

УДК 547.541.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ ТЕРРИТОРИИ МАМОНТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ХМАО-ЮГРА)

© 2024 г. Д. В. Федоров*, О. В. Серебrenникова, Е. А. Ельчанинова,
П. Б. Кадычагов

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: denilletti@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС) исследовано изменение состава нефтяных соединений в вертикальном разрезе торфяной почвы на территории Мамонтовского месторождения (ХМАО, Западная Сибирь) через 6, 12 и 18 лет после нефтяного загрязнения. Распределение отдельных соединений в поверхностном слое почвы после разлива нефти во многом определяется прогрессирующими во времени реакциями биodeградации. В подстилающих слоях на глубине 10–50 см состав и содержание нефтяных компонентов свидетельствуют о влиянии на их дифференциацию миграционных процессов.

Ключевые слова: *органические соединения, нефтезагрязненные и фоновые торфяные почвы, Мамонтовское нефтяное месторождение*

DOI: 10.31857/S0023117724020092 EDN: OLXCQQ

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос загрязнения почв техногенными углеводородами (УВ) был предметом многих научных исследований, связанных в основном с очисткой и восстановлением почв, с влиянием загрязнения на морфологические и химические свойства почв, а также на роль почвенных микроорганизмов в разрушении УВ [1]. Многие публикации [2, 3] содержат информацию о влиянии на почву различных углеводородных загрязнений, некоторые работы рассматривают вопросы нормирования загрязнений почвы сложными смесями УВ, а также установления пороговых значений допустимых концентраций нефти и нефтепродуктов в почвах [4].

В литературных источниках выделяют два этапа преобразования нефти в почвах: физико-химическое разложение, включающее испарение; ультрафиолетовое разложение, кислородное окисление и микробиологическая трансформация нефтяных УВ. В своей работе И.Г. Калачников [5] отдельно выделяет этап деградации, когда в почвах остаются наиболее устойчивые, высокомолекулярные, малоподвижные соединения. Однако ведущее место в разложении этих соединений также играют микроорганизмы, о чем свидетельствуют данные о лаборатор-

ной биodeградации полиароматических соединений [6]. Продолжительность каждой стадии определяется группой факторов, которые влияют на скорость деструкции нефти: температурой, влажностью, составом и концентрацией нефти, окислительно-восстановительными условиями, наличием аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов и др. В целом, на скорость и продолжительность деградации нефти в почвах влияют климатические условия, географическое местоположение и тип почвы [7]. Однако не рассматриваются вопросы дифференциации состава нефти в почвах того или иного типа. Хотя знание о распространении в почвенных разрезах отдельных групп нефтяных соединений может способствовать оптимизации методов ремедиации почв. Мало внимания уделяется изучению состава и распределения нефтяных поллютантов в торфяных почвах. Несмотря на то что торфяные грунты широко распространены на территориях, где расположены многочисленные нефтяные месторождения, в отличие от минеральных, они обладают мощным сорбционным потенциалом и возможностью окисления нефти содержащимися в торфе микроорганизмами [8].

Цель исследования — изучение динамики процессов естественной деградации нефти, диф-

ференциации ее состава в торфяных почвах на территории нефтедобычи Мамонтовского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мамонтовское месторождение в административном отношении расположено в Нефтеюганском районе Ханты-Мансийского автономного округа Тюменской области. Территория месторождения расположена на левобережье р. Обь в междуречье Большого Югана и Большого Салыма и занимает часть бассейна р. Большой Балык, находящихся на Среднеобской низменности. Ближайшими крупными населенными пунктами являются города Нефтеюганск и Пыть-Ях. В процессе эксплуатации Мамонтовского месторождения неоднократно происходили аварийные разливы нефти, загрязнившие на ряде участков почвенный покров, сложенный в верхней части торфяными отложениями.

В 2021 г. с трех участков Мамонтовского месторождения, на которых произошли разливы нефти в 2015, 2009 и 2003 гг. (6, 12 и 18 лет назад соответственно), были отобраны 10 проб почв болотного типа с глубин: 0–10, 10–30, 30–50 см. В качестве контрольной пробы был отобран один фоновый образец с незагрязненной поверхности 0–10 см.

Липофильные экстрактивные вещества (липиды) выделяли из почв экстракцией смесью растворителей: 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 60°C. Анализ состава органических соединений определяли с помощью хромато-масс-спектрометра (ХМС) высокого разрешения *DFS* фирмы “*Termo Scientific*” в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Разделение компонентов экстракта происходило на кварцевой капиллярной колонке фирмы “*Agilent*” внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной неподвижной фазы *DB-35MS* – 0.25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – гелий, температура испарителя – 250°C, температура интерфейса – 250°C, метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{\text{нач}} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4°C/мин до $T_{\text{макс}} = 300^\circ\text{C}$, изотерма в течение 35 мин.

Хроматограммы органических компонентов были получены по общему ионному току и характеристическим фрагментным ионам. Идентифи-

кацию соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации. Количественное определение компонентов проводили по площади их пиков с использованием дейтероаценафтена $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$ в качестве внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Слагающие торф остатки многочисленных растений обуславливают присутствие в торфяных почвах разнообразных органических соединений биологического происхождения [9]. Нефть является продуктом термического преобразования биоорганического вещества, приводящего к трансформации исходных биомолекул, которые приобретают специфические черты строения, а некоторые группы соединений синтезируются в процессе нефтеобразования, отсутствуя в исходном веществе. Вычленив из массы органических соединений торфяных почв соединения, имеющие нефтяной генезис, позволяет детальное исследование состава органического вещества.

С использованием метода ХМС в исследованных почвах были идентифицированы нефтяные соединения: гопаны (m/z 191), стераны (m/z 217), сесквитерпаны (m/z 123), циклогексаны (m/z 83), *n*-алкилбензолы (m/z 92), метилалкилбензолы (m/z 106), нафталины и его гомологи (m/z 128, 142, 156, 170, 184), фенантрен и его гомологи (m/z 178, 192, 206, 220), флуорантен, пирен и их гомологи (m/z 202, 216), хризен и его гомологи (m/z 228, 242, 256), бенз(а)пирен и его гомологи (m/z 252, 266), дибензотиофен и его гомологи (m/z 184, 198, 212). Кроме них, были выявлены соединения, имеющие смешанный генезис: *n*-алканы (m/z 57) и изоалканы, представленные пристаном и фитаном (m/z 57).

Содержание идентифицированных органических соединений, выделенных из нефтезагрязненных и фоновой почв, представлены в табл. 1.

