

УДК 622.276:504.55

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СВОЙСТВ ЧЕРНОЗЕМА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НЕФТИ В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Ц.Д. Даваева

*Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, 410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83*

Загрязнение природной среды нефтью и сопутствующими загрязнителями – острейшая экологическая проблема во многих регионах России. Химическое загрязнение почвенного покрова происходит практически на всех стадиях технологического процесса нефтедобычи, транспортировки и использования нефтепродуктов. Негативное воздействие нефтедобычи и использование нефтепродуктов выражается как в непосредственной деградации почвенного покрова на участках разлива нефти и нефтепродуктов, так и воздействием ее компонентов на сопредельные среды, вследствие чего продукты трансформации нефти обнаруживаются в различных объектах биосферы (Булатов, Макаренко, Шеметов 1997; Солнцева 1998). Целью настоящего исследования являлось изучение изменений свойств черноземной почвы в модельном эксперименте после нефтяного загрязнения (аварийный пролив нефти).

### Материал и методика

В модельном эксперименте была использована почва – чернозем обыкновенный, взятая в западном районе Республики Калмыкия. Для проведения модельного опыта измельченную пробу воздушно-сухой почвы помещали в колонку высотой 30 см, диаметром 10 см. Моделировали первичное загрязнение – аварийный пролив нефти, нанося на поверхность почвы 25 г нефти (слой высотой 10 см). Вторичное загрязнение – перераспределение нефти в почве под действием атмосферных осадков моделировали внесением в почву 50 г нефти, затем почву с нефтью перемешивали и увлажняли дистиллированной водой еженедельно. Загрязнение нефтью проводилось в течение шести месяцев. Образцы почв для анализов отбирали через 2, 3, 6 месяцев. Контролем служила аналогичная незагрязненная почва.

Определение нефтепродуктов проводили гравиметрически по выходу веществ гексанового экстракта согласно инструкции по контролю за состоянием на объектах предприятий нефтепрома (РД 3901470988-015-90). Экстракцию углеводородов и битуминозных веществ нефти осуществляли вначале хлороформом, затем гексаном, высушивали, пропуская экстракт через колонку с окисью алюминия. Определение нефтепродуктов проводили люминисцентным методом на флуорате-2. Анализ водной вытяжки из почв проводили титриметрически; определение подвижных форм азота, фосфора, калия, железа, серы фотоэлектроколориметрическим

и потенциометрическим методами в вытяжках по методике Е.В. Аринушкиной (1970).

### Результаты и обсуждение

Изучение свойств почвы при различных условиях загрязнения нефтью показало, что произошли существенные изменения характера агрегированности нефтезагрязненных почв. В почвах повысилась гидрофобность, ухудшилась смачиваемость, увеличилась вязкость, изменился цвет почвы от смолисто-черного в верхней части колонки до темно-коричневого в нижней. При высыхании почв наблюдалось появление глыбистости, увеличилась плотность, уменьшилась фильтрационная способность (причем в большей степени при увлажнении).

Результаты изучения водной вытяжки из почв после внесения нефти показали, что изменились тип и степень засоления. Степень засоления увеличилась от слабозасоленных до сильно засоленных, тип засоления изменился с сульфатно-гидрокарбонатно-натриевого на сульфатно-хлоридно-натриевый. Содержание сульфатов при первичном загрязнении находилось в пределах 10,20 (через 2 мес.) – 23,91 мг-экв/100г (через 6 мес.), максимальное увеличение наблюдалось через 3 месяца после внесения нефти – 24,86 мг-экв/100г. Значительное увеличение содержания сульфатов происходило и при вторичном загрязнении от 19,44 (через 2 мес.) до 31,56 мг-экв/л (через 3 мес.). После шестимесячного контакта нефти с почвой содержание сульфатов повысилось в два раза по сравнению с фоновыми почвами.

Концентрация ионов натрия ( $\text{Na}^+$ ) варьировала в пределах 12,80 – 31,96 мг-экв/л. Подвижность натрия увеличилась в опытах с увлажнением, через шесть месяцев загрязнения концентрация  $\text{Na}^+$  увеличилась почти в 2 раза по сравнению с фоном.

Емкость поглощения (ЕП) почвы в опыте уменьшилась, что объясняется понижением способности почвы к поглощению загрязняющих веществ (табл. 1). Отношение азота нитратов к азоту аммония в фоновой почве составляло 2,2 : 1,0. При контакте почвы с нефтью происходило уменьшение этого соотношения в сторону увеличения аммонийного азота.

В опыте происходило уменьшение содержания подвижного фосфора и калия. Потери фосфора происходили быстро – через 3 месяца содержание фосфора стало в 1,6 раз меньше фонового показателя. В модельных образцах наблюдалось значительное уменьшение содержания подвижного калия; после двухмесячного контакта нефти с почвой содержание его уменьшилось в 3,5 раза. Содержание железа уменьшилось, поскольку усилилась интенсивность восстановительных процессов.

Таблица 1.

