ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2018, № 1, с. 38–48

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 502.65:553.982.2

АЛКАНЫ КАК КОМПОНЕНТЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ: ПОВЕДЕНИЕ, ИНДИКАЦИОННОЕ ЗНАЧЕНИЕ

© 2017 г. А.Н. Геннадиев*, Ю.А. Завгородняя, Ю.И. Пиковский, М.А. Смирнова

МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1;

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

Поступила в редакцию 05.08.2017 г.

На примере исследования почв в Волгоградской, Московской и Архангельской областях на трех ключевых участках, характеризующихся различными природными условиями и вариантами техногенного воздействия, показано, что алканы в составе почвенного углеводородного комплекса обладают определенным индикационным потенциалом для идентификации протекающих в почве процессов. Были изучены следующие сочетания факторов и процессов почвообразования: а) самоочищение почв после нефтяного загрязнения; б) аккумуляция углеводородов в почвах при выпадении их из атмосферы в условиях разных типов землепользования; в) изменения в углеводородном комплексе почв вне техногенного воздействия за счет притока свободных газов, содержащих УВ.

При инъекционном типе поступления загрязняющих УВ изменения состава и соотношения алканов позволяют проследить тренд деградации оказавшихся в почве поллютантов от первоначального уровня их содержания до завершающей стадии самоочищения почв, когда достигаются “фоновые” значения концентрации внесенных УВ. При атмо-седиментационном поступлении УВ в почву, по составу и массовому распределению алканов можно сделать выводы о влиянии токсичных веществ на ход биогеохимических процессов в почве, в том числе о выраженности последних в условиях различных типов землепользования. Анализ состава почвенных алканов в природных ландшафтах может позволить установить признаки эманационных потоков углеводородных флюидов в почвах. Индикационные возможности алканов в сочетании с ПАУ и другими компонентами углеводородного комплекса почв могут быть использованы для решения и других почвенно-геохимических задач.

Ключевые слова: самоочищение почв, углеводороды, алканы, нефть, газовая фаза почв, загрязнение почв, поллютанты.

DOI:

ВВЕДЕНИЕ

Углеводороды (**УВ**) в почвах представляют собой широкий комплекс соединений, изучению которых в последнее время уделяется большое внимание в связи с их глобальным распространением и влиянием, как на качество самих почв, так и на окружающую среду в целом, включая здоровье человека. Кроме того, углеводороды обладают свойствами индикаторов современных геохимических процессов в ландшафтах, что очень важно изучать для повышения эффективности экологических прогнозов и экологического мониторинга.

Наиболее широко и детально среди индивидуальных соединений углеводородного комплекса почв в настоящее время исследуются полициклические ароматические углеводороды [5]. В ряде работ показано их значение для индикации процессов биодеградации УВ, выявления источников их поступления в ландшафты [11, 12, 16].

Гораздо реже встречаются исследования индикационной роли в современных ландшафтно-геохимических процессах предельных цепочечных углеводородных соединений – алканов, наиболее распространенного в природных объектах класса УВ.

В органической геохимии алканы широко изучаются в аспекте преобразования рассеянного органического вещества горных пород в углеводороды нефти. Высокомолекулярные алканы изопренодного строения в древних отложениях рассматриваются в качестве “биомаркеров нефти”, указывающих на процессы нефтеобразования в предположительно “материнских” толщах осадочных горных пород. Для индикации этих процессов предложен целый ряд различных коэффициентов. Например, происхождение алканов из высших растений индицируется по преобладанию в их составе углеводородов с нечетными атомами углерода. Постепенное выравнивание массовых концентраций алканов с четными и нечетными атомами углерода свидетельствует о приближении соединения к составу нефти (коэффициенты CPI, Fillipi, OEP и др.). Считают, что соотношение

изопреноидных алканов пристана ($C_{19}H_{40}$) и фитана ($C_{20}H_{42}$) указывает на менее восстановительные условия трансформации органического вещества при преобладании первого и более восстановительные условия при пребладании второго [10].

Другой аспект изучения алканов появился после работ А.А. Петрова, разделившего встречающиеся в природе нефти по степени их биодеградации на основе соотношения нормальных алканов и их изомеров. Было показано, что по мере приближения нефтяной залежи к поверхности в составе нефти сначала деградируют нормальные цепочки углеводородных радикалов, и начинают доминировать изоалканы, а затем деградируют сами изоалканы, что приводит к появлению класса биодеградированной нефти [8]. Этот аспект изучения алканов широко используется при оценке степени биодеградации углеводородов в процессе рекультивации земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

Изучение алканов постепенно входит в обиход почвенно-геохимических исследований [13 – 15].

Так, Краснопеева использовала данные о содержании *н*-алканов и коэффициент CPI в качестве одного из параметров углеводородных геохимических полей в почвах природных и природно-техногенных ландшафтов [7, 9].

Отношения суммы массовых концентраций пристана и фитана к концентрации нормальных алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$ было использовано Качинским с соавт. [6] для характеристики степени биодеградации остатков дизельного топлива в арктотундровых почвах Новосибирских островов.

Габов с соавт. [1] изучили соотношение четных и нечетных алканов C_{20}-C_{35} в торфянисто-подзолисто-глееватых почвах северной и средней тайги с использованием коэффициента CPI. Было показано, что в органогенных горизонтах почв преобладают соединения с нечетным числом атомов углерода, что обусловлено микробиологической трансформацией высшей и низшей растительности. В минеральных горизонтах концентрации четных и нечетных алканов выравниваются. Снижение CPI до 1 происходит, по мнению авторов, в результате уменьшения биопродуктивности почвенных горизонтов, а также загрязненности почвенного профиля.

Как показывают опубликованные работы, алканы и полиарены, за немногим исключением, рассматривались отдельно друг от друга. Вместе с тем, поскольку эти классы углеводородов характеризуются различными источниками поступления в почву и отличаются специфическими физико-химическими свойствами, их комплексная интерпретация позволит более полно описывать геохимические процессы, протекающие в почвах, а также анализировать факторы, влияющие на эти процессы.

