0	0	0	0
Метилнафталины	0	0	0	0	0	0
Диметилнафталины	1,70	0,24	0	0	0	0
Триметилнафталины	14,50	5,29	1,59	1,91	8,48	1,07
Тетраметилнафталины	13,94	10,29	6,41	6,96	14,67	2,33
Фенантрен	2,33	0,33	0,09	0,00	0,34	0,05
Метилфенантрены	9,32	3,84	0,89	1,94	5,35	0,77
Диметилфенантрены	24,97	19,26	10,06	14,25	22,70	4,70
Триметилфенантрены	17,96	16,41	13,13	21,18	24,18	7,07
Флуорантен	0,39	0,39	0,35	0,79	0,59	0,19
Пирен	0,16	0,14	0,14	0,33	0,23	0,08
Метилфлуорантены	0,87	0,77	0,53	1,09	1,47	0,36
Метилпирены	0,86	0,83	0,66	1,88	1,42	0,44
Бензантрацен	0,12	0,14	0,10	0,14	0,17	0,05
Хризен	0,73	0,72	0,59	1,71	1,31	0,42
Метил (бензантрацен+хризены)	1,05	1,18	0,91	2,49	1,78	0,62

Продолжение таблицы 13

Диметил (бензантрацен+хризены)	1,49	1,29	1,16	3,56	2,46	0,76
Бензпирен	0,25	0,23	0,21	0,72	0,37	0,12
Метилбензпирены	0,46	0,50	0,42	1,21	0,76	0,23
Триароматические стероиды	2,44	2,31	2,17	5,80	3,83	1,26
Дибензтиофен	2,52	0,47	0,25	0,0	1,69	0,30
Метилдибензтиофены	21,96	10,10	5,03	6,31	22,90	3,29
Диметилдибензтиофены	43,47	33,84	24,03	37,68	49,46	11,44
СУММА	858,7	681,6	466,2	203,1	698,4	147,1

Концентрация *n*-алканов – наиболее представительной группы поллютантов, как и общее содержание насыщенных УВ, на участке с 6-летним сроком загрязнения с увеличением глубины снижается, а с 9-летним – максимальна на глубине 10–30 см (таблица 13, рисунок 26). Аналогично меняется также содержание изопреноидных алканов и циклогексанов. Иной характер изменений тетра- и пентациклических нафтеновых УВ (стераны и гопаны) и нафтеноароматических триароматических стероидов (таблица 13, рисунок 26). Изменение содержания всех этих соединений идентично и на участке с 6-летним сроком загрязнения с увеличением глубины практически не меняется, а с 9-летним – закономерно снижается. В отличие от остальных насыщенных УВ, содержание бициклических нафтенос снижается с увеличением глубины в почвах обоих участков независимо от возраста загрязнения (таблица 13).

Все группы ароматических УВ, представляющие собой суммы моно-, би-, три-, тетра- и пентациклических соединений, ведут себя при просачивании нефти в дерново-подзолистую почву одинаково (рисунок 27). Их содержание снижается с глубиной в почве участка с 6-летним сроком загрязнения, а на участке с 9-летним все эти соединения концентрируются на глубине 10–30 см. Аналогичное распределение отмечено также для дибензтиофенов (таблица 13).

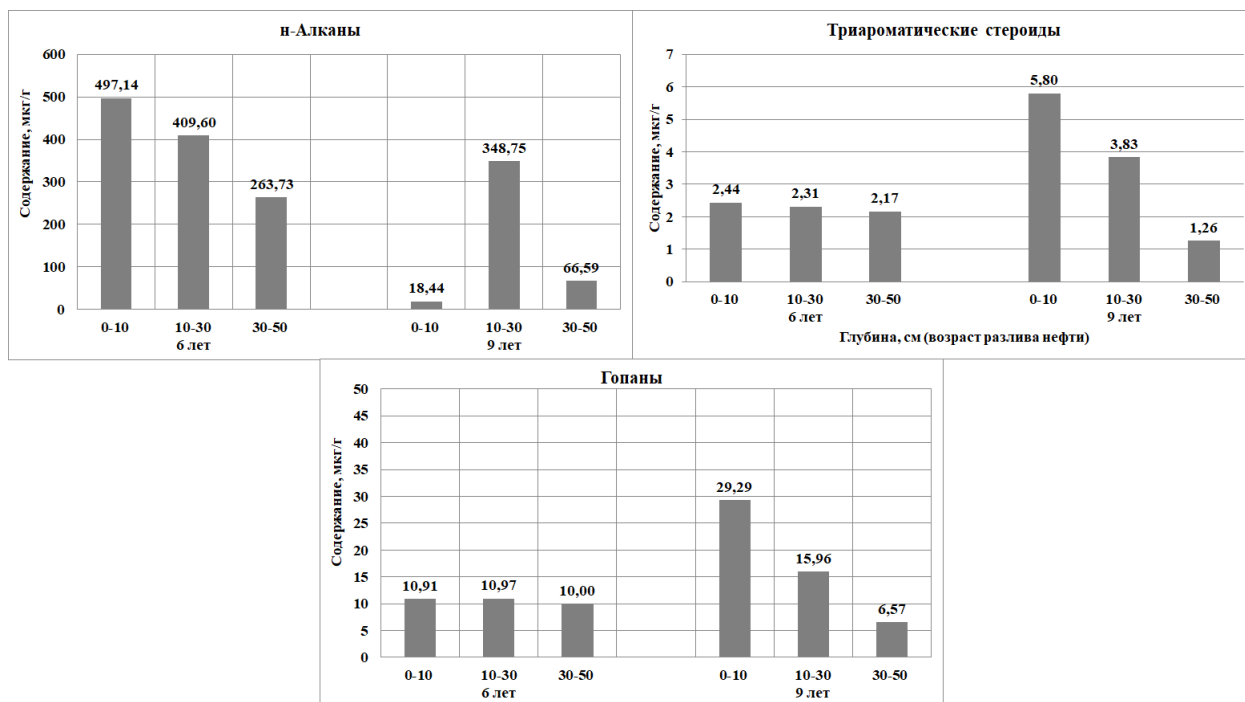
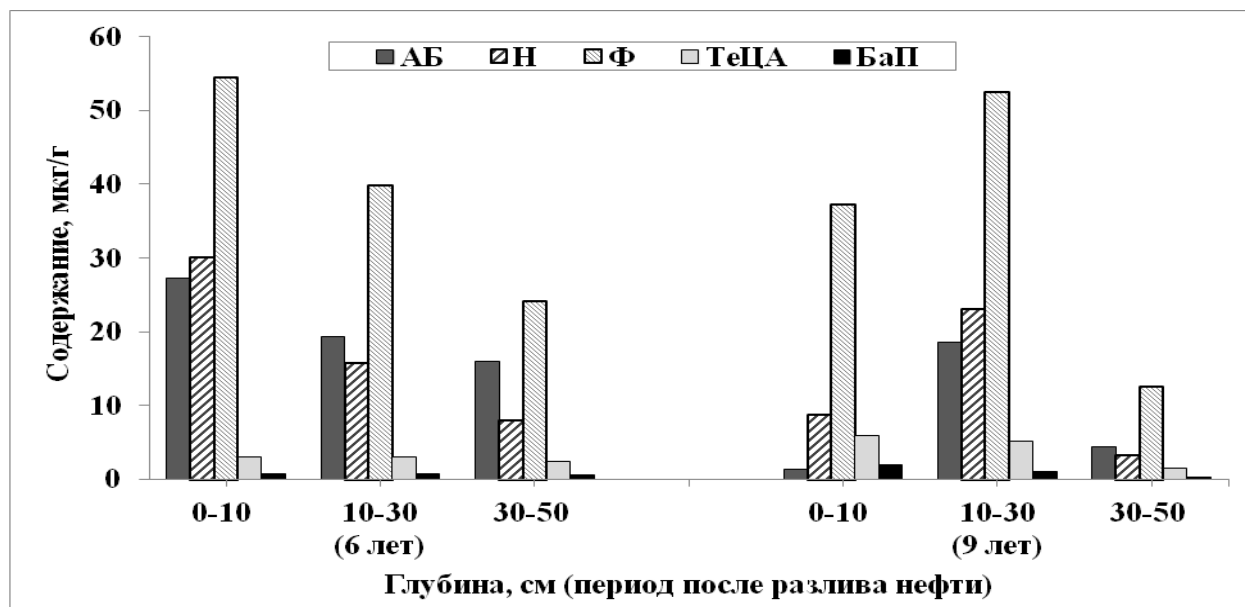


Рисунок 26 – Распределение групп линейных и циклических насыщенных УВ в нефтезагрязненных дерново-подзолистых почвах



АБ – алкилбензолы, Нф – нафталины, Фн – фенантрены, ТеЦА – тетрациклические арены, БП – бензпирены

Рисунок 27 – Распределение групп ароматических УВ в нефтезагрязненных дерново-подзолистых почвах:

С глубиной меняется также индивидуальный состав некоторых групп поллютантов. В составе *n*-алканов (C_{13} – C_{33}) по мере просачивания нефти возрастает доля высокомолекулярных гомологов (рисунок 28). Среднее число атомов углерода в гомологических сериях возрастает вниз по разрезу от 19,4 до 20,5 и от 17,9 до 20,9 на участках с 6-летним и 9-летним сроком загрязнения, соответственно.

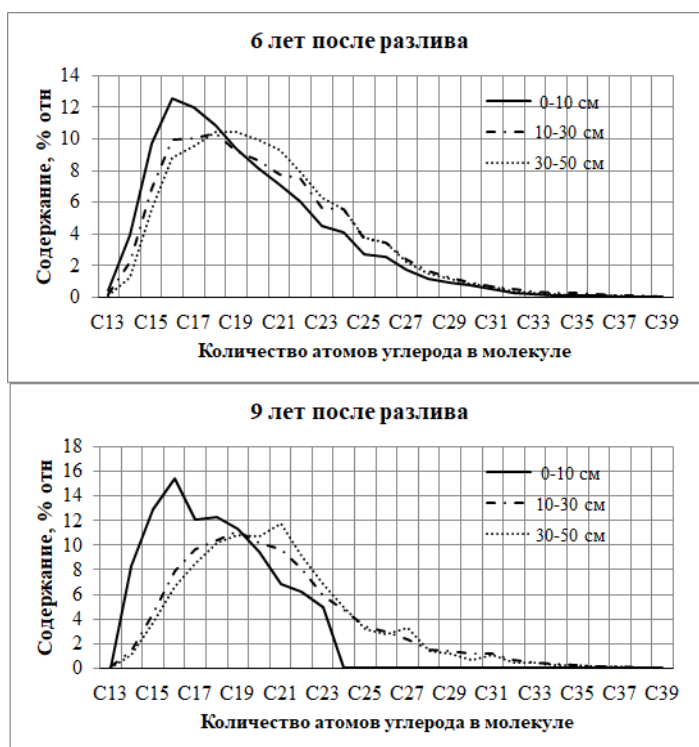


Рисунок 28 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтезагрязненных дерново-подзолистых почвах различного возраста загрязнения

Молекулярно-массовое распределение циклогексанов, представленных гомологами от C_{13} до C_{35} с одним алкильным заместителем нормального строения, в почвах участка с 6-летним сроком загрязнения практически не меняется (рисунок 29). С глубиной значение C_{cp} меняется от 18,9 до 19,0. Иная картина наблюдается на участке с 9-летним сроком загрязнения. С глубиной резко возрастает относительное содержание высокомолекулярных гомологов, в результате C_{cp} увеличивается от 15,2 в слое 0–10 см до 19,8 на глубине 30–50 см.