Агрохимическая характеристика черноземной почвы при различных условиях загрязнения нефтью

Время контакта, месяцы	ЕП, мг-экв/100 г	N-NH <sub>4</sub> , мг/кг	N-NO <sub>3</sub> , мг/кг	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг	K <sub>2</sub> O, мг/кг	Fe, мг/кг
Незагрязненная нефтью почва (фон)						
	1,79	54,4	112,0	152,3	137,4	1050,0
<b>Почва: нефть = 16:1, без увлажнения</b>						
2	1,38	120,0	112,0	125,6	39,3	875,0
3	1,36	112,0	98,0	113,4	56,1	675,0
6	1,32	180,0	98,0	94,7	95,5	775,0
<b>Почва: нефть = 8:1, с увлажнением и перемешиванием</b>						
2	1,34	180,0	112,0	120,9	58,0	850,0
3	1,33	112,0	112,0	104,3	61,8	800,0
6	1,29	180,0	98,0	86,7	86,1	850,0

В модельных образцах содержание органического углерода (Сорг.) по сравнению с фоновыми показателями резко возросло. Среди свойств почвы, влияющих на фильтрацию нефти, важна ее влажность, поскольку при увлажнении почв происходит увеличение содержания органического углерода. Максимальное увеличение концентрации органического углерода (в 2,8 раза) наблюдалось через шесть месяцев в пробах с увлажнением; в пробах без увлажнения этот показатель увеличился в 2,2 раза (табл. 2).

Таблица 2.

Содержание органического углерода и нефтепродуктов в модельных образцах почв

Время контакта нефти с почвой, мес.	С орг., %	Нефтепродукты, %		
		в хлороформе	в гексане	всего
Незагрязненная нефтью почва (фон)				
	5,80	-	-	-
<b>Почва: нефть = 16:1, без увлажнения (НП=6,25%)</b>				
2	10,20	3,54	0,11	3,65
3	11,16	5,13	0,18	5,31
6	12,80	5,26	0,39	5,65
<b>Почва: нефть = 8:1, с увлажнением и перемешиванием (НП=12,5%)</b>				
2	8,00	2,83	0,21	3,04
3	14,20	4,14	0,28	4,42
6	16,20	5,35	0,49	5,84

Роль процессов сорбции – десорбции и естественной деградации в транспорте и распределении нефтепродуктов в увлажненном и сухом черноземе обыкновенном прослеживается при изучении хлороформных и гексановых вытяжек. Исходная нефть показывала следующее распределение в органических растворителях: в хлороформе растворялось 90% (смесь нефтепродуктов), в гексане 26% (чистые углеводороды).

Адсорбция нефтепродуктов составляла в пробах первичного загрязнения 56%, в пробах со смачиванием 45%. Выход нефтепродуктов

увеличивался с течением времени и после шестимесячного загрязнения в сухих пробах составлял 84%, в увлажненных 86%. Углеводороды нефти, перешедшие в гексановую вытяжку, составляли 1,6 – 6,0 % в сухих почвах, и 1,7 – 4,0 в почвах с увлажнением.

Известно, что в загрязненных почвах в целом гораздо более интенсивно протекает биодеструкция углеводородов, чем их абиотическая деградация. Для исследованных углеводородов ранее была установлена концентрация – 3,0 – 3,5%, пороговая в отношении токсического воздействия углеводородов нефти на микробиоценоз чернозема. Углеводородов, впитавшихся в почвы, было выше этой дозы, для оценки влияния более высоких концентраций впитавшихся углеводородов на их деградацию было увеличено количество нефти в два раза с предварительным увлажнением.

При одинаковой длительности контакта почвы с нефтью степень деградации углеводородов, внесенных в почву в концентрациях превышающих пороговую дозу (12,5%) была меньше по сравнению с углеводородами, содержание которых (6,25%) не достигало этой дозы. В опыте с увлажнением количество адсорбированных углеводородов продолжало расти в течение всего периода, в то время как в сухих почвах процесс остановился на третьем месяце.

### Выводы

1. Высокие концентрации нефти привели к резкому изменению физико-химических показателей черноземной почвы, наиболее интенсивно эти изменения произошли в почвах с увлажнением. Ухудшилась их окислительная обстановка – подавились процессы нитрификации, а аммонификации – усилились. Одним из негативных последствий явилось уменьшение содержания фосфора и калия, и увеличение содержания натрия. Начало восстановления почвы превысило 180 дней.

2. Выбран комплекс показателей, характеризующих степень загрязнения почв нефтепродуктами (деформация физических свойств почв, уменьшение емкости поглощения, изменение содержания форм азота, подвижных форм фосфора и калия, органического углерода и нефтепродуктов).

3. Вклад сорбции и естественной деградации различен в увлажненном и сухом черноземе обыкновенном. В отличие от сухой, в увлажненной почве вклад процессов сорбции-десорбции углеводородов в их транспорт и распределение проявился слабо, а степень их деградации выше.

### Литература

- Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу. М., 1970.  
 Булатов А.И., Макаренко Н.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. М., 1997. 483 с.  
 Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М., 1998. 376 с.