Цель настоящего сообщения показать индикационные возможности высокомолекулярных алканов (C_{15}–C_{36}) в ландшафтных ситуациях, для которых ранее нами были проведены исследования углеводородных состояний (**УВС**) почв, охарактеризованных содержанием и составом битуминозных веществ, полициклических ароматических УВ и углеводородных газов. Ландшафтные ситуации заключались в следующем: а) самоочищение почв после нефтяного загрязнения; б) аккумуляция углеводородов в почвах при выпадении их из атмосферы в условиях разных типов землепользования; в) изменения в углеводородном комплексе почв вне техногенного воздействия за счет притока свободных газов, содержащих УВ [2–4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для исследования индикационного значения индивидуальных алканов в почвах были использованы почвенные образцы, собранные на трех ключевых участках в разных ландшафтах с различным характером поступления УВ в почвы: инъекционным (нефтяной разлив в сухостепных ландшафтах), атмо-седиментационным (выпадение аэрозолей из атмосферы в южнотаежном ландшафте) и эманационно-биогеохимическим (потоки свободных УВ в почвах в среднетаежном ландшафте).

В ходе полевых исследований почвенные пробы отбирались из генетических горизонтов. Воздушно-сухие образцы измельчались и просеивались через сито с размером ячейки 0.25 мм. Определение содержания индивидуальных н-алканов (от C_{14} до C_{36}) и изо-алканов (пристана и фитана) проводилось в химико-аналитическом центре факультета почвоведения МГУ.

Образцы почвы экстрагировали хлороформом. Отфильтрованные растворы реэкстрагировали в *н*-гексан и пропускали через адсорбционную колонку с оксидом алюминия II степени активности (по Брокману). Определение алканов проводилось на газовом хроматографе Agilent 6890N (Agilent Technologies, США) с пламенно-ионизационным детектором и системой обработки данных ChemStation HPChem. Параметры газохроматографического процесса: колонка – DB1-ms 30 м × × 0.25 мм × 0.25 мкм; инжектор – испаритель, режим – без деления потока; температура инжектора – 320°С; объем пробы – 1мкл; газ-носитель – гелий; скорость потока газа-носителя – 1 мл/мин; температурная программа термостата – 60–320°С. Для количественного определения индивидуальных УВ применялся метод абсолютной калибровки. В качестве стандарта использовали смесь *н*-алканов C_{10}-C_{34} Connecticut *n*-Hydrocarbon

Таблица 1. Алканы в почвах разновозрастного инъекционного загрязнения на территории нефтяного промысла (сухая степень, Волгоградская обл.)

Горизонт	Глубина, см	С орг, %	ΣC_{16-36}	C_{20}	C_{25}	$C_{I-15}+C_{I-16}$	$\frac{C_{i-15}}{C_{i-16}}$	$\frac{C_{i-16}+C_{i-16}}{C_{17}+C_{18}}$	$\frac{C_{i-16}+C_{i-16}}{C_{19}+C_{20}}$	$\frac{\Sigma C_{16-22}}{\Sigma C_{24-26}}$	CPI	Битумоид	∑ПАУ	Удерживаемый газ ΣC_{1-4}, ppmv
			мг/кг									мг/кг		
Фоновая почва. Агрозем темный структурно–метаморфический аккумулятивно–дисперсно–карбонатный (темно–каштановая освоенная), разр. ВФП–10.														
PUpa	0–32	1.8	5	0.056	0.787	0.03	0.40	1.1	0.39	0.1	1.3	12	0.12	7.4
BCAdc	55(62)–105	0.5	1.5	0.042	0.217	0.03	0.16	1.2	0.39	0.2	1.4	9	0.04	5.5
D	140–145	0.2	1	0.075	0.145	0.08	0.05	2.2	0.62	0.7	1.3	120	0.32	3.2
Недавний нефтяной разлив (4–5 мес. назад). Хемозем нефтезагрязненный по агрозему темному структурно–метаморфическому аккумулятивно–дисперсно–карбонатному (темно–каштановая освоенная), разр. ВФК–2														
PUpa. x	6–15	5	512	45.25	9.94	240	1.12	3.8	3.18	11	1.0	15000	92.2	17.7
BCAdc.nc	45–74(76)	5.3	677	57.44	38.84	252	1.06	4.2	2.29	5	1.6	23000	95.19	720
D2	115–140	1.1	132	13.47	7.91	30	0.51	3.5	1.42	2	1.2	11400	25.54	99
Старый разлив нефти (10–15 лет назад). Агрозем темный структурно–метаморфический аккумулятивно–карбонатный сегрегационный артистратифицированный реградированный (темно–каштановая освоенная почва), разр. ВФП–11														
AUad	15–30(33)	2	3	0.09	0.55	0.02	0.13	0.8	0.14	0.3	1.5	90	0.07	2.3
BCca	105–131(135)	0.7	1	0.040	0.155	0.00	0.16	0.6	0.05	0.3	1.6	36	0.02	2.3
D	131(135)–160	0.5	1	0.079	0.142	0.03	0.08	2.4	0.24	0.5	1.3	30	0.02	3.3

Mix (Supelco, Швейцария). Калибровку проводили по четырем уровням, отклонения от линейности не превышали 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Алканы как индикаторы деградации нефтяного загрязнения. На территории нефтегазового промысла (Арчединское месторождение, Волгоградская обл.) содержание и состав алканов были исследованы в трех объектах: а) условно “фоновая” почва с ненарушенным профилем и не подвергавшаяся, по видимым признакам, инъекционному загрязнению – агрозем темный структурно-метаморфический аккумулятивно-дисперсно-карбонатный маломощный среднесуглинистый на карбонатных лёссовидных суглинках, подстилаемых карбонатными песками, на ровной равнинной поверхности (разр. ВФП10); б) почва с недавним (не раньше 4–5 мес. назад) загрязнением профиля, произошедшим в результате разрыва трубы нефтепровода на глубине 0.5–1.0 м – хемозем нефтезагрязненный по агрозему темному структурно-метаморфическому аккумулятивно-дисперсно-карбонатному постагрогенному (разр. ВФК2); в) почва, загрязненная нефтью не менее 10 лет назад – агрозем темный структурно-метаморфический аккумулятивно-карбонатный сегрегационный артистратифицированный реградированный (разр. ВФП11). Подробное морфологическое описание почв и характеристика в них ПАУ, битумоидов и УВ газов приведены в работе [3].