Торфяные почвы, загрязненные нефтью, отличаются более широким набором органических соединений по сравнению с фоновой почвой. В фоновой почве отсутствуют циклогексаны, стераны, гопаны, сесквитерпаны, ароматические соединения и дибензотиофены (табл. 1.). Общее содержание идентифицированных соединений в фоновых образцах значительно ниже, чем во всех исследованных точках разрезов загрязненных почв. Во всех исследованных образцах почв доминируют насыщенные структуры (рис. 1), среди которых в максимальном количестве при-

Таблица 1. Распределение групп идентифицированных соединений в нефтезагрязненных и фоновой почвах Мамонтовского месторождения, мкг/г сухой почвы

Период после разлива	6 лет (2015 г.)			12 лет (2009 г.)			18 лет (2003 г.)			
Шифр образца	N1-1	N1-2	N1-3	N4-1	N4-2	N4-3	N2-1	N2-2	N2-3	FB
Глубина отбора, см	0–10	10–30	30–50	0–10	10–30	30–50	0–10	10–30	30–50	Фон
Содержание, мкг/г										
<i>n</i> -Алканы	2418.9	2232.8	1513.1	1324.5	2153.2	987.7	96.3	3017.5	322.8	43.0
Изоалканы	43.9	551.3	371.8	465.6	605.8	257.9	16.7	914.7	78.3	1.3
Циклогексаны	138.6	129.2	76.4	92.4	137.6	62.8	3.0	174.6	13.9	0
Гопаны	68.1	44.1	27.7	42.1	54.2	36.6	11.3	72.7	13.6	0
Стераны	49.7	35.4	16.6	31.6	37.8	29.6	10.0	48.9	9.9	0
Сесквитерпаны	17.1	14.8	7.9	7.4	9.9	3.0	0	15.5	0.7	0
Сумма насыщенных УВ	2736.3	3007.6	2013.5	1963.6	2998.5	1377.6	137.3	4243.9	439.2	44.3
<i>n</i> -Алкилбензолы	35.5	36.2	32.2	32.7	51.2	29.3	0.8	47.6	4.9	0
Метилалкилбензолы	67.4	59.3	43.3	53.1	65.5	37.0	1.4	73.3	8.2	0
Диметилнафталины	3.25	9.19	11.65	5.35	23.14	2.63	0	0	0	0
Триметилнафталины	37.9	52.7	52.8	25.9	77.1	18.1	0.4	60.5	3.2	0
Тетраметилнафталины	67.5	61.3	42.1	30.5	57.0	25.5	2.1	94.7	10.1	0
Фенантрен	1.0	3.5	7.3	2.6	9.1	2.7	0.4	0.6	0.3	0
Метилфенантрены	17.4	28.3	32.0	22.4	42.2	26.1	1.2	30.2	2.2	0
Диметилфенантрены	90.5	85.8	59.0	63.2	72.1	71.2	2.8	110.7	24.9	0
Триметилфенантрены	90.2	69.2	42.5	53.5	54.8	49.1	4.0	77.9	32.4	0
Триароматические стероиды	14.1	9.3	5.1	9.4	12.0	9.0	2.0	14.7	2.9	0
Флуорантен	1.6	1.4	0.9	1.4	1.4	1.1	0.2	1.6	1.1	0
Пирен	0.8	0.5	0.4	0.7	0.6	0.3	0.1	1.0	0.3	0
Метилфлуорантены	3.9	3.5	2.3	1.7	1.9	2.0	0.1	3.2	0.8	0
Метилпирены	4.1	3.0	1.9	2.2	2.3	2.6	0.5	3.7	2.0	0
Хризен	3.5	2.5	1.7	2.3	2.4	2.4	0.8	6.7	2.8	0
Метилхризены	6.0	4.1	2.4	2.6	3.7	3.3	0.1	5.5	1.2	0
Диметилхризены	7.1	4.9	2.8	2.8	5.4	4.5	0.02	5.0	0.2	0
Бензпирен	0.8	0.5	0.4	0.7	1.1	0.9	0	1.0	0	0
Метилбензпирены	1.7	1.1	1.0	1.6	2.1	1.7	0.04	1.2	0.2	0
Сумма ароматических УВ	454.3	436.3	341.8	314.7	485.0	289.4	17.0	539.1	97.7	0
Дибензтиофен	3.6	8.9	18.7	8.7	30.5	9.6	0.7	2.1	0.5	0
Метилдибензтиофены	50.2	74.5	81.9	66.2	121.8	72.6	3.7	102.5	8.1	0
Диметилдибензтиофены	172.4	175.5	115.7	133.9	152.1	122.1	7.3	245.4	47.8	0
Сумма дибензтиофенов	226.2	258.8	216.4	208.8	304.3	204.4	11.7	350.1	56.4	0

сутствуют *n*-алканы. С увеличением времени, прошедшего после разлива нефти, в верхней части почвенного разреза (до 30 см) доля насыщенных УВ несколько возрастает, а в нижней части (30–50 см) незначительно увеличивается относительное содержание ароматических УВ.

Содержание алканов в нефтезагрязненных почвах варьирует от 51 до 68% от всех идентифициро-

ванных соединений. Их концентрация в нефтезагрязненных почвах изменяется от 96 до 3017 мкг/г, а в фоновом образце составляет 44 мкг/г. Отмечено, что в большинстве образцов максимальная концентрация *n*-алканов приходится на глубину 10–30 см, за исключением образца недавнего разлива (6 лет), в котором максимум *n*-алканов приходится на поверхностный слой (рис. 2).



Рис. 1. Групповой состав экстрактов из нефтезагрязненных и фоновой торфяных почв различного срока давности загрязнения.

