

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет)
имени И.М. Губкина»

На правах рукописи

КУЛИКОВА Ольга Алексеевна

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПАВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
НАРУШЕННЫХ АРКТИЧЕСКИХ ЗЕМЕЛЬ**

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Мазлова Е.А.

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1 Основные подходы к изучению территорий техногенного загрязнения в Арктике и их реабилитации	13
1.1 Климатические, географические, экосистемные особенности Арктической зоны	13
1.2 Проблема накопленного вреда окружающей среде и его ликвидации в условиях Арктики.....	14
1.2.1 Нефтяное загрязнение арктических экосистем и его экологические последствия...	17
1.2.2 Обзор современных методов и технологий рекультивации нефтезагрязненных земель Крайнего Севера и Арктики	20
1.2.3 Опыт реализации проектов ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде в арктической зоне России и стран мира	24
1.2.4 Реагентный метод очистки нефтезагрязненных почвогрунтов в условиях Арктики.....	28
1.3 Экологические аспекты применения реагентов на основе поверхностно- активных веществ в процессах очистки нефтезагрязненных земель и нефтешламов	39
1.3.1 Поведение и биodeградация реагентов на основе поверхностно-активных веществ в объектах окружающей среды	39
1.3.2 Экотоксикологические характеристики реагентов на основе поверхностно-активных веществ.....	40
1.3.3 Критерии выбора реагентов на основе поверхностно-активных веществ для очистки нефтезагрязненных почв и нефтешламов	42
1.4 Методы контроля восстановления почв и их экосистемных функций	43
Выводы по Главе 1	44
Глава 2 Характеристика методов исследования.....	45
2.1 Методы полевых исследований	45
2.2. Методы камерального исследования объектов антропогенного загрязнения.....	46

2.2.1 Определение химических и физических характеристик проб природных почвогрунтов, донных отложений, шламов и поверхностных вод	46
2.2.2 Исследование эффективности реагентного метода обработки нефтезагрязненных модельных почв, природных грунтов и нефтешламов	51
2.2.3 Определение миграционной способности тяжелых металлов	52
2.2.4 Методы установления характеристик исследуемых реагентов, влияющих на экотоксикологические свойства НЗПГ и НШ	53
Глава 3 Изучение объектов техногенного загрязнения	57
3.1 Изучение территории техногенного загрязнения п-ова Ямал	57
3.1.1 Естественная устойчивость арктических почв исследуемых территорий к загрязнению нефтью и нефтепродуктами	57
3.1.2 Характеристика пунктов мониторинга на территории нефункционирующей станции тропосферной релейной связи «Кама»	61
3.1.3 Результаты экологического мониторинга исследуемой территории	65
3.2 Результаты камеральных исследований химического загрязнения объектов окружающей среды	73
3.2.1 Результаты определения состава органических соединений и их распределения по глубине почвенного профиля	77
3.2.2 Характеристика валового содержания химических элементов, в том числе тяжелых металлов	83
3.3 Результаты определения физических характеристик исследуемых почвогрунтов	88
3.4 Характеристика растительного сообщества как индикатора экологического состояния исследуемых территорий	90
3.5 Анализ требований к реабилитации исследуемой территории техногенного загрязнения	92
Выводы по Главе 3	94
Глава 4 Исследование физико-химических процессов обработки техногенных почв растворами поверхностно-активных веществ	96
4.1 Влияние параметров обработки почв на содержание в них органических соединений (на примере модельных почв)	96

4.1.1 Приготовление модельных почв и нефтепродуктов	96
4.1.2 Моделирование нефтезагрязненных почв	98
4.1.2 Исследуемые реагенты на основе поверхностно-активных веществ.....	98
4.1.3 Изучение эффективности снижения содержания органических соединений на примере модельных почв.....	100
4.2 Экотоксикологические характеристики исследуемых поверхностно-активных веществ	106
4.2.1 Фитотоксичность	107
4.2.2 Биотоксичность.....	110
4.3 Планирование работ по рекультивации территорий техногенного загрязнения с использованием поверхностно-активных веществ	111
4.4 Изучение эффективности обработки образцов почвогрунтов Арктической зоны	118
4.5 Исследование эффективности обработки нефтешламов реагентами на основе поверхностно-активных веществ.....	119
4.5.1 Характеристика исследуемых образцов нефтешламов	120
4.5.2 Исследование эффективности очистки нефтешламов.....	121
Выводы по Главе 4	122
Глава 5 Экологическая безопасность применения поверхностно-активных веществ	124
5.1 Изменение экотоксикологических характеристик нефтезагрязненных арктических почвогрунтов в результате реагентной обработки	124
5.1.1 Фитотоксичность	124
5.1.2 Биотоксичность.....	126
5.1.3 Изменение ферментативной активности нефтезагрязненных почвогрунтов.....	127
5.1.4 Характеристика отработанных растворов реагентов на основе поверхностно- активных веществ.....	129
5.2 Изменение экотоксикологических характеристик нефтешламов в результате реагентной обработки	131
5.2.1 Фитотоксичность	131
5.2.2 Биотоксичность.....	132

5.3 Результаты опытно-промышленных испытаний комбинированной технологии рекультивации арктических земель с использованием реагентов на основе поверхностно-активных веществ (на примере ТРПС «Кама»)	133
5.3.1 Рекультивация нефтезагрязненных участков	133
5.3.2 Первичные результаты <i>in-situ</i> реагентной обработки арктических почвогрунтов	139
Выводы по Главе 5	140
Заключение.....	141
Список литературы.....	143
Приложение А Акт опытно-промышленных испытаний комбинированной технологии рекультивации арктических земель с использованием реагентов на основе поверхностно-активных веществ (на примере ТРПС «Кама»)	184

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Приоритетными в современной природоохранной сфере считаются задачи обеспечения устойчивого функционирования и восстановления экосистем, нарушенных в процессе осуществления хозяйственной деятельности человека, в том числе связанной с добычей, транспортировкой, хранением, переработкой нефти и использованием нефтепродуктов [1, 2, 3]. Восстановление природных объектов при загрязнении высокотоксичными нефтепродуктами, которые характеризуются низкой скоростью фото- и биодegradации, остаются серьезной экологической проблемой, угрожающей распространением в окружающей среде опасных компонентов и их переносом в подземные воды и пищевую цепь. Нефтяное загрязнение почв приводит не только к морфологическим и структурным изменениям, снижению плодородия, но и к изменению тонких механизмов функционирования почв, окислительно-восстановительных процессов, снижению активности почвенных ферментов и биоразнообразия микробных комплексов, что приводит к нарушению экологического баланса в наземных биомах, трансформации трофических звеньев естественных биогеоценозов или даже их гибели [4].

Существует немало технологий очистки нефтезагрязненных почв и почвогрунтов, применяющихся как *in-situ*, так и *ex-situ*. В последние несколько десятилетий ремедиация природных сред на основе современных биотехнологических методов, в частности, стимуляции природного комплекса нефтеокисляющих микроорганизмов (биостимуляция) и интродукции специальных штаммов и комплексных биопрепаратов (биоаугментация), вызывают все возрастающий интерес. Однако эти методы оказались достаточно специфичными, они эффективны лишь для небольшой категории нефтепродуктов, представленных легкими нефтяными углеводородами, к тому же адаптированы к конкретным условиям. До настоящего времени на практике наиболее распространенными являются методы, основанные на термической и физико-химической обработке [3].

Ужесточение требований к внедрению экологически безопасных технологий и стремление к минимизации загрязнений приводят к необходимости повышения качества очистки загрязненных нефтепродуктами почв, почвогрунтов, нефтешламов, других природных и техногенных субстратов. Широкое распространение при этом находит использование физико-химических, в частности, реагентных, способов очистки. Промывка нефтезагрязненных субстратов горячими растворами реагентов – поверхностно-активными веществами, – согласно нормативным документам (ГОСТ Р 57447-2017 ИТС НДТ «Рекультивация земель и земельных

участков, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами» и Industrial Emission Directive 2010/75/EU (Final Draft 2017) «Best available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment»), относится к наилучшим доступным технологиям. Однако химические реагенты, применяющиеся для промывки отходов нефтяной индустрии, обладают потенциальным риском вторичного загрязнения объектов окружающей среды, что должно стать предметом глубокого изучения.

Степень разработанности темы. В настоящее время накоплен значительный опыт исследований, посвященных решению проблемы загрязнения почв Арктической зоны (А.А. Соловьянов, Е.В. Смиреникова, О.Е. Медведева, Ю.Г. Кутинов, Ю.И. Соколов, С.Г. Фокин, О.Д. Кононов, J. Gulińska, E. Yergeau, T. Gouin и др.). Также существует много работ в области применения поверхностно-активных веществ в процессах рекультивации земель, включающих изучение технологических и экологических аспектов данного метода (Е.М. Анчугова, М.Ю. Макарова, В.П. Мурыгина, А.Б. Курченко, М.Д. Плотникова, J. Mouton, Zh. Shi, A. Zubair, S. Mohanty, Sh. Lamichhane и др.). Однако, исследования возможности применения данного метода в условиях Арктики малочисленны и фрагментарны. В данной связи, очевидна необходимость исследования технологической возможности и экологической безопасности использования поверхностно-активных веществ в процессах рекультивации нефтезагрязненных арктических почв.

Цели и задачи исследования

Цель исследования – установить технологические и экологические условия для обработки объектов техногенного загрязнения в Арктике.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи.

1. Для установления уровня нефтяного загрязнения провести экологический мониторинг территории нефункционирующей станции радиорелейной связи «Кама» (Ямало-ненецкий автономный округ, западное побережье Обской губы).

2. Изучить физико-химические процессы обработки нефтезагрязненных почв поверхностно-активными веществами и установить их эффективность и экотоксикологические характеристики.

3. Изучить влияние реагентной обработки арктических почвогрунтов и нефтешламов на экосистемы с использованием биоиндикаторов.

4. Систематизировать условия экологически безопасного и эффективного способа обработки поверхностно-активными веществами нефтезагрязненных почв в Арктике.

Научная новизна. Заключается в разработке научно обоснованного комплекса теоретических положений, методических подходов и рекомендаций по использованию поверхностно-активных веществ для очистки и восстановления нарушенных нефтяным загрязнением арктических земель.

Новые научные результаты, полученные в диссертации:

- получены новые данные об уровнях нефтяного загрязнения земель, прилегающих к территории поселка Мыс Каменный; содержание нефтепродуктов до 124 г/кг превысило допустимые уровни, установленные для подобных природных арктических зон;
- установлен состав нефтяного загрязнения; выявлено, что на отдельных участках преобладают нефтяные углеводороды $C_{11} \dots C_{23}$ нормального и *изо*-строения, включая изопрены, что подтверждает предположение о том, что источником загрязнения являлось дизельное топливо.
- впервые в результате многокритериального анализа фито-, биотоксичности и параметров изменения качества почв были установлены уровни экологической безопасности реагентов на основе ПАВ, применяемых для обработки нефтезагрязненных арктических почвогрунтов;
- определено, что не все реагенты, проявляющие моющие свойства в отношении нефтепродуктов, могут быть использованы для очистки уязвимых арктических почв; показано, что некоторые из них приводят к вымыванию гуминовых веществ, отвечающих за способность почв к восстановлению и к снижению каталазной активности почв;
- научно обоснован универсальный алгоритм принятия решения о выборе эффективных и экологически безопасных реагентов, который заключается в триадном принципе многокритериального сравнительного анализа реагентов на основе ПАВ.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Обоснован многофакторный подход к оценке применимости в условиях Арктики и Крайнего Севера признанных экологически безопасными для других климатических зон технологий рекультивации нефтезагрязненных земель. Выявлена необходимость дополнительной оценки экологических рисков использования реагентного метода рекультивации земель в условиях Арктики и Крайнего Севера ввиду ограниченности доступных инструментов государственного регулирования использования химических реагентов на основе ПАВ в процессах рекультивации и реабилитации нефтезагрязненных, в особенности уязвимых арктических, земель. Предложена новая методика, включающая алгоритм принятия решения о выборе экологически безопасного, эффективного ПАВ для целей реабилитации арктических территорий техногенного воздействия, включающий матрицу выбора технологии и ПАВ для обработки почвогрунтов и нефтешламов.

Выполнены инвентаризация объектов накопленного вреда окружающей среде, эколого-гидрогеологические, почвенные исследования территории, а также геоэкологическое опробование¹ и оценка загрязненности почвогрунтов, поверхностных вод и донных отложений, а также лабораторные химико-аналитические исследования собранных образцов компонентов окружающей среды, данные которых являются основой разработки проекта ликвидации накопленного вреда.

Проведены испытания комбинированной технологии *in-situ* очистки нефтезагрязненных почв растворами ПАВ в районе п. Мыс Каменный, которые показали, что в течение экспедиционного периода содержание нефтепродуктов снизилось на $(33,6 \pm 6,0)\%$, таким образом, данная технология может эффективно применяться для восстановления удаленных нарушенных арктических земель.

Результаты исследования применяются в учебном процессе при изучении дисциплины «Техника защиты окружающей среды».

Работа выполнялась в рамках научно-экспедиционных работ, включенных в перечень мероприятий программ комплексных научно-исследовательских арктических экспедиций «Ямал-Арктика 2018» и «Ямал-Арктика 2019».

Методология и методы исследования. В основу методологии исследований легли положения, разработанные З.С. Ежелевым, А. Zubair, S. Mohanty, Sh. Lamichhane.

Изучение физико-химических, токсикологических и биологических характеристик объектов исследования выполнено на основе современных аналитических методик исследований и принятых нормативных документов.

При проведении исследования были использованы следующие методы: полевые – визуальное обследование территории, отбор проб почв, поверхностных вод, донных отложений, растений; лабораторные – химические анализы почв, поверхностных вод, донных отложений, нефтешламов, исследование физических характеристик почвогрунтов, био- и фитотестирование растворов химических реагентов, почвогрунтов, нефтешламов; обработка результатов лабораторных исследований с использованием программных продуктов MS Excel, Logical Decisions v.7.2, Surfer 16 и методов математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экологического мониторинга территории техногенного загрязнения, расположенной в Арктической зоне, которые позволили выявить границы участков накопленного вреда.

¹ Отбор проб, согласно СП 438.1325800.2019 Инженерные изыскания при планировке территорий. Общие требования.

2. Результаты исследования эффективности и экотоксикологической безопасности применения поверхностно-активных веществ в процессах обработки почвогрунтов от нефтяного загрязнения.

3. Универсальный алгоритм принятия решения о выборе экологически безопасного и эффективного реагента на основе ПАВ для процессов обработки арктических почвогрунтов.

Степень достоверности и апробация результатов. Научные результаты выполненной работы обладают высокой степенью достоверности, что обеспечивается глубиной исследования основных концепций отечественных и зарубежных ученых по вопросам изучаемой проблемы: творческим использованием разнообразных инструментов, способов и приемов научного исследования, применением методов математической статистики для определения погрешностей измерений.

Результаты оформлены в виде рецензируемых научных статей, получивших оценку специалистов в области экологии, почвоведения, экотоксикологии. Выводы, сделанные по результатам работы, прошли апробацию на научных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на XII Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика)» (Москва, 2017), 72-й международной молодежной научной конференции «Нефть и газ 2018» (Москва, 2018), V Международной научно-практической конференции (XIII Всероссийской научно-практической конференции) «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2018), VII Всероссийской научной конференции с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере», посвященной 90-летию со дня рождения Дмитрия Сергеевича Орлова (Москва, 2018), IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле (Москва, 2018), 4th Green & Sustainable Chemistry Conference (Дрезден, 2019), SETAC Europe 29th Annual Meeting in 2019 in Helsinki (Хельсинки, 2019), 6th Future Leaders Forum of the World Petroleum Council – VI WPC Youth Forum (Санкт-Петербург, 2019), VI Международной научно-практической конференции (XIII Всероссийской научно-практической конференции) «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2019), International Conference on Oil & Gas (Сингапур, 2019), 2nd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration EMCEI-2 (Сус, 2019).

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И.М. Губкина в течение 2015 – 2019 гг., часть результатов была получена в рамках научного взаимодействия с Лабораторией экотоксикологического анализа почв факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, а также в Химической лаборатории подготовки и анализа

горных жидких и твердых проб ТУ Фрайбергской горной академии в период прохождения стажировки в 2018 – 2019 гг. по программе «Иван Губкин», поддерживаемой совместно РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина и Немецкой службой академических обменов (DAAD). Экспедиционные работы проводились в летние периоды 2018 – 2019 гг. в рамках Соглашений о сотрудничестве № 66/2018 от 15.06.2018 и № 6.17/2019 от 10.06.2019, заключенных между РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина и Некоммерческим партнерством «Российский центр освоения Арктики».

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 публикаций в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК:

1. **Куликова, О.А.** Использование реагентов на основе поверхностно-активных веществ для очистки почв от нефтяного загрязнения / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, Д.И. Брадик, Е.П. Кудрова // Химия и технология топлив и масел. – 2018 – №6 – С. 47 – 52. DOI: 10.1007/s10553-019-00982-1.

2. **Куликова, О.А.** Нефтяное загрязнение территорий западного побережья Обской губы / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, Д.И. Брадик, Е.П. Кудрова, Н.В. Ткачев // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2019 – Том 65, №1. – С. 105 – 117. DOI: 10.30758/0555-2648-2019-65-1.

3. **Куликова, О.А.** Оценка острой и хронической токсичности реагентов для обработки нефтезагрязненных почв и нефтешламов / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, В.А. Терехова, М.В. Агаджанян, П.В. Учанов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019 – Т.27, №4. – С. 373 – 379. DOI: 10.15372/KhUR2019148.

4. **Куликова, О.А.** Экотоксикологические характеристики нефтезагрязненных грунтов (шламов) после их реагентной обработки / О.А. Куликова, В.А. Терехова, Е.А. Мазлова, Ю.А. Нишкевич, К.А. Кыдралиева // Теоретическая и прикладная экология. – 2019 – №3. – С. 53 – 58.

5. **Куликова, О.А.** Ликвидация объектов накопленного вреда окружающей среде в условиях Арктики: подходы и ограничения рекультивации нефтезагрязненных земель / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова // Арктика: экология и экономика. – 2019 – №4. (в печати).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 162 страницах, содержит 38 таблиц, 39 рисунков, состоит из введения, заключения, 5 глав, списка цитируемой литературы, включающего 214 источников, и 1 приложения.

Личный вклад автора. Автором с учетом рекомендаций научного руководителя сформулированы проблемы, поставлены цель и задачи, выбраны методы и объекты исследования. Автором выполнены работы по анализу теоретического материала по теме исследования, проведению полевых и лабораторных исследований, обобщены и

интерпретированы полученные результаты, подготовлены публикации по результатам выполненной работы. Экспериментальные данные, представленные в диссертации, получены лично автором и опубликованы в соавторстве с научным руководителем и сотрудниками, студентами, работавшими совместно с автором в процессе выполнения исследований.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за помощь, поддержку и ценные советы при подготовке диссертационной работы научному руководителю д.т.н., проф. Е.А. Мазловой, а также заведующему кафедрой промышленной экологии д.т.н., проф. С.В. Мещерякову, всем коллегам и студентам, принимавшим участие и оказавшим влияние на ход и выполнение исследования. Также автор выражает искреннюю признательность за ценные рекомендации и помощь в организации экотоксикологического тестирования д.б.н., проф. В.А. Тереховой (МГУ имени М.В. Ломоносова) и к.т.н., доц. Т.С. Смирновой (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина). Автор также благодарит НП «Российский центр освоения Арктики» за организацию научно-исследовательских экспедиций и проректора по инновационной деятельности и коммерциализации разработок РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина д.х.н., проф. М.А. Силина за оказанную поддержку в период подготовки экспедиций. Физические и химические (в части установления элементного состава проб) исследования арктических проб проведены при участии Dr. A. Simon и M.Sc. M. Grimmer, организационной поддержке Dr.-Ing. T. Shepel и под научным руководством Prof.Dr. C. Drebenstedt (ТУ Фрайбергская горная академия).

ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕРРИТОРИЙ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В АРКТИКЕ И ИХ РЕАБИЛИТАЦИИ

1.1 Климатические, географические, экосистемные особенности Арктической зоны

Арктическая зона Российской Федерации (АЗРФ) расположена преимущественно в Арктическом и Субарктическом климатических поясах [5]. По данным Росгидромета [6, 7], изменение климата приземной атмосферы Северной полярной области характеризуется положительным линейным трендом температуры воздуха за период 1936 – 2017 гг. Данная тенденция определяет климатические риски, в том числе риск утраты морских и прибрежных экосистем, биоразнообразия, экосистемных функций и услуг, особенно в тропиках и в Арктике.

Растительный покров АЗРФ характеризуется бедным видовым составом и низкой продуктивностью. Видовое разнообразие определяется климатическим районом Арктики: с повышением средней температуры увеличивается количество видов сосудистых растений: при менее 3°C встречается 1...35 видов (преобладают травянистые растения), при 3...5°C – 60...100 видов (злаки, простратные кустарнички, осоки), при 5...8 °C – более 100 видов (кустарники, кустарнички), при 9...12 °C – 200...500 видов и более.

На территории АЗРФ распространено порядка 130 видов млекопитающих; водные птицы представлены обширной неоднородной экологической группой; ихтиофауна оценивается в 430 видов, многие из которых имеют промысловое значение [5].

Арктические экосистемы характеризуются высокой уязвимостью и низкой способностью к самоочищению в отношении различных загрязняющих веществ, в том числе нефти и нефтепродуктов. Данные особенности арктических экосистем обусловлены параметрами окружающей среды: низкими среднегодовыми температурами, высокой продолжительностью зимнего периода с отрицательными температурами, снежным покровом и ледовыми условиями, низкой естественной освещенностью, особенно в период полярной ночи. Низкие температуры не позволяют легким фракциям нефти и нефтепродуктов, которые характеризуются наибольшей токсичностью, улетучиваться. Короткая продолжительность светового дня и длительный период полярной ночи также лимитируют скорость естественной деградации органических загрязнителей. В то же время сильная обводненность грунтов, характерная для арктической зоны, обуславливает высокую миграционную способность загрязнителей в течение летнего периода года [8, 9, 10].

Можно выделить следующие основные факторы, определяющие состояние окружающей среды АЗРФ:

- трансграничный перенос загрязняющих веществ, включая аэроперенос, в процессе которого Арктика выступает в роли реципиента загрязнения;
- наличие участков «исторического» загрязнения, в свою очередь являющихся также источниками загрязнения соседних территорий в теплый период года;
- рост антропогенной нагрузки на АЗРФ в результате строительства и эксплуатации промышленных объектов;
- низкая скорость процессов самоочищения и самовосстановления арктических экосистем [11].

Данная специфика региона делает проблему загрязнения и нарушения объектов окружающей среды Арктики еще более значимой и требующей особого внимания и подхода.

1.2 Проблема накопленного вреда окружающей среде и его ликвидации в условиях Арктики

Территория АЗРФ была в XX веке одной из основных площадок освоения минеральных и топливно-энергетических ресурсов страны, развития военной промышленности, что обуславливало строительство городов, наземных, водных и воздушных транспортных магистралей, аэродромов, хранилищ горюче-смазочных материалов (ГСМ), станций связи и др. [12]. Вопросы защиты и восстановления нарушенных северных и арктических экосистем остаются актуальными и сегодня, приобретая все большее значение в связи с активным промышленным развитием Крайнего Севера и Арктики.

Вместе с тем, на текущий момент в России нет утвержденных нормативных документов, основанных на признанных методологических подходах учета экологических и социальных последствий накопленного вреда окружающей среде и широко используемых в международной практике. Применяемые подходы очень противоречивы, поскольку они ориентированы главным образом на экономическую оценку проектов и основаны на отборе проектов по критериям их экономической эффективности. Также не разработан инструментарий морского пространственного планирования для осуществления эффективной и экологически безопасной хозяйственной деятельности на шельфе Арктики.

В последней редакции Федерального закона №7-ФЗ «Об охране окружающей среды» [13] вводятся понятия «накопленный вред окружающей среде» и «объекты накопленного вреда окружающей среде», которые определены следующим образом:

– накопленный вред окружающей среде (НВОС) – вред окружающей среде, возникший в результате прошлой экономической и иной деятельности, обязанности по устранению которого не были выполнены либо были выполнены не в полном объеме;

– объекты накопленного вреда окружающей среде – территории и акватории, на которых выявлен накопленный вред окружающей среде, объекты капитального строительства и объекты размещения отходов, являющиеся источником накопленного вреда окружающей среде.

ГОСТ Р 54003-2010 [14] вводит несколько понятий:

– вред, нанесенный в прошлом почвам и землям – изменение состояния почв и земель, приводящее к частичной или полной утрате их способности выполнять свои природные и экологические функции в результате неправомερных действий, в том числе запечатывание территории при осуществлении хозяйственной или иной деятельности в прошлом;

– нанесенный в прошлом экологический ущерб; исторические загрязнения – последствия хозяйственной деятельности людей в местах дислокации предприятий и организаций, которая осуществлялась в прошлом и обусловила нынешнее загрязнение территорий, наносящих вред окружающей среде и препятствующих использованию их в коммерческих и хозяйственных целях.

В Аналитической записке ... [15] Росприроднадзор обращает внимание, что понятие «экологический ущерб» как правовой институт законодательством Российской Федерации не определено, что обуславливает необходимость его правовой идентификации для определения необходимых инструментов его ликвидации.

Законодательство Российской Федерации устанавливает совокупность правовых норм (институтов), позволяющих соотнести с понятием «экологический ущерб» ряд характеристик объектов регулирования (земли и земельные участки, иные объекты недвижимости, водные объекты, недра), определить субъекты отношений (владельцев и собственников указанных объектов), установить меру их ответственности за содержание объектов в надлежащем состоянии, полномочия и способы их применения органами государственной власти и органами местного самоуправления; в том числе определяет государственные информационные ресурсы, которые должны содержать документированные сведения о накопленном загрязнении.

В 2017 году Постановлением Правительства РФ от 13.04.2017 № 445 были утверждены Правила ведения государственного реестра объектов накопленного вреда окружающей среде, согласно которым, критерии выделения приоритетных объектов, НВОС на которых подлежит ликвидации в первоочередном порядке, и сроки категорирования объектов устанавливаются

Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации [16]. В соответствии с Постановлением Правительства РФ от 04.05.2018 № 542 «Об утверждении правил организации работ по ликвидации накопленного вреда окружающей среде», работы по ликвидации накопленного вреда на объектах НВОС проводятся в отношении объектов, включенных в государственный реестр объектов НВОС. Организацию работ осуществляют органы государственной власти субъектов Российской Федерации и органы местного самоуправления, выступая в роли заказчиков данных работ.