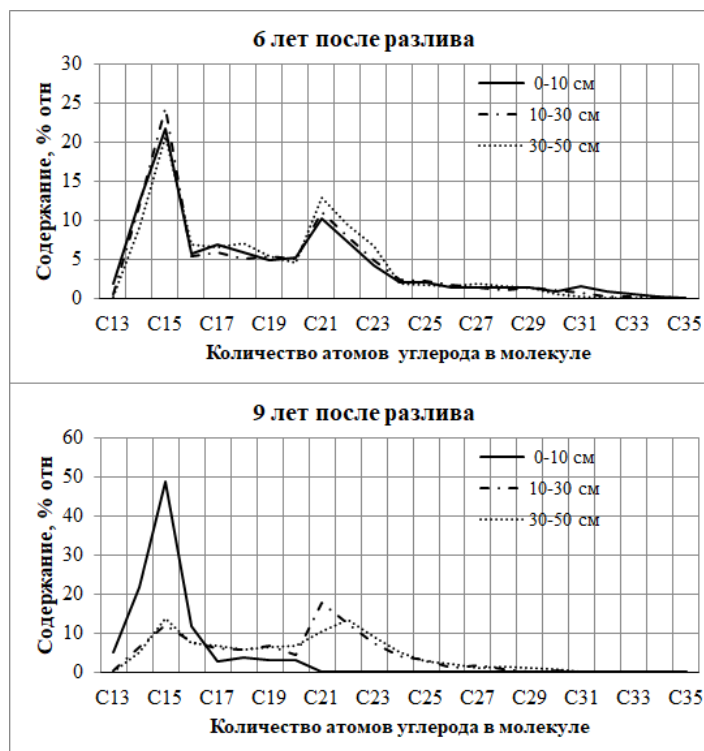


Рисунок 29 – Молекулярно-массовое распределение циклогексанов в нефтезагрязненных дерново-подзолистых почв

ММР *n*-алкилбензолов C_{13} – C_{35} в почвах участка с 6-летним сроком загрязнения довольно равномерное с максимумом, приходящимся на C_{16} и смещающимся с увеличением глубины на C_{17} – C_{19} . Появляется дополнительный максимум на C_{21} , возрастающий с глубиной (рисунок 30). Значение $C_{ср}$ увеличивается от 18,9 до 20,3. На участке с 9-летним сроком загрязнения в верхних 0–10 см в составе алкилбензолов присутствуют только C_{16} – C_{30} , а основной максимум приходится на C_{21} . Ниже по разрезу набор алкилбензолов шире и включает C_{14} – C_{32} , в максимальном количестве присутствует C_{19} . $C_{ср}$ по слоям 0–10, 10–30 и 30–50 см составляет 21,7, 20,7 и 21,2, соответственно.

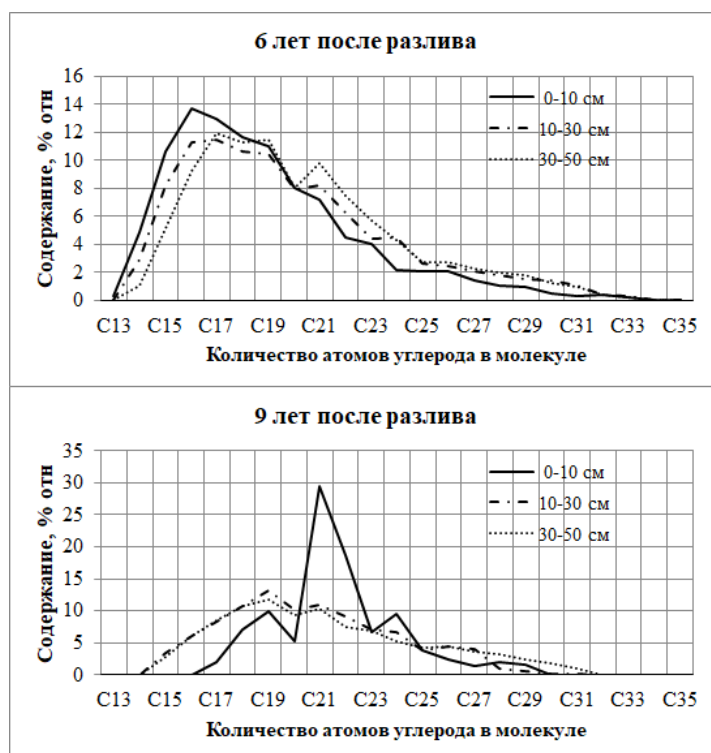


Рисунок 30 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов в нефтезагрязненных дерново-подзолистых почвах

С глубиной меняется также количественный состав нафталинов, фенантронов и других полициклических ароматических УВ.

Нафталины в нефтезагрязненных почвах представлены C_2 -Н, C_3 -Н и C_4 -Н. В поверхностном слое участка с 6-летним сроком загрязнения преобладают C_3 -Н (рисунок 31), а на глубинах 10–30 и 30–50 см – C_4 -Н. В почвенном разрезе на участке с 9-летним сроком нефтяного загрязнения отсутствуют изомеры C_2 -Н, а преобладают во всех почвенных слоях C_4 -Н.

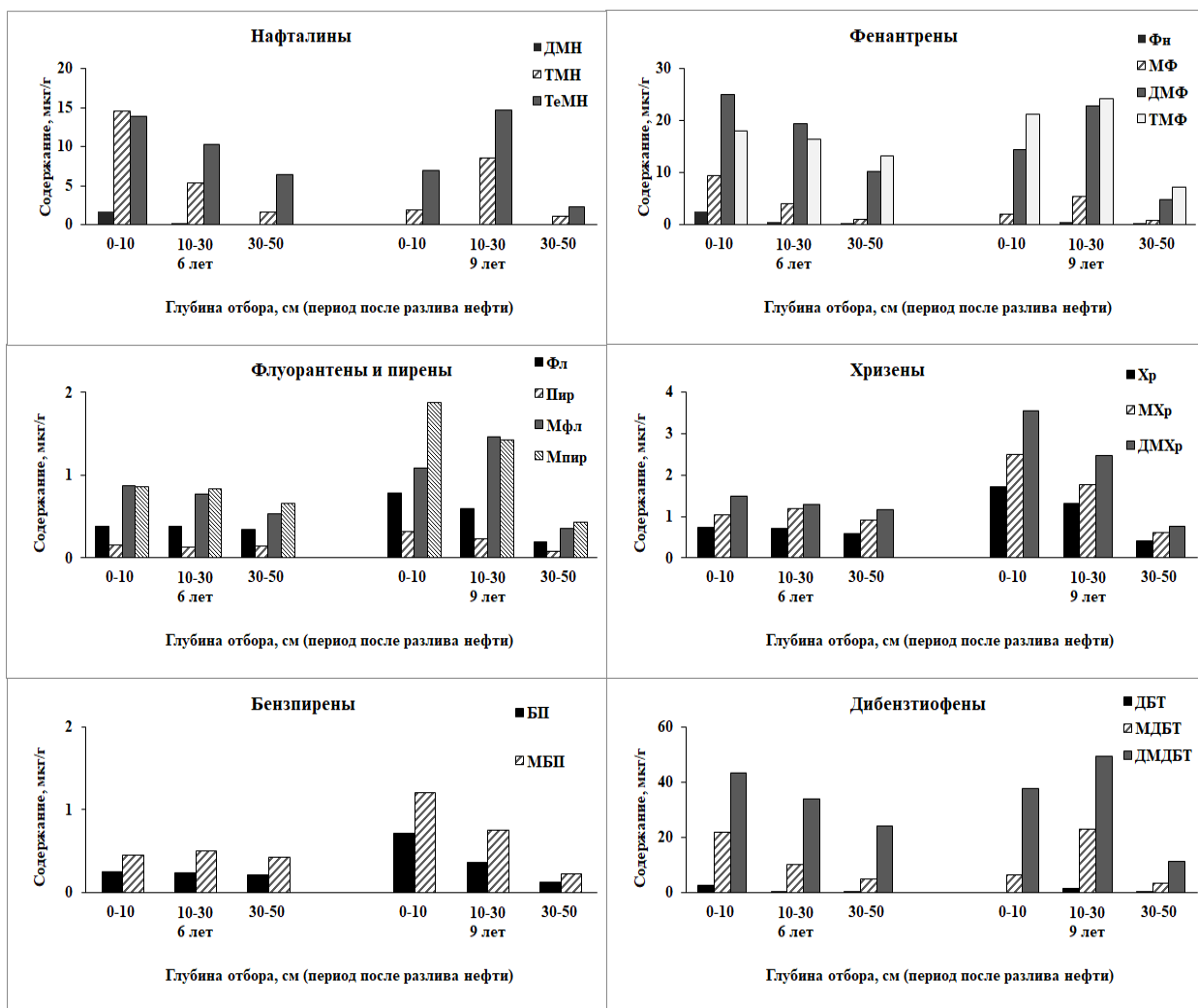


Рисунок 31 – Распределение полициклических ароматических соединений в нефтезагрязненных дерново-подзолистых почвах

Фенантрены в нефтезагрязненных почвах включают Фн и изомеры его гомологов С-Ф, С₂-Ф и С₃-Ф. На всех участках в составе фенантренов преобладают С₂-Ф и С₃-Ф. Содержание всех групп фенантренов в почвах с 6-летним сроком загрязнения снижается с увеличением глубины, в почвах с 9-летним сроком загрязнения они концентрируются на глубине 10–30 см. Аналогичное поведение в почвах зафиксировано также для ДБТ и суммы изомеров его метильных гомологов С-ДБТ и С₂-ДБТ.

В составе тетрациклических ароматических УВ, представленных пиреном, флуорантеном и хризенном, а также изомерами их метилзамещённых гомологов, во всех исследованных образцах установлено

преобладание диметилхризеннов. Их содержание уменьшается с глубиной в почвах участков с 6- и 9-летним сроком загрязнения.

Пентациклические ароматические УВ представлены бензпиреном (БП) и изомерами его метилзамещённых гомологов (МБП). Во всех нефтезагрязнённых почвах метилзамещённые производные количественно преобладают над БП. В почвах участка с 9-летним сроком загрязнения содержание как БП, так и изомеров МБП снижается по мере увеличения глубины мало меняется в почве участка с 6-летним сроком загрязнения.

Индивидуальный состав полициклических нафтеннов с глубиной практически не меняется: для тетрациклических стераннов, представленных изомерами C_{27} , C_{28} и C_{29} с максимальным содержанием C_{28} , для пентациклических гопаннов, состоящих из C_{27} , C_{29} – C_{35} , с доминированием C_{30} и преобладанием изомеров C_{35} над C_{34} , для триароматических стероидов (ТАС), включающих соединения C_{20} , C_{21} , C_{26} – C_{28} .

Таким образом, с увеличением глубины проникновения нефти в дерново-подзолистую почву меняется содержание большинства групп и индивидуальных представителей поллютантов.

Наряду с концентрацией, с глубиной в той, или иной мере, меняется соотношение между отдельными группами соединений.