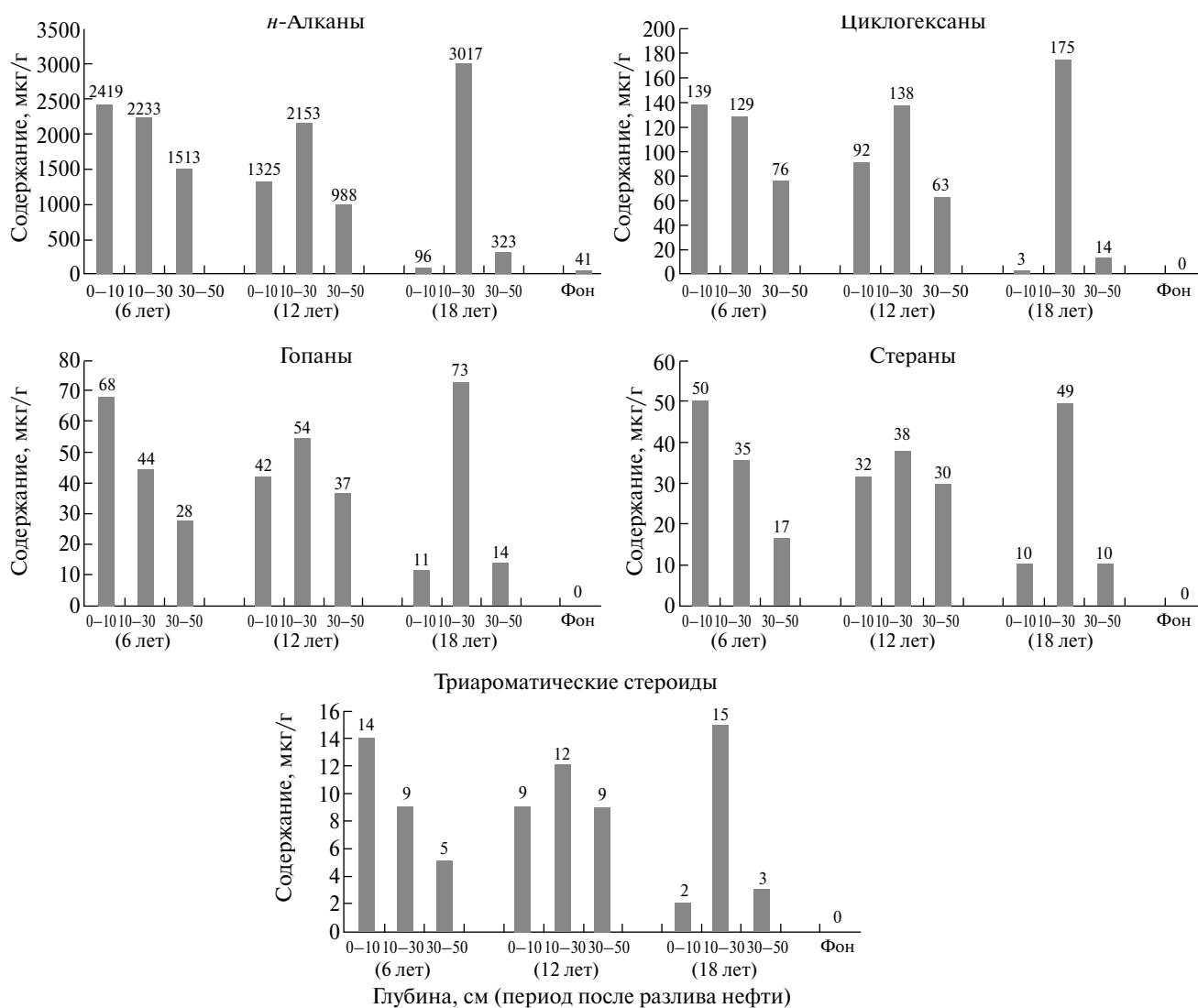


Рис. 2. Распределение групп насыщенных и нафтеноароматических УВ в нефтезагрязненных и фоновой торфяных почвах.

На рис. 2 видна тенденция изменения количества *n*-алканов в почве в зависимости от периода, прошедшего после попадания в нее нефти. Образцы почв, характеризующихся минимальным временем, прошедшим после загрязнения нефтью (6 лет), отличаются повышенной концентрацией *n*-алканов по сравнению с более старым загрязнением. Минимальное суммарное содержание *n*-алканов отмечено в образцах 2003 г. разлива (18 лет).

Во всех нефтезагрязненных образцах почв, в отличие от фоновой, были обнаружены циклические нафты — моноциклические циклогексаны, бициклические сесквитерпаны, тетрациклические стераны и пентациклические гопаны (табл. 1).

Циклогексаны представлены соединениями от C_{13} до C_{35} с одним алкильным заместителем нормального строения. Они обладают токсическим действием на многие организмы, включая микроорганизмы, играющие важную роль в процессах самоочищения почвы [10]. Высокие концентрации циклогексанов могут замедлять или даже останавливать процессы самоочищения почвы от нефтяного загрязнения. Аналогично *n*-алканам повышенное содержание этих соединений отмечено в поверхностном образце почвы с относительно свежим (6 лет) загрязнением, а на участках с более старым загрязнением (12 и 18 лет) циклогексаны, как и *n*-алканы, сконцентрированы в слое 10–30 см (рис. 2). Аналогично циклогексанам в нефтезагрязненных почвах распределены полициклические нафеновые УВ: стераны и гопаны. От последовательного сниже-

ния содержания всех этих соединений вниз по разрезу на участке 6-летнего загрязнения с увеличением возраста загрязнения их максимальная концентрация смещается на глубину 10–30 см. Такой же характер распределения в нефтезагрязненных почвах имеют сесквитерпаны и нафеноароматические соединения — триароматические стероиды. Но, в отличие от остальных насыщенных и нафеноароматических УВ, сесквитерпаны, представленные изомерами дриманов (C_{15}) и преобладающими в составе гомодриманов (C_{16}), в поверхностном слое почвы с застарелым (18 лет) загрязнением отсутствуют.

В составе ароматических соединений преобладают бициклические (нафталины) и трициклические (фенантрены) УВ, а тетра- (флуорантены, пирены, хризены) и пентациклические (бенз(а)пирены) УВ находятся в подчиненном количестве (рис. 3). При этом алкилбензолы, фенантрены, тера- и пентациклические ароматические УВ распределены в разрезах нефтезагрязненных почв на участках с различным возрастом нефтяного загрязнения аналогично нафеновым и нафеноароматическим УВ, а нафталины на всех участках концентрируются на глубине 10–30 см.

Наряду с изменением количества отдельных групп соединений в почвах вертикальных разрезов на участках, загрязненных нефтью в различное время, наблюдается также трансформация их индивидуального состава.

Присутствие *n*-алканов в природных объектах может быть связано с продуцированием их биоорганизмами, либо с привнесением из внешней среды (разливы нефти и нефтепродуктов). На ге-

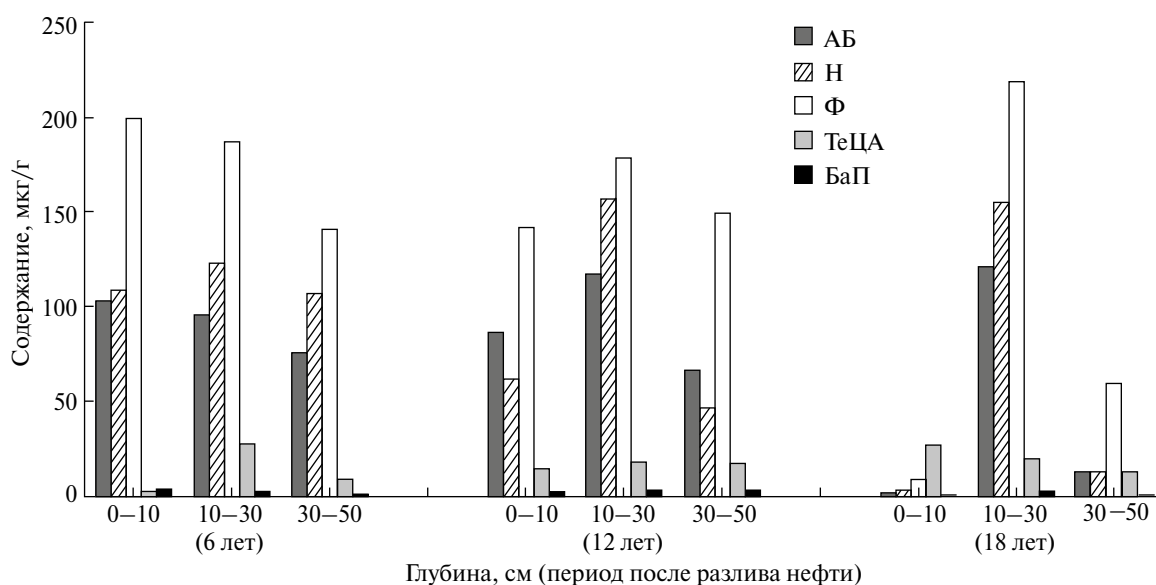


Рис. 3. Распределение групп ароматических УВ в нефтезагрязненных торфяных почвах: АБ — алкилбензолы, Н — нафталины, Ф — фенантрены, ТеЦА — тетрациклические УВ, БаП — бенз(а)пирены.