Законодательством Российской Федерации в области охраны окружающей среды, лесным, водным, гражданским законодательством, законодательством о недрах в полной мере установлена ответственность публичных и негосударственных собственников за обеспечение надлежащего качества природных объектов, земель и земельных участков, а также проведение работ по приведению нарушенных природных объектов, земель в состояние, позволяющее использовать их по целевому назначению (обязанность ликвидации «экологического ущерба»).

Отсутствие эффективной системы государственного контроля и надзора за исполнением установленных публичных обязанностей, а также подзаконных актов, регулирующих порядок осуществления указанных обязанностей, подчеркивает актуальность проблемы и сложность исполнения указанных обязанностей собственников и пользователей природных объектов, земель и земельных участков.

В то же время, согласно Основам государственной политики Российской Федерации в Арктике на период до 2020 года и дальнейшую перспективу, Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года и Федеральной целевой программе «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014 – 2025 годы, необходимо проведение экологического мониторинга НВОС в целях последующей реабилитации загрязненных и антропогенно измененных территорий.

Однако, принимая во внимание большие площади АЗРФ, ее удаленность от промышленных и инфраструктурных объектов, ограниченную транспортную доступность, следует заметить, что устранение НВОС связано со значительным объемом инвестиций в мероприятия по рекультивации и ремедиации территорий. В условиях ограниченности региональных бюджетов существует критическая проблема приоритетов распределения средств и выбора наиболее эффективных и целесообразных направлений ликвидации НВОС с точки зрения поставленных государством целей [17].

По данным Минприроды России и ФГБУ «ВНИИ Экология» [18] по состоянию на 20.02.2019 г. в Государственный реестр объектов НВОС было включено 16 объектов НВОС, расположенных в Арктике, из них 3 расположено на сухопутных территориях. Согласно докладу директора ФГБУ «ВНИИ Экология» 2017 года [19], на территории АЗРФ выявлено

102 объекта НВОС. С момента начала реализации программы ликвидации объектов НВОС были выполнены следующие ключевые природоохранные проекты [20]:

- пилотный проект «Ликвидация прошлого экологического ущерба, связанного с размещением несанкционированных свалок судов вдоль побережья Кольского залива» (Мурманская область);

- выполнение первого этапа работ по ликвидации накопленного экологического ущерба на территории Государственного природного заповедника «Ненецкий» и восстановление естественных ландшафтов в дельтовой части р. Печора на прилегающей особо охраняемой природной территории;

- ликвидация накопленного вреда на Архипелаге «Земля Франца-Иосифа»;

- ликвидация нефтяного загрязнения в водоохранной Зоне ручья Кузнецов (Мезенский район, Архангельская область).

Одновременно предпринимаются научно-исследовательские экспедиции с целью оценки, мониторинга потенциальных объектов НВОС. В 2018 – 2019 гг. в рамках проведения региональных программ «Ямал – Арктика 2018» и «Ямал – Арктика 2019» некоммерческим партнерством «Российский центр освоения Арктики» были организованы научно-исследовательские экспедиции в район п. Мыс Каменный Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО). РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина выступило исполнителем по данным научным работам и выполнило проекты по оценке НВОС на территориях природно-антропогенных комплексов ЯНАО и предложению методов очистки, рекультивации и реабилитации территорий, а также по исследованию эффективности и безопасности применения реагентов и материалов для ликвидации разливов нефтяных углеводородов (НУВ) в условиях Арктики.

1.2.1 Нефтяное загрязнение арктических экосистем и его экологические последствия

Нефтяное загрязнение арктических земель приводит к изменению структурно-морфологических характеристик почвогрунтов, в частности усиливаются процессы оглеения почв, увеличивается количество Fe-Mn пятен, пленок [21]. Агрегированные почвенные частицы изменяют физические свойства почв, образуя гидрофобизированные агрегаты и нарушая газовый и водный режим в почве, препятствуя поступлению питательных веществ. Исследования [22] показали, что вследствие изменения альbedo нефтезагрязненной земной

поверхности происходит повышение температуры почвогрунтов, что также может влиять на физические и химические свойства почв северных регионов.

Кроме того, в результате нефтяного загрязнения почв происходит ингибирование роста и развития высших растений. Так, высокая степень токсичности углеводородов нефти может приводить к прекращению роста растений при 0,35%_{масс.} нефти в почве и полной их гибели при 0,5%_{масс.} нефтяном загрязнении [23]. Однако, устойчивость растительных сообществ к нефтяному загрязнению определяется не только степенью загрязненности почв, но и толерантностью конкретных видов растений к определенным загрязнителям. На основе этого свойства выделяют ряд растений, устойчивых к нефтяному загрязнению, что делает их потенциально эффективными фиторемедиантами [24]. Интересно отметить, что по данным [23] всхожесть семян растений в нефтесекретированных природных почвах зачастую определяется в большей степени доступностью воды и кислорода, а не токсичностью нефти.

Вместе с тем, небольшие дозы нефти в почве могут стимулировать рост и развитие растений, а также микробиологическую активность почв – гормезис [23, 25]. Данное явление может объясняться тем, что НУВ играют роль питательной базы, стимулируя биологическую активность почв. При этом происходит изменение исходного состава микробиологического сообщества в силу изменения физико-химических свойств почвы [24, 26, 27].

В зависимости от морфологических и физических характеристик почв нефтяное загрязнение может мигрировать вглубь почв и грунтов, загрязняя грунтовые и подземные воды, а при наличии таких естественных барьеров, как вечномерзлотный слой грунта, НУВ могут скапливаться над этим горизонтом.

Поведение НУВ после их попадания на поверхность земли определяется рядом процессов: в первую очередь происходит испарение до 20...40% легких фракций НУВ с поверхности земли [28]. Оставшаяся часть легких фракций, средние и более тяжелые фракции проникают в почвенные горизонты, а затем в грунтовые слои. Вертикальная миграция НУВ происходит по принципу хроматографической колонки, с удержанием молекул большей молекулярной массы в более высоких почвенных слоях. Особенности протекания данного процесса обусловлены физическими свойствами почв, в частности ее гранулометрическим составом, определяющим ее сорбционную способность [29], пористость и проницаемость [30].

Тяжелые фракции НУВ и смолисто-асфальтеновые компоненты в большей степени остаются в верхнем почвенном слое, образуя уплотненный верхний слой, нарушающий водо- и воздухообмен атмосфера – почва.

Анализ литературных данных позволил схематически отобразить основные направления поведения нефтяного загрязнения в почвогрунтах Арктики в теплый период года (рисунок 1.1).

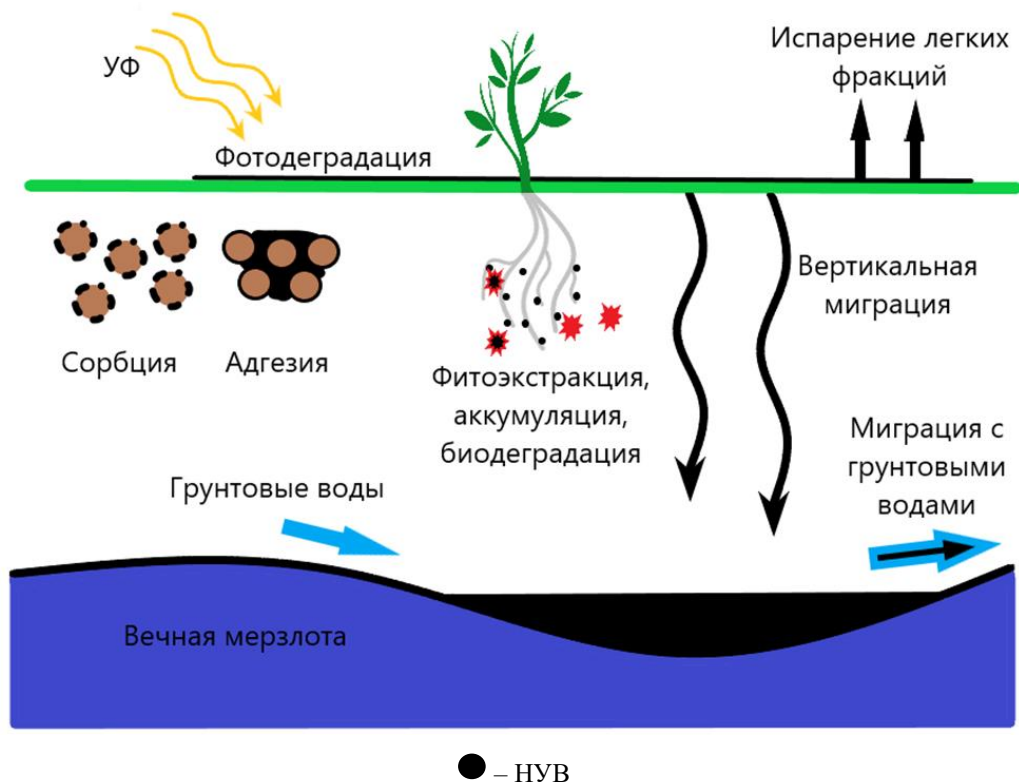


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение процессов, определяющих поведение НУВ в арктических почвогрунтах в летний период

Серьезное беспокойство вызывают процессы вымывания НУВ из нефтезагрязненных природных почвогрунтов (НЗПГ) грунтовыми и поверхностными водами в теплое время года, так как при этом происходит загрязнение соседних территорий и акваторий [22, 31].

Непродолжительность теплого периода года, когда протекают основные процессы самоочищения почв, обуславливает медленное естественное восстановление арктических почвенных экосистем. Таким образом, участки «старого» загрязнения могут являться источниками загрязнения в течение длительного времени [32].

Описанная специфика нефтяного загрязнения земель в АЗРФ определяет ограниченную применимость классических методов и подходов к рекультивации нефтезагрязненных земель. Также существенное влияние на выбор методов рекультивации земель оказывает удаленность территорий, их трудная доступность.

1.2.2 Обзор современных методов и технологий рекультивации нефтезагрязненных земель Крайнего Севера и Арктики

Работы по рекультивации земель осуществляются в соответствии с проектом рекультивации земель последовательно в два этапа: технический и биологический. Выбор подходов к техническому и биологическому этапам рекультивационных работ должен учитывать региональные климатические, экологические, экономические и логистические особенности [33].

Директива Европейского Парламента и Совета Европейского Союза 2004/35/ЕС [34] приводит следующие критерии выбора разумных вариантов восстановительных действий с использованием наилучших доступных технологий:

- влияние каждого варианта действий на здоровье общества и безопасность;
- стоимость применения варианта действий;
- вероятность успеха каждого варианта действий;
- степень предотвращения ущерба в будущем каждым вариантом действий и исключения побочного ущерба в результате применения варианта действий;
- степень пользы каждого варианта действий для каждого компонента природных ресурсов и/или их использования;
- степень учета каждым вариантом действий текущих социальных, экономических и культурных нужд, а также других соответствующих факторов, характерных для этой местности;
- продолжительность времени, которое потребуется для эффективного устранения последствий экологического ущерба;
- степень восстановления каждым вариантом действий территории, подвергшейся экологическому ущербу;
- географическая связь с поврежденной территорией.

Порядок проведения работ по обследованию территорий нефтяного загрязнения и их рекультивации устанавливается ГОСТ Р 57447-2017 ИТС НДТ [35].

Также данный стандарт включает описание наилучших доступных технологий по этапам рекультивации. Анализ стандарта позволил выделить технологические методы в рамках проведения работ технического этапа рекультивации, применение которых целесообразно в условиях Арктики (рисунки 1.2 – 1.3)

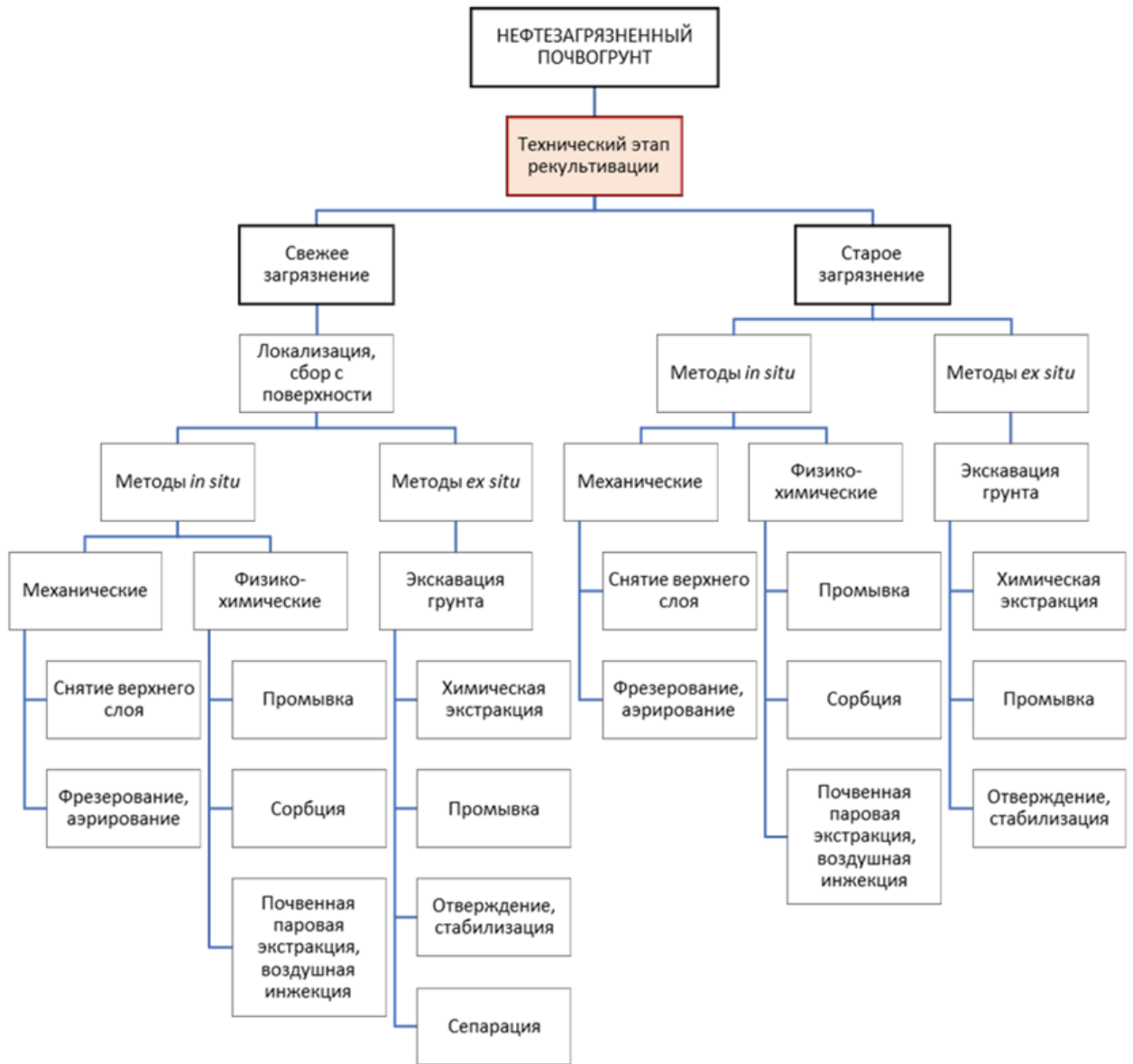


Рисунок 1.2 – Мероприятия технического этапа рекультивации [35, 36, 37]



Рисунок 1.3 – Мероприятия биологического этапа рекультивации и ремедиации [35, 36, 38, 39, 40]

В настоящее время нефтегазовые компании, осуществляющие свою деятельность в АЗРФ, ведут разработки биопрепаратов на основе аборигенных микроорганизмов, выделенных из арктических почв. Так, например, ПАО «НК «Роснефть» совместно с МГУ имени М.В. Ломоносова начали разработку технологии микробиологической деструкции НУВ в условиях холодного климата в 2014 г. [41]. Подобные разработки ведутся ПАО «НК «ЛУКОЙЛ»: компания запатентовала и получила разрешение на внедрение технологии ликвидации нефтяных загрязнений в условиях арктических широт с использованием штаммов микроорганизмов, сохраняющих свою активность в условиях холодного климата Арктики. Данный биопрепарат предусматривает его использование для водных объектов, включая пресные и морские [42].

В состав мероприятий по ликвидации НВОС также должны входить работы по очистке водных объектов, подвергшихся прямому или опосредованному негативному воздействию источников загрязнения. Ниже представлены возможные методы ремедиации поверхностных и подземных вод.

1. Локализация разлива и сбор нефти и нефтепродуктов с водной поверхности с помощью механических устройств, сорбентов с последующей утилизацией собранных нефтепродуктов и отработанных сорбентов.

2. Химико-физическая обработка грунтовых, поверхностных вод *in situ*:

– воздушный барботаж;

– биооткачка – создание отсасывающего колодца для удаления жидкой неводной фазы, что стимулирует аэробное разложение загрязнений в ненасыщенной зоне.

3. Биологическая очистка грунтовых вод, поверхностных вод *in situ*:

– биоремедиация, включая меры по обогащению кислородом барботированием или с помощью перекиси водорода, вводимой в грунтовые воды;

– фиторемедиация: интенсивная ризофльтрация, фитодеградация и фитоволатилизация [43].

Разработку комплекса мероприятий по очистке, рекультивации и ремедиации следует производить с учетом потенциального риска вторичного загрязнения, микробиологического заражения территорий, внедрения в экосистему инвазивных видов и др. Так как исследуемые территории характеризуются низкой естественной устойчивостью экосистем к нефтяному загрязнению, то представляется целесообразным проведение комплекса работ по созданию искусственных биогеохимических барьеров, обеспечивающих локализацию очищаемого участка и минимизацию дальнейшего загрязнения прилегающих территорий.

При этом эколого-экономическое обоснование и разработка план-графика работ по ликвидации НВОС в настоящее время затруднены вследствие недостаточности российского опыта проведения подобных работ в условиях Арктики. Следует иметь представление об изменении экологического эффекта выбираемых технологий рекультивации и ремедиации и сроках достижения поставленных целей, увеличивающихся в арктическом климате. Таким образом, представляется разумной предварительная реализация пилотных проектов по ликвидации НВОС с целью отработки и проверки целесообразности и эффективности предлагаемых мероприятий.

1.2.3 Опыт реализации проектов ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде в арктической зоне России и стран мира

По некоторым данным [44, 45], в Арктической зоне находится порядка 3000 объектов НВОС. К странам, осуществляющим хозяйственную деятельность в Арктической зоне, относятся Канада, Дания, Гренландия, Финляндия, Исландия, Норвегия, Россия, Швеция, США и Фарерские о-ва, они же составляют Арктический совет и являются участниками Программы арктического мониторинга и оценки (АМАР). Таким образом, опыт других стран и результаты проведения пилотных проектов в России (таблица 1.1) позволяют оценить эффективность и целесообразность различных методов рекультивации нефтезагрязненных земель в рамках ликвидации НВОС в Арктике.

Таблица 1.1 – Примеры проектов ликвидации НВОС и рекультивации нефтезагрязненных арктических земель [46, 47, 48, 49]

Объект НВОС	Характеристика загрязнения	Технологии ликвидации и рекультивации	Результат
1	2	3	4
Россия			
Земля Франца-Иосифа	Металлолом, нефтешламы, нефтезагрязненный грунт, отходы. Площадь 222 га.	Техническая рекультивация 349 га	В результате проведенных в 2012 – 2017 гг. работ, ликвидировано более 50 тыс. т отходов на площади более 2000 га ²
Ручей Кузнецов	Нефтяное загрязнение в водоохранной зоне ручья. Площадь загрязнения 4000 м ² , порядка 15 тыс. т отходов нефтепродуктов и грунта	– Выемка донных отложения, грунта; – Термообработка; – Вывоз грунта на полигон ТКО; – Планировка территории и посев многолетних трав	В процессе реализации
Зарубежный опыт			
Арктическая метеостанция «Эврика», Канада	Разлив 37 тыс. л дизельного топлива, площадь загрязнения 3200 м ²	Биоштабелирование (Biopiles) <i>in-situ</i> : добавление минерального удобрения (N:P:K = 15:3:2) и полив; затем верхние 40 см почвы были перевалены. Контроль: химические, микробиологические, молекулярно-биологические анализы проб	Снижение содержания НУВ в активном слое за 7-летний период с 10г/кг до 1 г/кг, что ниже норматива Канады – 2,5 г/кг. Установлен рост численности сообществ микроорганизмов-биодеструкторов, адаптированных к условиям Арктики

² Оценка результатов геоэкологического обследования загрязненных участков островов архипелага ЗФИ в соответствии с планом выполнения работ и с учетом проведенных работ в 2012 – 2017 годы: Отчет о НИР / ВАВТ Минэкономразвития России. — М., 2017.

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Станция «Оповещение» , Канада	Территории «исторического» 12- летнего нефтяного загрязнения, свежие разливы дизельного топлива	Биоштабелирование (Biopiles) <i>ex-situ</i> : загрязненный грунт был извлечен и помещен на площадку с обвалованием и гидроизолированным дном, был внесены минеральные удобрения. Контроль: оценка микробиологической активности и измерение стабильных изотопов ^{15}N	Снижение содержания фракций $\text{C}_{10}\dots\text{C}_{16}$ для «исторически» и свежее загрязненных грунтов произошло на один порядок до $0,1\dots 0,2$ г/кг. Изотопный анализ выявил увеличения соотношения $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, что указывает на присутствие и активность бактерий-деструкторов
		Создание биологического барьера – минибиореактора, в котором биодеградируют поступающие НУВ. Мониторинг в точках до и после биобарьера	Конечные результаты еще не получены. Установлены признаки биодеградации алканов и ароматических соединений
о. Резольюшен, Канада	Загрязнение ароматическими, включая полиароматические, УВ, НУВ	Запахивание с внесением минеральных удобрений, воды и периодическими аэрацией и перекапыванием. Цель: стимуляция естественных процессов биодеградации	Снижение содержания НУВ на 80% через 4 года
Уткиагвик (Barrow), Аляска, США	Загрязнение дизельным топливом в районах его хранения	– Извлечение и <i>ex-situ</i> очистка сильно загрязненных почвогрунтов; – Запахивание средне загрязненных почв с использованием чистой почвы, добавлением минерального удобрения (P:N = 2:1) и периодическим перекапыванием	Полная деградация ПАУ и НУВ либо снижение их содержания до допустимого уровня

В качестве применимых технологий рекультивации земель в Арктике можно выделить два основных подхода: «оставить как есть» для слабо загрязненных и нарушенных территорий и очистка до приемлемых уровней нефтяного загрязнения. В качестве примеров технологий очистки почв авторы [50] указывают экскавацию и термическую обработку, отмыв почв, пассивную биоремедиацию, запахивание, биоудаление и воздушный барботаж. АМАР в своем отчете [51] указывает на эффективность мер стимулирования процессов самоочищения, самозарастания толерантными растениями, внесением удобрений, аэрацией.

Таким образом, представляется актуальным и перспективным для изучения снижение нефтяного загрязнения до уровней, необходимых для проведения фито- и биоремедиации в условиях низких температур, а также стимулирование естественных процессов самоочищения почв. Так как такие методы, как экскавация, термическая обработка, запахивание и барботаж, являются технически довольно сложными для реализации в условиях отдаленности объекта НВОС, то, вероятно, необходима предварительная оценка обоснованности их применения, например, в случае угрозы здоровью местного населения или большого масштаба загрязнения.

Эффективность таких природоподобных технологий, как фито- и биоремедиация, определяется такими факторами, как степень загрязнения почвы нефтепродуктами и тяжелыми металлами, наличие биогенных элементов, кислорода, температура, величина рН и влажность почвы [52]. Для создания оптимальных условий для роста и развития микроорганизмов и растений, с одной стороны, проводят предварительный технический этап рекультивации, а с другой, используют меры стимулирования фито- и биоремедиации.

Дополнительными методами повышения эффективности биоремедиации могут являться меры ее стимуляции. К таким мерам следует относить повышение температуры, внесение минеральных и органических добавок, сорбентов, аэрирование (рыхлением, нагнетанием воздуха, чистого кислорода, озона, H_2O_2) [53, 54, 55, 56, 57, 58], а также использование ПАВ различной природы с целью снижения содержания загрязняющих веществ и повышения биодоступности органических веществ [59, 60, 61, 62, 63].

Однако использование таких методов стимулирования, как, например, аэрирование нагнетанием чистого воздуха, кислорода, озона, H_2O_2 представляется трудно осуществимой и экономически нецелесообразной в условиях Арктики. В то же время, обработка загрязненных почв растворами ПАВ является методом и очистки, и стимулирования биоремедиации почв, но при некорректном выборе ПАВ и био- или фиторемедиантов для конкретного типа загрязнения и почв может привести к снижению эффективности биоремедиации и вторичному загрязнению почвы ПАВ [59].

1.2.4 Реагентный метод очистки нефтезагрязненных почвогрунтов в условиях Арктики

Метод реагентной обработки нефтезагрязненных грунтов их отмывом горячими водными растворами ПАВ и их композиций получил широкое распространение в последние годы и вошел в число наилучших доступных технологий очистки и рекультивации нефтезагрязненных земель, согласно ГОСТ Р 57447-2017 ИТС НДТ [35] и Industrial Emission Directive 2010/75/EU [64]. Преимущества применения реагентного метода включают экономию чистой воды, повышение эффективности разделения дисперсии, возможность сепарации нефти и нефтепродуктов от отработанных растворов ПАВ, возможность интенсификации последующих процессов биодegradации НУВ на стадии биоремедиации.

В практике применения данного метода рассматривают применение различных классов ПАВ: анионных, катионных, неионных или цвиттер-ионных ПАВ (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Характеристики различных классов ПАВ [65]

	АПАВ	КПАВ	НПАВ	ЦИ-ПАВ
Заряд иона ПАВ	отрицательный	положительный	отсутствует	оба заряда
Токсичность	относительно нетоксичны	токсичны	относительно нетоксичны	относительно нетоксичны
Сорбция в почве	отсутствует	сильная	незначительна	возможна
Применение в области охраны окружающей среды	Хороший растворитель, широко используется для извлечения нефтяных масел, очистки гидрогеологических загрязнений	Не находит широкого применения	Хороший растворитель, широко используется	Совместим с другими ПАВ и, следовательно, может быть использован в качестве вспомогательного ПАВ

Таким образом, в качестве основы для реагентов обработки НЗПГ обычно используют НПАВ, АПАВ и их композиции. В то же время КПАВ, в силу их высокой стоимости [66], могут

использовать в тех случаях, когда их невозможно заменить другими ПАВ, но их низкая растворимость в полярных растворителях снижает его применимость в процессах реагентной обработки НЗПГ. Также экспериментальные данные подтверждают низкую эффективность КПАВ при использовании их в обработке НЗПГ [67].