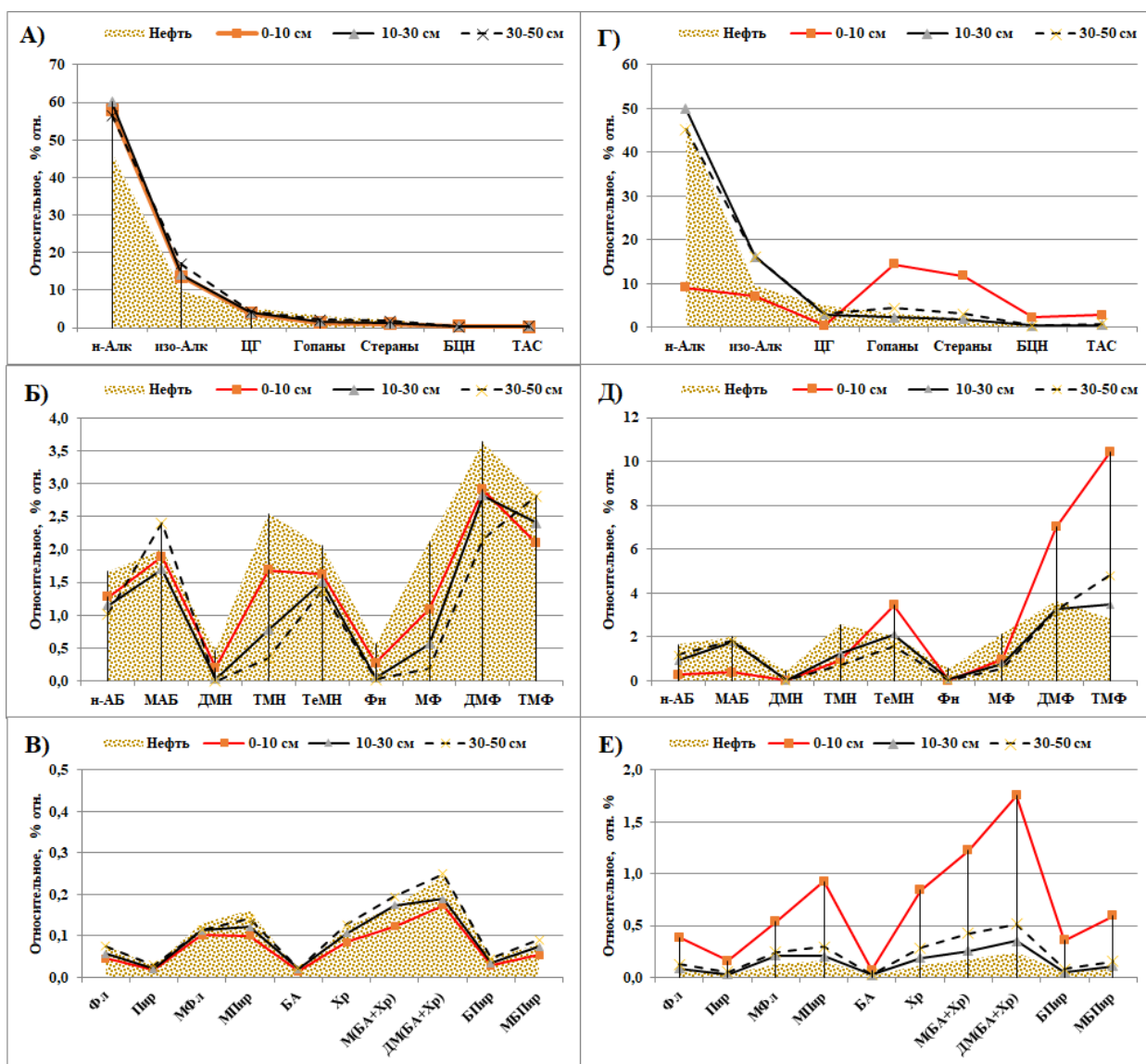


Рисунок 32 – Вклад отдельных классов нефтяных соединений в состав нефти и почвенных поллютантов на участках с 6-летним (А, Б, В) и 9-летним сроком (Г, Д, Е) загрязнением

Доля ациклических структур (*n*- и *изо*-алканов) и метилалкилбензолов в составе поллютантов почвенного разреза участка с 6-летним сроком загрязнения выше, чем в исходной нефти (рисунки 32 А, Б). Относительное содержание нафтеновых УВ с одним шестичленным циклом и длинным алкильным заместителем, а также, би-, тетра- и пентациклических нафтенов, нафтеноаренов, а также триметилфенантронов, тетра- и пентациклических аренов в слое 30–50 см соответствует доли этих соединений в разлившейся нефти (рисунки 32 А, Б). По всему разрезу понижено содержание *n*-алкилбензолов, всех представителей нафталинов, большинства фенантронов,

а на глубине 0–30 см – тетра- и пентациклических ароматических УВ (рисунок 32 Б, В). Вниз по разрезу почвы участка с 6-летним сроком загрязнения в составе моно-, би- и трициклических аренов наблюдается незначительное возрастание доли C_4 -Н, а в слое 30–50 см также метилалкилбензолов и C_3 -Ф.

При переходе от слоя 10–30 см к подстилающим 30–50 см участка с 9-летним сроком загрязнения увеличивается, как и на участке с 6-летним сроком загрязнения, относительное содержание триметилфенантронов. Значительно больше отличается от остальных вклад отдельных классов нефтяных соединений в состав поллютантов, присутствующих в приповерхностном (0–10 см) слое почвы на участке с 9-летним сроком загрязнения. В составе поллютантов этого слоя резко понижена доля *n*-алканов и ЦГ (рисунок 32 Г), *n*-АБ и МАБ (рисунок 32 Д), одновременно высокое относительное содержание тетра- и пентациклических нафтеновых структур, полиметилзамещенных нафталинов и фенантронов, а также большинства тетра- и пентациклических ароматических УВ (рисунки 32 Г, Д, Е). Такое распределение отдельных соединений в составе поллютантов может быть обусловлено высокой степенью биodeградации нефти, попавшей на поверхность почвы 9 лет назад. Об этом свидетельствует высокое значение K_i (2,4), тогда как в нефти K_i составляет 0,65, а в других образцах загрязненных пород не превышает 1,5.

Трициклические серосодержащие дибензтиофены в составе поллютантов обоих участков распределены аналогично вкладу отдельных представителей трициклических УВ фенантронов (рисунки 32 Б, Д) в почвах соответствующего участка.

Различия в трансформации разлившейся нефти Месторождения-1 в почвах двух исследованных разрезов являются, по всей вероятности, следствием нахождения участка с 6-летним сроком загрязнения в котловине с повышенным уровнем влажности. В котловине отсутствует выраженный вертикальный водо- и воздухообмен, что препятствует удалению лёгких

фракций и ограничивает биоразложение нефтяных поллютантов в верхних горизонтах. В отличие от этого, на участке с 9-летним сроком загрязнения за длительное время происходили испарение и вымывание летучих компонентов, избирательная биodeградация наиболее доступных углеводородов, а также накопление более стойких полициклических соединений.

Нефть Месторождения-2, как уже упоминалось, отличается от нефти Месторождения-1 меньшей плотностью, содержит меньше серосодержащих соединений и больше насыщенных УВ (таблица 14).

Исследование состава и содержания нефтяных компонентов в почвах одного из участков Месторождения-2, отобранных через один год после нефтяного загрязнения, показало повышенное содержание поллютантов в приповерхностном 0–10 см слое и минимальное – в почвах с глубины 10–30 см (таблица 14).

Таблица 14 – Содержание групп идентифицированных соединений в высушенных нефтезагрязненных дерново-подзолистых почвах Месторождения-2

Соединения	0–10 см	10–30 см	30–50 см
Содержание, мкг/г			
<i>n</i> -Алканы	103,5	44,7	89,9
Изоалканы	31,2	6,1	14,6
Циклогексаны	13,15	3,26	6,07
Гопаны	0,81	0,51	0,55
Стераны	1,45	0,77	0,83
Сесквитерпаны	1,15	0,1	0,25
Триароматические стероиды	0,23	0,11	0,12
Алкилбензолы	5,06	1,25	2,83
Метилалкилбензолы	9,45	2,46	4,96
Нафталин	0,08	0	0

Продолжение таблицы 14

Метилнафталины	1,46	0,2	0,47
Диметилнафталины	6,2	1,1	2,96
Триметилнафталины	10,7	2,2	6
Тетраметилнафталины	10,8	2,9	7,54
Фенантрены	0,75	0,28	0,64
Метилфенантрены	3,92	1,48	3,19
Диметилфенантрены	8,6	4,34	6,35
Триметилфенантрены	6,99	3,24	4,4
Флуорантен	0,13	0,08	0,1
Пирен	0,05	0,03	0,04
Метилфлуорантены	0,25	0,12	0,17
Метилпирены	0,21	0,11	0,14
Бензантрацен	0,02	0,01	0,02
Хризен	0,15	0,07	0,09
Метил (Бан+хризен)	0,18	0,09	0,11
Диметил (Бан+хризен)	0,18	0,11	0,06
Бензпирен	0,02	0,01	0
Метилбензпирены	0,02	0,01	0
Диметилдибензтиофены	12,5	5,61	9,39
Дибензтиофен	2	0,59	1,55
Метилдибензтиофены	8,9	3,13	7,09
Сумма поллютантов	240,2	84,9	170,5

По всему разрезу среди поллютантов в почвах доминируют *n*-алканы. Содержание изопреноидных алканов в 3–7 раз ниже, а пентациклические арены присутствуют в следовых количествах. Почвы слоя 10–30 см отличаются от остальных, наряду с пониженной общей концентрацией поллютантов, преобладанием фенантронов над нафталинами (рисунок 33). Это связано со значительным снижением в слое 10–30 см содержания тетраметилнафталинов (рисунок 34) и исчезновением на глубине больше 10

см незамещенного нафталина, хотя вклад этого соединения в изменение концентрации нафталинов незначителен, поскольку его концентрация в приповерхностном слое 0–10 см мала (таблица 14).

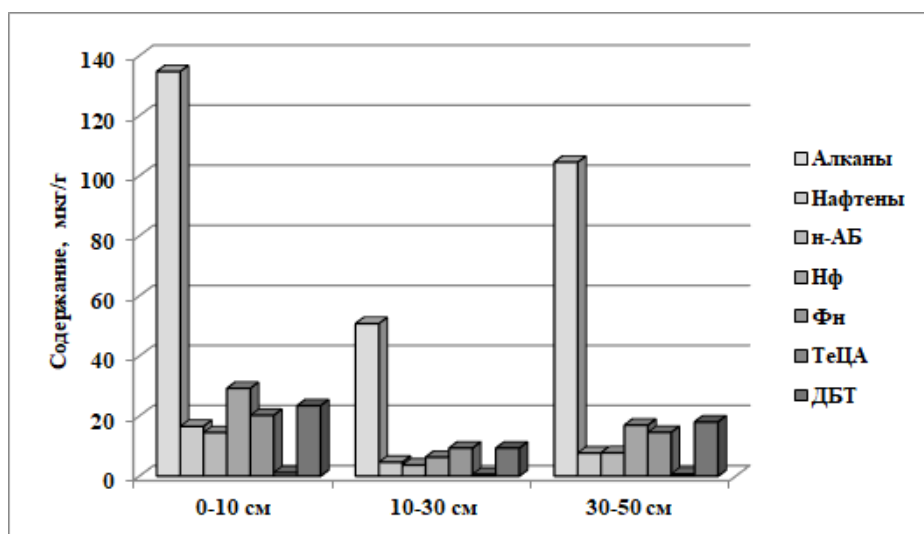


Рисунок 33 – Содержание основных классов нефтяных соединений в почвах Месторождения-2 через год после загрязнения

В то же время, характер молекулярно-массового распределения большинства групп ПАУ и дибензтиофенов в почвах Месторождения-2 с увеличением глубины практически не меняется (рисунок 34). Только в составе хризенов в слое 10–30 см, в отличие от остальных, в которых максимальна концентрация монометилзамещенных, преобладают диметилзамещенные структуры.