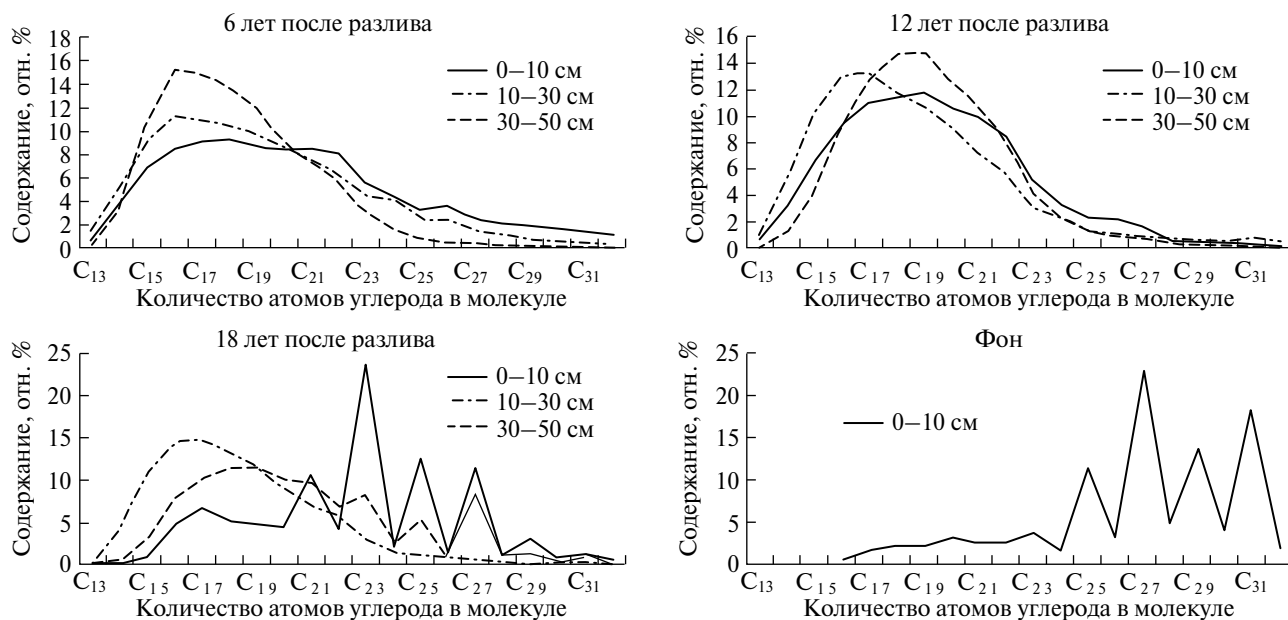


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтезагрязненных и фоновой торфяных почвах различного почвах различного срока давности загрязнения.

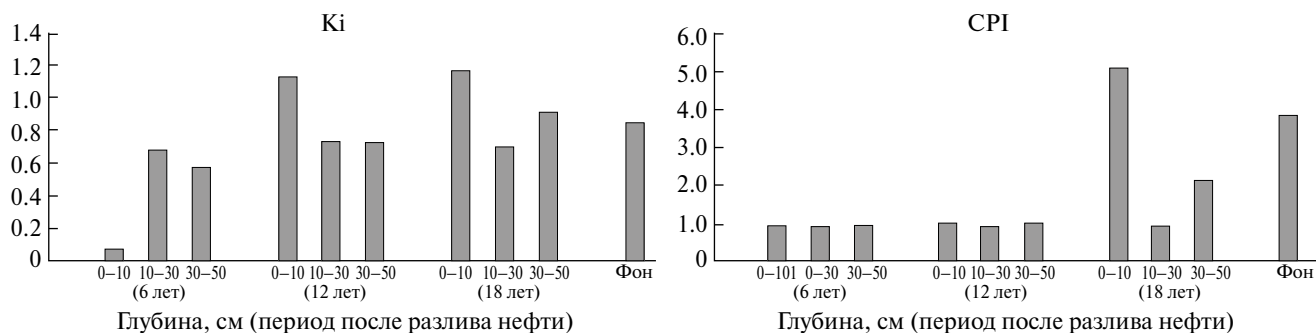


Рис. 5. Значения коэффициентов *K_i* и *CPI*, рассчитанные для нефтезагрязненных и фоновой торфяных почв.

незис этих соединений указывает характер их молекулярно-массового распределения (ММР) [11, 12]. Для присутствующих в торфе растительных остатков характерно значительное преобладание высокомолекулярных гомологов с нечетным числом атомов углерода, в нефтях и нефтепродуктах ММР сглажено [13].

Анализ молекулярно-массового распределения *n*-алканов в исследованных почвах Мамонтовского месторождения (рис. 4) показывает, что в большинстве нефтезагрязненных образцов преобладают низкомолекулярные алканы от C₁₃ до C₂₄, а в фоновом образце, наоборот, доминируют биологические высокомолекулярные алканы с преобладанием нечетных гомологов C₂₅, C₂₇, C₂₉ и C₃₁.

В образцах почв с наиболее старым загрязнением (18 лет, разлив в 2003 г.) максимальное содержание низкомолекулярных нефтяных алканов

приходится на слой 10–30 см, а минимальное — на поверхностный (0–10 см), где основная часть представлена биологическими C₂₁–C₂₉ гомологами. Видимо, в результате длительного действия солнечного света и бактерий на поверхностный слой произошло разрушение основной массы нефтяных *n*-алканов. На глубине более 30 см присутствует сопоставимое количество нефтяных и биологических *n*-алканов. Пониженное суммарное содержание в этом слое *n*-алканов, как и других нефтяных соединений, может быть следствием сорбционных эффектов при просачивании нефти вниз по почвенному разрезу, а также вторичной миграции в верхние слои. О последнем свидетельствует повышенное содержание в этом слое более хроматографически полярных ароматических УВ. Отличительной особенностью этого слоя является также смещение максимума ММР *n*-алканов на C₁₉, в отличие от вышележащих слоев, в которых преобладает C₁₇. Во всех образцах