По способу получения ПАВ могут быть биологическими, то есть продуцируемыми микроорганизмами (биоПАВ) и синтетическими. БиоПАВ демонстрируют превосходную поверхностную активность, несмотря на их объемную молекулярную структуру по сравнению с синтетическими. Будучи полученными из живых организмов, биоПАВ обладают преимуществами биоразлагаемости, способа получения с использованием возобновляемых ресурсов, возможной регенерации и меньшей токсичности. Использование биоПАВ исключает необходимость удаления ПАВ из сточных вод ввиду их нетоксичности [68, 69].

Их использование в процессах реагентной обработки НЗПГ изучено различными исследователями [70, 71, 72 и др.] является природоподобной (environmental friendly) технологией, показывающей высокую эффективность очистки НЗПГ. Однако их промышленный выпуск только получает развитие и является дорогостоящим и недостаточным для обеспечения потребностей рынка России.

Установлено влияние ПАВ на процессы биодegradации НУВ в нефтезагрязненных почвах: возможно использование раствора ПАВ для переноса НУВ в жидкую фазу и интенсификации процессов биодegradации НУВ. Исследователи сообщают, что эффективность применения реагентной обработки почвы зависит от физико-химической природы ПАВ и характера загрязненной почвы [68].

1.2.4.1 Влияние поверхностно-активных веществ на эффективность биоремедиации

Класс ПАВ определяет механизм повышения биодоступности НУВ, а также структуру мицелл и процесс солубилизации НУВ в мицеллах. Хотя солубилизация углеводов происходит главным образом в мицеллярном ядре, полиароматические углеводороды (ПАУ) с резонирующими электронами также могут образовывать слабые связи с кислородсодержащими головными группами в области оболочки мицелл НПАВ. В катионных поверхностно-активных веществах ПАУ могут образовывать связи с катионными головными группами и, таким образом, могут существовать как на границе раздела мицелл с водой, так и в мицеллярном ядре.

Вместе с тем, повышение солюбилизации в присутствии ПАВ не всегда приводит к интенсификации процессов биodeградации. Некоторые ПАВ задерживают НУВ в гидрофобном ядре мицелл и делают их недоступными для микроорганизмов [73]. Скорость массопереноса от мицелл к водной фазе [74] и расположение углеводов в мицеллах (ядро или оболочка), вероятно, влияют на скорость биodeградации. В экспериментах с сорбцией фенантрена на *Burkholderia sp.* [75] проиллюстрировано, как сорбция поверхностно-активного вещества Brij 30 на бактериях в форме полумицелл (адмицелл) улучшает сорбцию фенантрена на бактериях. Предполагается, что такая сорбция в форме полумицелл, а не мономеров, увеличивает биодоступность углеводов. Авторы предположили, что фракция мицеллярных гидрофобных органических соединений является биодоступной и напрямую связана с образованием полумицелл на поверхности бактериальных клеток. В некоторых случаях повышение биодоступности за счет мицеллярной солюбилизации и эмульгирования может также вызывать токсичность для микроорганизмов и препятствовать биологическому разложению углеводов нефти. Такой эффект наблюдался при обработке эмульгированного дизеля во вращающемся биологическом контакторе в присутствии Triton X-100 и *Burkholderia multivorans* [59], хотя Triton X-100 не был токсичным для культуры. О подобном токсическом эффекте сообщалось из-за повышения растворимости ПАУ в мицеллах ПАВ [76].

Доза ПАВ влияет на способ действия ПАВ и также на биodeградацию загрязнителей: в высоких дозах ПАВ могут отрицательно влиять на микроорганизмы-нефтедеструкторы вследствие их токсичности. Кроме того, более высокая доза также означает более высокую стоимость. Подбор оптимальной дозы ПАВ имеет важное значение для эффективной биоремедиации. ПАВ с более низким значением критической концентрации мицеллообразования (ККМ) являются предпочтительными для биоремедиации, поскольку солюбилизация эффективна только для концентрации ПАВ выше ККМ [77]. Концентрация ПАВ за пределами ККМ линейно связана с увеличением биоразложения НУВ до концентрации, которая является токсичной для микроорганизма [59].

В сценариях подземного загрязнения также необходимо учитывать сорбцию ПАВ: ПАВ более низкой сорбционной способностью, являются более эффективными в увеличении подвижности нефти, иммобилизированной в порах почвы, и в повышении биодоступности нефти. Анионные и неионные ПАВ обычно характеризуются более низкой сорбцией на минеральных поверхностях по сравнению с КПАВ.

Недавние исследования также продемонстрировали хороший потенциал стимулированной биоремедиации при использовании композиций ПАВ, где эффективность может быть повышена при более низкой концентрации ПАВ. Так, был установлен [78] синергетический эффект при растворении ПАУ, когда смеси анионных и неионогенных ПАВ

применялись в очень низкой концентрации из-за образования смешанных мицелл. Смешанные мицеллы проявляют более низкую полярность и, следовательно, увеличивают молярный коэффициент солюбилизации или коэффициент распределения мицеллярной воды при низкой ККМ в смешанных растворах ПАВ.

Кроме того, взаимодействие «ПАВ – микроорганизм» может напрямую влиять на механизм поглощения НУВ. Прямому поглощению НУВ способствует увеличение гидрофобности клеточной поверхности микроорганизма, так как ПАВ способны изменять гидрофобность клеточной поверхности микроорганизмов и влиять на прямое поглощение субстрата из неводной фазы или твердой фазы.

Влияние взаимодействия «ПАВ – микроорганизм» также проявляется через изменения дзета-потенциала, который отражает заряд клеточной поверхности [74]. Уменьшение отрицательного заряда будет способствовать прикреплению к отрицательно заряженным каплям НУВ из-за ослабления взаимного отталкивания.

Некоторые исследования показывают, что добавление ПАВ отрицательно влияет на культуры с гидрофобными клеточными поверхностями, которые обычно склонны к адгезии к НУВ [59, 79]. Их поверхности изменяются после добавления ПАВ таким образом, что они не могут прикрепляться к НУВ, что приводит к снижению общей степени биодegradации загрязнителей. Напротив, культуры с гидрофильными клеточными поверхностями могут быть более эффективными в присутствии ПАВ, поскольку они получают больший доступ к НУВ, солюбилизированным в мицелле ПАВ.

Таким образом, изменение гидрофобности / поверхностного заряда, которое происходит в присутствии ПАВ, может зависеть от внутренних характеристик клеточной поверхности бактерий и механизма их поглощения, природы ПАВ и способа, которым он преимущественно сорбируется, то есть в виде мономеров или полумицелл. Такие изменения оказывают сильное влияние на поглощение НУВ и эффективность стимулированной биоремедиации [59].

На рисунке 1.4 показана схема взаимодействий между ПАВ, микроорганизмами и органическим загрязнителем.



ПАВ – поверхностно-активное вещество; МО – микроорганизм; НВФ – неводная фаза

Рисунок 1.4 – Принципиальная схема взаимодействий между ПАВ, микроорганизмами и органическим загрязнителем в процессе стимулированной биоремедиации [59]

Поверхностно-активные вещества в почве также влияют на биodeградацию органических веществ, потенциально увеличивая биодоступность загрязняющих веществ. Так, например, Mathurasa, et al. [80] обнаружили, что добавление ионного ПАВ дигексилсульфосукцината натрия способствовало взаимодействию между трибутилоловом и почвенными бактериями, что стимулировало бактериальную деградацию трибутилолова. Другие исследователи [81] позволили заранее сформировать биопленку *Pseudomonas* на поверхности почвы, загрязненной фенантеном, а затем добавили в почву определенное количество неионного ПАВ TX-100 (не токсичного для *Pseudomonas*). Таким образом, результаты подтвердили значительное улучшение биodeградации фенантена. Moldes, et al. [82] сравнили биоремедиацию загрязненной углеводородами почвы в различных условиях и предположили положительную роль биоПАВ в биodeградации загрязняющих веществ. БиоПАВ, продуцируемый бактериями *Lactobacillus pentosus*, значительно ускоряет биodeградацию почвенных загрязнений после 40 дней инкубации. В то же время ПАВ могут замедлять или не оказывать влияния на биоразложение органических углеводов в почве; токсичность ПАВ может оказывать ингибирующее воздействие на почвенные бактерии, тем самым замедляя биodeградацию [83].

Также сообщается об эффективности фиторемедиации почвы, загрязненной органическими соединениями при повышенном содержании ПАВ. Считается, что добавленные рамнолипидные биоПАВ изменяют проницаемость мембран корневых клеток, что увеличивает усвоение питательных веществ и способствует росту люцерны. Кроме того, эффект солюбилизации рамнолипида способствует десорбции ПАУ из загрязненных почв, что еще больше увеличивает биодоступность загрязняющих веществ [83].

1.2.4.2 Технологическое оформление *in-situ* и *ex-situ* процессов реагентной обработки нефтезагрязненных почв

Механизм отмыва НЗПГ с использованием водных растворов реагентов на основе ПАВ можно охарактеризовать двумя основными процессами: мобилизацией и солюбилизацией [84, 85, 86]. Протекание данных процессов определяется ККМ каждого ПАВ.

Мобилизация характерна в случае использования растворов с концентрацией ПАВ ниже ККМ. Поверхностно-активные мономеры накапливаются на границах раздела почва – загрязнитель и почва – вода и увеличивают угол контакта между почвой и загрязняющим веществом (то есть изменяют смачиваемость системы). Молекулы ПАВ, адсорбированные на поверхности загрязняющего вещества, вызывают отталкивание между головной группой молекулы ПАВ и частицами почвы, тем самым способствуя отделению загрязнителя от частиц почвы. На втором этапе конвективные потоки создают перемешивание и истирание, которые обеспечивают необходимую энергию для создания дополнительной площади поверхности гидрофобной фазы и, таким образом, вытеснения нефти из почвы [87].

Солюбилизация имеет место при концентрациях выше ККМ, а повышенная солюбилизующая способность ПАВ определяется распределением загрязняющих веществ в гидрофобном ядре мицелл ПАВ. Поскольку количество мицелл в растворе увеличивается, солюбилизация также увеличивается. Таким образом, концентрации значительно выше ККМ необходимы для проведения обработки НЗПГ по механизму солюбилизации [85, 87].

Обработка НЗПГ в режиме мобилизации НУВ нашла широкое применение в силу меньшего расхода реагента и, соответственно, меньшей общей стоимости рекультивационных работ [87].

Реагентная обработка почвы *in-situ* (рисунок 1.5) включает в себя затопление зоны загрязнения подогретой водой или растворами ПАВ, кислот, щелочей, многокомпонентных

реагентов для удаления загрязняющих веществ из почвы. Вода или раствор закачиваются или фильтруются в зону загрязнения, загрязняющие вещества мобилизуются солиubilизацией, образованием эмульсий или в результате химической реакции с промывочными растворами. После прохождения через зону загрязнения жидкость, содержащая загрязняющие вещества, собирается и поднимается на поверхность для утилизации, регенерации и повторного использования [88, 89, 90].

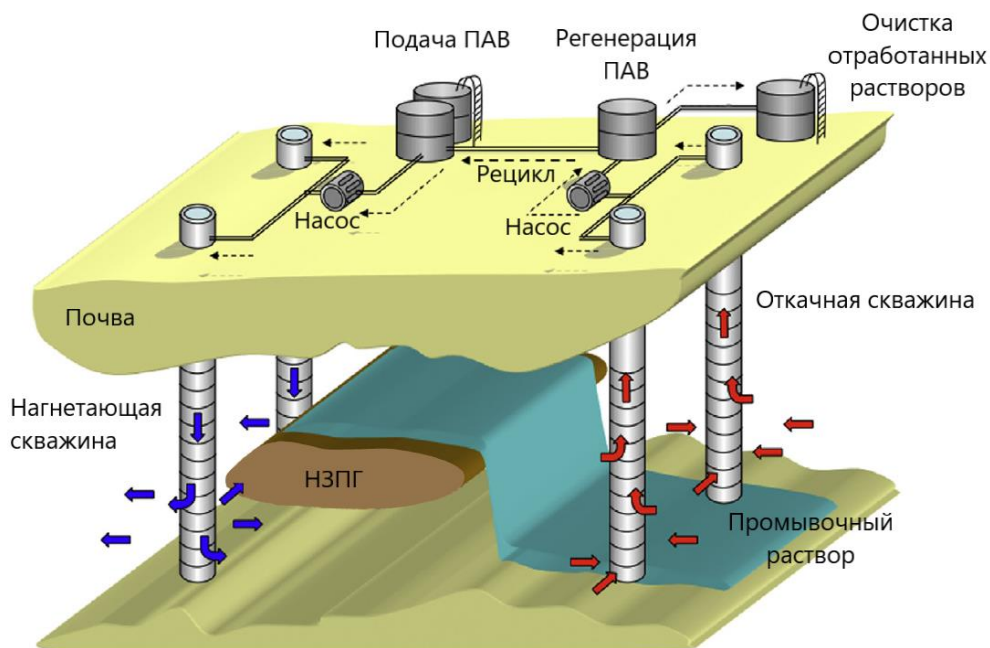


Рисунок 1.5 – Общая схема процесса *in-situ* реагентной обработки НЗПГ [83]

Применение промывки почвы зависит от возможности доставлять, контролировать поток и извлекать промывочную жидкость. Использование данного метода может быть ограничено риском вторичного загрязнения и загрязнения водоносных горизонтов вблизи источников водозабора.

Эффективность *in-situ* обработки НЗПГ будет зависеть в первую очередь от правильности выбора реагента, концентрации рабочего раствора, времени контакта раствора и НЗПГ, загрязнителя, а также проницаемости почвогрунта. Степень снижения содержания НУВ не всегда достигает высокого уровня, однако проведение последующих био- и фиторемедиации позволяет нивелировать данный недостаток [91].

Система очистки грунта *ex-situ* (рисунок 1.6) используется для обработки экскавированного грунта. Система может применяться как к загрязнителям, сконцентрированным в мелкой фракции почвы (ил, глина и органическое вещество почвы), так и к загрязнениям, связанным с крупной (песок и гравий) фракцией почвы.

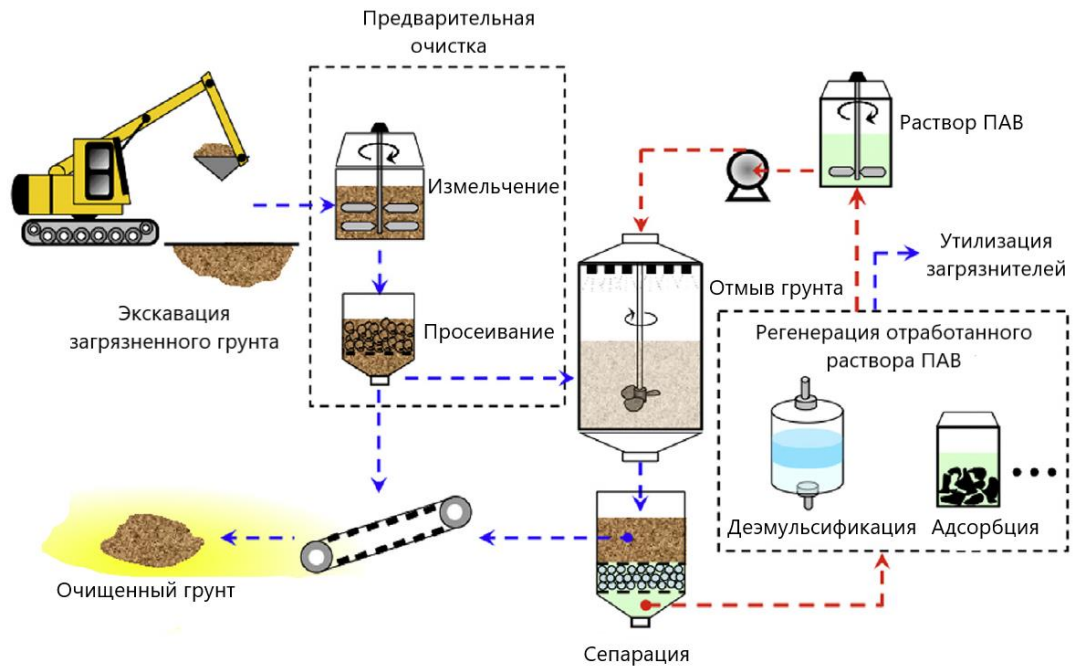


Рисунок 1.6 – Общая схема процесса *ex-situ* реагентной обработки НЗПГ [83]

Перед обработкой из НЗПГ удаляется мусор, камни, отделенные на грохоте более мелкие фракции направляются для смешения с раствором реагента. Технологическое оформление процесса может включать мельницы, шнек-смеситель, вибрационный грохот, камеру пенной флотации, гидроциклоны, сепараторы и различные установки регенерации моющих растворов.

Примером реализации *ex-situ* технологии в России является Республика Коми, Западная Сибирь, где на установках переработки нефтешламов (УПНШ) компания СПАСФ «Природа» осуществляет реагентную обработку НЗПГ. Согласно данной технологии, свежезагрязненные (заболоченные) участки обваловываются, вдоль обвалования сооружаются канавы, стекающие с поверхности участка жидкие нефтепродукты поступают в канавы, откуда откачиваются насосами. Нефтепродукты могут также отжиматься специальной драгой или естественным путем смываться поверхностным стоком в аналогичные канавы или приямки, водонефтяная смесь откачивается затем в емкости и отправляется на переработку. Верхний слой (5...10 см) сильно загрязненной почвы срезается и переправляется на УПНШ для отмывания почвы. Почва на участке фрезеруется, вносятся удобрения и высеваются семена злаков, устойчивых к нефтяному загрязнению [92, 93].

Эффективность *ex-situ* технологии зависит от типа и характера загрязнения, почвогрунта и выбранного реагента. В целом, данная технология позволяет удалить 90...99% летучих органических соединений, 40...90% – полуметучих. При этом технологии, не включающие использование реагентов, позволяют удалять только 45...55% органических соединений [91].

В таблице 1.3 представлена сравнительная характеристика данных технологий реагентной обработки НЗПГ.

Таблица 1.3 – Характеристика *in-situ* и *ex-situ* технологий реагентной обработки НЗПГ [91]

Характеристика	<i>in-situ</i> технологии	<i>ex-situ</i> технологии
1	2	3
Эффективность	Зависит в большой степени от концентрации НУВ и рабочего раствора	До 99%
Проницаемость почвогрунта	Играет решающую роль ($k > 1,0 \cdot 10^3$ см/с)	–
Неоднородность почвогрунта	Влияет на распределение моющего раствора	–
Влажность почвогрунта	Сухие почвогрунты требуют большего расхода моющего раствора	–
Общее содержание органического углерода и глинистых частиц	Сорбция НУВ увеличивается пропорционально увеличению содержания общего органического углерода и глинистой фракции почвогрунта. Оптимальное содержание органического вещества – 0,12...1,00% _{масс.} , – глины – <10% _{масс.}	
Характеристика участка загрязнения и структура почвы	Подземные сооружения, пустоты и т.д. оказывают мешающие влияния	Постройки и подземные сооружения могут мешать экскавации НЗПГ
Температура почвы	Образование мицелл чувствительно к температурным условиям	–
Стоимость	Для установления цены необходимо проведение пилотного проекта. Может быть экономически нецелесообразно для очистки больших площадей или мало загрязненных участков	Не целесообразна для очистки небольших площадей: наибольший экономический эффект достигается при обработке ≥ 15300 м ³ НЗПГ. Стоимость может резко возрасти в случае высокого содержания глинистых частиц

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3
Преимущества	Не требует экскавации НЗПГ. Может использоваться при высоких концентрациях загрязнителей и сложности распределения НУВ в почвогрунте (миграция под здания и т.д.)	Очистка определенных фракций. Очищенный песок обычно находит применение, например, в дорожном строительстве. Высокая эффективность в широком диапазоне НУВ и металлов.
Ограничения	Слабая изученность свойств ПАВ и реагентов. Риск вторичного загрязнения. Изменение физико-химических свойств почв. Влияние неоднородности и проницаемости НЗПГ.	Ограниченность применения в случае большого содержания глины, ила. Необходимость доставки оборудования и отведения территории для его установки. Риск вторичного загрязнения, угроза здоровью рабочих и операторов установок.
Время очистки	более 1 года	<3 месяцев (в зависимости от объема НЗПГ)
Коммерческая доступность	+	+
Образование отходов и сточных вод	Собранная водонефтяная эмульсия требует очистки	Образование отходов в виде отсепарированных фракций и сточных вод
Контроль выбросов загрязняющих веществ	Не требуется	Возможны при экскавации грунта, его просеивании, в результате испарения подогреваемых растворов реагентов

Высокая эффективность технологий реагентной очистки НЗПГ делает данный метод рекультивации привлекательным, однако поступление ПАВ в почвы, даже в небольших количествах, приводит к значительным изменениям химических, физических и биологических свойств почв. В этой связи необходимо понимать физико-химические, токсикологические свойства, поведение и механизмы деградации реагентов на основе ПАВ, используемых для ремедиации почв.

1.2.4.3 Очистка и утилизация отработанных растворов реагентов на основе поверхностно-активных веществ

В случае *in-situ* обработки НЗПГ полученная водонефтяная эмульсия должны быть извлечена из нижележащего водоносного горизонта для предотвращения неконтролируемого переноса загрязняющих веществ и организации рециркуляции моющего раствора. Регенерированный раствор может содержать очень большую объемную долю ПАВ относительно концентраций загрязняющих веществ, которые будут варьироваться в зависимости от количества загрязнения НУВ в зоне обработки и производительности системы промывки.

Конструкция системы очистки сточных вод зависит от конкретных условий. Система очистки сточных вод, предполагающая рециркуляцию вводимых реагентов, должна быть в состоянии снизить концентрации загрязняющих веществ до уровня, достаточного для возврата очищенного раствора в систему отмыва НЗПГ при сохранении максимально возможного содержания ПАВ.

Существует три основных подхода к вопросу очистки отработанных моющих растворов: физическая сепарация, фазовое разделение и разложение. Физическое разделение может быть достигнуто гравитационным осаждением (декантированием, флокуляцией и седиментацией), фильтрацией. Фазовое разделение основано на процессах испарения и сорбции.

Под разложением понимается деструкция органических компонентов в результате химических, фотохимических, биологических или термических процессов. Из-за высоких концентраций органических химических веществ, присутствующих в извлеченных грунтовых водах, процессы разложения обычно либо неосуществимы, либо неэкономичны, если сначала не используются процессы предварительной обработки, такие как физическое разделение или разделение фаз. В процессах биологической деградации используются микробы для потребления органических химикатов в качестве источника энергии и (или) углерода. Обычно это наиболее экономически эффективный метод обработки потока отходов, содержащего легко разлагаемые микроорганизмами ПАВ. Минерализация загрязняющих веществ является идеальной конечной точкой для процессов биоразложения. Однако биodeградация органических загрязнителей может привести к образованию побочных продуктов с более простой структурой, чем исходное соединение, но все же токсичных [65].

1.3 Экологические аспекты применения реагентов на основе поверхностно-активных веществ в процессах очистки нефтезагрязненных земель и нефтешламов

Большое разнообразие реагентов на основе ПАВ и недостаточная изученность характеристик каждого из них определяют необходимость регламентирования и регулирования процесса отбора реагентов для обработки НЗПГ. Определяющим показателем выбора ПАВ является его эффективность очистки НЗПГ, однако он не должен быть решающим ввиду потенциальной опасности реагентов на основе ПАВ для объектов окружающей среды и здоровья человека. Внесение в почвогрунты устойчивых к биоразложению, способных к биоконцентрированию, токсичных химических реагентов может стать гораздо более серьезной экологической проблемой, чем первоначальное загрязнение территории. Таким образом, необходимо предварительное изучение путей миграции и деградации реагента в окружающей среде, а также его экотоксикологическая оценка.

1.3.1 Поведение и биodeградация реагентов на основе поверхностно-активных веществ в объектах окружающей среды

Одним из процессов, определяющих поведение ПАВ в почве, является сорбция молекул ПАВ частицами почв, что может снижать эффективность процесса очистки НЗПГ. Сорбция ПАВ определяется величиной рН среды, ионной силой и уровнем нефтяного загрязнения почвы [87].

Согласно литературным данным [94], КПАВ обладают большей сорбционной способностью по отношению к глинистым и коллоидным частицам, а также органическому веществу. АПАВ, в свою очередь, сорбируются в меньшей степени. Сорбция НПАВ зависит от содержания органического углерода в почве.

Продукты деградации АПАВ и НПАВ в почве быстро разлагаются даже без предварительного воздействия на соединения. Продукты микробной деградации ПАВ могут быть относительно токсичными, как в случае алкилфенолэтоксилатов, или относительно нетоксичным, как в случае алкилэтоксилатов [87].

G. Kuhnt [95] сделал подробный обзор поведения и реакций поверхностно-активных веществ в почве и их влияния на почвенные процессы. Некоторые из описанных ключевых процессов включают сорбцию ПАВ, их разложение и способность изменять структуру почвы, ее смачиваемость и характеристики поверхности.

Отмечается также синергетическое влияние ПАВ на токсичность ксенобиотиков, включая НУВ, пестициды [96].

Таким образом, сведения о характеристиках реагента на основе ПАВ должны включать в себя данные о его классе ПАВ, физико-химических свойствах и, обязательно, экотоксикологических свойствах исходных ПАВ и продуктов их деградации в целях предотвращения риска вторичного загрязнения рекультивируемой и прилегающих к ней территорий.

1.3.2 Экотоксикологические характеристики реагентов на основе поверхностно-активных веществ

Для наземных систем, в отличие от водных, для которых актуализированы документы ГОСТ 32419-2013, ГОСТ 32425-2013, в законодательной базе не предусматривается оценка химических реагентов по показателям их экотоксичности. К немногочисленным документам, регулирующим применение потенциально токсичных реагентов, можно отнести технический регламент таможенного союза «О безопасности химической продукции» (ТР ЕАЭС 041/2017), а также проект нормативного акта в сфере санитарно-гигиенического контроля «О безопасности синтетических моющих средств и товаров бытовой химии» (ТР 201_/00_ТС), в котором предусматривается использование реагентов, класс опасности которых не выше третьего.