Насыщенные УВ, представленные в нефтезагрязненных почвах алифатическими нормальными и изопреноидными алканами, нафтенами с одним (алкилциклогексаны), двумя (сесквитерпаны), четырьмя (стераны) и пятью (гопаны) конденсированными циклами. По всему исследованному почвенному разрезу доминируют алифатические структуры. В составе нафтеновых УВ преобладают алкилциклогексаны, а среди полициклических нафтенов – тетрациклические стераны.

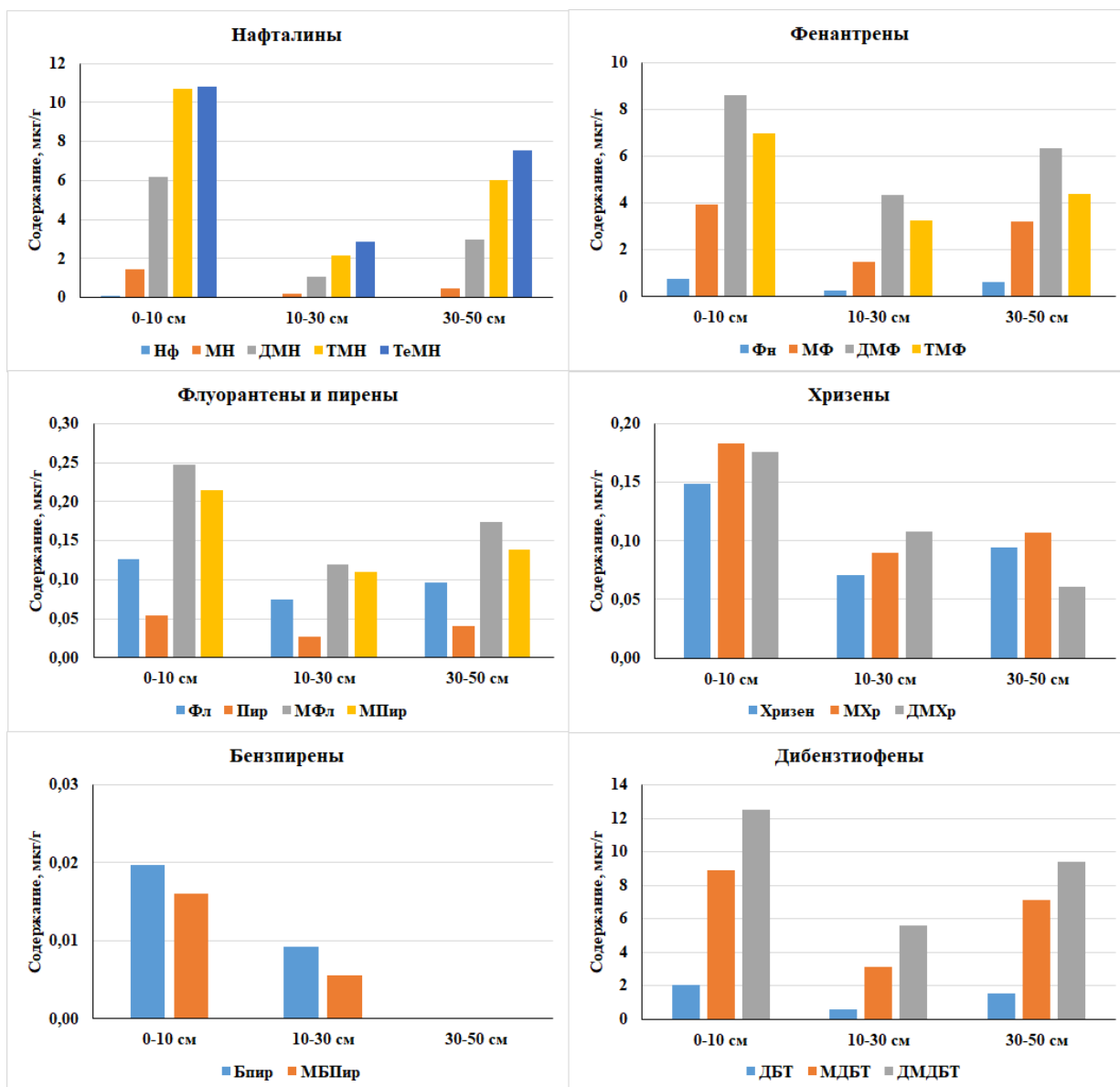


Рисунок 34 – Распределение групп полициклических ароматических соединений в почвах Месторождения-2

В отличие от алифатических УВ, моно- и бициклических нафтен, содержание которых в интервале 10–30 см значительно ниже, чем в выше- и нижележащих слоях, концентрация стеранов и гопанов, а также триароматических стероидов – структурных аналогов стеранов с тремя дегидрированными кольцами, уменьшаясь на глубине 10–30 см, ниже почти не меняется (рисунок 35).

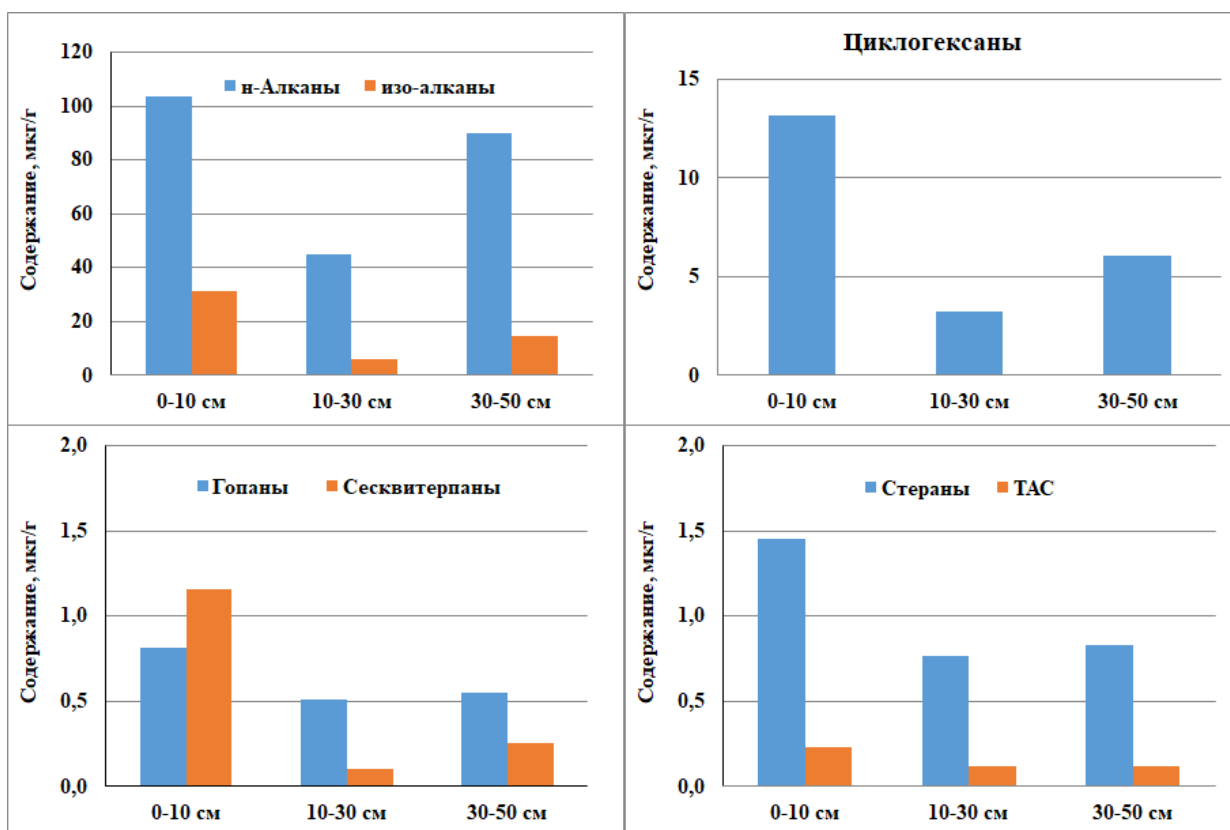


Рисунок 35 – Распределение групп насыщенных УВ и триароматических стероидов в почвах Месторождения-2

Индивидуальный состав *n*-алканов в нефти и в загрязненной ею почве включает гомологи от C_{13} до C_{35} (рисунок 36). В нефти в максимальном количестве присутствуют гомологи C_{15} и C_{16} с последующим снижением концентрации по мере увеличения количества атомов углерода в молекулах. В верхнем слое почвы в составе *n*-алканов, наряду с C_{16} , повышено содержание C_{17} – C_{21} . На глубине 30–50 см максимум распределения приходится на C_{18} , а в интервале 10–30 см, в котором содержание всех нефтяных соединений минимально, в высокомолекулярной области отчетливо преобладают нечетные C_{23} – C_{31} *n*-алканы, характерные для биологических систем.

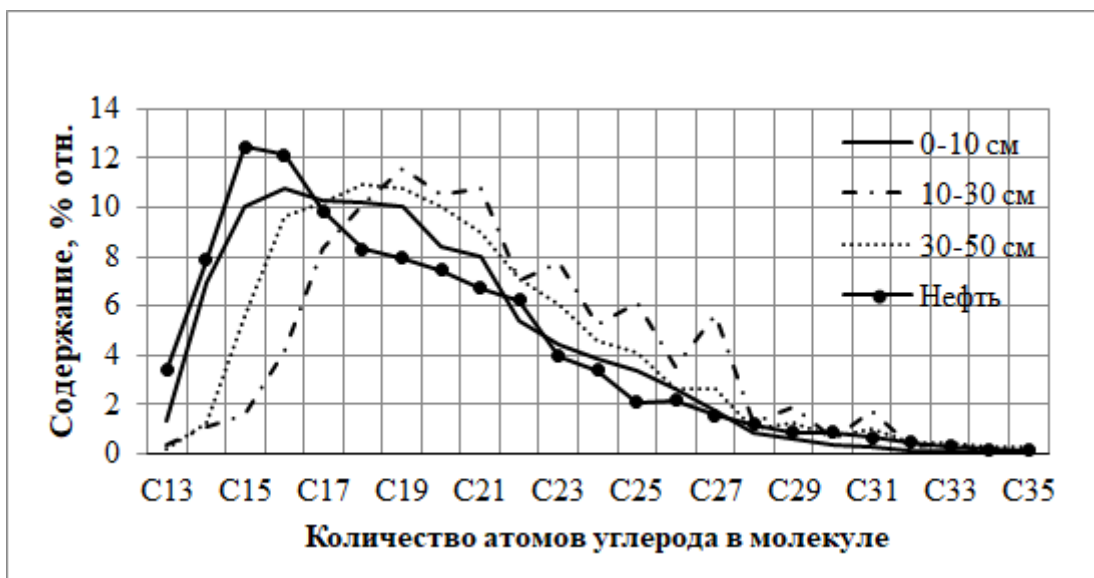


Рисунок 36 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефти и нефтезагрязненных породах Месторождения-2

Возможно, при формировании слоя 10–30 см, происходило поступление значительных количеств разложившегося растительного материала, что обусловило накопление биогенных *n*-алканов и соединений, зафиксированных в составе алифатической фракции, включая сквален, тараксерен и диплоптен. При этом содержание указанных биомаркеров уступает концентрациям биоалканов, в связи с чем их влияние следует рассматривать в совокупности с общим вкладом органического вещества биогенного происхождения. Такое обогащение может приводить к частичному заполнению порового пространства и изменению доступности сорбционных центров, что сопровождается снижением сорбционной емкости данного интервала и способствует миграции части нефтяных компонентов в нижележащие слои.