В табл. 1 показаны результаты анализа алканов, дополненные данными других видов исследований: органического углерода, битумоидов, ПАУ и удерживаемых газов.

Сравнительное рассмотрение аналитических характеристик трех указанных почв позволило сделать следующие заключения.

Фоновая почва (разр. ВФП10) характеризуется постепенным уменьшением вниз по профилю – от гор. PUpa к гор. D – содержания углерода, суммы алканов, удерживаемых газов. Массовые концентрации четных и нечетных алканов в гор. PUpa, BCAdc и D плавно увеличиваются от C_{16} к более высокомолекулярным соединениям, достигая максимума у пентакозана ($C_{25}H_{52}$), после чего кривые массовых концентраций параллельно снижаются с незначительными ступенями у нечетных структур: C_{27}, C_{29} и C_{31} (рис. 1, А). Коэффициент CPI во всех горизонтах одинаков: 1.3–1.4. Количество изоалканов пристана и фитана незначительно при существенном преобладании фитана.

В подстилающей породе (гор. D) фонового разреза наблюдается некоторое увеличение по сравнению с вышележащими горизонтами почвы

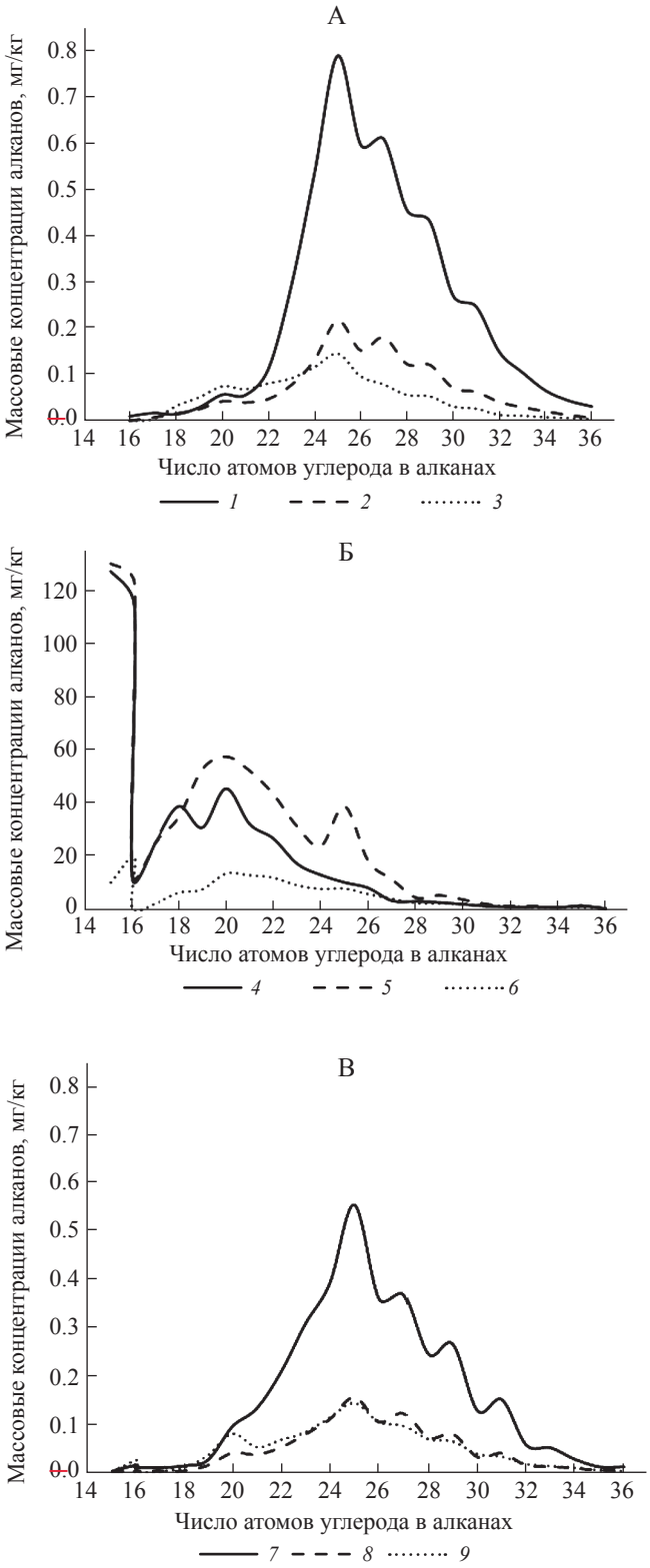

Рис. 1. Распределение массовых концентраций алканов в почвах в зависимости от давности загрязнения нефтью. А – отсутствие загрязнения. Возраст загрязнения: Б – 4–5 мес.; В – 10–15 лет (горизонты: *1* – PUpa; *2*– BCAdc; *3*– D; *4* – AUad; *5* – BCca; *6* – D; *7* – Pupa,x; *8* – BCAdc,nc; *9* – D2.

массовой концентрации легких алканов с C_{17} по C_{23}, и более высокое значение отношения $\sum C_{\leqslant 23}$ к $\sum C_{>23}$, чем в вышележащих горизонтах. Здесь же увеличивается сумма фитана и пристана и ее отношение к нормальным алканам с таким же числом атомов углерода в цепочке. В гор. D наблюдается увеличение содержания битумоида по сравнению с почвенными горизонтами. Можно высказать предположение, что гор. D фоновой почвы алканы фиксируют углеводородную эманацию из глубокой нефтяной залежи.