В странах Европы с 18 декабря 2006 года принят к исполнению специализированный регламент REACH – Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. Он устанавливает требования к экотоксикологической безопасности химической продукции и обязывает производителей проводить экологические и токсикологические тесты выпускаемых реагентов. Однако такая практика пока еще не применяется должным образом для российских производителей.

Содержание АПАВ в объектах окружающей среды нормируется для питьевой воды в соответствии с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01 [97], ПДК составляет 0,5 мг/дм³. Содержание АПАВ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового

водопользования, согласно ГН 2.1.5.1315-03 [98], определено не для суммарного содержания АПАВ, а для наиболее характерных представителей класса: например, для алкилбензолсульфоната натрия ПДК = 0,4 мг/дм³, алкилбензолсульфонатов и алкилсульфонатов ПДК = 0,5 мг/дм³. В целом, данный перечень нормативов устанавливает ПДК для веществ, относимых к АПАВ, в диапазоне 0,2...0,5 мг/дм³. Для НПАВ норматив (ГН 2.1.5.1315-03) для большей части соединений данного класса (неонолы, синтанолы, ОП-7, ОП-10, препарат ОС-20 и др.) составляет 0,1 мг/дм³. Письмом Росгидромета [99] рекомендовано использовать условную величину ПДК для синтетических ПАВ, равную 0,1 мг/дм³, а для наиболее жесткого значения ПДК = 0,01 мг/дм³.

Согласно МУ 2.1.7.730-99 [100], основным критерием гигиенической оценки загрязнения почв химическими веществами является предельно допустимая концентрация (ПДК) или ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) химических веществ в почве. При загрязнении почв одним веществом органического происхождения его опасность определяется исходя из его ПДК и класса опасности. Опасность загрязнения тем выше, чем выше класс опасности контролируемого вещества, его персистентность, растворимость в воде, подвижность в почве и глубина загрязненного слоя.

Таким образом, для определения ПДК (ОДК) конкретного ПАВ следует разработать методику его определения в объектах окружающей среды, установить уровень ПДК для различных природных сред с учетом способов его применения и утилизации, а также определить класс его опасности.

Исходя из этого, можно заключить, что в настоящее время в России нет прямых нормативных требований к оценке экологической безопасности реагентов, применяемых для очистки и в процессах переработки НЗПГ и нефтешламов (НШ). Однако, очевидно, что должна быть аргументирована экологическая безопасность применения определенных концентраций ПАВ в качестве реагентов в процессах очистки НЗПГ и переработки НШ.

В мировой практике оценка экологической безопасности ПАВ осуществляется с использованием различных вариантов биотестирования [101, 102, 103, 104]. Результаты биотестирования дают важные для сохранения всего живого критерии выбора реагента для обработки НЗПГ. Сложность заключается в том, что в разных тест-системах тест-организмы не всегда синхронно и однозначно реагируют на однотипные воздействия.

Действующие в РФ критерии определения токсичности отходов предполагают применение двух видов тест-организмов гидробионтов, относящихся к различным таксономическим группам (Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду»). Вместе с тем, следует отметить

сложность проведения экотоксикологической оценки ПАВ вследствие ограниченности применения общепринятых методов и подходов [105].

1.3.3 Критерии выбора реагентов на основе поверхностно-активных веществ для очистки нефтезагрязненных почв и нефтешламов

В качестве критериев выбора реагентов на основе ПАВ для очистки НЗПГ принято выделять следующие характеристики [106, 107]:

- эффективность очистки НЗПГ;
- эффективная концентрация рабочего раствора, низкая ККМ;
- сорбционная способность;
- растворимость (коэффициент распределения октанол – вода);
- смачивающая и эмульгирующая способности ПАВ;
- критическая температура мицеллообразования (в случае механизма солюбилизации НУВ);
- устойчивость/способность к химическому и биологическому разложению в аэробных и анаэробных условиях (персистентность);
- экотоксичность продуктов разложения (метаболитов);
- биодоступность, биоконцентрирование;
- фито- и биотоксичность.

Необходимо подчеркнуть важность учета синергетического взаимодействия различных физико-химических и экотоксикологических характеристик ПАВ, загрязнителей и почвогрунтов. Так, например, высокотоксичное вещество, но характеризующееся большим размером молекул и низкой липофильностью, будет определяться более низкой токсичностью, чем вещества, оказывающие сравнимый токсический эффект, но с меньшим размером молекул или более высокой липофильностью. Данная закономерность обусловлена проницаемостью клеточных мембран и склонностью органических веществ аккумулироваться в жировых тканях организмов.

1.4 Методы контроля восстановления почв и их экосистемных функций

Анализ литературных данных позволил выделить основные методы контроля восстановления почв и их экосистемных функций. Основным методом является мониторинг динамики содержания общего органического углерода, НУВ, включая интегральный показатель по нефтепродуктам и индивидуальные органические вещества, в том числе стойкие органические загрязнители, ПАВ и продукты их деградации, а также металлов и металлоидов.

Согласно Временным рекомендациям... [108], допустимым остаточным содержанием нефти в почве является определенное по аттестованным в установленном порядке методикам содержание в почве нефти и продуктов ее трансформации после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ. При этом должна быть исключена возможность поступления нефти и продуктов ее трансформации в сопредельные среды и на сопредельные территории. Допускается вовлечение [рекультивированных] земельных участков в хозяйственный оборот по основному целевому назначению с возможными ограничениями (не природоохранного характера) режима использования или вводится режим консервации, обеспечивающий достижение санитарно-гигиенических нормативов содержания в почве нефти и продуктов ее трансформации в процессе самовосстановления.

Эффективность проведения работ по био- и фиторемедиации следует устанавливать посредством мониторинга динамики уровней загрязнения, численности микроорганизмов, роста и развития растений, показателя почвенного дыхания и ферментативной активности.

Кроме того, ГОСТ Р 57446-2017 [109] вводит интегральный показатель для оценки эффективности проведения биологического этапа рекультивации нарушенных земель, который рассчитывают по аккумулятивной формуле, учитывающей сумму баллов по климатическим, литологическим, орографическим, агрохимическим, экологическим факторам. Вся сумма баллов умножается на климатический коэффициент и на коэффициент степени сходства производных растительных сообществ с зональными.

Выводы по Главе 1

Анализ литературных данных о состоянии проблемы загрязнения территорий Арктической зоны показал важность дальнейшего изучения арктических экосистем, механизмов самоочищения, поведения загрязнителей в условиях низких температур, освещенности, коротких пищевых цепочек. Также актуальным представляется исследование направлений снижения антропогенной нагрузки на арктические экосистемы при современной тенденции промышленного развития регионов АЗРФ. Введение понятия «накопленного вреда окружающей среде» и принятие государственных программ, направленных на ликвидацию объектов НВОС, стимулировали организацию научно-исследовательских работ, реализацию волонтерских проектов в этой области.

Обзор современных подходов к рекультивации и реабилитации нефтезагрязненных арктических территории позволил определить наиболее перспективные подходы, используемые в России и мире. К таким подходам можно отнести *in-situ* и *ex-situ* технологии реагентной обработки НЗПГ, а также их последующую стимулированную био- и фиторемедиацию.

Выбор конкретной *in-situ* или *ex-situ* реагентной технологии отмыва НЗПГ зависит от физико-химических характеристик загрязненного почвогрунта. Эффективность и экологическая безопасность реагентной обработки будет определяться корректным выбором реагента на основе ПАВ.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методы полевых исследований

Для оценки текущего уровня загрязнения и инвентаризации объектов техногенного загрязнения в августе 2018 года нами был осуществлен экологический мониторинг территории расположенной вблизи п. Мыс Каменный (Карское море, Обская губа, юго-восточный Ямал) нефункционирующей станции радиорелейной связи «Кама» (ТРОС «Кама»). Исследование проводилось в 2 этапа: экспедиционный и камеральный.

В ходе экспедиционного этапа исследования были выполнены рекогносцировочные обследования территории и отбор проб воды, почвогрунтов, донных отложений, осадков, шламов.

Основные характеристики объектов окружающей среды были установлены с использованием экспресс-анализаторов:

– прибора контроля параметров почвы Rapitest 1835 Luster Leaf Digital 3-Way Soil Analyzer (Luster Leaf Products, Inc.);

– экспресс-анализатора воды Hanna Instruments HI 98130 Waterproof pH/Conductivity/TDS Tester with ATC, High Range (Hanna Instruments S.R.L.).

Для почвогрунтов были определены величины рН, температура и интегральный показатель содержания биогенных элементов (NPK): азота, фосфора и калия. Для водной среды были установлены рН, температура, общая минерализация и электропроводность.

Обследование территорий и отбор проб производились в соответствии с требованиями [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118].

Для изучения вертикальной миграции – определения глубины просачивания нефтяного загрязнения, наличия внутрипочвенного потока, характера трансформации почвенного профиля, были заложены почвенные разрезы. Положение разрезов было ориентировано с юга на север для увеличения времени просыхания и стабильности естественной освещенности, ширина передней стенки составляла около 1 м [119]. Глубина разрезов была ограничена глубиной залегания грунтовых вод и мощностью сезонно-талого слоя.

2.2. Методы камерального исследования объектов антропогенного загрязнения

2.2.1 Определение химических и физических характеристик проб природных почвогрунтов, донных отложений, шламов и поверхностных вод

2.2.1.1 Определение содержания нефтепродуктов

Для проведения лабораторных исследований и анализов отобранные пробы природных почвогрунтов, донных отложений, шламов и поверхностных вод были подготовлены в соответствии со стандартными методиками.

Пробы влажных природных почвогрунтов были высушены при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, очищены от растительных и других посторонних включений [110]. Из подготовленных почвогрунтов были отобраны средние аналитические пробы с целью определения содержания нефтепродуктов. Пробоподготовка осуществлялась согласно рекомендациям методики EPA method 3545 [120] с использованием экстрактора Thermo Scientific Dionex ASE 150, в качестве растворителя был использован спектрально чистый *n*-гексан. В таблице 2.1 представлены параметры экстракции.

Анализ экстрактов проводился в соответствии со стандартной методикой ПНД Ф 16.1:2.21-98 [121].

Таблица 2.1 – Параметры экстракции нефтепродуктов

Параметр экстракции	Значение параметра
1	2
Растворитель	<i>n</i> -гексан
Объем растворителя на промывку, %	60
Время цикла экстракции, мин.	5
Количество циклов экстракции	1
Время продувки, с	100

Продолжение таблицы 2.1

1	2
Давление, МПа	10,3
Температура, °С	100
Объем экстракционной ячейки, мл	5 мл
Соотношение масса навески пробы : масса диатомита	4 : 1

Лабораторные анализы проб воды проводились в соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 [122] на приборе Флюорат 02-3М. Анализ содержания нефтепродуктов в образцах донных отложений, осадков, шламов проводился аналогично методам, используемым для анализа почв.

Для исключения случайных погрешностей все анализы проводились в не менее чем двух повторностях.

2.2.1.2 Компонентный анализ органических соединений

Выделение органических веществ из проб почвогрунтов проводили экстрагированием навесок влажных почвогрунтов в соответствии с методикой EPA method 3545 [120] с использованием экстрактора Thermo Scientific Dionex ASE 150, в качестве растворителя были использованы дихлорметан (для ВЭЖХ) и ацетон (ОСЧ) в соотношении 1:1 (об.). В таблице 2.2 представлены параметры экстракции.

Таблица 2.2 – Параметры экстракции нефтепродуктов

Параметр экстракции	Значение параметра
1	2
Растворитель	дихлорметан-ацетон
Объем растворителя на промывку, %	60
Время цикла экстракции, мин.	5
Количество циклов экстракции	1
Время продувки, с	100

Продолжение таблицы 2.2

1	2
Давление, МПа	10,3
Температура, °С	170
Объем экстракционной ячейки, мл	10
Соотношение масса навески пробы : масса диатомита	4 : 2

Качественный анализ³ проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) по полному ионному току на тандемном газовом хроматографе-масс-спектрометре фирмы Shimadzu GCMS-TQ8040. Параметры анализа приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры ГХ-МС

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Объем ввода	1,0 мкл	Начальная температура	30°С
Температура ввода	250°С	Параметры нагрева	Градиент: 30...100°С – 7°С/мин. 100...250°С – 5°С/мин. 250°С – изотермическое удерживание 10 мин.
Деление потока	50,0 : 50,0	Время анализа	50 мин.
Инертный газ-носитель	гелий	Тип ионизации	Электронный удар
Скорость потока газа-носителя	1,13 мл/мин.	Температура ионного источника	200°С
Колонка	Shimadzu SH-Rtx-5MS, GC-GC, длина 33 м, толщина 0,25 мкм, диаметр 0,25 мм	Диапазон детектирования масс, m/z	50...600 а.е.м.

³ Анализ выполнен стажером-исследователем А.Е. Карнаевой и с.н.с. И.С. Пытцким, зам. зав. Лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в Институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

2.2.1.3 Определение валового содержания химических элементов, в том числе тяжелых металлов, в пробах природных почвогрунтов, донных отложений, шламов

Определение элементного состава проб было проведено методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с помощью прибора Thermo Scientific Niton XL3 Analyzer, согласно методике US EPA 6200 [123]. Подготовка проб заключалась в гомогенизации образцов, помещении их в полимерные ячейки, одна сторона которых закрывалась полипропиленовой пленкой X-Ray Film Circles, последующем уплотнении и закрытии ячейки [124].

Время одного измерения составляло 120 с, каждый образец был проанализирован 3 раза с изменением положения ячейки на платформе анализатора для получения достоверных данных в случае недостаточной гомогенизации образца.

Сформированный программным обеспечением Thermo Scientific Niton XL3 Analyzer массив данных был статистически обработан в программе MS Excel с учетом чувствительности прибора (≥ 50 ppm) для определения средних арифметических значений валового содержания элементов химического состава образцов и установления ошибки эксперимента.

2.2.1.4 Установление физических характеристик природных почвогрунтов, донных отложений, шламов, песка

Такие физические свойства исследуемых образцов, как гранулометрический состав, плотность и пористость, с одной стороны, во многом определяют ее способность к самоочищению вследствие миграции загрязнителей [125], а с другой, отражают степень ее антропогенных изменений.

Гранулометрический состав образцов был установлен ситовым методом без промывки в соответствии с ГОСТ 12536-2014 [126] и ASTM D6913/D6913M-17 [127] с использованием аппарата для встряхивания сит Retsch VE 1000 (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Проведение испытания ситовым методом

Время просеивания образца составляло 10 мин., встряхивание проводилось дискретно с интервалами 10 с, амплитуда встряхивания составляла $\leq 0,8$ мм. Диаметры используемых сит: 32, 63, 200 и 630 мкм, 2 мм.

Полученные данные гранулометрического состава были обработаны в MS Excel, был рассчитан коэффициент проницаемости k по Байеру (2.1) и Зайлеру (2.2) в соответствии с установленными коэффициентами неоднородности состава [128]:

$$k = c(C_u) \cdot (d_{10})^2, \quad (2.1)$$

где k – коэффициент проницаемости;

c – эмпирическая величина, устанавливаемая по графику (рисунок 2.2);

C_u – степень неоднородности гранулометрического состава, $C_u < 20$;

d_{10} – диаметр частиц, меньше которого в грунте содержится 10% (по массе) частиц, мм.

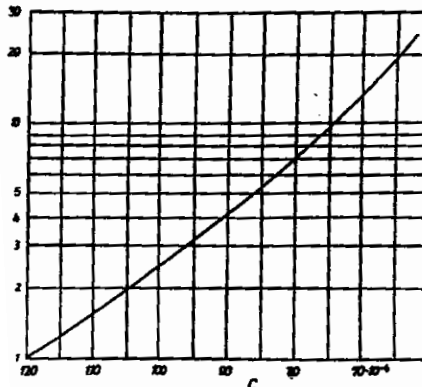


Рисунок 2.2 – График эмпирической зависимости $C_u = f(c)$

$$k = \frac{\chi_{10}(C_u)}{1000} \cdot d_{10}^2, \quad (2.2)$$

где χ_{10} – корректирующий фактор для $5 \leq C_u \leq 17$.

Математическая обработка экспериментальных данных позволила провести классификацию исследуемых образцов по гранулометрическому составу и разновидности грунтов, согласно ГОСТ 25100-2011 [129], а также по типу проницаемости в соответствии с [130].

Объемная плотность сухого грунта была определена гравиметрически. Плотность частиц почвогрунтов была установлена с помощью прибора Automatic Density Analyzer ULTRAPYC 1200e. По полученным данным плотности грунта и его частиц были рассчитаны общая пористость и коэффициент пористости материалов [129, 131].

2.2.2 Исследование эффективности реагентного метода обработки нефтезагрязненных модельных почв, природных почвогрунтов и нефтешламов

Лабораторное определение эффективности реагентов проводилось перемешиванием навески почвы или нефтешлама с водными растворами реагентов в лабораторных стаканах с использованием вертикального перемешивающего устройства при следующих условиях [132]:

- температура рабочего раствора в начальный момент перемешивания: $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$
- массовое соотношение навеска : раствор: 1 : 10
- скорость перемешивания: 120 об./мин.
- время обработки: 30 мин.

После отстаивания суспензии в течение 24 ч свободная нефть на поверхности жидкости собиралась механически, отработанный раствор ПАВ откачивался насосом. Осадок промывали (ополаскивали) чистой водой для удаления остаточного содержания моющих ПАВ, после чего переносили на бумажный фильтр «белая лента», уложенный одним слоем на воронку Бюхнера, и проводили вакуумное фильтрование с целью отделения оставшейся после промывок воды.

Эффективность снижения содержания нефтепродуктов в обрабатываемых образцах оценивалась по разнице исходной и конечной величин содержания нефтепродуктов, согласно пп. 2.2.1.1.

2.2.3 Определение миграционной способности тяжелых металлов

Для оценки относительного изменения содержания металлов в растворимых формах, способных перейти в раствор ПАВ в процессе обработки почвогрунта, был проведен полуквантитативный анализ исходных и обработанных образцов арктических почвогрунтов.

Навески взвешенных на аналитических весах проб воздушно-сухих исходных и обработанных почвогрунтов переносили в конические колбы для их «мокрого» озоления раствором 10% HNO_3 . Озоление проводилось в течение часа до получения прозрачного раствора (с осадком), который затем переносили на бумажный фильтр «Синяя лента». Осадок на фильтре промывали известным объемом бидистиллированной воды. Объем полученного фильтрата был зафиксирован.

Фильтраты поместили в герметичные виалы и подвергли экстракции хлороформом. Полученные растворы отстаивались в течение 3 суток до анализа. Для анализа отбирался 1 мл аликвоты пробы и разбавлялся бидистиллированной водой в 10 раз.

Анализ проводился на ICP-МС 7500 Series Agilent⁴.

Для учета мешающих влияний анализу были подвергнуты так же используемая азотная кислота и бидистиллированная вода. Полученные концентрации были учтены при пересчете содержания металлов в пробах почвогрунтов.

⁴ Анализ выполнен стажером-исследователем А.Е. Карнаевой и с.н.с. И.С. Пытцким, зам. зав. Лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в Институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

2.2.4 Методы установления характеристик исследуемых реагентов, влияющих на экотоксикологические свойства НЗПГ и НШ

2.2.4.1 Тест-виды высших растений и микроорганизмов

Оценку фитотоксичности исследуемых реагентов, НЗПГ и НШ до и после реагентной обработки проводили по реакциям двух видов высших растений: быстрорастущая редька масличная – *Brassica rapa CrGC* syn. Rbr и овес посевной – *Avena sativa* L. (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Данные по всхожести семян тест-растений

Тест-растение	Всхожесть, %
Быстрорастущая редька масличная (<i>Brassica rapa CrGC</i> syn. Rbr)	97,5
Овес посевной (<i>Avena sativa</i> L.)	94,5

Определение биотоксичности⁵ исследуемых объектов проводили в тест-системе с пресноводными инфузориями *Paramecium caudatum* Ehrenberg.

2.2.4.2 Хроническая фитотоксичность

Хроническую фитотоксичность определяли по ГОСТ Р ИСО 22030-2009 и ISO 11269-2:2012 в вегетационных сосудах. В качестве тест-функций анализировали показатели роста и развития проростков семян растений (биомасса свежесрезанных и высушенных растений). Время окончания эксперимента – 14 суток, согласно ISO 11269-2:2012.

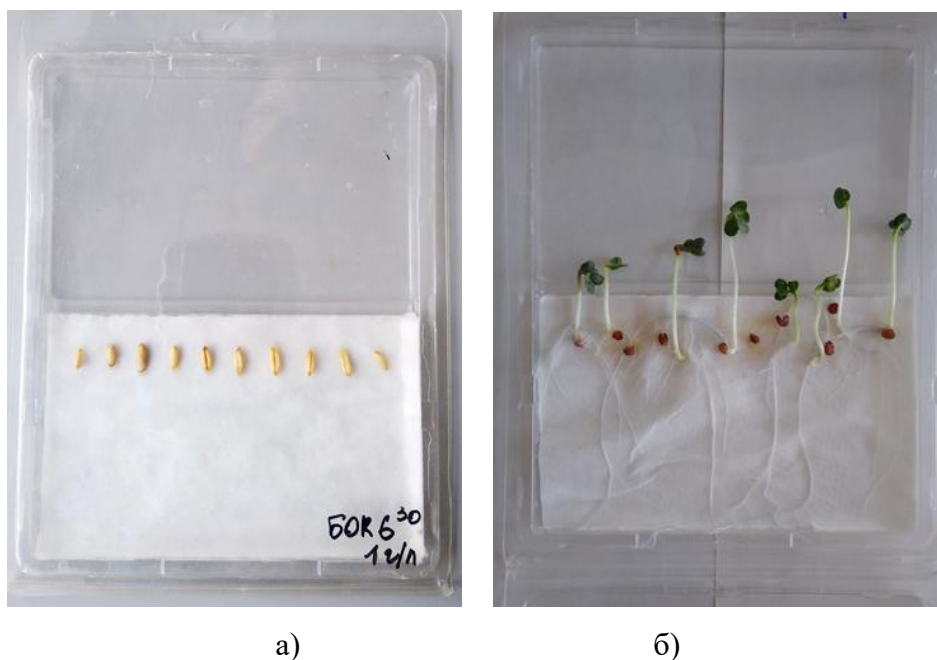
Для установления фитотоксичных концентраций реагентов аппликатным способом в вегетационных сосудах использовали грунт «Жирнозем» марки «Peter Peat» на основе

⁵ Для удобства разделения двух способов оценки экотоксичности при использовании высших растений в работе употребляется термин «фитотоксичность», а при использовании тест-организмов гидробионтов – «биотоксичность».

верхового и низинного торфа с добавлением агроперлита, речного песка, известняковой муки и комплексного минерального удобрения. Торфяной грунт был предварительно просушен, затем просеян через сито для удаления крупной фракции и включений размерами ≥ 5 мм.

2.2.4.3 Острая фитотоксичность

Острую фитотоксичность определяли планшетным способом в тест-системе «Фитоскан», согласно ФР.1.31.2012.11560 «Методика измерений биологической активности гуминовых веществ методом фитотестирования». Семена предварительно выдерживали 24 ч в испытуемых растворах, затем помещали в прозрачные пластиковые планшеты (рисунок 2.3) на подложку из фильтровальной бумаги, обработанную испытуемым раствором или дистиллированной водой (холостой опыт).



а) семена овса посевного, начало испытания; б) проростки редьки масличной, окончание испытания

Рисунок 2.3 – Внешний вид тест-системы фитотестирования «Фитоскан»

Планшеты с уложенными семенами выдерживали 48 ч в горизонтальном положении для закрепления семян, затем переводили их в вертикальное положение в соответствии с методикой. По истечении 96-часовой экспозиции в вертикальном положении измеряли длину

корней и ростков и устанавливали степень токсичности по соотношению значений тест-параметров в опытных и контрольных вариантах (дистиллированная вода, холостой опыт).

Острая фитотоксичность химических реагентов определялась для их водных растворов различной концентрации.

Исследование фитотоксичности почвогрунтов было выполнено аппликатным методом с поддержанием 60...70% влажности образцов, помещаемых в тест-систему «Фитоскан».

2.2.4.4 Биотоксичность

Определение биотоксичности исследуемых реагентов и почвогрунтов проводили в тест-системе с пресноводными инфузориями *Paramecium caudatum* Ehrenberg, согласно ФР.1.39.2006.02506, в качестве тест-функции рассматривали выживаемость особей через 24-часовой период экспозиции в пробах.

Для биотестирования почвогрунтов готовились водные вытяжки из почвенных образцов в соотношении 1 : 10 = почва : дистиллированная вода. Водная экстракция проводилась в конических колбах на лабораторном шейкере при комнатной температуре в течение 30 мин. со скоростью 170 об./мин. Водные экстракты перед тестированием фильтровали через бумажные фильтры «Белая лента».

2.2.4.5 Изменение ферментативной активности почв

В качестве диагностических показателей качества и степени загрязненности почв использовали ферменты класса оксидоредуктаз: каталаза и дегидрогеназы. Методы анализа ферментативной активности почв представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Методы определения ферментативной активности почв

Объекты исследования	Показатель	Метод	Нормативный документ	Параметры
ПАВ, почвогрунты	Ферментативная активность по каталазе, O ₂ /мин/г	Газометрическое определение каталазной активности по методу Ф.Х. Хазиева (1974) [133]	–	Регистрация показаний шкалы газометра через 1 мин. после добавления 3%-го раствора перекиси водорода к подготовленной навеске почвогрунта
ПАВ, почвогрунты	Ферментативная активность по дегидрогеназе, мкл H ₂ /г·ч	Фотометрическое определение дегидрогеназной активности по количеству образованного 2,3,5-трифенилформазана [134]	РД 52.44.2-94 Комплексное обследование загрязнения природных сред промышленных районов с интенсивной антропогенной нагрузкой	Термостатирование в течение 24 ч при 30°C, центрифугирование, экстракция осадка ацетоном, фотометрирование при λ=440 нм и длине оптического пути 10 мм

ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

3.1 Изучение территории техногенного загрязнения п-ова Ямал

Для решения поставленной в работе задачи – выбора экологически безопасного и эффективного метода реабилитации территории антропогенного загрязнения – необходимо изучить все факторы, которые могут оказать влияние как на выбор технологий и условий их применения, так и на последовательность операций, на результат и оценку результата, на мониторинг состояния восстановленных от вреда территорий. По нашему мнению, необходимо изучить следующее:

- обследование территории техногенного загрязнения с целью установления источников, степени и характера загрязнения, нарушения;
- установление химических, физических и экотоксикологических характеристик природных объектов, подлежащих рекультивации и реабилитации;
- принятие решение о необходимости проведения работ по рекультивации и реабилитации исследуемой территории.