Изопреноидные алканы включающие гомологи C₁₅–C₂₁ в верхнем слое почвы распределены аналогично исходной нефти (рисунок 37).

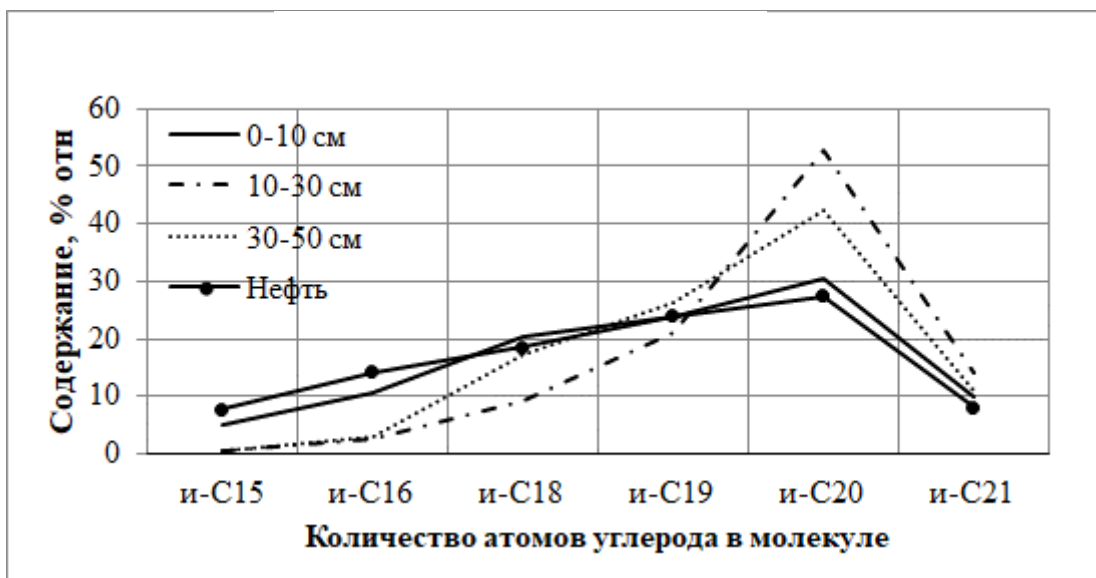


Рисунок 37 – Молекулярно-массовое распределение изопреноидных алканов в нефти и нефтезагрязненных породах Месторождения-2

В интервале 10–30 см резко возрастает относительное содержание фитана (*i*-C₂₀) и падает – остальных представителей с меньшей молекулярной массой. В нижележащих 30–50 см распределение изо-алканов вновь приближается к нефтяному, но с несколько большим, чем в нефти и меньшим, чем в слое 10–30 см содержанием фитана.

Вид молекулярно-массового распределения циклогексанов в почвах практически полностью повторяет его в нефти, за исключением содержания в почве в интервалах 10–30 и 30–50 см доминирующих в нефти более высокой концентрации гомологов C₁₈–C₂₇ и низкой концентрации циклогексанов C₁₅ и C₁₆ (рисунок 38).

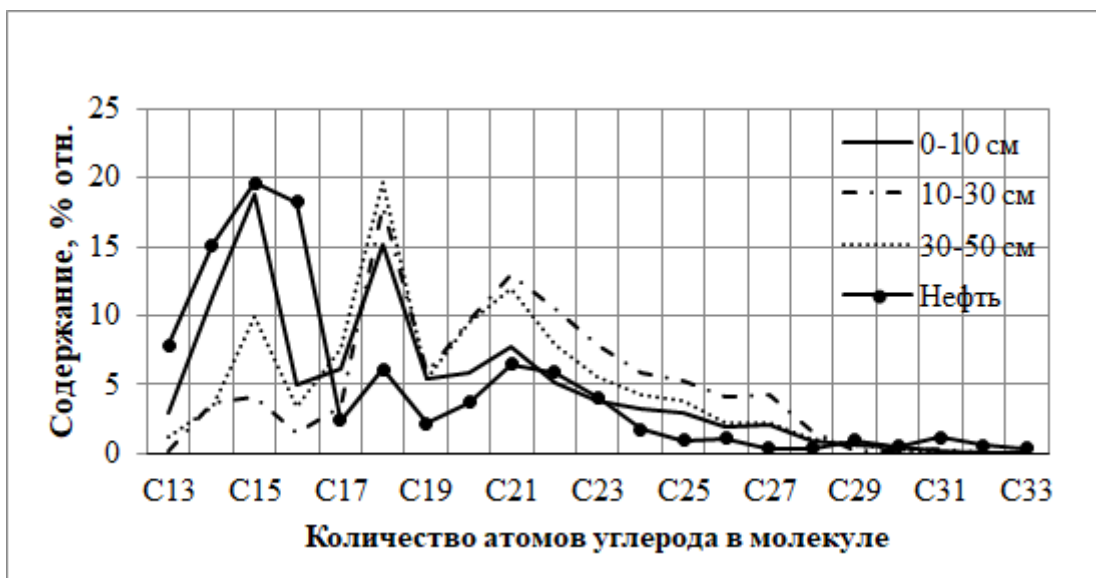


Рисунок 38 – Молекулярно-массовое распределение циклогексанов в нефти и нефтезагрязненных породах Месторождения-2

Максимум молекулярно-массового распределения алкил- и метилалкилбензолов вниз по почвенному разрезу незакономерно смещается в область более высоких молекулярных масс (рисунки 39, 40) с наиболее ярко выраженным смещением на глубине 10–30 см.

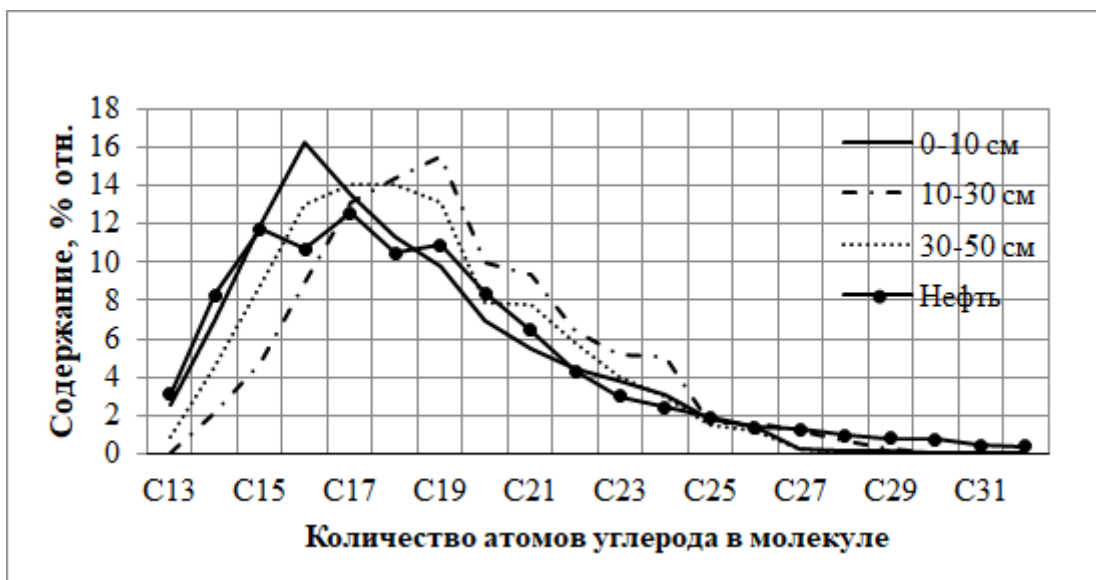


Рисунок 39 – ММР алкилбензолов в нефти и нефтезагрязненных породах Месторождения-2

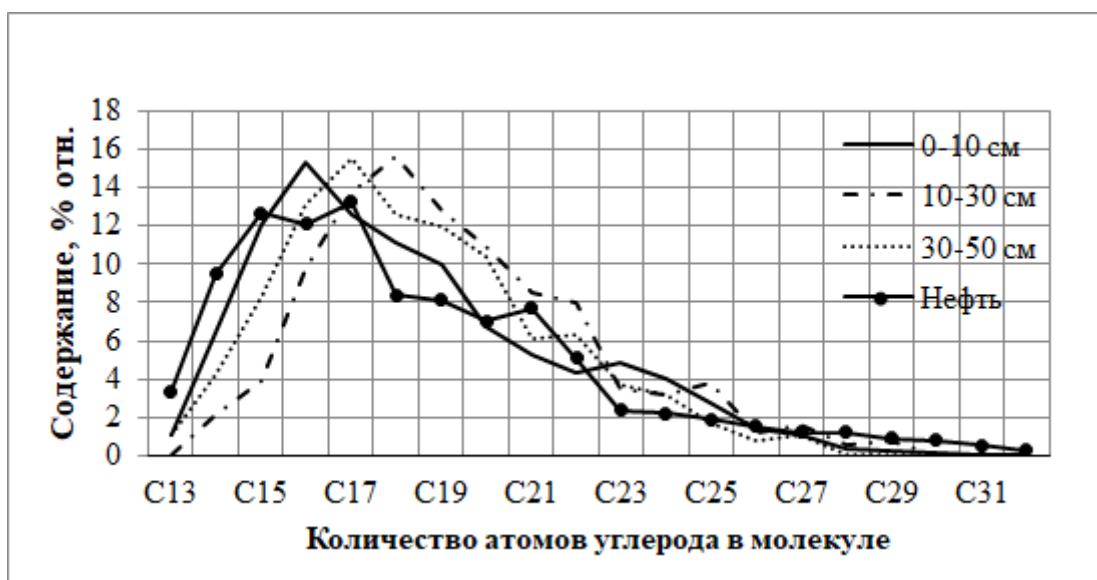


Рисунок 40 – ММР метилалкилбензолов в нефти и нефтезагрязненных породах Месторождения-2

В целом, для соединений с длинными алкильными цепями среднее число атомов углерода в гомологических сериях (C_{cp}) при переходе от нефти к почве в большинстве групп соединений, за исключением алкилбензолов, возрастает, и максимально для всех этих групп поллютантов в слое почвы на глубине 10–30 см (таблица 15). На глубине 30–50 см C_{cp} для них больше, чем в нефти и приповерхностном слое почвы, но ниже, чем зафиксированное на глубине 10–30 см.