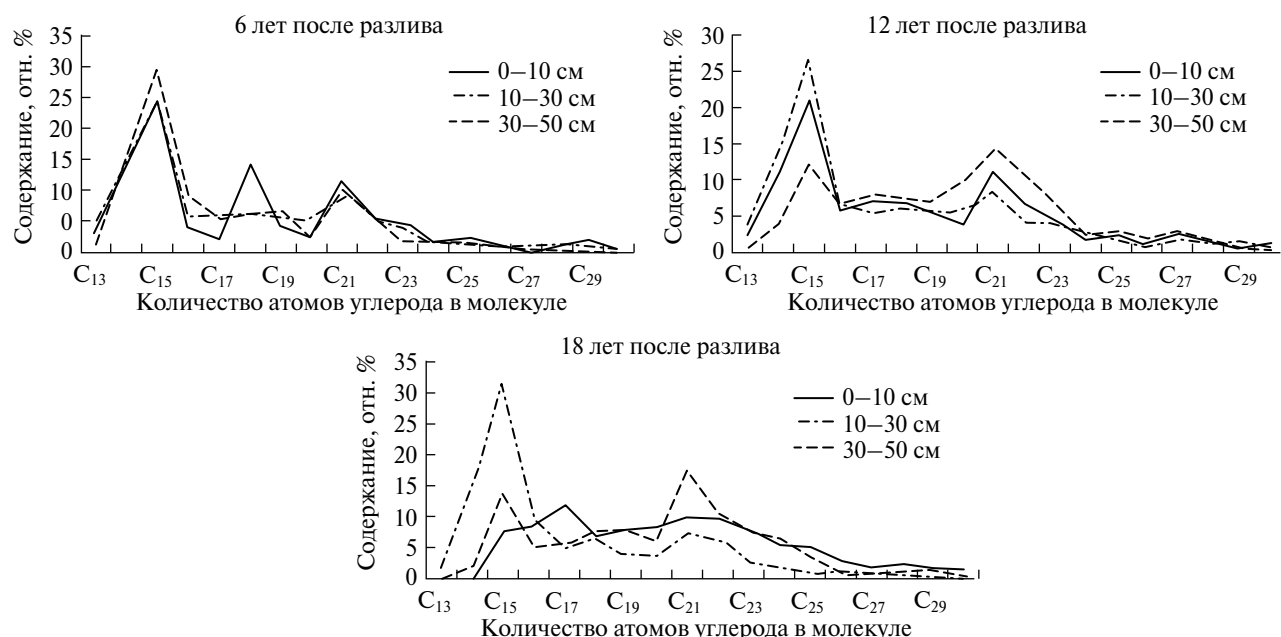


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение циклогексанов в нефтезагрязненных торфяных почвах различного срока давности загрязнения.

почв на участках, загрязненных в 2009 (12 лет) и 2015 (6 лет) годах в составе *n*-алканов, наблюдается подавляющее доминирование соединений нефтяного генезиса. Но в почве с более свежим загрязнением (6 лет) на глубине 10–30 и 30–50 см в составе *n*-алканов преобладает C_{16} , а на участке с 12-летним загрязнением в нижней части исследованного разреза (30–50 см), как и в случае 18-летнего, максимум сдвинут на C_{19} .

Наряду с *n*-алканами были обнаружены устойчивые к биодegradации изопреноидные алканы — пристан и фитан. Отношение пристана к фитану изменяется от 0.55 до 0.75, а в фоновом образце оно составляет 0.48. Одним из наиболее информативных показателей биодegradации алифатических углеводородов является отношение суммы изопреноидов (пристана и фитана) к сумме *n*-алканов ($n-C_{17} + n-C_{18}$) — K_i , оно может быть использовано как параметр биологической дегradации, возрастающий по мере микробного окисления органического вещества [14]. В процессе самовосстановления почвенного покрова после нефтяного загрязнения K_i обычно имеет тенденцию к увеличению [15]. Как видно из рис. 5, на глубине 20–30 и 30–50 см величина K_i меняется незначительно и близка значению фона. Повышенные значения K_i , свидетельствующие о биодegradации *n*-алканов, зафиксированы в поверхностном слое почв с длительным временем нахождения в них разлившейся нефти.

Коэффициент нечетности (CPI — carbon preferences index) — отношение нечетных к чет-

ным *n*-алканам — отображает вклад в состав органического вещества осадков УВ нефти [16]. Для наших образцов этот индекс изменяется от 0.9 до 5.06. В большинстве изученных образцов индекс CPI приближен к единице, что отражает их существенное загрязнение нефтью (рис. 3). И только образцы почв с наиболее старым (18 лет) загрязнением, особенно с поверхности, и фоновый образец показали отсутствие в них, или весьма незначительный вклад, нефтяных *n*-алканов.

Гопаны в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения представлены соединениями C_{29} и C_{30} (17a, 21b), изомерами C_{27} (Ts и Tm) и гомогопанами $C_{31}–C_{35}$ (S и R). Набор и соотношение гопанов во всех исследованных почвах практически идентичен и не зависит ни от местоположения в разрезе, ни от возраста загрязнения.

Стераны представлены тремя основными сериями изомеров C_{27} , C_{28} и C_{29} , присутствующих в большинстве исследованных образцов в близком соотношении. Только в поверхностном слое почвы с наиболее старым (18 лет) загрязнением понижена доля стеранов C_{27} , что может быть следствием их частичной биодegradации.

В ММР циклогексанов поверхностного слоя почвы с относительно молодым загрязнением (6 лет) зафиксированы три максимума, приходящихся на C_{15} , C_{18} и C_{21} с преобладанием C_{15} (рис. 6). В более глубоко погруженных слоях доля гомолога C_{21} снижается, а отчетливого максимума, приходящегося на C_{18} , — не наблюдается.