3.1.1 Естественная устойчивость арктических почв исследуемых территорий к загрязнению нефтью и нефтепродуктами

На выбор наиболее эффективных методов реабилитации арктических территорий будут оказывать влияние не только географические, климатические и почвенно-ландшафтные характеристики, но и сведения о текущем уровне загрязнения, устанавливаемом в ходе мониторинга объектов техногенного воздействия.

Район проведения исследования – п. Мыс Каменный – характеризуется повышено-влажными, холодными условиями в теплый период и малоснежными в холодный период [135]. Климат определяется наличием многолетней мерзлоты, близостью холодного Карского моря, обилием заливов, рек, болот и озер. В целом для территории характерна длительная зима (до 8

месяцев), короткое лето, сильные ветра, небольшая величина снежного покрова. Среднегодовая температура воздуха отрицательная, на Крайнем Севере она достигает -10°C . Минимальные температуры зимой опускаются до -59°C . Летом, в июле, могут повышаться на всей территории до $+30^{\circ}\text{C}$. Многолетняя среднегодовая температура составляет $-10,2^{\circ}\text{C}$ [136].

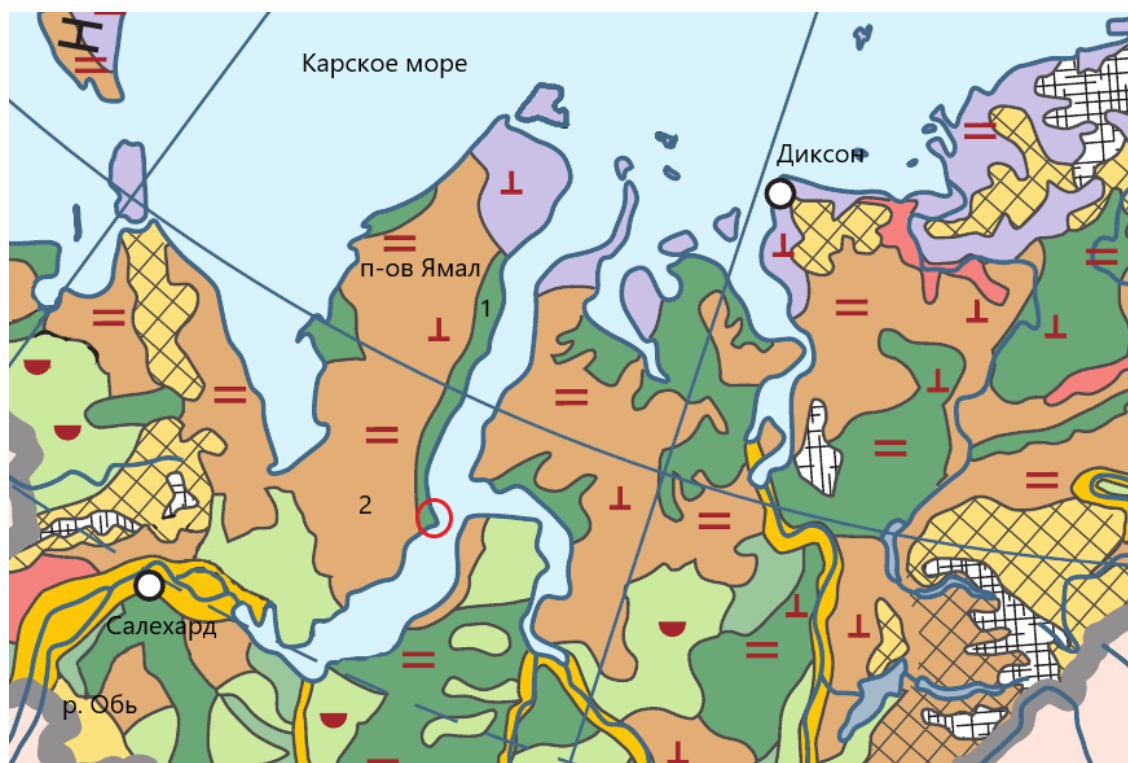
Рельеф п-ова Ямал исключительно ровный, перепады высот не превышают 90 м. Средняя высота полуострова около 50 м [137]. Для территорий обследования характерны ландшафты субарктической умеренно континентальной и континентальной группы, субарктического тундрового типа, морского и ледниково-морского родов [138].

По данным почвенного районирования [139], территории исследования расположены в полярном географическом поясе, относятся к Евразийской полярной почвенно-биоклиматической области. Почвенные зоны (подзоны) равнинных территорий представлены тундровыми глеевыми почвами (глеезёмами) и подбурами тундровыми (подбурами), подзонами субарктической тундры (низкоарктической тундры). Данная территория относится к Западно-Сибирской тундровой провинции. Почвенный округ морской равнины – относится песчано-(су)глинистому типу. Для территории характерны болотные и тундрово-болотные почвы в виде интразональных почв, инвазивных зональных почв или непочвенных образований.

Еще одной важной характеристикой района является наличие естественных геохимических барьеров. Почвенно-геохимические барьеры контролируют состав и интенсивность геохимических потоков вещества, влияют на устойчивость почв и ландшафтов к различным видам техногенных воздействий.

Внутрипочвенные барьеры значительно более разнообразны, иногда в профиле почвы совмещается несколько барьеров. По механизмам закрепления веществ они делятся на физико-химические и механические. Физико-химические барьеры включают: сорбционные барьеры, связанные с утяжелением гранулометрического состава или наличием аморфных органоминеральных соединений, глеевые (изменения окислительно-восстановительных условий), карбонатные (изменения кислотно-основных условий в сочетании с карбонатами). Механическими барьерами могут быть залегающие близко к поверхности многолетнемерзлые породы — мерзлотные барьеры или плотные породы – литогенные барьеры [140].

На рисунке 3.1 представлен фрагмент карты геохимических барьеров на территории проведения мониторинга.



○ – территория обследования; 1 – органические поверхностные биогеохимические барьеры высокой емкости; 2 – органические поверхностные биогеохимические барьеры низкой емкости

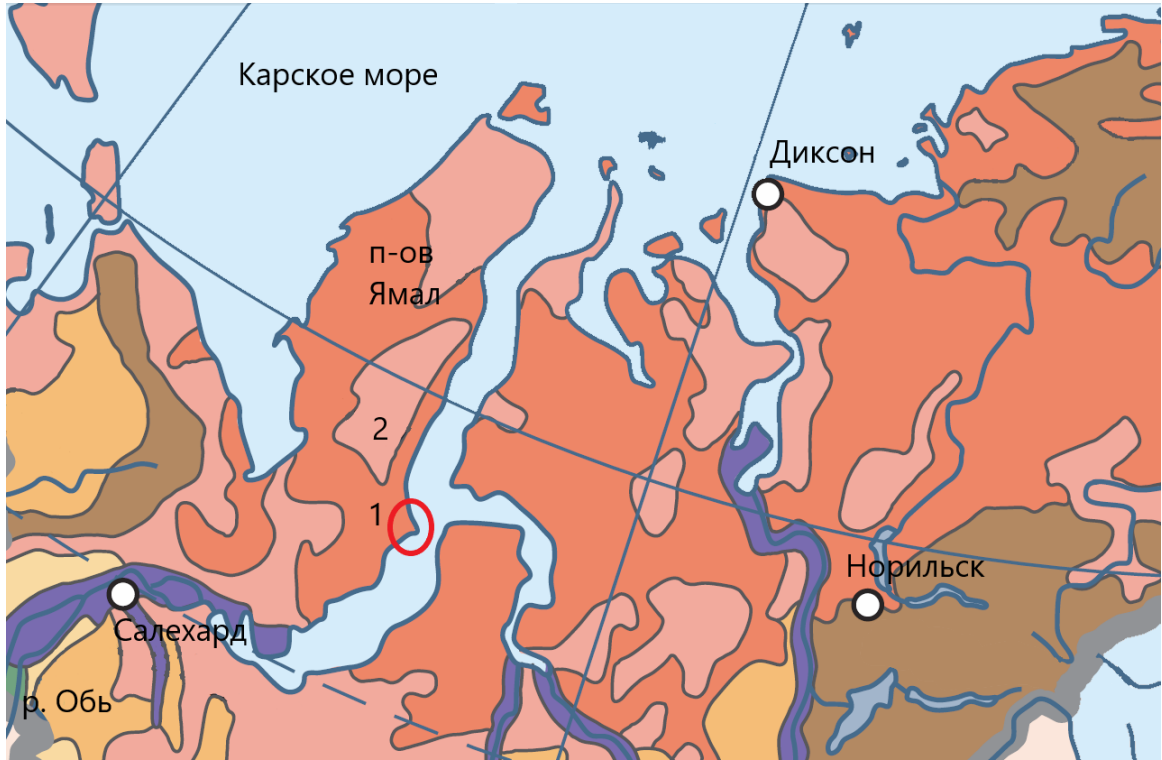
Рисунок 3.1 – Фрагмент карты геохимических барьеров [140]

Анализ карты геохимических барьеров показал, что территория характеризуется наличием двух видов органических поверхностных биогеохимических барьеров: с высокой емкостью (зеленый цвет) и низкой емкостью (коричневый цвет). Внутрипочвенные барьеры определены преимущественно физико-химическим механизмом закрепления веществ – в глеевых почвах. В меньшей степени для территории характерны механические внутрипочвенные мерзлотные барьеры.

Потенциальная устойчивость определяется способностью почв к самоочищению – механическому рассеянию и выносу за пределы почвенного профиля загрязняющих веществ и продуктов их метаболизма, физико-химическому и биологическому разложению компонентов нефти и нефтепродуктов. В арктической зоне закреплению углеводородов в почвах способствуют в основном сорбционные геохимические барьеры (торфяные и гумусовые), а также экранирующие барьеры – слои с многолетней мерзлотой, сочетание которых играет важнейшую роль в накоплении углеводородов, препятствуя их дальнейшей миграции.

В целом почвы АЗРФ имеют низкую и очень низкую способность к самоочищению, продолжительностью в десятки лет. Скорость естественного восстановления растительности на этих почвах оценивается в 10...30 лет [140].

По данным Национального атласа Арктики [140], территория исследования относится к районам с низкой относительной интенсивностью деградации нефти и нефтепродуктов и низкой относительной интенсивностью рассеяния нефти и нефтепродуктов (рисунок 3.2).



○ – территория обследования; 1 – почвы равнин, характеризующиеся низкой относительной интенсивностью деградации нефти и нефтепродуктов; 2 – почвы равнин, характеризующиеся умеренной относительной интенсивностью деградации нефти и нефтепродуктов

Рисунок 3.2 – Фрагмент карты устойчивости почв к загрязнению нефтью и нефтепродуктами [142]

Суммарная характеристика сравнительной устойчивости почв является низкой. В этой связи представляется необходимым проведение дальнейшего мониторинга загрязнения с целью установления потенциала самоочищения природных экосистем и разработки методов стимуляции естественных процессов деградации органических загрязнителей и рекультивации очагов нефтяного загрязнения.

3.1.2 Характеристика пунктов мониторинга на территории нефункционирующей станции тропосферной релейной связи «Кама»

Нефункционирующая тропосферная радиорелейная станция «Кама» (ТРРС 2-103 мыс Каменный, Ямало-Ненецкий АО) представляет собой комплекс металлоконструкций, расположенных на холме. В комплекс входят антенны радиорелейной связи, ряд хозяйственно-бытовых построек для их обслуживания, разрушенная техника и площадки хранения горюче-смазочных материалов (ГСМ). Примеры конструкций представлены на рисунке 3.3.

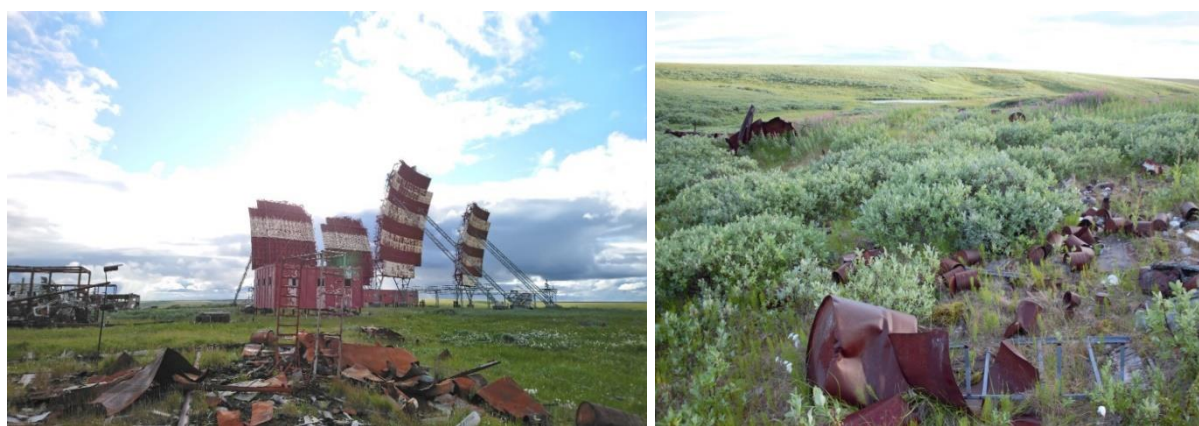


Рисунок 3.3 – Фотографии накопления отходов: металлолома, заброшенных построек, цистерн и бочек ГСМ

По всей территории объекта находятся детали конструкций (подшипники, шарниры, обивка металлическая). К тому же под слоем мохово-лишайниковой растительности скрыты металлические листы и неизвестные конструкции, затопленные на болотистых участках.

Землю покрывает сплошной мохово-лишайниковой растительный ковёр толщиной примерно 10...15 см, поверхность сильно обводнена. Присутствуют участки заболоченной местности с зеркалом открытой воды. Повсеместно встречаются малые и средние по величине водные объекты (озера, болота), на территории в районе зданий было обнаружено крупное водяное скопление размерами примерно 4x4 м глубиной более 1,5 м. Растительные сообщества представлены мохово-лишайниковой, травянистой и кустарниковой (карликовая береза) растительностью.

В ходе экспедиционного этапа исследования (август 2018 г.) были проведены рекогносцировочные обследования данных территорий и отбор проб воды, почвогрунтов,

донных отложений, осадков. Для территории нефункционирующей ТРПС «Кама» были установлены 22 точки периметра (рисунок 3.4) и основных мест видимого нефтяного загрязнения, в данных точках были определены основные характеристики объектов окружающей среды с использованием экспресс-анализаторов.

На рисунке 3.4 представлена карта точек обследования периметра зоны основных объектов ТРПС «Кама».





 – точка отбора проб за пределами периметра территории обследования;  – участок видимого нефтяного загрязнения; 1 – 22 – точки периметра территории обследования

Рисунок 3.4 – Схема расположения точек периметра ТРПС «Кама»

В границах установленного периметра проводился отбор проб для их дальнейшего камерального исследования. Всего в ходе экспедиции на территории ТРПС «Кама» было отобрано 6 проб воды, 6 проб донных отложений и осадков, 9 проб почвогрунтов, включая фоновую пробу для установления фоновых концентраций загрязняющих веществ (таблицы 3.1 – 3.2).

На рисунке 3.5 представлена схема расположения точек отбора проб и заложения почвенных разрезов.



- 📍 – точка отбора фоновой пробы; 📍 – почвенный разрез; 📍 – точка отбора проб
1, 2...9 – пробы почвогрунтов; 1, 2...6 – пробы поверхностных вод;
1, 2...6 – пробы донных отложений, шламов, осадков

Рисунок 3.5 – Точки отбора проб и заложения почвенных разрезов

Таблица 3.1 – Описание точек отбора проб почвогрунтов

№ пробы	Описание местности/ комментарии	Величина рН	Температура, °С	Интегральный показатель содержания биогенный элементов (NPK)
1	2	3	4	5
1	Точка № 16 контура	6,3	7,20	6
2	Почвенный разрез № 2. Нефтяное загрязнение	6,3	7,22	6

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5
3	Бревенчатый помост, установленный на бочках из-под ГСМ, для цистерны (цистерна отсутствует). Нефтяное загрязнение	–	–	–
4	Точка № 17 контура	7,0	5,56	4
5	Точка № 15 контура. Нефтяное загрязнение	6,1	8,33	6
6	Точка № 12 контура. Нефтяное загрязнение	6,4	3,89	4
7	Общая проба	–	–	–
8	Территория между антеннами. Присутствует растительность. В центре конверта вагончик. Нет видимых признаков загрязнения	–	1,67	–
9	Фоновая проба. Вершина соседнего холма к северо-востоку от ТРПС (в почве присутствует песок)	6,6 – 7,0	2,78 – 3,33	3

Таблица 3.2 – Характеристика точек отбора проб воды, донных отложений, шламов, осадков

№ пробы	Описание местности / комментарии
1	2
Пробы воды	
1	Заболоченный участок на точке №16 контура
2	Точка № 15 контура. Болото за обвалованием к северу относительно станции
3	Озеро в низине к югу от объекта, встречаются отдельные бочки из-под ГСМ
4	Болото с озером меж сгоревших домов, запах сероводорода и меркаптанов
5	Вода у свай антенны
6	Точка № 4 контура, нефтяная пленка на поверхности воды
Пробы донных отложений, шламов, осадков	
1	Заболоченный участок на точке №16 контура

Продолжение таблицы 3.2

1	2
2	Бревенчатый помост, установленный на бочках из-под ГСМ для цистерны (цистерна отсутствует)
3	Точка № 15 контура. Болото за обвалованием к северу относительно станции
4	Озеро в низине к югу от объекта, встречаются отдельные бочки из-под ГСМ
5	У свай антенны
6	Точка № 4 контура, нефтяная пленка на поверхности воды

Точка № 3 (рисунок 3.5) представляет собой озеро поодаль от станции, находящееся ниже уровня самой станции. Данная точка мониторинга была выбрана для оценки миграционной способности характерных загрязняющих веществ.

3.1.3 Результаты экологического мониторинга исследуемой территории

Мониторинг территории ТРПС «Кама» показал, что объект характеризуется захламленностью, отмечены участки видимого нефтяного загрязнения почв. Так как научно обоснованный выбор оптимальных методов и технологий рекультивации объектов техногенного воздействия, в особенности расположенных в АЗРФ, предполагает оценку и учет различных параметров окружающей среды, включая оценку текущего состояния территории обследования, то для почвогрунтов были установлены величина рН, температура и содержание биогенных элементов, определяющие целесообразность и потенциальную эффективность биологических методов рекультивации. Для водных объектов также были определены величина рН, температура и общая минерализация (электропроводность), указывающие на текущий уровень загрязнения водной среды и на необходимость восстановления ее качества.

В таблице 3.3 представлены характеристики точек периметра и основных мест видимого нефтяного загрязнения.

Таблица 3.3 – Характеристика нефункционирующей ТРПС «Кама»

№ п/п	Описание пункта мониторинга	Характеристики почвогрунтов			Характеристики поверхностных вод			
		Величина рН	Температура, °С	Показатель содержания биогенных элементов (НПК)	Величина рН	Температура, °С	Общая минерализация (TDS), мг/дм ³	Электропроводность, мСм
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Металлическая труба (водоотведение), бочки из-под ГСМ, оборванный силовой кабель	–	–	–	–	–	–	–
2	Бочки из-под ГСМ, металлические конструкции, фрагменты деревянных помостов	6,6	3,89	3	–	–	–	–
3	Бочки из-под ГСМ, фрагменты деревянных конструкций, листы металла под растительным покровом	7,0	3,89	4	–	–	–	–
4	Шарнирные конструкции, металлические сооружения	6,60	1,67	4	7,83	7,3	–	–
5	Металлические конструкции основания радиоантенны	6,	1,11	4	6,88	6,9	94	46
6		7,0	1,67	3	7,05	6,4	67	33
7		7,0	3,33	4	7,09	6,6	59	29
8		6,4	1,67	5	7,18	6,4	76	38
9	Хозяйственно-бытовая постройка, металлолом	7,0	4,44	4	7,05	9,7	32	16
10	Хозяйственно-бытовая постройка, металлолом, фрагменты деревянных конструкций, бочки из-под ГСМ, аккумуляторы	6,4	5,00	6	6,64	8,5	123	69

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	Хозяйственно-бытовые и технические постройки, болотистая местность, открытая вода с нефтяной пленкой	7,2	3,89	5	6,90	8,6	53	27
12	Транспортные средства, металлолом, бочки из-под ГСМ	6,4	3,89	4	–	–	–	–
13	Цистерна (объемом 53,1 м ³) из-под нефтепродуктов	6,1	6,11	4	7,06	11,0	39	19
14	Цистерна (объемом 53,1 м ³) из-под нефтепродуктов, в радиусе 5 м отсутствует растительность	6,1	4,44	4	–	–	–	–
15	Площадка, огороженная деревянными досками и бочками из-под ГСМ (обвалование), металлолом, дерево	6,1	8,33	6	7,11	9,4	23	11
16	Распределительная станция бывшего склада ГСМ, бочки из-под ГСМ	6,3	7,22	6	6,72	9,4	59	29
17	Огороженная обвалованием (бочки из-под ГСМ) площадка	7,0	5,56	4	6,78	9,5	83	42
18	Хозяйственно-бытовая постройка, металлолом, дерево, цистерна из-под ГСМ	7,0	5,56	4	–	–	–	–
19	Металлические конструкции основания антенны	5,8	5,00	4	6,92	6,5	26	13
20		6,8	3,33	6	6,85	6,5	39	19
21		6,8	5,00	6	6,88	6,6	38	19
22		6,4	2,78	4	6,82	6,5	56	28

Результаты рекогносцировочного обследования ТРПС «Кама», представленные в таблице 3.3, показали, что уровни рН природных сред характеризуются слабокислой и нейтральной реакциями среды. Так как, согласно почвенному районированию [139, 141], почвенные зоны (подзоны) исследуемых равнинных территорий представлены тундровыми глеевыми почвами (глеезёмами), для которых характерны реакции среды от слабокислой в верхних слоях до нейтральной с увеличением глубины, то установленные величины рН соответствуют естественному уровню [142].

Установленные нами интегральные показатели содержания биогенных элементов, представленные на уровне 3 – 6, свидетельствуют о том, что содержание азота составляет 50...200 мг/дм³, фосфора – 4...14 мг/дм³, калия – 50...200 мг/дм³. Так, согласно классификации А.Ф. Сафонова [143], обеспеченность почв фосфором является очень низкой, в то время как содержание азота и калия варьируется в широких пределах для разных пунктов мониторинга. Уровень содержания биогенных элементов является важным показателем при подготовке территории к биоремедиации в случае, если уровень загрязнения позволяет использовать фито- и биометоды без предварительной механической и физико-химической очистки и подготовки почв. Таким образом, нами рекомендовано внесение минеральных удобрений в почвы на этапе проведения фито- и биоремедиации на данной территории.

Температура почвогрунтов составила 1,11...8,33 °С; следует отметить, что температура нефтезагрязненных почвогрунтов, в целом, была выше температур, характерных для почвогрунтов чистых или менее загрязненных участков. Данная закономерность может косвенно указывать на активность естественных процессов биоразложения нефтяных углеводородов.

Водные объекты и скопления воды характеризовались нейтральным уровнем рН = 6,64...7,83; температуры водной среды исследуемых объектов варьировались в диапазоне 6,4...11,0 °С; данные по общей минерализации характеризовались большой изменчивостью – 23...123 мг/дм³. При этом следует отметить, что наибольшие значения минерализации были установлены для пунктов мониторинга, расположенных около антенн ТРПС «Кама» и разрушенной хозяйственно-бытовой постройки, где были обнаружены аккумуляторы. Вместе с тем, установленные величины общей минерализации соответствуют региональным поверхностных вод региона [144, 145, 146].

Было выявлено, что участки видимого нефтяного загрязнения, источниками которого, по всей видимости, стали емкости хранения ГСМ, имеют сохранившееся песчаное обвалование, укрепленное металлическими бочкам из-под ГСМ (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Точка №15

Данная мера позволила локализовать участки нефтяного загрязнения и снизить миграцию загрязнителей.

На фоне множества источников загрязнения основными участками с видимым нефтяным загрязнением мы выделили окрестности распределительной станции и цистерны с нефтепродуктами. В таких местах почва гидрофобизирована, уплотнена и имеет характерный запах нефтепродуктов (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Гидрофобизированная нефтепродуктами поверхность почвы на участке №15

Пример уплотненной, гидрофобизированной почвы, приведенный на рисунке 1.20, свидетельствует о том, что при разработке мероприятий по рекультивации данного участка загрязнения следует предусмотреть необходимость проведения технического этапа рекультивации, включающего снятие и обработку замасоченного верхнего слоя почвы.

Для определения вертикальной миграции нефтяного загрязнения на территории ТРРС «Кама» были заложены два почвенных разреза в месте с без признаками загрязнения и захламления и на месте бывшего склада ГСМ (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Характеристика заложённых почвенных разрезов

№ разреза	Описание местности и профиля	Глубина замеров, см	Почвогрунт		
			pH	t, °C	NPK
1	Толщина надпочвенного растительного покрова (мох и лишайники) = 10 см. Вода сочилась из глины с восточной стороны	10...20	6,8	0,0	4
2	Разрез в месте нефтяного загрязнения. Растительность отсутствует.	10...20	6,4	6,11	4
	Характерный запах нефтепродуктов, поверхность темнее нижних слоев	65	6,4	0,0	6

Почвенный разрез № 1.

На рисунках 3.8 – 3.9 приведены фотографии почвенного профиля №1 и природно-территориального комплекса на месте его заложения.