В почве, сравнительно недавно загрязненной нефтью (разр. ВФК2), качественное и количественное распределение алканов существенно иное (табл. 1, рис. 1, Б). Основная масса нефти была выдавлена вверх и разлита на поверхности, а часть ее просочилась вниз до гор. D, и, возможно, еще ниже. Общее количество алканов в гор. Pupa,x и D почв увеличилось больше, чем в 100 раз, а в гор. BCAdc,nc – в очаге загрязнения – в 450 раз. Содержание фитана и пристана в верхнем и срединном горизонтах увеличилось по сравнению с фоновой почвой в 8000 раз, а в гор. D – почти в 400 раз. Массовые концентрации пристана и фитана превалируют над всеми другими индивидуальными соединениями. При этом в агротемногумусовом и срединном горизонтах пристан и фитан присутствуют примерно в равных количествах, а в подстилающей породе преобладает фитан.

Основная масса нормальных алканов при нефтяном загрязнении охватывает гомологический ряд в диапазоне от C_{16} до C_{28} с максимумами в агротемногумусовом горизонте C_{18} и C_{20}, а в срединном горизонте C_{20} и C_{25}. В целом наиболее загрязненным остается срединный горизонт, в котором находился очаг загрязнения. В этом же горизонте наблюдаются максимальные концентрации битумоидов, ПАУ и удерживаемых углеводородных газов, в составе которых преобладает бутан.

Характерно распределение по горизонтам отношений легких ($\sum C_{\leqslant 23}$) и тяжелых ($\sum C_{>23}$) алканов. Легкие алканы в гор. D превышают тяжелые в 2 раза, в гор. BCAdc,nc в 5 раз, а в гор. Pupa,x в 11 раз. Это убедительное свидетельство дифференциации легких и тяжелых молекул при миграции вверх и вниз от очага загрязнения.

Таким образом, признаки биодеградации углеводородов нефти наблюдаются уже в первые месяцы после загрязнения. Они касаются изменения соотношений нормальных алканов, которые деградируют быстрее, чем изоалканы, вследствие чего последние начинают превалировать. Быстрее деградируют более легкие алканы.

Исследование алканов в почве, подвергшейся нефтяному загрязнению 10 лет назад (разр. ВФП11), показало, что биодеградация углеводородов в почве имела очень глубокий характер. Концентрации и характер распределение алканов по многим параметрам в итоге оказались почти аналогичны алканам фонового разреза (табл. 1, рис. 1, В). Наличие дополнительных порций углерода стимулировало более активную деятельность нефтеокисляющих микроорганизмов, чем в незагрязненной почве. Глубокое разложение вслед за нормальными алканами изоалканов привело к уменьшению концентрации последних до более низкого уровня, чем в фоновой почве. Ниже фоновых оказались и концентрации удерживаемых газов. Более контрастными стали максимумы нечетных алканов в диапазоне C_{25} – C_{31}. Кривая распределения массовых концентраций алканов в подстилающей породе стала идентичной кривой в вышележащем почвенном горизонте. Продукты биодеградации углеводородов, вероятно, рассеивались в почвенном профиле, о чем свидетельствует приближение концентраций углерода в почве с давним загрязнением к концентрациям в фоновой почве.

Таким образом, по распределению алканов в загрязненной нефтью почве ход процесса биодеградации углеводородов прослеживается достаточно четко.

Алканы как индикаторы уровня загрязнения почв в различных условиях землепользования. Изучение углеводородного состояния почв в условиях УВ загрязнения атмосферы промышленным объектом показало, что на одном и том же расстоянии от источника загрязнения имеются явные различия в содержании поллютантов в зависимости от условий землепользования – лесное угодье, пашня, местность с повышенным гидроморфизмом и др. В частности, в автоморфных почвах запасы тяжелых ПАУ на пашне были существенно меньше, чем под лесом [2], что связывалось с неодинаковыми условиями аккумуляции и трансформации углеводородов после осаждения из воздушного бассейна – лучшая аэрация и условия для фотодеструкции полиаренов из-за распашки. Ниже рассмотрено поведение алканов в почвах под лесом и на пашне при атмогенном загрязнении почв.

Исследования проводились в Ногинском р-не Московской обл., в подзоне южной тайги. На территории промзоны завода по производству технического углерода – источника загрязнения атмосферы – был исследован хемозем по серогумусовой почве (разр. МУ-3-А). На удалении 2 и 4 км от источника были опробованы почвы: под лесом – дерново-подбур оподзоленный (разр. МУ-10-Б) и дерново-подзолистые почвы (разр. МУ-12-А); на пашне – агроземы альфегумусовые (разр. МУ-10-А, МУ-12-В). Подробное описание этих почв приведено в работе [2].

Специфическая особенность состава алканов в производственных выбросах предприятия – это

преобладание четных углеродных цепей над нечетными (CPI = 0.7). Над соседними соединениями в ранжированном гомологическом ряду преобладают углеводороды с числом атомов C_{22}, C_{24}, C_{26}, C_{28}, C_{32}. При этом углеводород C_{28} – октакозан – имеет максимальную концентрацию – 8 мг/кг. Отношение легких молекул ($\sum C_{\leqslant 23}$) к тяжелым ($\sum C_{>23}$) – 0,7. Общая сумма алканов в почве в непосредственной близи от источника выбросов 53.4 мг/кг (табл. 2, рис. 2, А).

На расстоянии 2–4 км от промзоны количество алканов в почве меньше, чем в почвах промзоны (3.5–19.7 мг/кг), при этом состав алканов в лесных и пахотных почвах существенно отличается: среди алканов преобладают нечетные цепочки. CPI в лесу – 2.1–5.9, на пашне – 1.3–1.7. В ранжированном ряду этих соединений отчетливо выделяются пики нечетных алканов: C_{21}, C_{23}, C_{25}, C_{27}, C_{29}, C_{31}. Отношение легких ($\sum C_{\leqslant 23}$) к тяжелым ($\sum C_{>23}$) меньше, чем около промзоны – 0.2–0.5. Количество изоалканов фитана и пристана не больше своих нормальных гомологов, а по отношению к более тяжелым гомологам существенно меньше (табл. 2), (рис. 2, Б и 2, В).