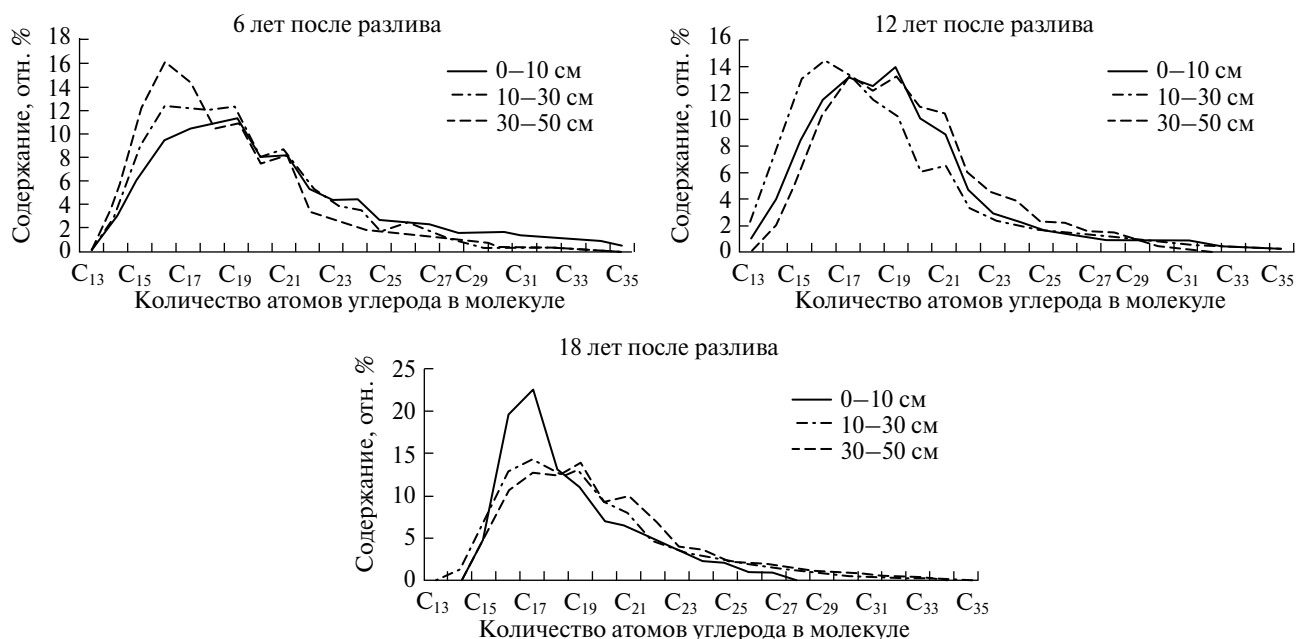


Рис. 7. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов в нефтезагрязненных торфяных почвах различного срока давности загрязнения.

Сглажен максимум в области C_{18} и в остальных исследованных образцах почв.

С увеличением возраста загрязнения (12 лет) в поверхностном слое почвы Мамонтовского месторождения наблюдаются два отчетливых максимума в ММР циклогексанов, приходящихся на C_{15} и C_{21} с незначительным преобладанием C_{15} . В слое 10–30 см доля C_{15} возрастает, а на глубине 30–50 см содержание C_{21} несколько больше, чем C_{15} . На участке наиболее давнего (18 лет) загрязнения в ММР циклогексанов поверхностного слоя концентрация всех гомологов имеет близкое значение. В слое 10–30 см преобладает гомолог C_{15} , а на глубине 30–50 см содержание C_{21} больше, чем C_{15} , повышено также относительное содержание и других высокомолекулярных гомологов. Следовательно, по мере увеличения времени после загрязнения почвы нефтью изменение в составе циклогексанов наиболее последовательно выражено на глубине 30–50 см и заключается в постепенном увеличении доли C_{21} , а наиболее ярко — в поверхностном слое, где по мере старения загрязнения происходит значительное снижение общего содержания циклогексанов и нивелирование различий в содержании отдельных гомологов.

Триароматические стероиды во всех исследованных образцах пород представлены соединениями C_{20} , C_{21} (прегнаны) и C_{26} , C_{27} , C_{28} . По вертикальным разрезам всех трех участков и по мере старения загрязнения заметных изменений в соотношении отдельных представителей триаро-

матических стероидов в почвах не наблюдается. В их составе повсеместно преобладают C_{26} и C_{27} .

Моноциклические ароматические соединения в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения включают *n*-алкилбензолы (*n*-АБ) и алкилбензолы с дополнительным метильным заместителем в кольце — метилалкилбензолы (МАБ). Во всех образцах МАБ преобладают над *n*-АБ (табл. 2). В образцах почв с относительно свежим (6 лет) загрязнением отмечено равномерное снижение содержания МАБ с глубиной, а в образцах более раннего загрязнения такой динамики не наблюдается — МАБ концентрируются на глубине 10–30 см. В этом же почвенном слое всех участков фиксируется максимальная концентрация *n*-АБ. На глубине 30–50 см с увеличением возраста загрязнения снижается концентрация как *n*-АБ, так и МАБ.

В составе *n*-АБ, представленных гомологами от C_{13} до C_{35} , максимум ММР находится в низкомолекулярной области и варьирует от C_{16} до C_{19} на различных участках почвенных разрезов. Вниз по разрезу почвы участка с относительно свежим (6 лет) загрязнением максимум ММР *n*-АБ постепенно смещается от C_{19} на C_{16} . В почве с 12-летним загрязнением максимальное содержание гомолога C_{16} зафиксировано на глубине 10–30 см, а в выше- и нижележащих слоях почвы в составе *n*-АБ преобладают гомологи C_{17} и C_{19} . В почве с 18-летним загрязнением на глубине 0–10 и 30–50 см отсутствуют гомологи с наименьшими молекулярными массами (C_{13} и C_{14}).

В поверхностном слое почвы этого участка и на глубине 10–30 см в составе *n*-АБ преобладает C_{17} , а на глубине 30–50 см – C_{19} (рис. 7).

Вид ММР МАБ в различных образцах почв также отличается. По мере старения нефтяного загрязнения изменение вида ММР схоже с зафиксированным для циклогексанов, но с иным положением максимумов. Три максимума в ММР МАБ поверхностного слоя почвы с 6-летним загрязнением приходятся на C_{17} , C_{21} и C_{25} с преобладанием C_{17} и C_{21} . В более глубоко погруженных слоях основной максимум ММР смещается на C_{16} , доля гомолога C_{24} снижается, а превышение концентрации гомолога C_{21} над соседними, не наблюдается. На всех трех участках в слое почвы на глубине 10–30 см фиксируется доминирование гомолога C_{16} , а максимум в области C_{21} сглажен в большинстве исследованных образцов почв, за исключением 30–50 см слоя почвы с 18-летним загрязнением, в котором повышено содержание четырех гомологов (C_{17} , C_{19} , C_{21} и C_{24} , особенно C_{17} и C_{21}). Незначительное преобладание этих четырех гомологов отмечено также в почве слоя 30–50 см на участке с 12-летним загрязнением. Следует отметить, что, как и в случае *n*-АБ, в составе МАБ, присутствующих в почве с наибольшим возрастом загрязнения, на

глубине 0–10 и 30–50 см отсутствуют гомологи C_{13} и C_{14} .

Нафталины в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения представлены ди- (ДМН), три- (ТМН) и тераметилзамещенными (ТеМН) соединениями. Вниз по почвенному разрезу на участке с 6-летним загрязнением в почве возрастает содержание изомеров ДМН и ТМН, концентрация ТеМН снижается (рис. 8). Увеличение возраста загрязнения (12 лет) привело к перераспределению групп нафталенов по разрезу. Если в поверхностном слое преобладают ТеМН, на глубине 10–30 см – ТМН, а на глубине 30–50 см вновь ТеМН. В почвенном разрезе на участке с 18-летним нефтяным загрязнением отсутствует группа ДМН, а доминируют во всех почвенных слоях ТеМН.