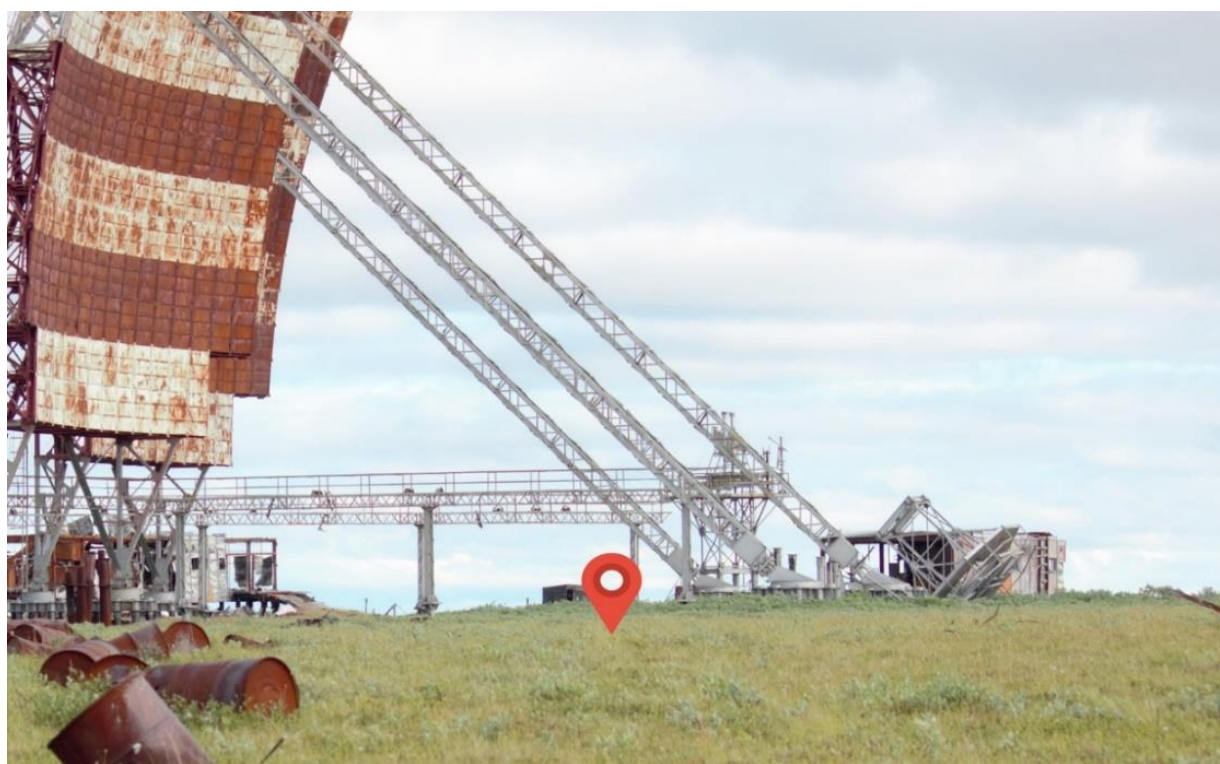


Рисунок 3.8 – Место заложения почвенного разреза № 1



Рисунок 3.9 – Почвенный разрез № 1

Надпочвенный покров: плотная сплошная мохово-лишайниковая и травянистая растительность.

Внешний вид и структура разреза: глинистая, суглинистая структура, выделяются участки, дифференцированные по содержанию железа. Обедненные железом сизо-голубые глеевые горизонты окаймлены охристой каймой, указывающей на высокое содержание железа. Отмечен вихреватый рисунок профиля и признаки криотурбаций. Структура мягкая, не рассыпчатая, близкая к аморфной ввиду перенасыщенности водой. Реакция среды нейтральная – $pH = 6,8$.

Таким образом, данные почвы, по всей видимости, относятся к тундровым глеевым почвам, для которых характерно высокое содержание оксидов железа и алюминия. Нейтральная реакция почвенной среды может указывать на присутствие карбонатных пород [147].

Почвенный разрез № 2.

Надпочвенный покров: отсутствует. Сильно загрязнен нефтью и нефтепродуктами.

Уровень залегания грунтовых вод установлен на глубине около 67 см. Глубина вертикальной миграции нефтяного загрязнения составила 85 см и была ограничена толщиной сезонно-талого слоя.

На рисунке 3.10 показана фотография почвенного профиля №2.



Рисунок 3.10 – Почвенный разрез № 2

Внешний вид и структура разреза: глинистая, суглинистая структура серого цвета. Структура мягкая, не рассыпчатая, близкая к аморфной ввиду перенасыщенности водой и нефтепродуктами. Ближе к поверхности грунт имеет темно-серый цвет, возможно, из-за проникающего вглубь нефтяного загрязнения. Резкий характерный запах присутствует по всей глубине разреза. Глубина вертикальной миграции нефтяного загрязнения составила 85 см и была ограничена толщиной сезонно-талого слоя.

Профиль почв не дифференцирован по гранулометрическому составу, характеризуется подкисленно-нейтральной реакцией ($pH = 6,4$). Представляет собой грязно-бурую или серовато-бурую бесструктурную или слабо оструктуренную массу. При вскрытии породы через короткий промежуток времени с разных сторон проступает вода и скапливается на дне.

Для изучения распространения загрязнения были отобраны пробы почвогрунтов с трех уровней: на глубине 0...20 см, 20...40 см и 40...70 см.

3.2 Результаты камеральных исследований химического загрязнения объектов окружающей среды

Результаты определения содержания нефтепродуктов в пробах воды, почвогрунтов, донных отложений и осадков с указанием их основных характеристик в момент отбора проб представлены в таблицах 3.5 – 3.6.

В целом существенные превышения уровня ПДК характерны для двух точек отбора проб на территории ТРПС «Кама»: 6,2ПДК_{р.х.} в месте слива отработанных ГСМ и 4,3ПДК_{р.х.} в озере в заболоченном участке между хозяйственно-бытовыми постройками и бывшим складом ГСМ.

Результаты лабораторных анализов проб воды и донных отложений на территории ТРПС «Кама», отобранных в озере в понижении рельефа со стороны бывшего склада ГСМ и участков нефтяного загрязнения, показали, что концентрация нефтепродуктов в воде не превышает установленных ПДК для всех видов водопользования. В то же время содержание нефтепродуктов в донных отложениях составляет 29,4...200 г/кг, что может, с одной стороны, свидетельствовать о депонировании загрязнителя в донных отложениях, а с другой, объясняться непостоянностью уровня поверхностных вод вследствие выпадения атмосферных осадков в период отбора проб.

Таблица 3.5 – Установленные уровни нефтяного загрязнения поверхностных вод и донных отложений

№ п/п	Содержание нефтепродуктов, мг/дм ³	ПДК _{к.б.} ¹ / ПДК _{р.х.} ² для нефти и нефтепродуктов, мг/дм ³	Кратность превышения ПДК _{к.б.} / ПДК _{р.х.} , разы	Величина рН	Температура, °С	Общая минерализация (TDS), мг/ дм ³	Электропроводность, мСм	Содержание нефтепродуктов в пробах донных отложений, г/кг
1	0,015±0,004	0,3 (0,1 ³) / 0,05	–	6,72	9,4	59	29	200±50
2	0,078±0,020		–	7,11	9,4	23	11	29,4±7,4
3	0,044±0,011		–	7,05	–	–	–	33,4±8,3
4	0,214±0,053		0,7 (2,1 ³) / 4,3	7,10	6,6	59	29	–
5	0,035±0,009		–	6,85	6,5	39	19	3,76±0,94
6	0,310±0,077		1,0 (3,1 ³) / 6,2	7,83	7,3	–	–	0,499±0,125

¹ ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

² Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.

³ Для показателя «нефть высокосернистая».

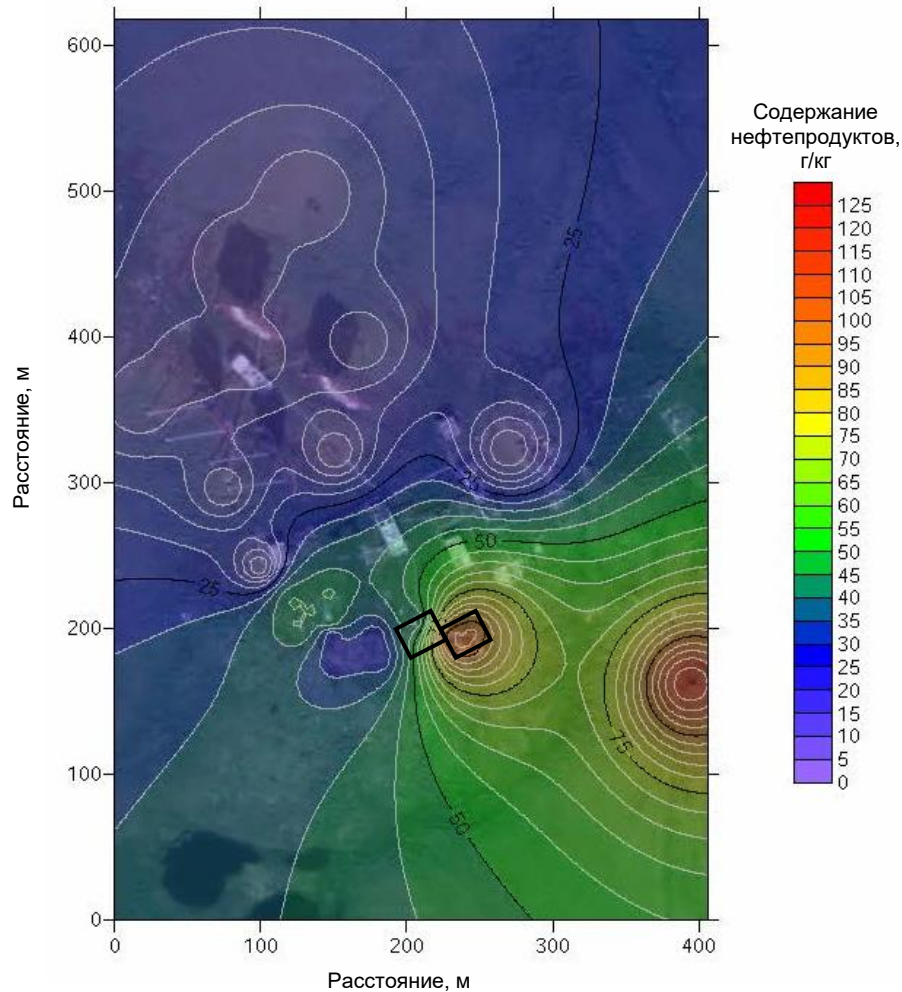
Таблица 3.6 – Установленные уровни нефтяного загрязнения почвогрунтов

№ пробы	Содержание нефтепродуктов, г/кг	Коэффициент концентрации относительно фона	Превышение рекомендуемой допустимой концентрации 1 г/кг [35], разы	Величина рН	Температура, °С	Показатель содержания биогенных элементов (NPK)
1	39,8±10,0	474	40	6,3	7,2	6
2	30,3±7,6	361	30	6,6	6,1	4
3	46,2±11,5	549	46	6,1	8,3	6
4	25,0±7,5	297	25	5,8	4,4	5
5	107±27	1278	107	6,4	7,2	5
6	124±31	1474	124	6,1	6,1	4
7	0,243±0,06	3	–	–	–	–
8	0,207±0,052	2	–	7,0	1,7	3
9 (фон)	0,084±0,021	–	–	6,6...7,0	2,8...3,3	0...3

На исследуемой территории ТРПС «Кама» установлены участки значительного загрязнения почвогрунтов нефтью и нефтепродуктами в сравнении с содержанием нефтепродуктов в образце фонового почвогрунта. Однако, общая проба, отобранная методом конверта с территории ненарушенного растительного покрова без видимых участков нефтяного загрязнения, и проба почвогрунта, взятая с участка с точками периметра № 22 – 5 – 8 – 19, не показали превышений относительно рекомендуемой допустимой концентрации.

Анализ пробы шлама, отобранного под бревенчатым помостом, установленным на бочках из-под ГСМ для цистерны (цистерна отсутствует), показал, что содержание нефтепродуктов составляет (174±43) г/кг.

Полученные данные о распределении нефтяного загрязнения на исследуемой территории были графически отображены с помощью программного обеспечения Surfer 16 (рисунок 3.11). Для визуализации данных был использован метод интерполяции «Степень обратного расстояния» («Inverse Distance to a Power»), предлагаемый программой Surfer [148].



□ – выбранные участки проведения планируемых на 2019 г. испытаний

Рисунок 3.11– Установленные уровни нефтяного загрязнения почвогрунтов по данным за 2018 г.

Визуализация данных о нефтяном загрязнении почвогрунтов позволила выбрать участки проведения испытаний в ходе экспедиционных работ, проведенных в июле 2019 г.

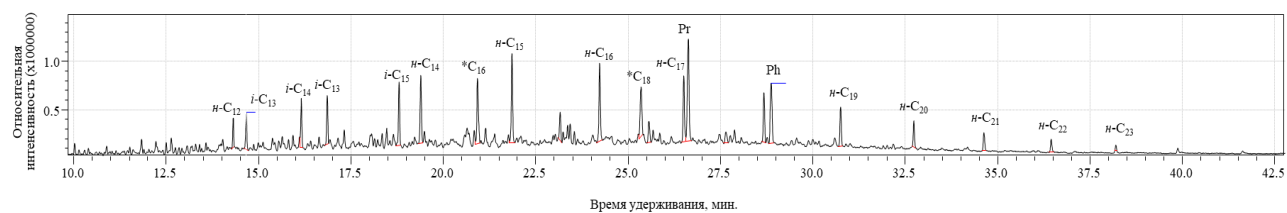
Сведения о нефтяном загрязнении, полученные в ходе лабораторных исследований проб, указывают на локальный характер загрязнения на участках непосредственного расположения потенциальных источников нефтяного загрязнения и прилегающих к ним территориях. Однако, высокие уровни грунтовых вод и интенсивный поверхностный сток в летний период способствуют массопереносу загрязнителей и, как результат, загрязнению соседних территорий. Как было отмечено в ходе рекогносцировочных обследований и по литературным данным [149], попадание нефти и нефтепродуктов в объекты окружающей среды приводит к нарушению естественных функций экосистем, в частности к угнетению растительного покрова.

3.2.1 Результаты определения состава органических соединений и их распределения по глубине почвенного профиля

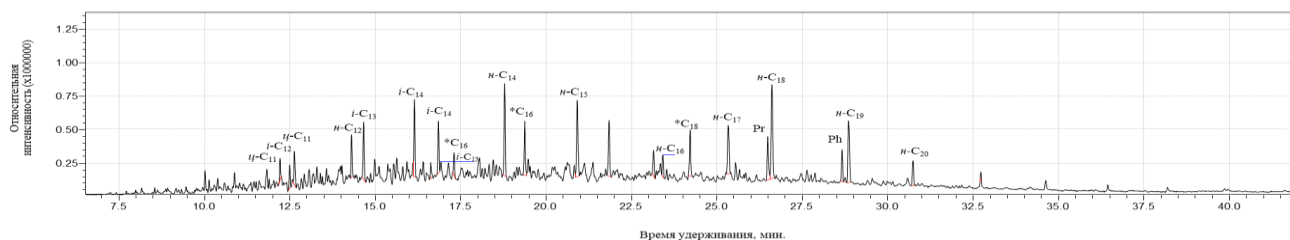
Установление компонентного состава органической составляющей исследуемых почвогрунтов является необходимым этапом изучения химических свойств загрязненных почвогрунтов, так как данные сведения позволяют, во-первых, предположить источники загрязнения [150], а во-вторых, определить выбор методов, в частности био- и фиторемедиации ввиду различной толерантности и применимости штаммов микроорганизмов, их консорциумов и видов растений-ремедиантов.

Так как на обследуемой территории были обнаружены бочки и цистерны ГСМ, то основным предположением стало загрязнение объектов окружающей среды топливными нефтепродуктами, например, дизельным топливом или мазутами. Для проверки данного предположения нами был проведен качественный анализ пробы №5 и проб почвогрунтов, отобранных послойно (0...20 см, 20...40 см, 40...70 см) в месте заложения почвенного разреза №2. Параметры пробоподготовки и условия хроматографирования описаны в пп. 2.2.1.2.

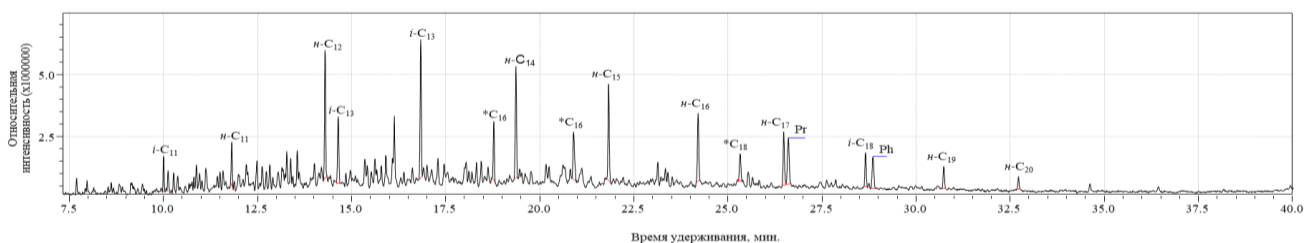
На рисунке 3.12 приведены хроматограммы органической составляющей анализируемых почвогрунтов, записанные по полному ионному току.



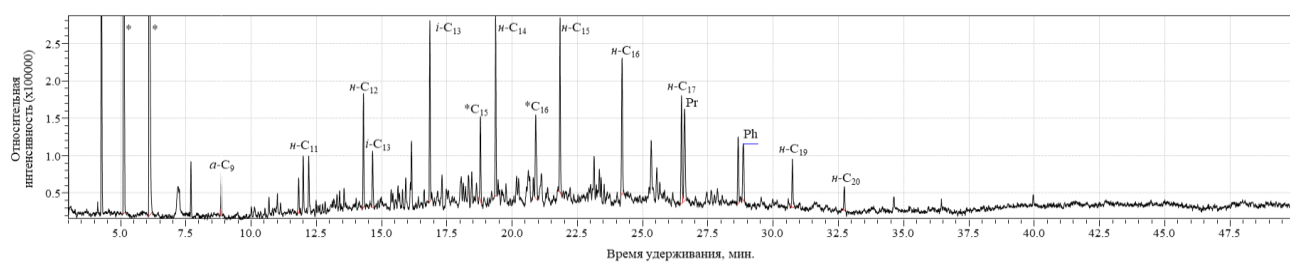
а)



б)



в)



г)

а) проба №5; б) разрез, глубина 0...20 см; в) разрез, глубина 20...40 см; г) разрез, глубина 40...70 см;

$n-C_n$ – n -алканы; $i-C_n$ – i -алканы; $*C_n$ – изопреноидные УВ; Pr – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан); Ph – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан); $\gamma-C_n$ – алкилцикланы; $\alpha-C_n$ – алкиларены; * – продукты конденсации

Рисунок 3.12 – Хроматограммы органической составляющей исследуемых почвогрунтов

Идентификация индивидуальных компонентов осуществлялась с использованием встроенной библиотеки масс-спектров The NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (в составе библиотек NIST'17 от Национального Института Стандартов и Технологий США) по времени удерживания и молекулярному иону. В таблице 3.7 представлена характеристика компонентного состава органического вещества исследуемых проб почвогрунтов.

Таблица 3.7 – Характеристика компонентного состава органического вещества исследуемых образцов почвогрунтов

Название	Время удерживания, мин.	Молекулярная масса, г/моль	Брутто-формула	Рег. номер CAS
1	2	3	4	5
Проба № 5				
продукты конденсации	5,129	–	–	–
	6,103	–	–	–
<i>n</i> -додекан	14,301	170,33	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
2,6-диметилундекан	14,652	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-23-4
4,6-диметилдодекан	16,145	198,39	C ₁₄ H ₃₀	61141-72-8
4,7-диметилундекан	16,846	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-32-5
2,6,11-триметилдодекан	18,789	212,41	C ₁₅ H ₃₂	31295-56-4
<i>n</i> -тетрадекан	19,378	198,39	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,913	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,845	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9
<i>n</i> -гексадекан	24,218	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
2,6,10-триметилпентадекан	25,341	254,5	C ₁₈ H ₃₈	3892-00-0
<i>n</i> -гептадекан	26,494	240,5	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,619	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	28,865	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,743	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5
<i>n</i> -эйкозан	32,727	282,5	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8
<i>n</i> -генэйкозан	34,625	296,6	C ₂₁ H ₄₄	629-94-7
<i>n</i> -докозан	36,447	310,6	C ₂₂ H ₄₆	629-97-0
<i>n</i> -трикозан	38,197	324,6	C ₂₃ H ₄₈	638-67-5
продукты конденсации	5,119	–	–	–
	6,097	–	–	–
2-метилдекагидронафталин	12,208	152,28	C ₁₁ H ₂₀	2958-76-1

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5
3,7-диметилдекан	12,491	170,33	C ₁₂ H ₂₆	17312-54-8
1-метилдекагидронафталин	12,628	152,28	C ₁₁ H ₂₀	2958-75-0
<i>n</i> -додекан	14,302	170,33	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
2,6-диметилундекан	14,654	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-23-4
4,6-диметилдодекан	16,146	198,39	C ₁₄ H ₃₀	61141-72-8
3-метил-5-пропилнонан	16,846	184,36	C ₁₃ H ₂₈	31081-18-2
3,5-диметилдодекан	17,306	198,39	C ₁₄ H ₃₀	107770-99-0
2,6,10-триметилдодекан	18,788	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -тетрадекан	19,375	198,38	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,911	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,842	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9
<i>n</i> -гексадекан	24,215	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
2,6,10-триметилпентадекан	25,331	254,5	C ₁₈ H ₃₈	3892-00-0
<i>n</i> -гептадекан	26,488	240,5	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,611	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6
<i>n</i> -октадекан	28,663	254,5	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	28,857	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,738	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5
<i>n</i> -эйкозан	32,723	282,5	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8
продукты конденсации	5,116	–	–	–
	6,092	–	–	–
4-метилдекан	10,008	156,313	C ₁₁ H ₂₄	2847-72-5
<i>n</i> -ундекан	11,82	156,313	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4
<i>n</i> -додекан	14,296	170,33	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
2,6-диметилундекан	14,646	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-23-4
4,7-диметилундекан	16,838	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-32-5
2,6,10-триметилдодекан	18,779	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5
<i>n</i> -тетрадекан	19,37	198,38	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,903	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,834	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629 - 62-9
<i>n</i> -гексадекан	24,207	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
2,6,10-триметилпентадекан	25,323	254,5	C ₁₈ H ₃₈	3892-00-0
<i>n</i> -гептадекан	26,481	240,5	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,605	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6
7,9-диметилгексадекан	28,652	254,5	C ₁₈ H ₃₈	21164-95-4
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	28,852	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,73	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5
<i>n</i> -эйкозан	32,714	282,5	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8
продукты конденсации	5,12	–	–	–
	6,096	–	–	–
<i>n</i> -ундекан	11,824	156,313	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4
<i>n</i> -додекан	14,302	170,33	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
2,6-диметилундекан	14,651	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-23-4
4,7-диметилундекан	16,846	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-32-5
2,6,11-триметилдодекан	18,789	212,41	C ₁₅ H ₃₂	31295-56-4
<i>n</i> -тетрадекан	19,376	198,38	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,913	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,843	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9
<i>n</i> -гексадекан	24,216	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
<i>n</i> -гептадекан	26,49	240	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,613	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5
2,6,10,14-тетрамethylгексадекан (фитан)	28,86	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,737	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5
<i>n</i> -эйкозан	32,725	282,5	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8

Полученное распределение *n*-алканов C₁₂...C₂₃ и C₁₂...C₂₀ в образцах проб №5 и приповерхностной пробе на месте заложения разреза, соответственно, что, по всей видимости, указывает на загрязнение дизельным топливом [151, 152]. Отсутствие легких фракций углеводородов может объясняться испарением, выветриванием легких углеводородов. Исследуемые пробы представлены преимущественно углеводородами средних молекулярных масс [153], что также может быть обусловлено протеканием естественных процессов деградации и трансформации органических веществ под действием физических, химических и биологических факторов воздействия.

Идентифицированы метилалканы и регулярные изопреноидные алканы (изопрены), включая пристан и фитан, являющиеся продуктами распада фитола – изопреноидного спирта в составе хлорофилла растений [154, 155]. Кроме того, данные изопрены используются в мировой практике в качестве биомаркеров топлив и нефтей [151, 156, 157, 158].

Выявлено присутствие 2,6,11-триметилдодекана – изопрена нерегулярной структуры – в экстракте пробы, взятой на месте заложения почвенного разреза с глубины 40...70 см. Данный углеводород может быть отнесен к фоновым органическим веществам, так как данное соединение в меньшей степени характерно для НУВ [159].

Интересно отметить, присутствие полициклических углеводородов – метилдекалинов – в пробе, отобранной на глубине 0...20 см по месту почвенного разреза, которые рассматриваются исследователями как характерные компоненты авиационного и ракетного керосинов [160]. Однако низкая относительная интенсивность хроматографических пиков, соответствующих данным веществам, не позволяет утверждать, что источником нефтяного загрязнения являлись именно керосины.

Кроме того, следует отметить уменьшение относительной интенсивности пиков органических веществ и изменение их качественного состава, заключающегося в снижении количества разветвленных углеводородов, с увеличением глубины отбора проб в месте заложения почвенного разреза. Данная закономерность обусловлена хроматографическим

эффектом разделения и удержания веществ в зависимости от их молекулярной массы и строения в процессе вертикальной миграции загрязнителей через толщу почвогрунта.

3.2.2 Характеристика валового содержания химических элементов, в том числе тяжелых металлов

Выбор методов рекультивации территорий должен быть основан на сведениях о текущем уровне нефтяного загрязнения, а также металлами и металлоидами. Известно негативное влияние тяжелых металлов и металлоидов на рост и развитие растений, качество почвенно-грунтовых вод и почв. Влияние тяжелых металлов на почвы выражается в изменении ее биологической активности [161], что в свою очередь будет снижать или нивелировать эффективность биологического этапа рекультивации нефтезагрязненных земель.

Таким образом, нами был определен элементный состав отобранных проб донных отложений, почвогрунтов, песка и осадков, характеристика их состава дана в таблицах 3.8 – 3.10.