Таблица 15 – Среднее число атомов углерода гомологических серий отдельных видов соединений в нефти Месторождения-2 и в почве

Глубина отбора, см	Нефть	0–10	10–30	30–50
<i>n</i> -Алканы	18,9	19,1	21,3	20,3
<i>изо</i> -Алканы	18,5	18,6	19,4	19,1
ЦГ	17,6	18,5	20,8	19,7
Алкилбензолы	18,5	18,0	19,4	18,6
Метилалкилбензолы	19,1	18,9	18,8	20,1

Индивидуальный состав присутствующих в почве полициклических нафтенов: тетрациклических стеранов, представленных изомерами C_{27} , C_{28} и C_{29} , среди которых преобладают присутствующие в близких концентрациях

C₂₇ и C₂₈, пентациклических гопанов, состоящих из C₂₇, C₂₉–C₃₄, с доминированием C₃₀ и триароматических стероидов, включающих соединения C₂₀, C₂₁, C₂₆–C₂₈ (максимальное содержание C₂₀), с увеличением глубины практически не меняется.

Вклад отдельных классов соединений в состав поллютантов на фоне их относительного содержания в разлившейся нефти (рисунок 36) демонстрирует снижение на 13 % доли *n*-алканов в приповерхностном слое почвы по сравнению с нефтью, а доля в составе поллютантов изо-алканов на 3 % возрастает (рисунок 36А). В более глубоких почвенных слоях относительное содержание обеих групп алканов мало отличается от нефтяного. Близок к нефтяному и вклад в состав почвенных поллютантов остальных представителей насыщенных УВ, фиксируемый по всему исследованному разрезу.

По сравнению с нефтью доля в составе поллютантов моно-, би- и трициклических ароматических УВ в почвах выше (рисунок 33Б). Исключение составляют нафталины, вклад которых в состав поллютантов почвы на глубине 10–30 см, несколько меньше, чем в нефти, а доля незамещенных нафталена и фенантрена идентична их доли в нефти. Относительное содержание тетрациклических аренов в составе почвенных поллютантов в большинстве случаев (особенно в слое почвы на глубине 10–30 см) выше, чем в нефти (рисунок 36В), а пентациклических – понижена.

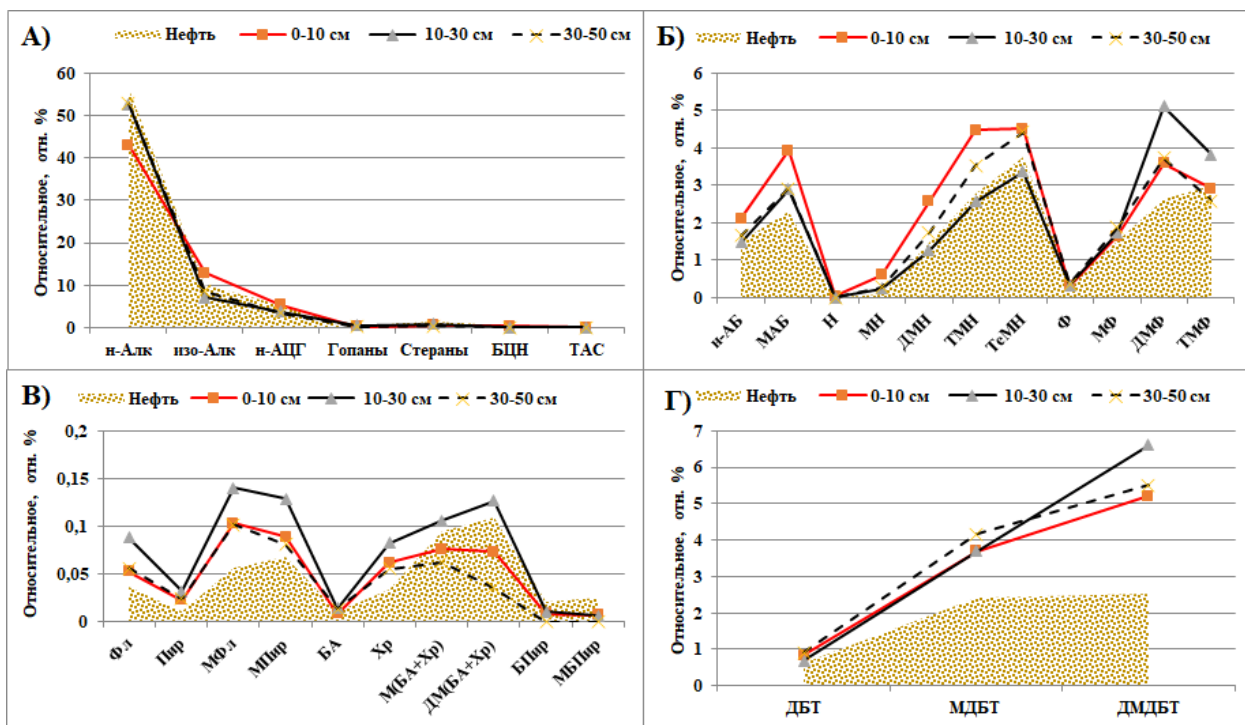


Рисунок 41 – Вклад отдельных классов нефтяных соединений в состав поллютантов в почвах Месторождения-2: А – насыщенных УВ и триароматических стероидов, Б – моно-, би- и трициклических аренов, В – тетра- и пентациклических аренов, Г – дибензтиофенов

Вклад в состав поллютантов незамещенного дибензтиофена близок к наблюдаемому в нефти, а его метил- и диметилзамещенных производных – существенно превышает их относительное содержание в нефти (рисунок 41Г). Следовательно, метил- и диметилдибензтиофены сохраняются в почве дольше и накапливаются в большей степени, чем незамещённый ДБТ.

Таким образом, через 1, 6 и 9 лет после разлива нефти в 0–50 см разрезах дерново-подзолистых почв был выявлен широкий спектр нефтяных соединений, включающих C_{13} – C_{39} нормальные и C_{19} , C_{20} изопреноидные алканы, C_{13} – C_{30} алкилциклогексаны, C_{15} и C_{16} сесквитерпаны, C_{27} , C_{29} – C_{35} гопаны, C_{27} – C_{29} стераны, C_{21} , C_{22} , C_{26} – C_{28} триароматические стероиды, C_{13} – C_{35} *n*-алкилбензолы и метилалкилбензолы, метилзамещённые нафталины, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензпирен, дибензотиофен и их метилзамещённые производные.

Распределение нефтяных углеводородов в дерново-подзолистых почвах характеризуется изменением их состава между горизонтами почвенного профиля. Во всех слоях почвы сохраняется набор соединений, присущий для исходной нефти, однако их соотношение различается. При перемещении поллютантов по профилю проявляются процессы фракционного разделения: вниз по разрезу изменяется молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, алкилбензолов и циклогексанов, в составе которых увеличивается доля высокомолекулярных углеводородов. В то же время полициклические нафтеновые и нафтеноароматические УВ – гопаны, стераны и триароматические стероиды – сохраняют стабильное соотношение индивидуальных представителей в разных горизонтах, что свидетельствует об их устойчивости в почвенной среде.

Со временем в почвах фиксируется уменьшение относительного содержания низкомолекулярных УВ, прежде всего *n*-алканов и алкилбензолов (<C₁₆) и изменение соотношения отдельных углеводородных групп в сторону увеличения доли высокомолекулярных *n*-алканов, ЦГ и высокомолекулярных алкилбензолов снижаются доли лёгких соединений и увеличивается относительное содержание соединений с более длинной углеводородной цепью. При этом постоянство состава полициклических нафтеновых и нафтеноароматических УВ подчёркивает их информативность для идентификации источника нефтяного материала.

По сравнению с дерново-подзолистыми почвами, торфяные характеризуются более высокими концентрациями нефтяных поллютантов, обусловленными значительной сорбционной емкостью торфа по отношению к нефтяным компонентам. Кроме того, в торфе фиксируется менее интенсивное разложение поллютантов во времени несмотря на то, что в верхнем слое торфа более активно протекают процессы биodeградации нефтяных компонентов вследствие широкого развития в нем аборигенной микрофлоры. Снижение содержания поллютантов в дерново-подзолистых

почвах связано, по-видимому, с каталитическим и адсорбционным влиянием минеральных компонентов.

Анализ совокупности полученных данных показывает, что для большинства групп петрогенных поллютантов наблюдается изменение характера распределения их по разрезу и в связи с возрастом загрязнения. При этом в большинстве происходит перегруппировка их индивидуального состава. Тем не менее, обнаружено, что во всех исследованных почвах стабильным является состав полициклических нафтеновых и нафтоароматических структур, который сохраняется в почвах независимо от глубины проникновения загрязнения и его возраста. Это позволяет рассматривать стераны, гопаны и триароматические стероиды как молекулярные маркеры источника петрогенного загрязнения, сохраняющие исходные характеристики нефти даже спустя десятилетия после разлива.

Наряду с этим, выявлено общее для почв различного гранулометрического состава изменение состава петрогенных поллютантов по мере их перемещения вниз по профилю почвы, заключающееся в возрастании доли более высокомолекулярных структур в составе соединений с длинными алкильными цепями. Это выражается в увеличении среднего числа атомов углерода в гомологических сериях, обозначенное как $C_{ср}$ (рисунок 42).

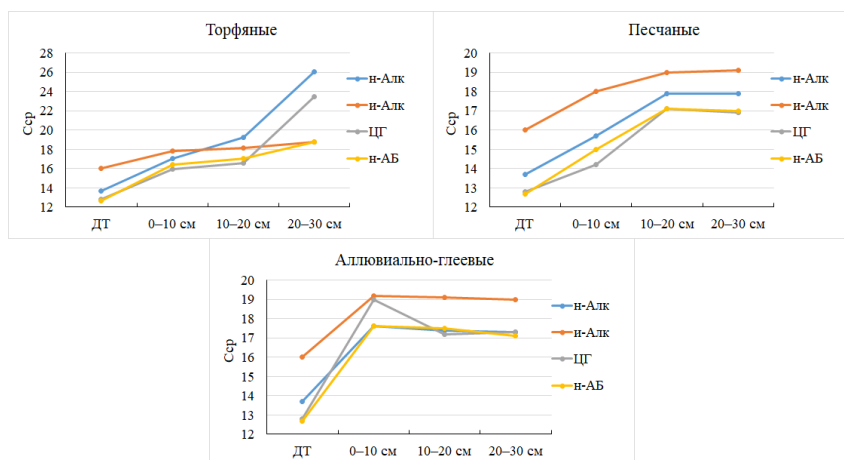


Рисунок 42 – Изменение $C_{ср}$ в гомологических сериях нефтяных поллютантов по профилю в почвах различного гранулометрического состава

Такая тенденция фиксируется при загрязнении почвы как дизельной фракцией, так и нефтью. При этом, если в случае дизельной фракции увеличение S_{cp} выражено явно, для нефти это видно не так отчетливо, особенно для торфяной почвы, отличающейся присутствием большого количества биологических органических соединений, в частности, *n*-алканов. Видимо, дифференциация нефтяных УВ в почвах затруднена вследствие снижения адсорбционных свойств почвы за счет влияния присутствующих в нефти асфальто-смолистых компонентов (рисунок 43).