В почвах под лесом распределение массовых концентраций в гомологическом ряду характеризуется хорошо выраженными максимумами нечетных алканов. В пахотных горизонтах эти максимумы также имеются, но более сглаженные (рис. 2, Б и 2, В). Важная особенность распределения алканов в почвах под лесом – массовая концентрация алканов и CPI, более, чем в 2 раза выше на расстоянии 4 км от промзоны, чем в почвах на более близком (2 км) к ней расстоянии. При этом концентрации битумоидов и ПАУ в почвах закономерно убывают с увеличением расстояния от промзоны.

Такой характер распределения алканов находит следующее объяснение.

Состав алканов в изученных почвах отдаленных позиций отличается от состава алканов в почве вблизи промзоны. Это может указывать на то, что алканы на расстоянии двух и более километров от промзоны имеют не атмо-седиментационное, а другое, скорее всего, биогеохимическое происхождение. Преобладание нечетных цепочек над четными происходит, когда в почвах идет образование алканов в результате микробиологической трансформации растительного материала. Доминирование длинноцепочечных гомологов алканов с нечетным количеством углеродных атомов указывает на то, что основным их источником в верхнем почвенном горизонте является надземная растительная биомасса, для которой характерен подобный тип спектра *н*-алканов.

Таблица 2. Алканы в почвах на разном удалении от источника атмо-седиментационного загрязнения и с разным характером землепользования (южная тайга, Московская обл.)

Характер землепользования	Горизонт	Глубина, см	C орг, %	$\sum C_{16-36}$	$C_{1-15}+C_{1-16}$	$\frac{C_{l-15}}{C_{l-16}}$	$\frac{C_{l-15}+C_{l-16}}{C_{17}+C_{18}}$	$\frac{C_{l-15}+C_{l-16}}{C_{19}+C_{20}}$	$\frac{\sum C_{16-22}}{\sum C_{24-26}}$	CPI	Битумоид	∑ПАУ	бенз(а) пирен	Удерживаемый газ, ppmv	
				мг/кг							мг/кг			C_2H_4	CH_4
100 м от источника загрязнения атмосферы – промзоны															
Промзона	X2	10–20	6.7	53.4	1.66	0.2	0.75	0.24	0.7	0.7	2500	190	8.4	2	5.5
2 км от промзоны															
Лес	AY	0–5	6.2	7.3	0.03	0	0.75	0.2	0.2	2.1	26	5.2	0.1	3	1.5
Пашня	P	5–27	2.5	3.5	0.07	0.4	1	0.4	0.5	1.3	3.5	1.4	0.013 (до 0.13)	1	2.1
4 км от промзоны															
Лес	AY	0–5	11.0	19.7	0.12	0.2	1.09	0.35	0.2	5.9	13	1.8	0.03	21	2.6
Пашня	P	5–25	5.9	4.4	0.01	0	0.5	0.1	0.3	1.7	12	0.1	0.001	16	2.2

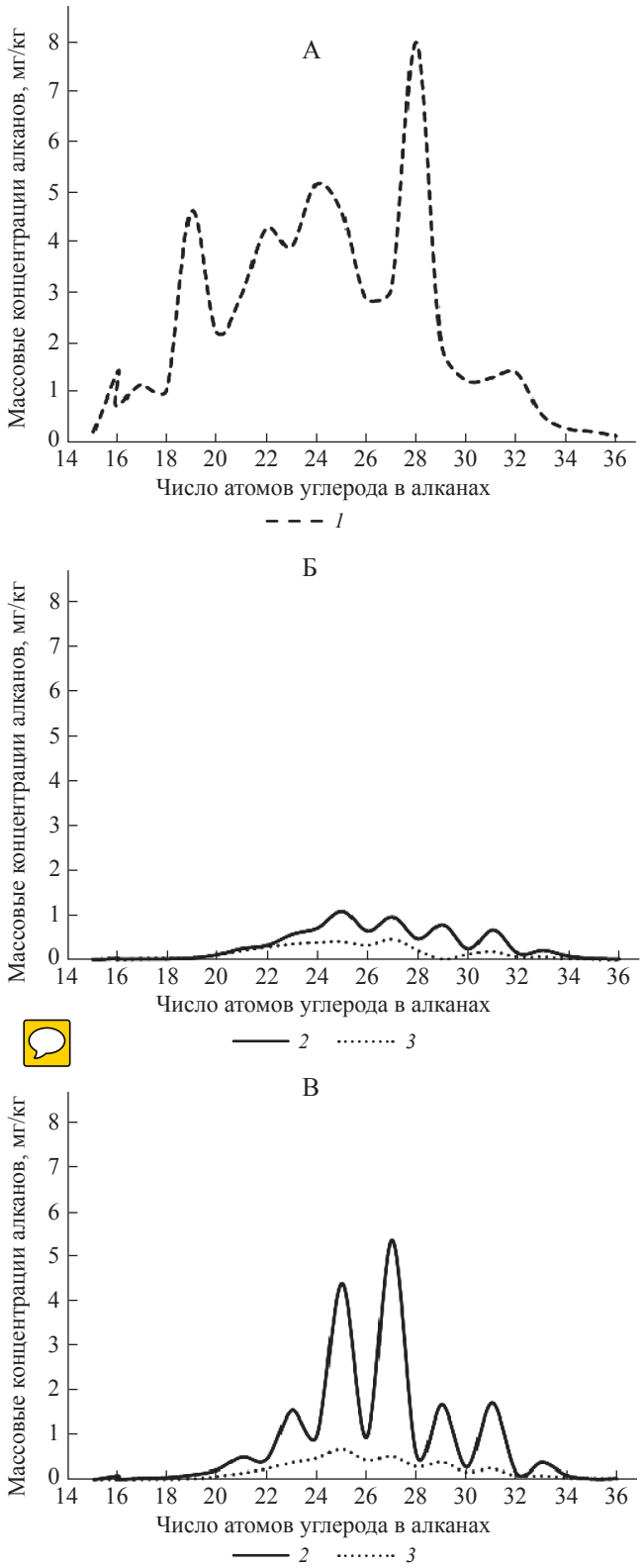

Рис. 2. Распределение массовых концентраций алканов в почвах в зависимости от типа растительности и землепользования: А – промзона; Б – 2 км от промзоны; В – 4 км от промзоны (*1* – гор. X, промзона; *2* – гор. AY, лес; *3* – гор. P, пашня.