Таблица 3.8 – Элементный состав донных отложений водных объектов, мг/кг

№ пробы	Легкие элементы	Si	Al	Fe	K	Ca	Ba	Mn	Ti	Zr	S	Sr	Cr	Zn	V	Rb
1	546087±183 5	291691±1 969	33331±1 058	15926± 206	11929± 199	3999± 248	250± 34	245± 89	3506± 64	206 ±4	1945± 112	83± 2	–	47 ±8	–	50 ±1
2	540173±180 3	312881±2 059	25238±1 009	10888± 177	9315±1 70	2515± 201	106± 33	434± 68	2391± 52	115 ±3	956±8 9	29± 1	–	–	–	–
3	493265±210 2	290110±2 075	54393±1 555	43820± 351	16139± 287	7189± 395	445± 40	833± 83	4960± 96	231 ±4	2117± 134	142 ±3	127± 27	53 ±9	126± 41	79 ±2
5	521551±197 0	279175±2 028	49318±1 424	34252± 302	16458± 277	8120± 396	409± 38	764± 80	4839± 91	251 ±4	903±9 6	143 ±3	106± 25	66 ±9	85±3 8	78 ±1
6	489715±205 1	316889±2 105	50812±1 448	22677± 249	15590± 248	6128± 326	476± 38	447± 71	4955± 84	312 ±5	605±8 6	145 ±3	68±2 2	–	–	69 ±1

Таблица 3.9 – Элементный состав почвогрунтов обследуемой территории, мг/кг

№ пробы	Легкие элементы	Si	Al	Fe	K	Ca	Ba	Mn	Ti	Zr	S	Sr	Cr	Zn	Rb	Pb
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	532730±186 2	298941±2 024	40040±1 203	14551± 197	13367± 212	4335± 262	204± 34	253± 70	3779± 68	194 ±4	1333± 103	92± 2	–	–	53 ±1	–
2	481094±208 3	321811±2 102	53184±1 451	22900± 252	15837± 247	5607± 315	502± 39	537± 75	4980± 83	331 ±5	725±8 9	153 ±3	65±2 2	–	70 ±1	–
3	527716±191 9	300051±2 073	40294±1 255	16721± 214	13478± 219	4625± 275	319± 35	277± 63	3805± 70	241 ±4	1209± 103	108 ±2	–	43±8	58 ±1	–
4	537671±186 3	294225±1 990	37218±1 158	19010± 225	13295± 216	5066± 282	253± 35	304± 63	3966± 70	263 ±4	819±8 4	111 ±2	45±2 0	–	60 ±1	–
5	536829±190 5	286252±2 033	43698±1 344	22698± 246	14496± 235	5533± 306	353± 37	364± 67	4315± 77	255 ±4	1112± 99	129 ±3	108± 22	–	67 ±1	–
6	571901±175 3	275714±1 939	30499±1 024	13672± 193	11096± 192	4022± 246	158± 33	252± 86	3371± 64	148 ±3	1890± 110	65± 2	–	130± 10	46 ±1	128 ±8

Продолжение таблицы 3.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
7	527302±1 933	289165±2 046	45071±1 342	25739±2 62	14802±2 46	6353±3 35	359± 37	386± 67	4977± 86	302 ±5	662± 86	142 ±3	94±2 2		69± 1	72± 5
8	545693±1 888	272375±1 976	42904±1 254	28935±2 76	14816±2 52	6121±3 39	353± 38	491± 71	4994± 88	281 ±5	684± 83	145 ±3	100± 23	55± 9	73± 1	–
9 (фон)	504123±1 985	324032±2 083	38148±1 181	10576±1 82	14738±2 14	5129±2 68	415± 36	286± 65	3829± 66	311 ±5	620± 80	139 ±3	–	–	60± 1	–

Таблица 3.10 – Элементный состав шлама, отобранного на территории обследуемого объекта, мг/кг

№ пробы	Легкие элементы	Si	Al	Fe	K	Ca	Ba	Mn	Ti	Zr	S	Sr	C r	Zn	Rb	Pb
2	637649±1589	222849±1 892	20513± 868	14510± 197	9520±1 72	4085±2 35	1242± 37	269± 82	2883± 70	179 ±4	4255±1 56	94± 2	–	369± 14	46± 1	45± 6

Для оценки техногенности элементов [162] в составе проб почвогрунтов, отобранных на территории ТРПС «Кама» были рассчитаны коэффициенты концентрации K_c [163, 164] каждого элемента относительно его кларка в верхней части земной коры [165], уровней ПДК, ОДК [166, 167] для нормируемых показателей валового содержания элементов в почве и фонового значения содержания элемента.

По коэффициентам концентрации элементов относительно кларка и фона были построены ряды накопления элементов в почве:

– по K_c относительно кларка: $Ti=S>Cr>K>Al=Fe=Mn>Sr>Ca$;

– по K_c относительно фона: $Fe>S>Mn>Ti>Rb=Ca>Al=K>Sr$.

Таким образом, для территории ТРПС «Кама» характерно загрязнение техногенной серой, подтверждаемое обоими рядами накопления элементов.

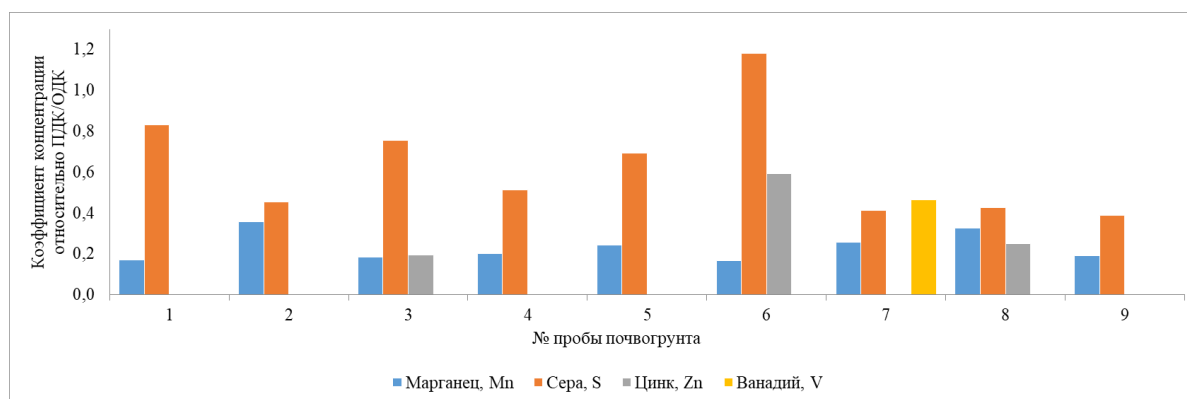
Высокие уровни содержания Si, Fe, Al, Ca в почвах ТРПС «Кама» обусловлены характеристикой тундровых глеевых почв, для которых характерно содержание SiO_2 50...75%, Fe_2O_3 10...13%, Al_2O_3 2...5% и иона Ca^{2+} в количестве 15...22 ммоль/100 г почвы [142].

Анализ опубликованных результатов исследований химического состава арктических почв и их загрязнения металлами показал, что ряды накопления, например, тяжелых металлов и металлоидов в арктических почвах варьируются в широких диапазонах в зависимости от типа почв, географического положения:

– ряд накопления металлов в тундровых глеевых почвах: $Mn > Co > Zn > Pb > Cu > As > V > Ni$ [168];

– ряд накопления металлов по данным [169]: $Co > Pb > Cu > Zn > As > Ni > V > Mn$.

Результаты определения кратности превышения уровней ПДК/ОДК для нормируемых гигиеническими стандартами показателей приведены на рисунке 3.13.



* для серы на диаграмме дано значение $K_c \cdot 10$

Рисунок 3.13 – Коэффициенты концентрации K_c нормируемых показателей химического состава исследуемых почвогрунтов

Как видно из рисунка 3.13, подтвердилось установленное загрязнение почв ТРПС «Кама» серосодержащими соединениями. Также отмечены превышения допустимых уровней для цинка, ванадия и марганца. Причем, как было отмечено, высокая степень накопления марганца является характерной для почв ТРПС «Кама».

Так как в ходе мониторинга территории станции в качестве основного источника загрязнения были установлены объекты хранения ГСМ и распределения, то был проведен простой линейный корреляционно-регрессионный анализ содержания химических элементов и уровня нефтяного загрязнения, содержание которых в почве и шламах, осадках, песках может быть обусловлено антропогенным загрязнением. В таблице 3.11 представлена квадратная матрица парных корреляций (r^2) установленных зависимостей с выделением связей параметров, характеризующихся высокой и весьма высокой теснотой связи по шкале Чеддока [170, 171].

Таблица 3.11 – Квадратная матрица парных корреляций

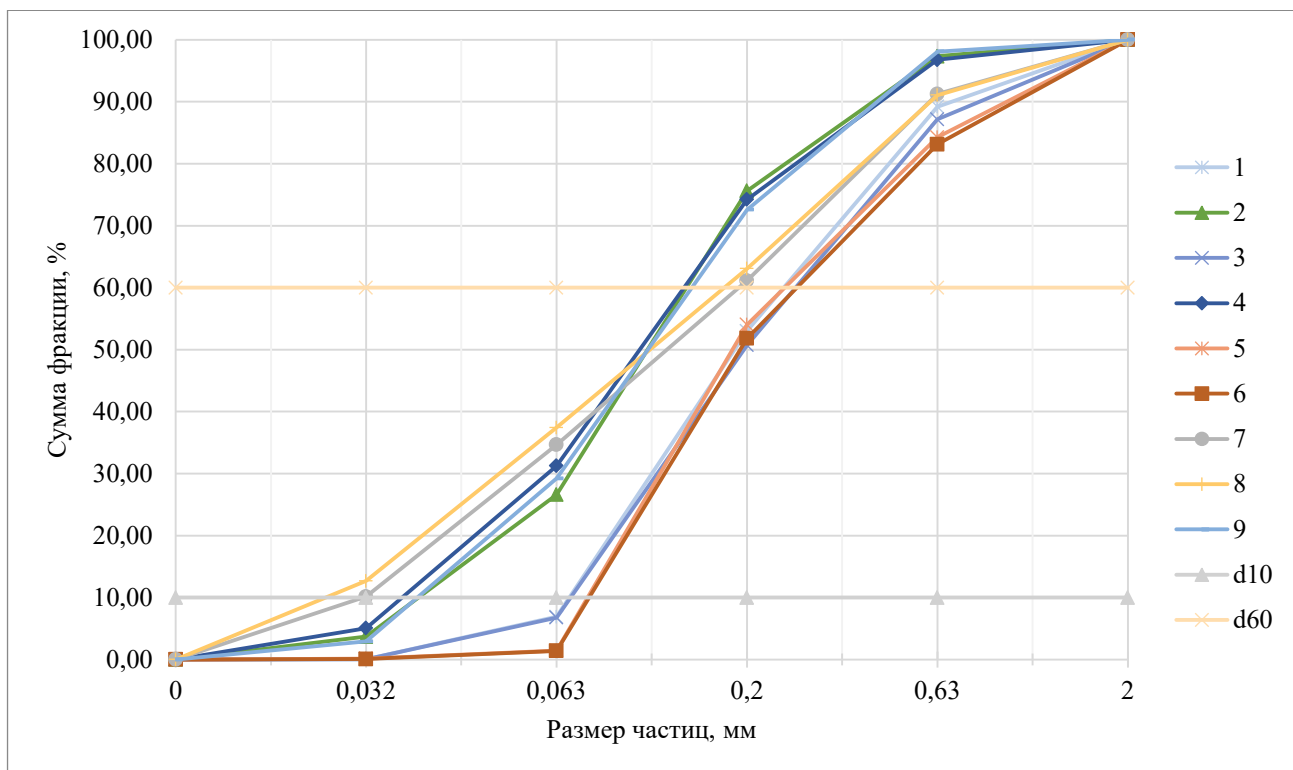
	НП	Cr	Pb	Rb	Sr	Ti	Zn	Zr	S
НП	0	0,04	0	0,51	0,24	0,30	0,27	0,28	0,56
Cr	0,04	0	0	0,58	0,11	0,16	0,22	0,35	0,42
Pb	0,01	0	0	0,03	0,30	0	0	0,14	0,24
Rb	0,51	0,58	0,03	0	0,80	0,88	0,30	0,42	0,29
Sr	0,24	0,11	0,30	0,80	0	0,83	0,13	0,84	0,12
Ti	0,30	0,16	0	0,88	0,83	0	0,43	0,65	0,23
Zn	0,27	0,22	0	0,30	0,13	0,43	0	0,31	0,79
Zr	0,28	0,35	0,14	0,42	0,84	0,65	0,31	0	0,29
S	0,56	0,42	0,24	0,29	0,12	0,23	0,79	0,29	0
	$r^2 > 0,75$ – весьма высокая теснота связи								
	$0,75 \geq r^2 \geq 0,5$ – высокая теснота связи								
	НП – нефтепродукты								

Анализ таблицы 3.11 показал наличие значительной корреляции между содержанием серы и нефтепродуктов ($r^2 = 0,56$), что косвенно свидетельствует о том, что одним из основных источников поступления серосодержащих соединений в почвы территории являются нефтепродукты (ГСМ).

Также были установлены связи весьма высокой тесноты для пар химических элементов: Rb – Ti ($r^2 = 0,88$), Zr – Sr ($r^2 = 0,84$), Ti – Sr ($r^2 = 0,83$), Sr – Rb ($r^2 = 0,80$) и S – Zn ($r^2 = 0,79$). Корреляция S – Zn может быть объяснена, во-первых, содержанием природных минералов цинка, присущих для глинистых почвогрунтов [172], в частности сульфида цинка ZnS [173].

3.3 Результаты определения физических характеристик исследуемых почвогрунтов

Гранулометрический состав является одной из основных характеристик дисперсности твердой фазы почвы, значительно определяющей ее свойства и режимы [24], которые в свою очередь следует учитывать при разработке проекта рекультивации территории.



1, 2...9 – номера проб почвогрунтов; d10 – диаметр частиц, меньше которого в грунте содержится 10%_{масс.} частиц (эффективный диаметр); d60 – диаметр частиц, меньше которого в грунте содержится 60%_{масс.} частиц (контролирующий диаметр)

Рисунок 3.14 – Кривые распределения гранулометрического состава почвогрунтов

Согласно рисунку 3.14, почвогрунты характеризуются значительным содержанием глинистых частиц диаметром $\leq 0,1$ мм [126]. Отклонение некоторых проб от общего распределения гранулометрического состава связано с использованием песка для обсыпки и обвалования участков хранения ГСМ, на которых производился отбор данных проб.

По данным гранулометрического состава расчетным методом была оценена проницаемость почвогрунтов (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Результаты определения проницаемости почвогрунтов

№ пробы	Проницаемость по Байеру (Beyer, 1964)	Проницаемость по Зайлеру (Seiler, 1973)
1	Проницаемые	–
2	Проницаемые	–
3	Проницаемые	–
4	Проницаемые	–
5	Высоко проницаемые	–
6	Высоко проницаемые	–
7	–	Высоко проницаемые
8	–	Проницаемые
9	Проницаемые	–

В таблице 3.12 показано, что распределение по группам проб сохраняется для показателя проницаемости мелкодисперсных глинистых почвогрунтов на уровне проницаемых. Следует отметить, что для наиболее загрязненных проб №5 и №6 установлены более высокие показатели проницаемости, что также объясняется использованием привозного песка при планировании территории станции.

Таблица 3.13 – Результаты определения пористости почвогрунтов

№ пробы	Общая пористость, ф	Пористость, % (ГОСТ 25100-2011)
1	0,3834	38,34
2	0,4201	42,01
3	0,5096	50,96
4	0,4083	40,83
5	0,5127	51,27
6	0,3653	36,53
7	0,4311	43,11
8	0,5046	50,46
9	0,4433	44,33

Как показано в таблице 3.13, пористость почвогрунтов обеих территорий лежит в диапазоне 37...51%. Согласно ГОСТ 25100-2011, такие почвогрунты можно классифицировать как плотные.

Выбор варианта технологического оформления реагентной обработки НЗПГ должен учитывать значительную плотность и высокое процентное содержание глины, характеризующейся высокой сорбционной способностью. Таким образом, представляется целесообразным использование *ex-situ* технологий отмыва НЗПГ. Однако значительная удаленность территории и незначительность загрязненных площадей делает более целесообразным применение *in-situ* технологий обработки почвогрунтов.

Биоремедиация участков, не требующих проведения предварительной очистки почвогрунта, должна включать механическое снятие верхнего наиболее уплотненного слоя почвы, перекапывание и внесение сорбентов для улучшения структуры почвы, а также для стимулирования процессов биологической очистки НЗПГ.

3.4 Характеристика растительного сообщества как индикатора экологического состояния исследуемых территорий

Территория обследования расположена в тундровой зоне, подзоне кустарниковых тундр, большие территории характеризуются кустарничково-мохово-лишайниковой растительностью [174]. Почвы территории ТРПС «Кама» тундровые глеевые, переувлажненные, грунты преимущественно суглинистые, глинистые. Тундровые глеевые почвы слабо дренированы, территория характеризуется заболоченностью. В целом, согласно данным [5], видовое разнообразие района исследования характеризуется 200...300 видов сосудистых растений, 200...300 видов мохообразных, 600...900 видов лишайников на 100 км².

Растительные сообщества двухъярусные: верхний ярус высотой 10...70 см представлен травяно-кустарниковыми видами, нижний ярус высотой 3...10 см образован мхами, лишайниками. Растительные сообщества территорий, по всей видимости, относятся к кустарничково-влагалищнопушицево-моховой тундре [175], в ходе исследования растительных сообществ были определены преобладающие виды: карликовая береза, пушица *Eriophorum*.

Кроме того, были отмечены процессы самозарастания участков «исторического» и «хронического» нефтяного загрязнения. Заселение участков происходит с периферии преимущественно пушицей *Eriophorum*, а затем и мохово-лишайниковыми видами (рисунок 3.15).



Рисунок 3.15 – Фотографии участков с признаками самозарастания нефтезагрязненных почв

В практике рекультивации арктических и заболоченных территорий [176, 177, 178 и др.] используют данный механизм самоочистки почв, стимулируя процессы самозарастания загрязненных земель дикорастущими аборигенными видами растений, среди которых исследователи также упоминают пушицу. Данный подход в условиях слабо дренированных, переувлажненных и местами заболоченных почв представляется одним из наиболее оптимальных методов биоремедиации почв. Однако на применимость данного метода накладывают ограничения концентрации и глубина вертикальной миграции загрязнителей, которая, как было установлено в пп. 3.1.3 может достигать 85 см. Для рекультивации таких участков необходимо использование дополнительных физических и (или) физико-химических методов очистки почвогрунтов. Таким образом, следующим этапом исследования стала оценка эффективности и экологической безопасности применения реагентного метода очистки почвогрунтов как потенциально высокоэффективного метода, способного повышать эффективность дальнейшей биоремедиации территории.

3.5 Анализ требований к реабилитации исследуемой территории техногенного загрязнения

Для оценки необходимости и целесообразности проведения работ по рекультивации и реабилитации территорий техногенного загрязнения разработаны и определены различные критерии [179, 34, 180, 181, 182]. Процесс объективной идентификации экологических аспектов осуществляется путем сравнения экологических аспектов с установленными критериями. В результате идентификации должны быть определены экологические проблемы, имеющие экологическую, социальную, экономическую важность.

Приложение А ГОСТ Р 54003-2010 [14] в свою очередь устанавливает конкретные критерии для определения приоритетности объектов и объемов проведения очистных работ по устранению НВОС, ранжированные по степени их значимости.

Анализ различных подходов к оценке территорий техногенного загрязнения позволил нам разработать расширенную методику оценки приоритетности объектов техногенного воздействия на территории АЗРФ и Крайнего Севера. В качестве примера использования данной методики была проведена оценка приоритетности территории исследуемых объектов и п. Амдерма, характеризующегося большими площадями техногенного загрязнения и объемами отходов (рисунок 3.16, таблица 3.14).

Критерий / Значимость (вес)	«0»	Очень низкая	Низкая	Средняя	Высокая	Очень высокая
1. Критерий №...	0	1	2	3	4	5

Рисунок 3.16 – Значимость (вес) критериев оценки территории техногенного загрязнения

Таблица 3.14 – Методика оценки арктических территорий НВОС (на примере п. Мыс Каменный и прилегающей к нему территории)

Критерий	Значимость (вес)	
	п. Мыс Каменный и ТРПС «Кама»	п. Амдерма ⁶
1. Риск негативного влияния на здоровье местного населения и работающего персонала	4	5
2. Объем накопленных отходов, сбросов, площадь загрязнения, нарушения земель	4	5
3. Техническое состояние территории	5	5
4. Вероятность и возможные масштабы потенциальных чрезвычайных ситуаций	2	3
5. Негативное воздействие объекта чувствительные экосистемы с учетом влияния на биоразнообразие	5	5
6. Уязвимость экосистем, низкая способность экосистем к самовосстановлению, самоочищению	5	5
7. Трансграничность негативного влияния	4	4
8. Ориентировочная стоимость работ по консервации, мониторингу и/или рекультивации	3	5
9. Кумуляция и синергизм оцениваемого негативного влияния и влияний существующих или планируемых хозяйствующих, промышленных объектов	5	5
10. Возможность эффективного снижения негативного влияния	4	5
11. Наличие на сопредельных территориях особо охраняемых природных территорий	1	2
12. Наличие технической возможности безопасного обезвреживания, утилизации, захоронения отходов	3	4
13. Наличие международных обязательств по устранению (ограничению) негативного воздействия	5	5
14. Наличие софинансирования реализации пилотных проектов	5	5
15. Численность населения, находящегося в пределах воздействия оцениваемой территории*	–	–
16. Предполагаемое использование в будущем оцениваемой территории для хозяйственных и/или иных нужд с минимизацией вредного воздействия на человека и окружающую среду*	–	–
ИТОГО (П):	55	63

Максимальное суммарное количество баллов (при использовании 14 критериев) = 70

Оценка приоритетности (П):

– П > 56 баллов – очень высокая; – 42 < П ≤ 56 – высокая; – 28 < П ≤ 42 – средняя; – 14 < П ≤ 28 – низкая; – ≤ 14 – очень низкая.

* – Данные критерии не следует относить к категории обязательных при проведении оценки в связи с низкой плотностью местного населения Арктической зоны РФ и локальным, ограниченным характером хозяйствования

⁶ Оценка произведена по результатам научно-исследовательской экспедиции 2018 года, выполненной Государственным океанографическим институтом имени Н.Н. Зубова (ФГБУ «ГОИН»).

В таблице 3.14 представлена совокупность основных критериев определения приоритетности ликвидации объектов НВОС, экспертная оценка подразумевает установление значимости (веса) каждого критерия применительно для конкретного рассматриваемого объекта. Сумма взвешенных критериев позволит сравнительно оценить приоритетность ликвидации объекта НВОС. Так, для оцениваемой территории ТРПС «Кама» нами был определен высокий уровень приоритетности объекта, что предполагает проведение его мониторинга, разработку плана его рекультивации и реабилитации, проведение соответствующих работ.

Выводы по Главе 3

На территории ТРПС «Кама» обнаружены участки значительного загрязнения почвогрунтов НУВ в сравнении уровнем содержания НУВ в образце фонового почвогрунта. Источниками нефтяного загрязнения являются заброшенные склады ГСМ, отдельные цистерны и бочки ГСМ. Концентрации нефтепродуктов в пробах воды в целом не превышают установленные уровни ПДК, за исключением отдельных проб, места отбора которых расположены в непосредственной близости к источникам нефтяного загрязнения.

Анализ проб донных отложений показал, что для некоторых участков содержание нефтепродуктов в донных отложениях во много раз превышает данные показатели для вод в соответствующих точках отбора проб, что, по всей видимости, свидетельствует о депонировании загрязнителей.

Так как заброшенная ТРПС «Кама» относится к территории «исторического» нефтяного загрязнения, представляется необходимой разработка мероприятий рекультивации территории с целью ее реабилитации и предотвращения дальнейшего загрязнения смежных территорий вследствие миграции загрязнителей.

Установлено преобладание глинистых частиц в отобранных пробах почвогрунтов. Пористость почвогрунтов обеих территорий лежит в диапазоне 37...51%, что позволяет классифицировать исследуемые почвогрунты как плотные.

Так как выбор технологии реагентной обработки НЗПГ должен учитывать значительную плотность и высокое процентное содержание глины, представляется целесообразным использование *ex-situ* технологий отмыва НЗПГ. Вместе с тем, значительная удаленность места

проведения работ обуславливает возможность рассмотрения *in-situ* варианта технологии реагентной обработки нефтезагрязненных почвогрунтов.

Предложено проводить биоремедиацию участков, не требующих проведения предварительной очистки почвогрунта, в следующей последовательности: механическое снятие верхнего наиболее уплотненного слоя почвы, перекапывание и внесение сорбентов для улучшения структуры почвы, а также для стимулирования процессов биологической очистки НЗПГ. В качестве аборигенного фиторемедианта выявлено высшее растение – пушица *Eriophorum*.

Выработана расширенная методика экспертной оценки северных и арктических территорий посредством установления значимости (веса) каждого критерия оценки применительно для конкретного рассматриваемого объекта. Сумма взвешенных критериев позволит оценить приоритетность ликвидации объекта НВОС. Для оцениваемой территории ТРПС «Кама» нами был определен высокий уровень приоритетности объекта, что предполагает проведение его мониторинга, разработку плана его рекультивации и реабилитации, проведение соответствующих работ.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ПОЧВ РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

4.1 Влияние параметров обработки почв на содержание в них органических соединений (на примере модельных почв)

Первым этапом исследования эффективности обработки почвогрунтов реагентами на основе ПАВ различной природы стало изучение их эффективности в модельных опытах. Нами были экспериментально проведена обработка модельных почв различной структуры и состава с различным содержанием НУВ.

Рабочие растворы реагентов характеризуются различными рН среды, потому нами была проведена оценка их солубилизирующей способности в отношении природного органического вещества, снижение содержания которого в природных почвах может негативно отразиться на качестве арктических почв.