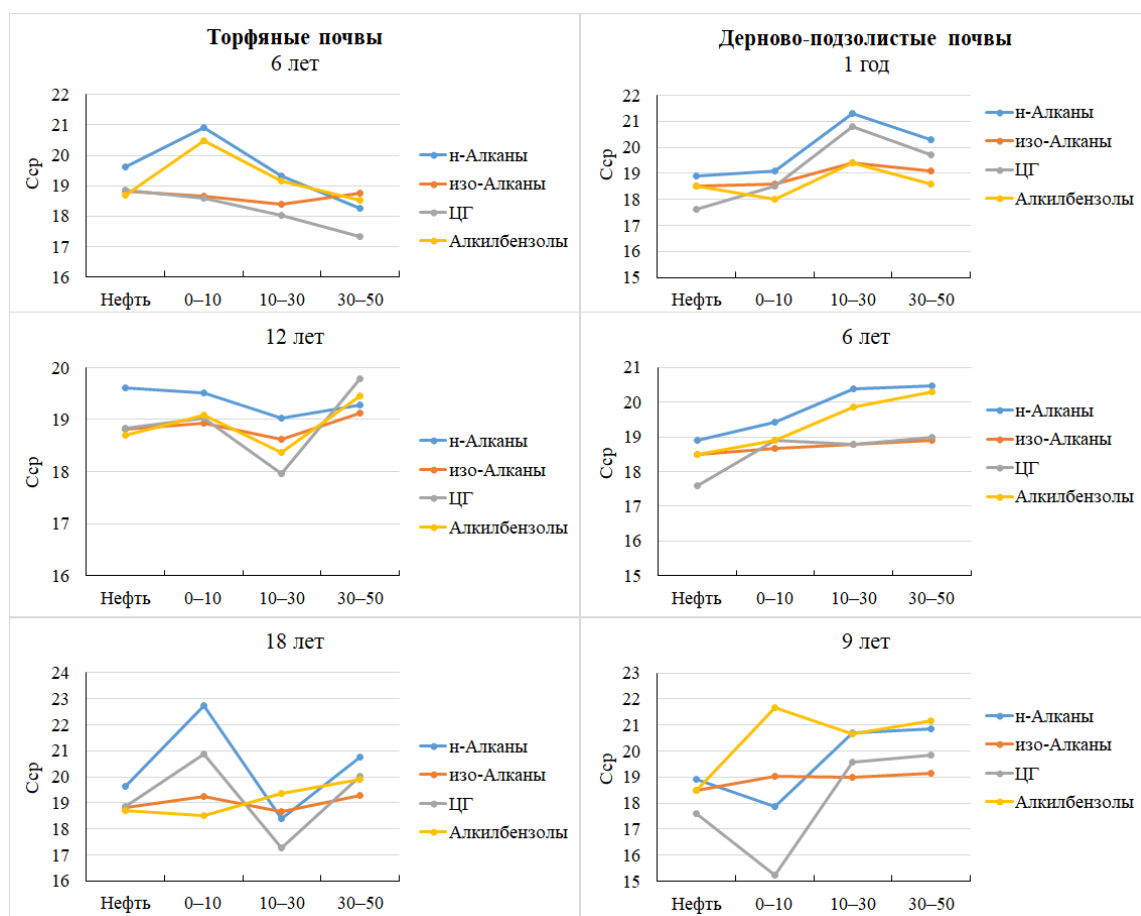


Рисунок 43 – Изменение S_{cp} в гомологических сериях нефтяных поллютантов в торфяных и дерново-подзолистых почвах при различном возрасте загрязнения

Следовательно, независимо от типа почвы, дифференциация состава поллютантов в процессе их перемещения внутри почвы происходит преимущественно в соответствии с размером молекул, т.е. несмотря на различия в строении поведении отдельных классов соединений,

перераспределение нефтяных поллютантов в почвах подчиняется общей закономерности молекулярно-размерной дифференциации.

Через 6 лет после разлива выраженной тенденции к увеличению C_{cp} по профилю в торфяных почвах не наблюдается. Для большинства групп соединений значения в слое 30–50 см по сравнению с 0–10 см остаются на сопоставимом уровне или несколько ниже. Незначительное повышение фиксируется только для изопреноидных алканов. На данном этапе процессы трансформации и перераспределения поллютантов ещё не привели к формированию направленной тенденции увеличения C_{cp} вниз по профилю.

Через 12 лет картина меняется: для ЦГ и алкилбензолов отчётливо проявляется увеличение C_{cp} от верхнего слоя к нижнему. Изопреноидные алканы также демонстрируют рост, тогда как *n*-алканы сохраняют близкие значения по профилю.

Через 18 лет для *n*-алканов отмечается снижение C_{cp} в нижнем слое по сравнению с поверхностным, что может быть связано с формированием нового слоя торфа, визуально фиксируемого в ходе полевых наблюдений, и, соответственно, изменением состава органического вещества. Изопреноидные алканы и алкилбензолы при этом демонстрируют увеличение C_{cp} к глубине. Для ЦГ направленной тенденции к росту не прослеживается.

Таким образом, формирование тенденции увеличения C_{cp} вниз по профилю наиболее отчётливо проявляется через 12 лет после разлива, тогда как на 6-летнем этапе она ещё не сформирована, а через 18 лет динамика становится более сложной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сопоставление распределения компонентов дизельного топлива в торфяных и песчаных почвах показывает одинаковую направленность изменений в них состава углеводородов, также, как и в случае нефтяных компонентов в торфяных и дерново-подзолистых почвах. Наблюдаемая дифференциация – возрастание вниз по разрезу доли высокомолекулярных и разветвлённых соединений – обусловлена, видимо, процессами эксклюзионной хроматографии в разрезе всех этих типах почв. Нарушение выявленной закономерности в прибрежных пойменных почвах обусловлено перемешиванием слоев при поступлении дизельного топлива из водного потока.

2. Основным зафиксированным отличием распределения компонентов дизельного топлива в торфяной почве является практически полное исчезновение поллютантов на глубине 20–30 см (снижение более чем в 200 раз по сравнению с приповерхностным слоем). В песчаной почве их суммарное содержание на этой глубине снижается менее чем в 2 раза. Это обусловлено существенно более низкой сорбционной способностью песчаного материала по сравнению с торфом.

3. В исследованных образцах нефтезагрязненных почв с увеличением времени после разлива наблюдается снижение содержания низкомолекулярных углеводородов и возрастание относительной доли более тяжелых соединений, что отражает процессы миграции, сорбции и перераспределения нефтяных компонентов во времени, а дифференциация поллютантов в процессе перемещения внутри почвы происходит преимущественно в соответствии с размером молекул. В торфяных почвах изменения состава поллютантов наиболее выражены в приповерхностном слое, тогда как в дерново-подзолистых почвах трансформация загрязнения охватывает весь почвенный профиль. При этом максимальные концентрации формируются в интервале 10–30 см.

4. В приповерхностных горизонтах почв, особенно в торфяных, изменение состава нефтяных поллютантов в определенной мере обусловлено биодegradацией. Ее результатом является снижение содержания *n*-алканов, преимущественно низкомолекулярных гомологов, увеличение относительной доли изопреноидных алканов и рост значения изопреноидного коэффициента (K_i). С глубиной влияние биодegradации ослабевает, и определяющими становятся процессы сорбции и перераспределения компонентов.

5. Обнаружено, что наиболее устойчивой частью нефтяного материала, сохраняющей исходное соотношение индивидуальных представителей при его перераспределении в обоих исследованных типах почвы, являются полициклические нафтеновые (гопаны и стераны) и нафтеноароматические (триароматические стероиды) углеводороды.

6. В торфяных почвах изменения состава углеводородов с увеличением времени после загрязнения наиболее отчетливо проявляются в верхнем слое (0–10 см). Направление этих изменений зависит от класса углеводородов: для *n*-алканов, ЦГ наблюдается повышение числа атомов углерода в усредненных молекулах, для алкилбензолов – снижение, а для ПАУ, изо-алканов отсутствие выраженной динамики.

7. Более глубокие горизонты в пределах изученного 0–50 см слоя отличаются менее заметными изменениями. При этом визуальные наблюдения свидетельствуют о проникновении поллютантов глубже 50 см. Влияние высокой сорбционной ёмкости торфа проявляется в сглаженности вертикальных изменений состава углеводородов и меньшей выраженности перераспределения по глубине в пределах исследуемых разрезов.

8. Полученные результаты расширяют представления о распространении ароматических УВ, таких как фенантрен и флуорантен, которые по литературным данным практически не проникают на глубины более 30 см. В исследованных нами разрезах нефтезагрязненных торфяных и в дерново-подзолистых почв эти соединения в заметных концентрациях обнаружены и на больших глубинах (до исследованных нами 50 см).

9. В отличие от торфяных, в дерново-подзолистых почвах временные изменения проявляются значительно сильнее и наблюдаются по всему изученному разрезу, а не только в верхнем слое. По мере увеличения возраста загрязнения уменьшается относительное содержание соединений с низкими молекулярными массами, снижается доля низкомолекулярных гомологов *n*-алканов, *n*-алкилбензолов; увеличивается доля изопреноидных алканов, циклогексанов, полиметилзамещенных ПАУ. Различия между участками через 1, 6 и 9 лет после загрязнения заключаются в снижении в процессе старения нефтяного загрязнения доли лёгких соединений и увеличения относительного содержания соединений с более длинной углеводородной цепью.

10. Сопоставление распределения нефтяных поллютантов в торфяных и дерново-подзолистых почвах показывает, что направленность изменений состава углеводородов в них сохраняется, однако интенсивность и выраженность отдельных процессов различаются. В дерново-подзолистых почвах утрата лёгких соединений и изменение соотношений основных групп углеводородов между горизонтами проявляются более отчётливо. Это, вероятно, связано с более выраженной дифференциацией горизонтов по гранулометрическому составу и содержанию органического вещества дерново-подзолистой почвы и её возможной способностью перераспределять УВ по профилю, в том числе за счёт фильтрации почвенных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Correa H. da S., Blum C. T., Galvão F., Maranhão L. T. Effects of oil contamination on plant growth and development: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2022. – Vol. 29, № 29. – P. 43501–43515.
2. Albaigés J., Morales-Nin B., Vilas F. The Prestige oil spill: A scientific response // *Marine Pollution Bulletin*. – 2006. – Vol. 53, № 5–7. – P. 205–207.
3. Michel J., Owens E. H., Zengel S. Review of the accidents of the past decade and what it means for the future // *Marine Pollution Bulletin*. – 2013. – Vol. 76, № 1–2. – P. 9–19.
4. Atlas R. M., Hazen T. C. Oil biodegradation and bioremediation: A tale of the two worst spills in U.S. history // *Environmental Science & Technology*. – 2011. – Vol. 45, № 16. – P. 6709–6715.
5. Disner G. R., Torres M. A. The environmental impacts of 2019 oil spill on the Brazilian coast: overview // *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*. – 2020. – Vol. 7, № 15. – P. 241–255.
6. Adipah S. Introduction of petroleum hydrocarbons contaminants and its human effects // *Journal of Environmental Science and Public Health*. – 2019. – Vol. 3, № 1. – P. 1–9.
7. Замотаев И. В., Иванов И. В., Михеев П. В., Никонова А. Н. Химическое загрязнение и трансформация почв в районах добычи углеводородного сырья (обзор литературы) // *Почвоведение*. – 2015. – С. 1505–1518.
8. Никитин Д. П., Новиков Ю. В. *Окружающая среда и человек*. – М.: Высшая школа, 1980. – 424 с.
9. Середина В. П. *Загрязнение почв: учебное пособие*. – Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2015. – 346 с.
10. Nomozov U., Imomov O. Petroleum hydrocarbon contamination of cultivated soils and environmental impact // *Journal of Applied Science and Social Science*. – 2024. – Vol. 14, № 9. – P. 211–216.