Продуктивность этого процесса увеличивается по мере уменьшения в почве токсичных веществ, в частности, бенз(а)пирена (табл. 2). Такой же процесс, но более медленный происходит и в пахотном горизонте, но вследствие постоянного турбирования почвы и регулярного отчуждения надземной биомассы накопление нечетных гомологов в пахотной почве менее выражено. В верхнем слое почвы агроценоза более существенным становится вклад в углеводородный пул корневой и микробной биомассы, для которой менее выражено доминирование нечетных гомологов в спектре *н*-алканов.

В пользу этой гипотезы свидетельствует состав удерживаемых газов в исследованных горизонтах. На расстоянии 2 км от промзоны содержание в газе этилена, имеющего растительное происхождение, составляет всего 1–3 ppm. В почве на расстоянии 4 км с почти фоновым содержанием бенз(а) пирена этилен в удерживаемом газе достигает значений 16–21 ppm, что свидетельствует об усилении биохимических процессов в почве.

Таким образом, изучение концентраций и состава алканов в почвах при разных режимах землемлепользования существенно дополняет наши знания о природе углеводородного состояния почв и процессах его формирования.

Алканы как индикаторы изменения почв углеводородными эманациями. Состав и содержание алканов были определены в почвах среднетаежных ландшафтов, развитых на террасах р. Кокшенги в Устьянском р-не Архангельской обл. Здесь в почвенных профилях полевыми газоанализаторами были зафиксированы устойчивые потоки свободного газа с повышенным содержанием углеводородов. Данная территория находится в отдалении от промышленных объектов и занята природными ландшафтами. Источник указанных УВ потоков, имеющих высокую вариабельность, однозначно не был определен. Участок характеризуется резкой и часто контрастной сменой почвообразующих пород, типов растительности, условий увлажненности почв присутствием горизонтов погребенных торфов. Исследование УВС почв на этом участке показало очень низкие концентрации битумоида, имеющего легкий состав, и низкую концентрацию ПАУ, среди которых преобладают легкие молекулы с 2–3 кольцами. Морфологическое изучение почв не выявило четкой приуроченности углеводородных газовыделений к определенному фактору, кроме как к песчаному составу почв [4].

На участке газопроявлений был заложен разрез АКЦ3, представленный дерново-подзолом иллювиально-железисто-гумусовым. В нескольких метрах от него в месте отсутствия газопроявлений заложен разр. АКЦ2 на торфяно-подзоле

Таблица 3. Алканы в почвах территории с локальными углеводородными газовыделениями (средняя тайга, Архангельская обл.)

Горизонт	Глубина, см	С орг, %	C_{i-15}	C_{i-16}	$\frac{C_{i-15}}{C_{i-16}}$	$\frac{C_{i-15}+C_{i-16}}{C_{17}+C_{18}}$	$\frac{\Sigma C_{16-22}}{\Sigma C_{24-26}}$	CPI	Битумоид	∑ПАУ	Свободный газ, ppm	Удерживаемый газ, ppmv		
			мг/кг						мг/кг			ΣC_{1-4}	C_2H_2	C_2H_4
Дерново–подзол иллювиально–железисто–гумусовый (разр. АКЦ3)														
AYe	3(8) – 9(19)	0.2	0,09	0.16	1.8	3.13	0.6	2.0	96	0.13		21	17	3
BHF	50(53)– 64(75)	0.1	0,01	0.07	7.0	3.65	0.7	1.3	8	0.02	>13.5	0.7	0.2	0.5
C	64(75)–110...	–	0,05	0.14	2.8	5.24	1.2	1.6	<5	–		0.1	0.1	0.8
Торфяно–подзол иллювиально–железисто–гумусовый (разр. АКЦ-2)														
AY[e–hf]	6 – 10(12)	0.8	0,02	0.09	4.5	2.81	0.9	1.8	160	0.08		24	17	4
BHF fn	61 – 80	0.1	0.004	0.03	7.5	3.42	0.6	1.2	<5	0.01	< 0.5	2	0.2	2
C	80 – 90	–	0.01	0.05	5.0	3.61	0.7	1.2	<5	–		3	0.1	3
Дерново–подзол литобарьерный глинисто–иллювиированный (разр. АКС-10)														
AYe	5 – 18(22)	0.2	0.02	0.08	4.0	2.48	0.7	1.4	10	0.02		4	2	2
BF	37(44) – 73	–	0.01	0.07	7.0	1.91	0.8	1.1	20	0.03	< 0.5	2	0	2
D3	130 – 145	–	0.004	0.03	7.5	1.78	0.9	1.3	<5	0.02		2	0	2