Фенантрены в нефтезагрязненных почвах включают фенантрен (Ф) и изомеры его метил- (МФ), диметил- (ДМФ) и триметилзамещенных (ТМФ) гомологов. В почвах участков с 6- и 12-летним загрязнением в составе фенантронов преобладают ДМФ, но для более свежего загрязнения характерно возрастание вниз по разрезу содержания Ф и МФ, одновременное снижение концентрации ДМФ и ТМФ (рис. 8). В разрезе почв с более старым (12 лет) загрязнением содер-

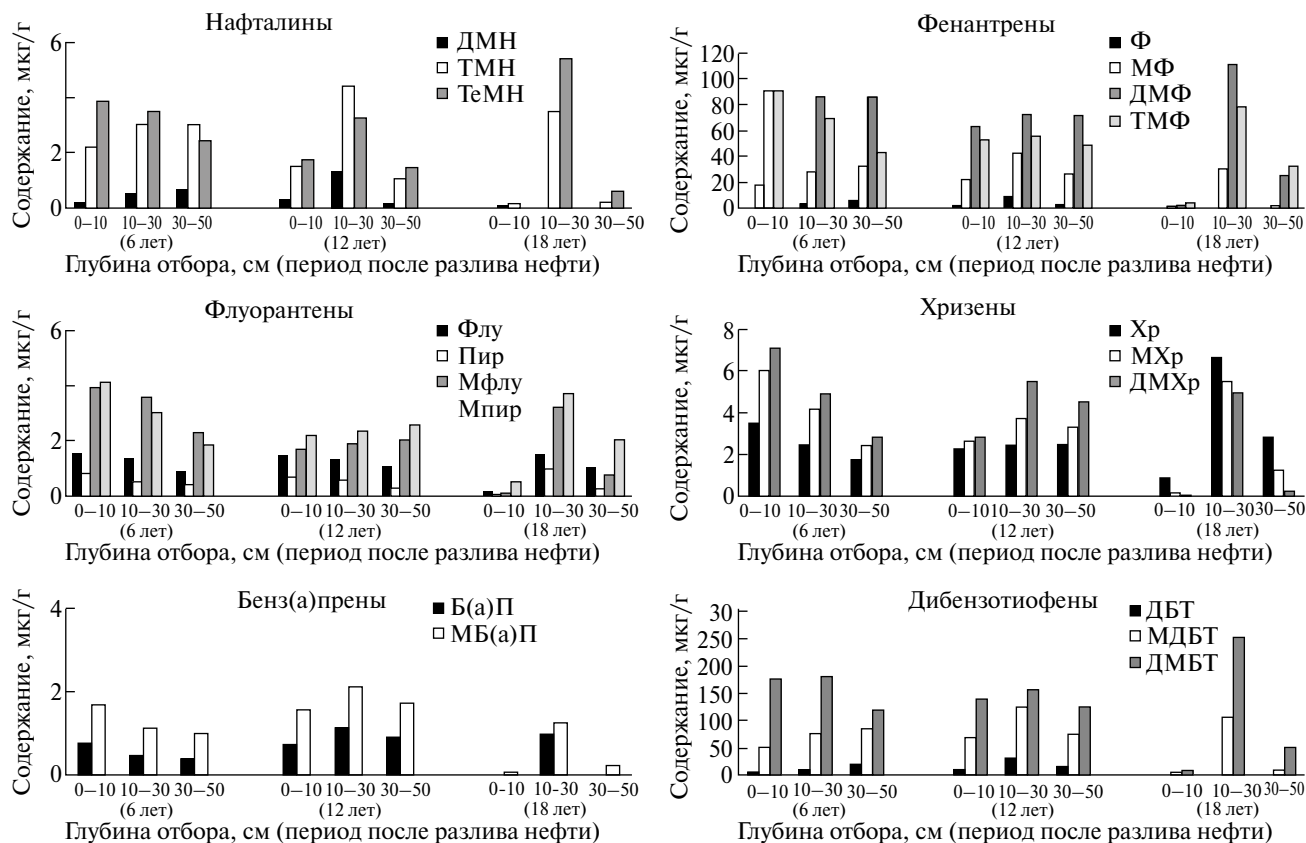


Рис. 8. Распределение ароматических соединений в нефтезагрязненных торфяных почвах.

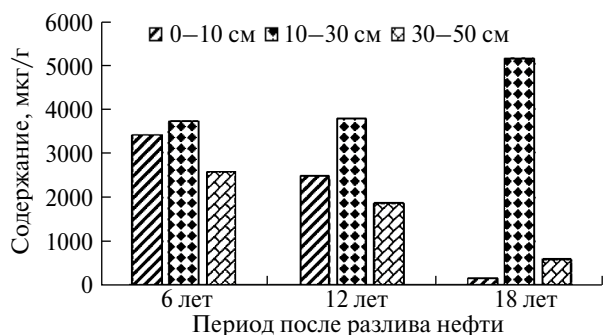


Рис. 9. Изменение общего количества органических соединений в нефтезагрязненных торфяных почвах по мере увеличения срока давности загрязнения.

жение ДМФ, наоборот, с увеличением глубины возрастает, ТМФ — практически не меняется, а Ф и МФ концентрируются на глубине 10–30 см. На участке с 18-летним загрязнением почва в интервале 10–30 см обогащена ДМФ, в слоях 0–10 и 30–50 см повышена концентрация ТМФ.

Тетрациклические ароматические УВ в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения представлены пиреном (Пир), флуорантеном (Флу) и хризеном (Хр), а также изомерами их метилзамещенных гомологов. Во всех исследованных образцах преобладает хризен и его гомологи. С увеличением глубины залегания в почве участка с 6-летним загрязнением содержание всех идентифицированных тетрааренов снижается. В разрезе почв с более старым (12 лет) загрязнением содержание незамещенных Пир и Флу также снижается, а их метилзамещенных гомологов — возрастает. Концентрация незамещенного хризена практически не меняется, а его метилзамещенные гомологи концентрируются на глубине 10–30 см. На участке с 18-летним загрязнением все тетрациклические арены сосредоточены на глубине 10–30 см с преобладанием метилзамещенных гомологов хризена, а в интервалах 0–10 и 30–50 см превалирует незамещенный хризен.

Пентациклические ароматические УВ состоят из бенз(а)пирена (БаП) и изомеров его метилзамещенных гомологов. Они распределяются в нефтезагрязненных почвах близко к распределению хризен. Только на участке с 18-летним загрязнением в интервалах 0–10 и 30–50 см, в отличие от хризен, доминируют метилзамещенные соединения (рис. 8).

В составе гетероциклических ароматических соединений в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения идентифицированы серосодержащие соединения, представленные дибензотиофеном (ДБТ) и изомерами его

метил- (МДБТ) и диметилзамещенных (ДМБТ) гомологов. С увеличением глубины залегания в почве участка с относительно свежим (6 лет) загрязнением содержание незамещенного ДМБТ и МДБТ возрастает (рис. 8). Концентрация доминирующих в почве этого участка ДМБТ незначительно возрастает в интервале 10–30 см, затем снижается. С увеличением возраста загрязнения (12 и 18 лет) все разновидности ДБТ с преобладанием ДМБТ концентрируются в почвах интервала 10–30 см и присутствуют только в следовых количествах в поверхностном слое почвы с наиболее старым загрязнением.