11. Ильин Н. П., Калачникова И. Г., Каркишко Т. И. Наблюдения за самоочищением почв от нефти в средней и южной тайге // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. – М.: Наука, 1982. – С. 245–270.
12. Детков С. П., Детков В. П., Астахов В. А. Охрана природы нефтегазовых районов. – М.: Недра, 1994. – 334 с.
13. Панов Г. Е., Старикова Г. В., Вишневецкая В. В. и др. Охрана окружающей среды в нефтяной и газовой промышленности. Ч. II. – М.: Изд-во МИНХиГП им. И. М. Губкина, 1982. – 217 с.
14. Пиковский Ю. И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 208 с.
15. Prince R. C., Walters C. C. Biodegradation of oil hydrocarbons and its implications for source identification // Environmental forensics: contaminant specific guide. – Academic Press, 2007. – P. 349–379.
16. Чугунова М. В., Бакина Л. Г., Капелькина Л. П., Герасимов А. О. Особенности процессов естественной биodeградации нефти в основных типах почв северо-запада Российской Федерации // Биотехнология – от науки к практике: материалы Всерос. конф. – Уфа: Башкирский гос. ун-т, 2014. – С. 57–61.
17. Калачников И. Г. Экология и популяционная генетика микроорганизмов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 24 с.
18. Филатов Д. А., Ельчанинова Е. А., Овсянникова В. С., Алтунина Л. К. Биохимическое окисление полиароматических соединений углеводородокисляющими бактериями в жидкой среде // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 4. – С. 425–430.
19. Лисовицкая О. В., Можарова Н. В. Влияние углеводородного загрязнения на накопление липидов в почвах // Почвоведение. – 2013. – № 6. – С. 755–760.

20. Назаров А. В. Влияние нефтяного загрязнения почвы на растения // Вестник Пермского университета. Биология. – 2007. – Вып. 5(10). – С. 134–141.
21. Пиковский Ю. И., Геннадиев А. Н., Краснопеева А. А., Пузанова Т. А. Углеводородные геохимические поля в почвах района нефтяного промысла // Вестник Московского университета. Сер. 5, География. – 2009. – № 5. – С. 28–33.
22. Li Z.-D., Zhao Y.-Z., Quan X., Chen S. Photochemical degradation of petroleum on soil surfaces under simulated visible light // Chemosphere. – 2004. – Vol. 55, № 6. – P. 795–801.
23. Guedes C. L. B., Di Mauro E., Antunes V., Mangrich A. S. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy // Marine Chemistry. – 2003. – Vol. 84, № 1–2. – P. 105–112.
24. Пиковский Ю. И. Трансформация техногенных потоков нефти в почвенных экосистемах. – М.: Наука, 1988. – С. 7–31.
25. Медведев В. С. Топливный комплекс России: мифы и реальность // Нефтяное хозяйство. – 2001. – № 3. – С. 4–10.
26. Исмаилов Н. М., Пиковский Ю. И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. – С. 222–236.
27. Bayer C., Gomes J., Vieira F. C. B. et al. Methane emission from soil under long-term no-till cropping systems // Soil & Tillage Research. – 2012. – Vol. 124. – P. 1–7.
28. Liu P. G., Chang T. Ch., Chen Ch. H. et al. Effects of soil organic matter and bacterial community shift on bioremediation of diesel-contaminated soil // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2013. – Vol. 85. – P. 661–670.
29. Wu G., Zhu X., Ji H., Chen D. Molecular modeling of interactions between heavy crude oil and the soil organic matter coated quartz surface // Chemosphere. – 2015. – Vol. 119. – P. 242–249.

- 30.** Zhang J., Wang R., Du X. et al. Characterization of contamination, source and degradation of petroleum between upland and paddy fields // *Journal of Environmental Sciences*. – 2012. – Vol. 24, № 11. – P. 1995–2003.
- 31.** Huesemann M. H., Hausmann T. S., Fortman T. J. Does bioavailability limit biodegradation? // *Biodegradation*. – 2004. – Vol. 15. – P. 261–274.
- 32.** Tang J., Lu X., Sun Q., Zhu W. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. – 2012. – Vol. 149. – P. 109–117.
- 33.** Геннадиев А. Н., Пиковский Ю. И., Цибарт А. С., Смирнова М. А. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение // *Почвоведение*. – 2015. – № 10. – С. 1195–1209.
- 34.** ГОСТ Р 57447–2017. Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: docs.cntd.ru (дата обращения: 29.10.2024).
- 35.** Varjani S. J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons // *Bioresource Technology*. – 2017. – Vol. 223. – P. 277–286.
- 36.** Das N., Chandran P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview // *Biotechnology Research International*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1–13.
- 37.** Звягинцев Д. Г. Почва и микроорганизмы. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 255 с.
- 38.** Гриценко А. И., Тер-Саркисов Р. М., Шандрыгин А. Н., Подюк В. Г. Методы повышения производительности газоконденсатных скважин. – М.: Недра, 1997. – 364 с.
- 39.** Liu Q., Xia C., Wang L., Tang J. Fingerprint analysis reveals sources of petroleum hydrocarbons in soils of different geographical oilfields of China and its ecological assessment // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – Article № 4808.

40. Фонкен Г., Джонсон Р. Микробиологическое окисление. – М.: Мир, 1976. – 238 с.
41. Скрыбин Г. К., Головлева Л. А. Использование микроорганизмов в органическом синтезе. – М.: Наука, 1976. – 336 с.
42. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. – М.: Мир, 1981. – С. 383–392.
43. Виноградова Т. Л., Пунанова С. А. Геохимические закономерности изменения состава нефтей при гипергенезе // Геология нефти и газа. – 2012. – № 3. – С. 44–53.
44. Mrasnova R., Sojak L., Kubinec R. et al. Analysis of petroleum hydrocarbons in soil from view of bioremediation process // Institute of Nuclear Sciences VINCA. – 2002. – P. 435–454.
45. Гордеев А. С., Шинкарев А. А., Несмелов А. А., Галиев Р. А. Морфология микроструктур нефтяных компонентов, устойчивых к биологическому разложению // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. – 2015. – Т. 157, кн. 3. – С. 77–86.
46. Horel A., Schiewer S. Investigation of the physical and chemical parameters affecting biodegradation of diesel fuel contaminating Alaskan soils // Cold Regions Science and Technology. – 2009. – Vol. 58. – P. 113–119.
47. Глянцева Ю. С., Янченко З. А., Львова О. С., Попова Н. И. Биодegradация дизельного топлива в модельной почвенной системе при использовании современных биопрепаратов // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2024. – № 10(154). – С. 61–65.
48. Коршунова Т. Ю., Логинов О. Н. Нефтяное загрязнение водной среды: особенности, влияние, методы очистки // Экобиотех. – 2019. – Т. 2, № 2. – С. 157–174.
49. Мазитов Р. Г. Почвы Среднего Приобья и реакция на нефтяное загрязнение: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Новосибирск, 2010.

50. Опекунова М. Г., Опекунов А. Ю., Кукушкин С. Ю. и др. Загрязнение почв севера Западной Сибири нефтяными и ПАУ // Почвоведение. – 2022. – № 11. – С. 1442–1460.

51. Глянцева Ю. С. Состав, распространение, трансформация нефтезагрязнения в почвогрунтах и донных осадках Якутии: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2008.

52. Глянцева Ю. С. Основные направления экологических исследований в Институте проблем нефти и газа СО РАН // КиберЛенинка. – 2023. Δ Желательно заменить на журнал или официальный сборник.

53. Большая Норильская экспедиция: изучение последствий аварийных разливов нефтепродуктов [Электронный ресурс]. – 2022. – Режим доступа: yakutia.info (дата обращения: 12.10.2024).

54. Мухортина Н. А. Особенности состава и распределения нефтяных компонентов...: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.12. – Томск, 2024. – 114 с.

55. Официальный сайт города Норильск [Электронный ресурс]. – Режим доступа: xn--h1aесgfmj1g.xn--plai (дата обращения: 11.10.2024).

56. Экология Норильска [Электронный ресурс]. – Режим доступа: ru.wikipedia.org (дата обращения: 12.10.2024). Δ Wikipedia крайне нежелательна для диссертации.

57. Ziganshin R. A., Voronin V. I., Karbainov Yu. M. Condition of forest ecosystems under aerial emissions // Сибирский лесной журнал. – 2017. – № 3. – С. 47–59.

58. Географическое расположение ХМАО [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://biosphere-sib.ru/siberia/Tyumenskay-oblast.php> (дата обращения: 11.10.2024).

59. Глянцева Ю. С., Немировская И. А., Флинт М. В. Изучение последствий аварийного разлива дизельного топлива в Норильске // Доклады РАН. Науки о земле. – 2021. – Т. 501, № 1. – С. 113–118.

60. Таран О. П., Скрипников А. М., Ионин В. А. и др. Состав углеводородов донных отложений в зоне разлива топлива ТЭЦ-3 // Сибирский экологический журнал. – 2021. – № 4. – С. 423–432.
61. Волкова Н. А., Серебренникова О. В., Русских И. В. и др. Распространение компонентов дизельного топлива после разлива // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31, № 2. – С. 171–178.
62. Тюменская область [Электронный ресурс]. – Режим доступа: biosphere-sib.ru (дата обращения: 12.10.2024).
63. Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция [Электронный ресурс]. – Режим доступа: admhmao.ru (дата обращения: 12.10.2024).
64. ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора проб [Электронный ресурс]. – Режим доступа: docs.cntd.ru (дата обращения: 12.07.2024).
65. Петров А. А., Головкина Л. С., Русинова Г. В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. – М.: Недра, 1986. – 312 с.
66. Орлов А. С., Пономарева Т. И., Сеянина С. Б. и др. Структура и сорбционные свойства верхового торфа // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 1. – С. 18–22.
67. Kalbitz K., Solinger S., Park J. H. et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils // Soil Science. – 2000. – Vol. 165, № 4. – P. 277–304.
68. Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. Environmental organic chemistry. – 3rd ed. – Wiley, 2016. – 1024 p.
69. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An n-alkane proxy for sedimentary input of aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. – 2000. – Vol. 31. – P. 745–749.
70. Pearson E. J., Farrimond P., Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments // Organic Geochemistry. – 2007. – Vol. 38, № 7. – P. 1169–1195.

71. Кузнецов Ф. М., Иларионов С. А., Середин В. В., Иларионова С. Ю. Рекультивация нефтезагрязненных почв. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2000. – 105 с.
72. Исакова Е. А. Особенности воздействия нефти на почвенную биоту // *Colloquium-journal*. – 2019. – Т. 36, № 12–1. – С. 4. – DOI: 10.24411/2520-6990-2019-10325.
73. Hunt J. M. *Petroleum geochemistry and geology*. – San Francisco: Freeman, 1979. – 743 p.
74. Глянцева Ю. С., Зуева И. Н., Чалая О. Н., Лифшиц С. Х. Особенности биodeградации нефти в мерзлотно-болотных почвах // *Химия нефти и газа: материалы IX Междунар. конф.* – Томск: ИОА СО РАН, 2015. – С. 656.
75. Achten C., Andersson J. T. Overview of polycyclic aromatic compounds // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 2015. – Vol. 35, № 2–4. – P. 177–186.
76. Кульков М. Г., Артамонов В. Ю., Коржов Ю. В., Углев В. В. Индивидуальные органические соединения нефти как индикаторы загрязнения // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317, № 1. – С. 195–200.