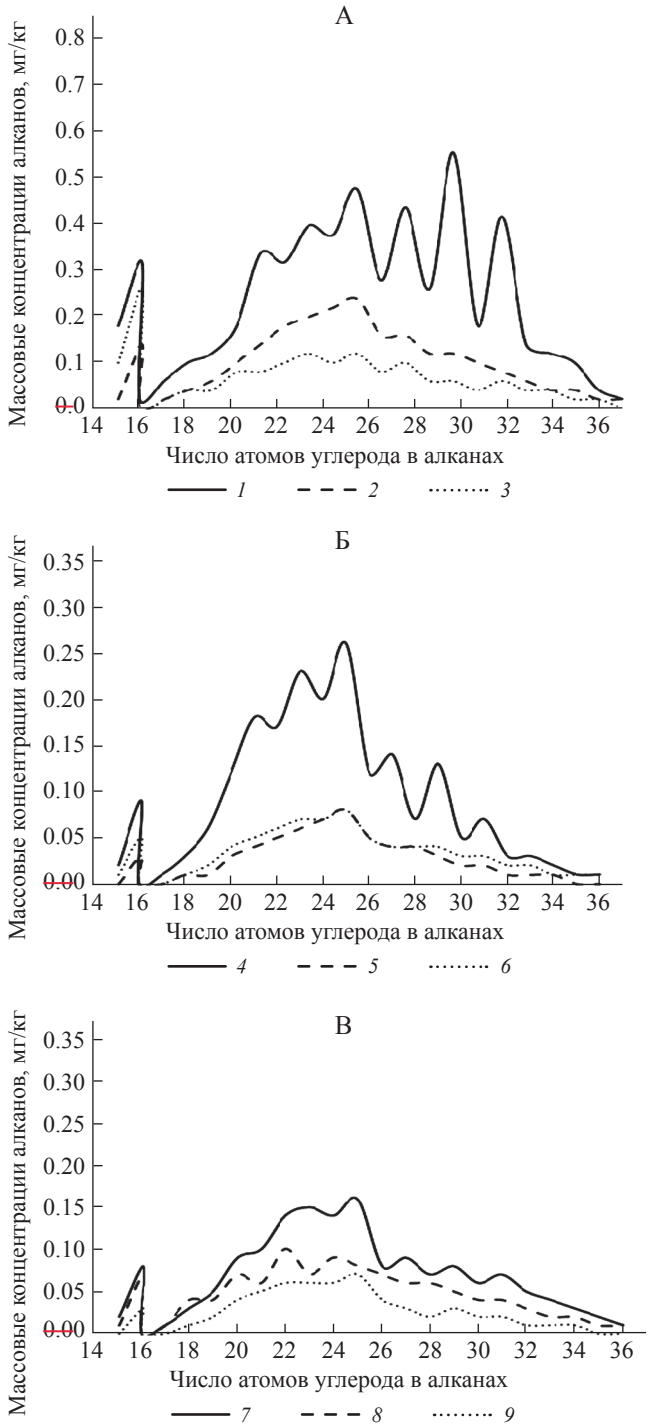

Рис. 3. Распределение массовых концентраций алканов в почвах с разной интенсивностью потоков свободных УВ газов (Устьянский р-н Архангельской обл., средняя тайга). Углеводороды в почвенном воздухе: А – до 14 ppm; Б, В, – отсутствуют (горизонты: *1* – AYe; *2* – BHF; *3* – C; *4* – AY[e-hf]; *5* – BHFfn; *6* – C; *7* – AYe; *8* – BF; *9* – D).

иллювиально-железисто-гумусовом. Оба профиля сформированы на древнеаллювиальных песках террасы р. Кокшеньги. На этом же участке в месте отсутствия проявления свободных углеводородов изучен дерново-подзол литобарьерный глинисто-иллювиированный (разр. АКС10), приуроченный к водораздельной поверхности и сформированный на двучленных (супеси подстилаются суглинками) отложениях.

В дополнение к проведенным ранее исследованиям в почвах в местах присутствия или отсутствия углеводородных газовыделений было изучено распределение алканов с целью установления характера его возможных изменений в связи с выделением свободных газов. Результаты исследования алканов приведены в табл. 3 и 4 и на рис. 3.

В целом почвы исследованного участка характеризуются низкими содержаниями алканов. Максимальное их содержание (2.7 мг/кг) приурочено к гумусовому горизонту “газового” разреза АКЦ3. Несколько меньше (2.1 мг/кг) оказалась концентрация алканов в близлежащем разр. АКЦ2, в котором не было обнаружено УВ газовых выделений. Еще меньше (1.6 мг/кг) была концентрация алканов также в “безгазовом” разр. АКС10 на двучленных отложениях. Анализ параметров распределения алканов по почвенным горизонтам показывает, что в каждом почвенном горизонте можно выделить признаки, отличающие почвы, в которых циркулируют свободные газы с повышенной концентрацией углеводородов, от почв, в которых таких газов не обнаруживается (табл. 4). Большинство таких признаков связано с соотношением изоалканов – пристана и фитана – с нормальными алканами. Кроме того, в почве с циркуляцией свободных газов можно видеть увеличение максимумов концентраций алканов с нечетной цепью, особенно среди соединений с наиболее длинными цепочками (C_{27} – C_{31}), что отражается в отношениях массы этих соединений в почвах “газовых” разрезов к таким же соединениям в почвах, где свободных газов не зафиксировано.

Можно предполагать, что циркуляция в почвенном профиле свободных газов с углеводородами замедляет биохимические процессы трансформации растительной мортмассы и приводит к относительному накоплению нормальных алканов с нечетной углеродной цепью, доминирование которых характерно для высших растений, мхов, некоторых грибов. Особенно ярко это выражено в гумусовом горизонте почвы.