Общее содержание органических соединений в поверхностном слое торфа по мере увеличения периода, прошедшего после попадания в него нефти, снижается. Наиболее резко это снижение фиксируется через 18 лет (рис. 9). На фоне снижения общего содержания в составе экстрактов из торфа с 12-летним загрязнением, по сравнению с 6-летним, возрастает доля изопреноидных алканов, *n*-алкилбензолов, фенантрена и метилфенантронов, незамещенных пирена, флуорантена и бенз(а)пирена, а также серосодержащих дибензотиофена и его метилзамещенных гомологов. Последующая деградация привела к обогащению органического вещества полициклическими нафтеновыми УВ: гопанами и стеранами, нафтеноароматическими стероидами и тетрациклическим ароматическим хризеном.

Сопоставление полученных данных с результатами исследования изменения количества отдельных групп нефтяных компонентов при воздействии микроорганизмов [6, 17] показывает, что разрушение нефтяных соединений в поверхностном слое торфа на площади Мамонтовского месторождения во многом определяется процессом биodeградации, значительно прогрессирующим во времени.

Аналогично поверхностному слою изменяется содержание нефтяных компонентов на глубине 30–50 см. Но в этом слое основным изменением совокупности органических соединений во времени является увеличение среди них относительного количества большинства ароматических УВ, включающих преимущественно полиметилзамещенные более высокомолекулярные разновидности. При этом доля низкомолекулярных аренов снижается. В составе нафтеновых УВ, как и в поверхностном слое, с увеличением возраста загрязнения снижается относительное содержание моно- и бициклических, возрастает тетра- и пентациклических УВ. В составе серосодержащих ароматических соединений с увеличением времени после начала поступления нефти в тор-

фяной пласт доля их отдельных представителей возрастает в ряду ДБТ–МДБТ–ДМДБТ.

В средней части исследованного разреза на глубине 10–30 см изменение концентрации органических соединений в торфе имеет обратную направленность по сравнению с верхним и подстилающим слоями. С увеличением времени, прошедшего после попадания нефти в торф, относительное содержание большинства нефтяных компонентов в этом слое не меняется, либо меняется неравномерно – возрастая, а затем снижаясь. С увеличением возраста загрязнения снижается только доля сесквитерпанов, ДМФ и ТМФ, одновременно возрастает – гопанов и ТеМН. Такой состав и количество органических соединений может быть следствием сорбции части компонентов нефти при ее просачивании вниз по торфяному пласту после разлива на поверхности, а затем постепенно развивающейся конкурирующей вторичной миграции из нижнего в вышележащий слой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После разлива нефти на Мамонтовском месторождении через 6, 12 и 18 лет в торфяных почвах идентифицирован широкий набор 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, метилзамещенные нафталины, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)пирен, дибензотиофен и их метилзамещенные гомологи.

В разрезе торфяной почвы (0–50 см) через 6 лет после попадания на нее нефти максимальное количество нефтяных соединений содержится в верхних 30 см. С увеличением времени после загрязнения нефтяные компоненты концентрируются в слое 10–30 см. В нижних 30–50 см на фоне снижения общей концентрации нефтяных соединений, в их составе увеличивается доля ароматических структур, преимущественно полиметилзамещенных.

Увеличение периода загрязнения сопровождается снижением в поверхностном слое (0–10 см) общего содержания нефтяных поллютантов, снижением в их составе нормальных и увеличением изопреноидных алканов (увеличивается K_1). Возрастает доля стеранов, гопанов и триароматических стероидов, тетрациклических ароматических УВ, в основном незамещенных, и серосодержащих ароматических соединений. Такая

направленность изменения состава может быть следствием прогрессирующей биodeградации нефти.

Уже на глубине 10–30 см процессы биodeградации не играют решающей роли в изменении состава и количества нефтяных компонентов в торфе, а основными являются, видимо, сорбционные изменения при миграции нефти. С увеличением времени, прошедшего после попадания нефти в торф, относительное содержание большинства нефтяных компонентов в слое 10–30 см не меняется, либо меняется незакономерно – возрастая, а затем снижаясь. Состав и количество нефтяных соединений в этом и подстилающем слое может быть следствием сорбции части компонентов нефти по пути ее просачивания вниз по торфяному пласту и возможной конкурирующей вторичной миграции из нижнего в вышележащий слой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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: Материалы Всероссийской конференции “Биотехнология – от науки к практике”. Уфа: Издательство Башкирского государственного университета. 2014. С. 57.
2. Махутов Н.А., Лебедев М.П., Большаков А.М., Захарова М.И., Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. // Арктика: экология и экономика. 2016. Т. 24. № 4. С. 90.
3. Чугунова М.В., Маячкина Н.В., Бакина Л.Г., Капелькина Л.П. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2011. Т. 1. № 5. С. 110.
4. Глязнецова Ю.С., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Зуева И.Н. // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 2018. Т. 28. № 4. С. 111.
5. Калачников И.Г. // Экология и популяционная генетика микроорганизмов: Труды института экологии растений и животных. Свердловск: УНЦ СССР. 1987. С. 24.
6. Филатов Д.А., Ельчанинова Е.А., Овсянникова В.С., Алтунина Л.К. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 425.
7. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 208 с.

8. ГОСТ Р 57447-2017 “Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами”. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200145086> (дата обращения: 29.10.2023).
9. Дучко М.А. Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части Западной Сибири: Автореферат диссертации канд. геолого-минералогических наук. Томск, 2017. 22 с.
10. Исакова Е.А. // *Colloquium-journal*. 2019. Т. 36. № 12–1. С. 4.
<https://doi.org/10.24411/2520-6990-2019-10325>
11. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. // *Organic Geochemistry*. 2000. V. 31. P. 745.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
12. Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S. // *Organic Geochemistry*. 2007. V. 38. P. 1169.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.02.007>
13. Hunt J.M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, San Francisco, 1979. 743 p.
14. Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. // *Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции*. Томск: Издательство ИОА СО РАН. 2015. С. 656.
15. Кузнецов Ф.М., Иларионов С.А., Середин В.В., Иларионова С.Ю. *Рекультивация нефтезагрязненных почв*. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2000. 105 с.
16. Кульков М.Г., Артамонов В.Ю., Коржов Ю.В., Углев В.В. // *Известия Томского политехнического университета*. 2010. Т. 317. № 1. С. 195.
17. Овсянникова В.С., Филатов Д.А., Алтунина Л.К., Сваровская Л.И. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2014. Т. 22. № 5. С. 489.

Study of the Composition and Distribution of Compounds in Oil-Contaminated Peat Soils of the Mamontovskoye field (Khmao-Yugra)

D. V. Fedorov*, O. V. Serebrennikova, E. A. Elchaninova, P. B. Kadychagov

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: denilletti@gmail.com*

Using the chromatography-mass spectrometry (CMS) method we have studied the changes in the composition of oil compounds in a vertical section of peat soil on the territory of the Mamontovskoye oilfield (KhMAO, Western Siberia) 6, 12 and 18 years after oil pollution. With an increase in the pollution period, the distribution of individual compounds in the surface layer of the soil is largely determined by time-progressing biodegradation reactions. In the underlying layers at a depth of 10–50 cm, the composition and content of oil components indicate the influence of migration processes on their differentiation.

Keywords: *organic compounds, oil-contaminated and background peat soils, Mamontovskoye oilfield*