На биогеохимические процессы образования углеводородов в почве указывает увеличение концентраций удерживаемых газов в гумусовом горизонте, 80% которых составляет этилен. Активное

Таблица 4. Соотношения алканов в почвах с присутствием и отсутствием проявлений свободных углеводородных газов

Горизонт	Разрез	ΣC_{16-36}	iC15+iC16	$\frac{C_{i-15}}{C_{i-16}}$	$\frac{C_{i-16}+C_{i-16}}{C_{19}+C_{20}}$	$\frac{C_{27}АКЦ3}{C_{27}АКЦ2}$	$\frac{C_{27}АКЦ3}{C_{27}АКЦ10}$	$\frac{C_{29}АКЦ3}{C_{29}АКЦ2}$	$\frac{C_{29}АКЦ3}{C_{29}АКЦ10}$	$\frac{C_{31}АКЦ3}{C_{31}АКЦ2}$	$\frac{C_{31}АКЦ3}{C_{31}АКЦ10}$
		мг/кг									
	АКЦ3 (газ)	2.7	0.25	0.56	1.7						
AYe	АКЦ2(нет газа)	2.1	0.11	0.22	0.6	1.6	2.4	21.5	3.5	3.0	3.0
	АКС10(нет газа)	1.6	0.10	0.25	0.8						
	АКЦ3 (газ)	1.2	0.08	0.14	1.1						
BHF, BF	АКЦ2(нет газа)	0.6	0.03	0.13	0.8	2.0	1.3	2.0	1.2	2.0	1.0
	АКС10(нет газа)	1.1	0.08	0.14	0.8						
	АКЦ3 (газ)	0.8	0.19	0.36	3.3						
C. D	АКЦ2(нет газа)	0.7	0.06	0.20	0.9	–1.3	1.7	0.8	1.0	1.0	1.5
	АКС10(нет газа)	0.6	0.03	0.13	0.5						

образование этилена наблюдается в удерживаемых газах торфяных прослоек. Повышенные концентрации этилена отмечаются и на соседнем с “газовым” профилем разр. АКЦ2. Вполне вероятно, что газовый поток время от времени проходит и на месте этого разреза.

Вместе с тем остается открытым вопрос о том, какова природа и где находится источник свободных газов с повышенной концентрацией углеводородов. В работе [4] высказано предположение, что газовые потоки генерируется ниже почвенного профиля и ниже погребенных торфяных горизонтов. В пользу такого вывода свидетельствуют и характер распределения алканов. Признаки газовых потоков в виде особенностей распределения алканов наблюдаются в “газовом” разр. АКЦ3 не только в гумусовом горизонте, но и в почвообразующей породе.

Таким образом, индикационные свойства алканов проявляются и в вышерассмотренной ситуации, в которой генезис УВС почв был далеко не очевиден.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенного исследования можно сделать заключение о том, что данные об алканах в почвах обладают определенным индикационным потенциалом для идентификации природных и техногенных процессов, влияющих на углеводородное состояние почв.

При инъекционном типе поступления загрязняющих УВ изменения состава и соотношения алканов позволяют проследить тренд деградации оказавшихся в почве поллютантов от первоначального уровня их содержания до завершающей стадии самоочищения почв, когда достигаются “фоновые” значения концентрации внесенных УВ. При атмо-седиментационном поступлении УВ в почву, по составу и массовому распределению алканов можно судить о влиянии токсичных веществ на ход биогеохимических процессов в почве, в том числе о выраженности последних в условиях различных типов землепользования. Анализ состава почвенных алканов в природных ландшафтах может позволить выявить признаки эманационных потоков углеводородных флюидов в почвах. Несомненно, что индикационные возможности алканов в сочетании с ПАУ и другими компонентами углеводородного комплекса почв могут быть использованы для решения и других почвенно-геохимических задач.

Благодарность. Анализ результатов лабораторного исследования алканов в почвах проведен в рамках проекта РНФ № 14-17-00193-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенок Б.М. Груздев И.В.* Насыщенные углеводороды в фоновых и загрязненных почвах Предуралья // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1190–1196.
2. *Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Пиковский Ю.И., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С., Хлынина Н.И.* Углеводородное состояние почв в условиях загрязнения атмосферы локализованным промышленным источником // Почвоведение. 2016. № 9. С. 1068–1078. DOI 10.7868/S0032180X16090057
3. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С., Хлынина Н.И.* Углеводородное состояние почв при разновозрастном нефтяном загрязнении // Почвоведение. 2016. № 5. С. 574–583. DOI 10.1134/S1064229316050045
4. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Жидкин А.П., Ковач Р.Г.* Углеводородное состояние почв фоновых таежных ландшафтов (юго-западная часть Устьянского плато // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2016. № 3. С. 90–97.
5. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А.* Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1209. DOI 10.7868/S0032180X15100020
6. *Качинский В.Л., Завгородняя Ю.А., Геннадиев А.Н.* Углеводородное загрязнение арктотундровых почв острова Большой Ляховский (Новосибирские острова) // Почвоведение. 2014. № 2. С. 155–168. DOI 10.7868/S0032180X14020087
7. *Краснопеева А.А., Пузанова Т.А.* Геохимический углеводородный фон в почвах южной тайги // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2012. № 3. С. 33–40.
8. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
9. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Краснопеева А.А., Пузанова Т.А.* Углеводородные геохимические поля в почвах района нефтяного промысла // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2009. № 5. С. 28–35.
10. *Соболева Е.В., Гусева А.Н.* Химия горючих ископаемых. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2010. 312 с.
11. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57–67. DOI 10.7868/S0016752516120049
12. *Cecinato A., Guerriero E., Balducci C., Muto V.* Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources // Urban Climate. 2014. V. 10. № 4. P. 630–643. DOI: doi.org/10.1016/j.uclim.2014.04.004
13. *Eckmeier E., Wiesenberg G.L.B.* Short-chain n -alkanes (C16–20) in ancient soil are useful molecular markers for prehistoric biomass burning // J. Archaeological Science. 2009. V. 36. P. 1590–1596. doi.org/10.1016/j.jas.2009.03.021
14. *Kuhn T.K., Krull E.S., Bowater A., Grice K, Gleixner G.* The occurrence of short chain n -alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils // Organic Geochemistry. 2010. V. 41. P. 88–95. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.08.003
15. *Sojinu S.O., Sonibare O.O., Ekundayo O., Zeng E.Y.* Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators // Science of the Total Environment. 2012. V. 441. P. 89– 96. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.015
16. *Uhler A.D., Emsbo-Mattingly S.D.* Environmental stability of PAH source indices in pyrogenic tars // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2006. V. 76. P. 689–696. DOI:10.1007/s00128–006–0975–1