4.1.1 Приготовление модельных почв и нефтепродуктов

Исследование солубилизирующей способности реагентов на основе ПАВ в отношении органических соединений и изменение эффективности реагентной обработки нефтезагрязненных почв с различными типами почвенных матриц проводилось с использованием модельных почв (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Характеристика модельных почв

Почва	Характеристика	Содержание нефтепродуктов
Стандартная искусственно приготовленная почва по ГОСТ Р ИСО 22030-2009	<ul style="list-style-type: none"> – 10%_{масс.} сфагнового торфа, воздушно-сухого и тонко размолотого (2±1) мм; – 20%_{масс.} каолиновой глины; – ~69%_{масс.} воздушно-сухого промышленного кварцевого песка (преимущественно тонкодисперсный песок, более 50% которого имеют размеры 0,05...0,2 мм); – ≤1,0% карбоната кальция (тонкодисперсный CaCO₃ ч.д.а.) для установления величины pH = 6,0±0,5. 	5 и 10% _{масс.}
Чернозем Воронежской области (типичный)	<ul style="list-style-type: none"> – Механический состав: от глинистого до суглинистого; – Содержание гумуса в верхнем почвенном слое 7...10%; – Содержание азота общего 0,34...0,48%; – Величина pH водной вытяжки 6,5...7,0; – Общая пористость 50...62% [183]. 	10% _{масс.}
Почва «Жирнозем» марки «Peter Peat»	<p>На основе верхового и низинного торфа с добавлением агроперлита (ГОСТ 10832-2009), речного песка (ГОСТ 8736-93), известняковой муки и минерального удобрения.</p> <p>Содержание биогенных элементов: азота (NH₄+NO₃) – 170 мг/дм³, фосфора (P₂O₅) 160 мг/дм³, калия (K₂O) 270 мг/дм³;</p> <ul style="list-style-type: none"> – Величина pH = 5,5...6,0. 	0* и 10% _{масс.}
*В ходе исследования солубилизирующей способности реагентов в отношении природного органического вещества была использована незагрязненная почва на основе торфа.		

Для моделирования нефтяного загрязнения почв были использованы нефти различной плотности:

- товарная нефть Московского нефтеперерабатывающего завода (МНПЗ), $\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$;
- сырьевая нефть ЦПС Варьеганского месторождения, $\rho = 0,84 \text{ г/см}^3$.

4.1.2 Моделирование нефтезагрязненных почв

Приготовление стандартной почвы с низким содержанием органического вещества осуществлялось в соответствии со стандартной методикой ГОСТ Р ИСО 22030-2009 [184].

Моделирование нефтяного загрязнения почв проводилось смешением чистой почвы известной массы и нефти, предварительно растворенной в *n*-гептане в соотношении нефть : *n*-гептан = 1 : 4 для обеспечения равномерного уровня загрязнения (5 и 10%_{масс.}) по всему объему навески почвы. После испарения *n*-гептана проводился контроль уровня содержания нефтепродуктов в приготовленных модельных почвах для аналитических проб, отобранных из каждой модельной почвы, в соответствии с методикой, приведенной в пп. 2.2.1.1.

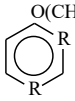

4.1.2 Исследуемые реагенты на основе поверхностно-активных веществ

В качестве объектов исследования были выбраны 10 марок реагентов на основе анионных и неионных ПАВ (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Характеристика исследуемых марок ПАВ

Марка ПАВ	Класс ПАВ	Структурная формула (условная)/характеристика химического состава	рН рабочего водного раствора	Класс опасности	Рабочий диапазон концентраций, % _{масс.}
1	2	3	4	5	6
БОК-6*	НПАВ	Сода кальцинированная, ПАВ, стекло натриевое жидкое, натриевая соль полиакриловой кислоты	10,0...11,0	4	2...4

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
Вега ЧМ*	НПАВ	Смесь НПАВ ($\leq 5\%$), сода кальцинированная ($\geq 80\%$), натрия сульфат ($\leq 10\%$), натрия метасиликат ($\leq 5\%$)	11...11,2	4	1...3
ОП-10*	НПАВ	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  $n_{\text{ср.}} = 10 \dots 12;$ $R = \text{C}_8 \dots \text{C}_{12}$ Продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена	6...8	3	5
АддиМакс ПВ01**	АПАВ	Глицерил сульфонаты (алкилированные спирты)	11...11,2	3	1...2
АддиМакс ПВ02**	АПАВ	Глицерил сульфонаты (алкилированные спирты)	11,2...11,3	3	1...2
Сульфонол НП-1	АПАВ	SO_3Na  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad n = 12 \dots 14$ Алкилбензолсульфонат ($\text{C}_{12} \dots \text{C}_{14}$), смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислот	7...9	3	0,2...1
Нефтенол МЛ***	АПАВ + НПАВ	Многокомпонентная композиция неионогенных и анионоактивных веществ с модификаторами	$\geq 7,0$	4	—
Синтанол АЛМ-7**	НПАВ	Смесь первичных оксиэтилированных высших жирных спиртов фракций $\text{C}_{12} \dots \text{C}_{14}$	6...9	3	1...2

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
Стенор 25P15E10**	НПАВ	ППГ-15 / ПЭГ-10 Этоксилированные, пропоксилированные спирты фракции C ₁₂ ...C ₁₅	5...7	–	1...2
Неонол АФ 9-12*	НПАВ	$\begin{array}{c} \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H} \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{array}$ n = 12 смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноалкилфенолов	7...10	3	1...2
*Образцы предоставлены СПАСФ «Природа» в рамках проведения научно-исследовательской работы «Определение наиболее эффективного вида ПАВ, используемого при промывке (очистке) загрязненных сырой нефтью природных грунтов»; **Образцы предоставлены ООО «Завод Синтанолов»; ***Образец предоставлен АО «Химеко-ГАНГ».					

4.1.3 Изучение эффективности снижения содержания органических соединений на примере модельных почв

В таблице 4.3 приведены параметры серии проведенных испытаний с целью определения эффективности реагентной обработки почвы (нефтешлама) и влияния концентрации рабочего раствора реагента, степени загрязненности обрабатываемого объекта и его структурных характеристик.

Таблица 4.3 – Параметры экспериментов по определению эффективности реагентов

Определяемый показатель	Концентрация рабочего раствора, % _{масс.}		Характеристика обрабатываемых образцов
Эффективность обработки нефтезагрязненных модельных почв рабочими растворами реагентов*	БОК-6	4	– Стандартная искусственно приготовленная почва, 10% _{масс.} нефти МНПЗ; – Чернозем Воронежской области (типичный), 10% _{масс.} нефти МНПЗ
	Вега ЧМ	3	
	ОП-10	5	
	АддиМакс ПВ01	1	
	АддиМакс ПВ02	1	
	Сульфонол НП-1	1	
	Нефтенол МЛ	1	
	Синтанол АЛМ-7	1	
	Стенор 25P15E10	1	
	Неонол АФ 9-12	1	
Эффективная рабочая концентрация эффективных реагентов	БОК-6	0,1; 1; 5; 7	Почва «Жирнозем» марки «Peter Reat», 10% _{масс.} нефти МНПЗ
	Вега ЧМ		
	Стенор 25P15E10		
	АддиМакс ПВ01		
Эффективность очистки модельной стандартной почвы, загрязненной легкой нефтью	БОК-6*	1; 5	Стандартная искусственно приготовленная почва, 5 и 10% _{масс.} нефти ЦПС Варьеганского месторождения
	Вега ЧМ		
	Стенор 25P15E10		
	АддиМакс ПВ01		
Эффективность очистки природных арктических почвогрунтов	БОК-6	4	Природные арктические почвогрунты: пробы №2 и №5; 3 и 11% _{масс.} нефтепродуктов, соответственно
	АддиМакс ПВ01	5	
Эффективность очистки нефтешламов	БОК-6	4	Нефтешламы Варьеганского месторождения, 8 и 19% _{масс.} нефти Варьеганского месторождения
	АддиМакс ПВ01	5	
*Согласно техническим условиям производителей.			

На рисунке 4.1 представлена диаграмма эффективности отмыва нефтепродуктов в модельных почвах с 10% содержанием товарной нефти МНПЗ для ряда реагентов. Наибольшую эффективность показали ПАВ: БОК-6, АддиМакс ПВ01, Вега ЧМ, Стенор 25P15E10, – рабочие растворы которых характеризовались высокими значениями $pH \geq 11$.

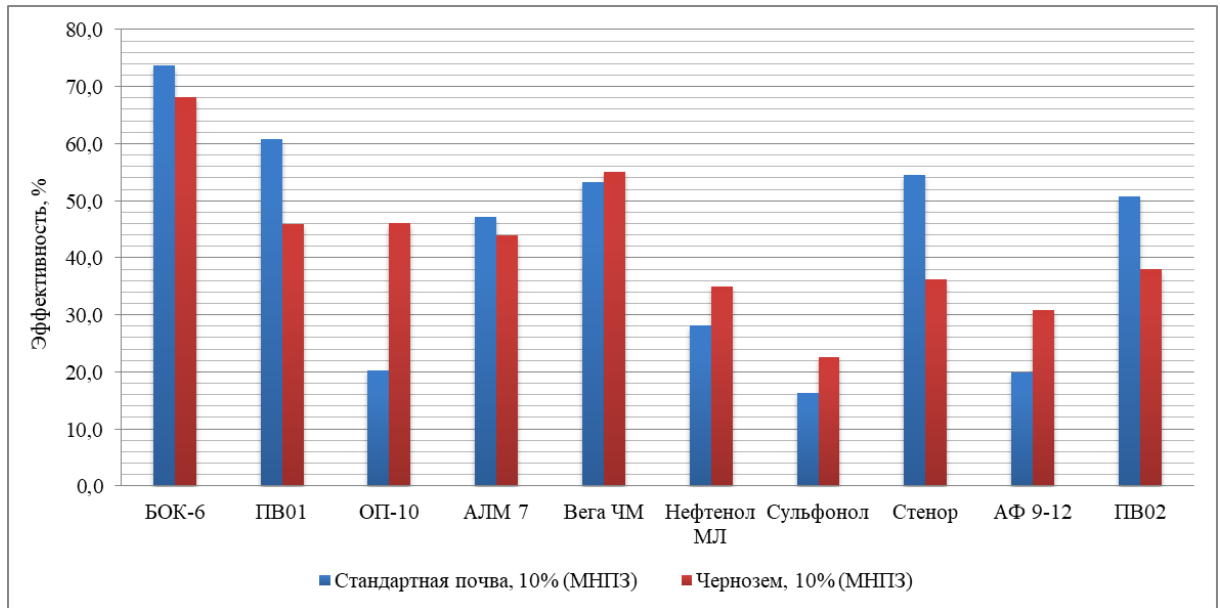


Рисунок 4.1 – Результаты определения наиболее эффективных ПАВ для очистки почв от нефтепродуктов

Также следует отметить, что реагент Стенор 25P15E10 с нейтральной средой рабочего раствора показал высокую эффективность очистки стандартной почвы от нефтяного загрязнения, однако его эффективность в отношении нефтезагрязненного чернозема сохранялась на уровне 36...37%. Вероятно, это объясняется тем, что стандартная почва, состоящая на 69%_{масс.} из песка, в меньшей степени сорбирует нефтяные углеводороды, удерживая их преимущественно за счет сил адгезии. Тем не менее, данное предположение носит ограниченный характер, так как рассматриваемая тенденция не сохраняется для ряда других ПАВ: ОП-10, Нефтенол МЛ, Сульфонол НП-1.

Для четырех наиболее эффективных реагентов была проведена оценка влияния концентрации рабочего раствора на эффективность очистки модельной торфяной почвы с 10% загрязнением нефтью МНПЗ (рисунок 4.2).

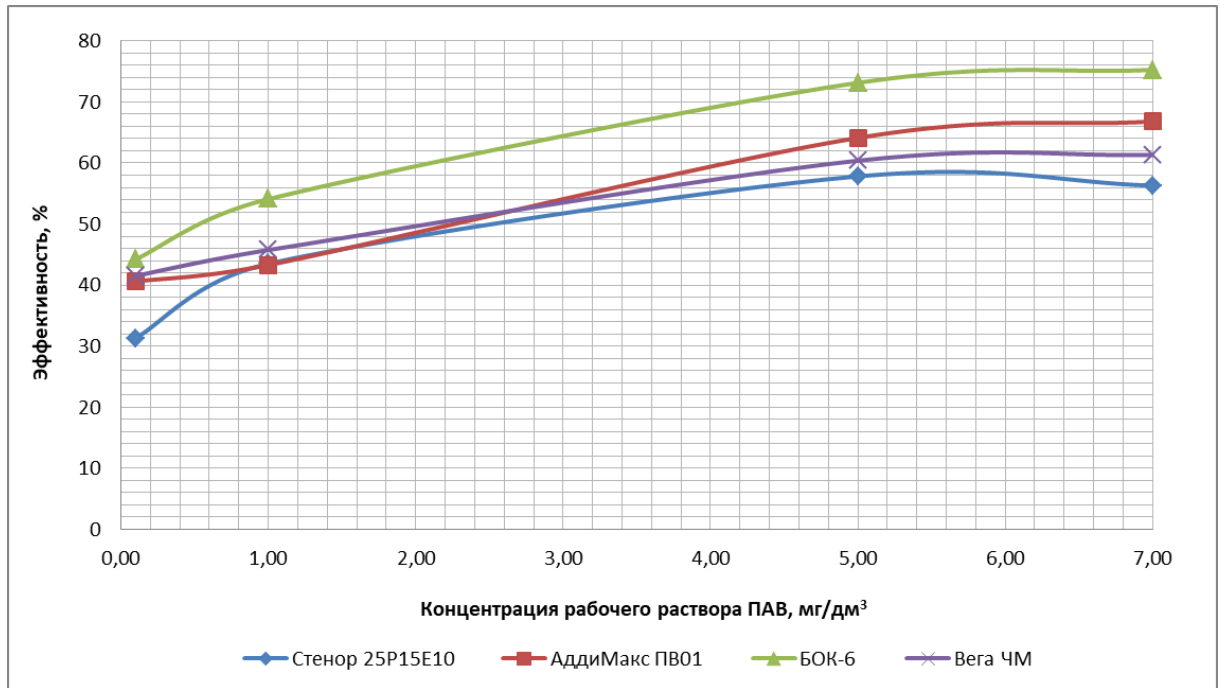


Рисунок 4.2 – Зависимость эффективности снижения содержания нефтепродуктов от концентрации рабочего раствора ПАВ

Как показано на рисунке 4.2, с увеличением концентрации рабочего раствора ПАВ наблюдается также рост эффективности очистки модельных почв. В то же время, использование более концентрированных рабочих растворов реагентов не всегда является экономически целесообразным, а также связано с потенциальным риском вторичного загрязнения окружающей среды. Таким образом, нами были исследованы процессы обработки с использованием рабочих растворов ПАВ с концентрациями 1 и 5%_{масс.}. Для реагента БОК-6 оптимальная концентрация 4%_{масс.}, так как дальнейшее увеличение концентрации раствора незначительно изменяет эффективность обработки.

Снижение содержания нефтепродуктов оценивалось для стандартной почвы, загрязненной более легкой нефтью ЦПС Варьеганского месторождения в количествах 5 и 10%_{масс.}. На рисунке 4.3 представлены результаты эксперимента.

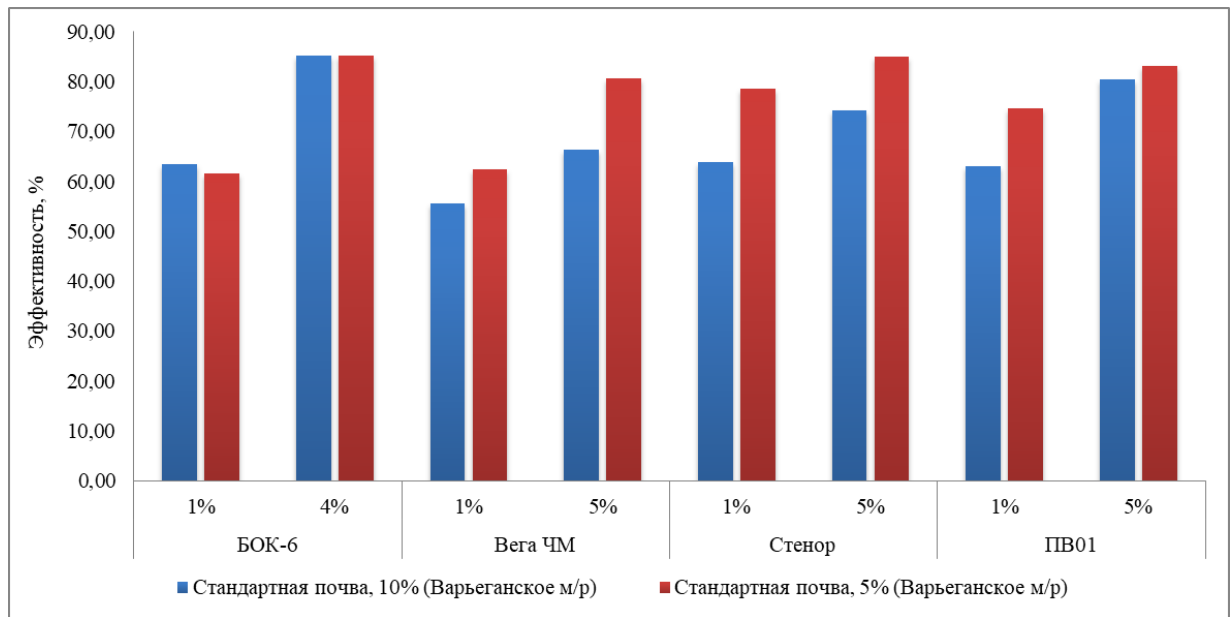


Рисунок 4.3 – Результаты определения эффективности очистки модельной стандартной почвы, загрязненной легкой нефтью

Сравнительный анализ рисунков 4.1 и 4.3 показал, что общая эффективность очистки стандартной почвы от более легкой нефти выше, чем от нефти более высокой плотности. Из рисунка 4.3 видно, что сохраняется тенденция увеличения эффективности очистки НЗПГ при повышении концентрации рабочих растворов ПАВ. Также наблюдается прямая зависимость роста эффективности очистки НЗП при снижении исходного уровня нефтяного загрязнения. Исключение составил только реагент БОК-6, показывающий одинаково высокую эффективность очистки стандартной почвы с 5 и 10%_{масс.} загрязнением.

Следующим этапом исследования стало установление степени вымывания из почв природного органического вещества, сопутствующего процессу солубилизации нефтяных углеводородов. Данный показатель важен для оценки эффективности реагентов на основе ПАВ, так как, во-первых, гуминовые вещества играют важную роль в процессах самоочищения почв: связывают высокотоксичные элементы, не препятствуя дальнейшим естественным процессам детоксикации веществ [185]. Во-вторых, гуминовые вещества, в частности гуминовые кислоты, также обладают поверхностно-активными свойствами, что потенциально может увеличить эффективности очистки НЗПГ.

В качестве исходной почвы была взята незагрязненный торфяной грунт «Жирнозем», как почва с потенциально высоким содержанием гуминовых веществ, в качестве вещества сравнения – 1N водный раствор щелочи NaOH, которая часто используется наряду с кальцинированной содой в качестве обезжиривающего реагента.

Так как наибольшая эффективность очистки НЗПГ достигается при значениях pH водных растворов реагентов выше 7, то, по всей видимости, при реагентной обработке почв происходит преимущественное вымывание гуминовых кислот, определяющих плодородие почв и способность к самоочищению [185, 186].

Исследование снижения содержания природного органического вещества заключалось в оценке изменения содержания органических веществ после экстракции незагрязненной торфяной почвы «Жирнозем» водными растворами ПАВ. Экстракция проводилась в течение 15 мин. в конических колбах на лабораторном шейкере, растворы реагентов предварительно нагревались до рабочей температуры (60 ± 5)°C. Содержание общего органического вещества определялось в соответствии с ГОСТ 23740-2016 [187] методом прокаливания до постоянной массы навесок воздушно-сухого торфа в предварительно взвешенных тиглях при (525 ± 25)°C.

На рисунке 4.4 представлены результаты определения степени вымывания природного органического вещества из незагрязненной торфяной почвы в результате экстракции водными растворами ПАВ, характеризующимися различными значениями pH среды.

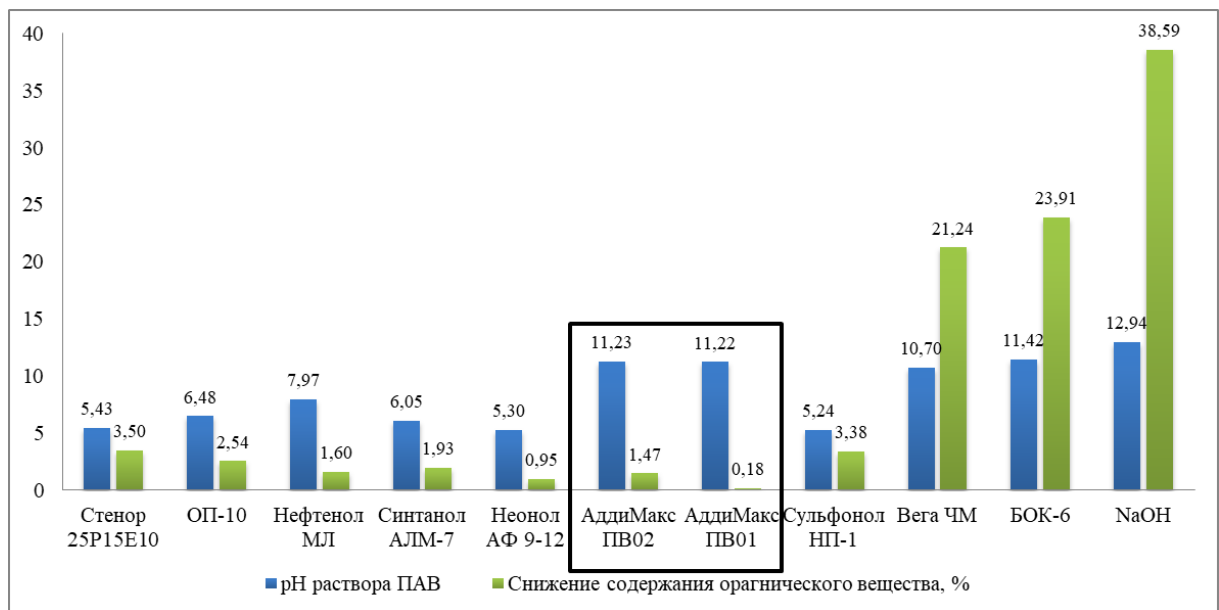


Рисунок 4.4 – Солюбилизация природного органического вещества торфяной почвы

Как видно из рисунка 4.4, вымывание природных органических веществ в большой степени зависит от щелочности используемых растворов реагентов. Однако, реагенты АддиМакс ПВ01 и ПВ02 характеризуются низкой солюбилизирующей способностью в отношении гуминовых веществ при pH растворов 11,22 и 11,23, соответственно. Так, щелочная среда рабочих растворов ПАВ является одним из определяющих, но не единственным фактором способности некоторых реагентов вымывать гуминовые вещества из НЗПГ.

Исследование способности ряда АПАВ и НПАВ вымывать нефтяные и природные органические соединения показало значительное влияние рН рабочего раствора на показатели эффективности реагентной обработки. Также заметны различия в солюбилизации нефтепродуктов для различных почвенных матриц (торф, чернозем, песок+глина), что, по всей видимости, объясняется двумя факторами: сорбционной емкостью почвы и природой реагента, влияющей на способность молекул ПАВ сорбироваться почвами. Так, согласно литературным данным [188, 189], анионные ПАВ характеризуются меньшей способностью сорбироваться в сравнении с неионогенными ПАВ. Данное свойство реагентов влияет на количество молекул ПАВ, способных вступать во взаимодействие с загрязнителем, а, следовательно, на общую эффективность и необходимую концентрацию рабочего раствора для достижения заявленных показателей качества очистки почвы.

Одновременно с тем, что часть молекул ПАВ может «расходиться» на солюбилизацию природных органических веществ в плодородных почвах с высоким содержанием гуминовых кислот, последние в процессе обработки НЗПГ, особенно при высоких значениях рН рабочего водного раствора, будут так же выступать в роли ПАВ, повышая общую эффективность очистки почвогрунтов.

Таким образом, обработка НЗПГ характеризуется одновременным протеканием различных физико-химических процессов, влияющих на эффективность очистки почв реагентами на основе ПАВ. Представляется актуальным и необходимым проведение дальнейших исследований различных ПАВ с целью определения значимых критериев выбора ПАВ для проведения мероприятий по рекультивации почв, обеспечивающих эффективную очистку от нефтяного загрязнения при соблюдении принципов экологической безопасности.

4.2 Экотоксикологические характеристики исследуемых поверхностно-активных веществ

Следующим этапом стало изучение экотоксикологических характеристик реагентов на основе ПАВ. Так как технологии реагентной обработки НЗПГ могут предполагать возврат очищенных почвогрунтов в окружающую среду, риск вторичного загрязнения диктует необходимость оценки био- и фитотоксичности используемых реагентов.

4.2.1 Фитотоксичность

В ходе фитотестирования по ГОСТ Р ИСО 22030-2009 и ISO 11269-2:2012 были определены токсические эффекты анализируемых реагентов сравнением биомассы свежесрезанных и высушенных растений, выращенных в испытательных сосудах с загрязненной почвой, с данными холостого опыта.

В качестве индивидуального вещества сравнения, был использован гидроксид натрия NaOH, используемый в качестве обезжиривающего реагента во многих технологических процессах.

В ходе эксперимента установлено, что редька масличная обладает довольно слабой чувствительностью по отношению к тестируемым реагентам. При этом практически во всех экспериментах наблюдалось явление гормезиса (стимуляция тестируемых параметров относительно невысокими концентрациями ПАВ).

Выявлено стимулирующее влияние на биомассу растений двух исследуемых ПАВ – Синтанол АЛМ-7 и АддиМакс ПВ01. Они обладают схожим химическим составом – в основе реагентов высшие синтетические алкилированные спирты.

Воздействие на биомассу растений реагента Вега ЧМ сопоставимо с эффектом от загрязнения вещества сравнения NaOH, что соотносится с щелочной природой реагента. Растворы БОК-6 также обладают высокой щелочностью (рН = 11,72), однако его негативное воздействие ниже.

Согласно результатам экспериментальных данных, овес показал большую чувствительность к воздействию ПАВ, в отличие от редьки масличной. Особенно хорошо это видно на графике со свежесрезанными ростками. Реагенты БОК-6, Вега ЧМ и вещество сравнения NaOH имеют схожие зависимости в соответствии со своим компонентным составом, Нефтенол и Сульфонол НП-1 также проявляют угнетающее воздействие. Помимо вышеупомянутых реагентов АддиМакс ПВ01 и Синтанол АЛМ-7, показавших схожие зависимости при биотестировании на растениях овса посевного, стимулирующее воздействие проявил реагент ОП-10.

Таблица 4.4 – Результаты установленных действующих из исследованных концентраций растворов реагентов в тесте на хроническую фитотоксичность

Реагент	Максимальная наблюдаемая недействующая концентрация (<i>NOEC</i>), мг/дм ³		Минимальная наблюдаемая действующая концентрация (<i>LOEC</i>), мг/дм ³	
	<i>Avena sativa</i> L.	<i>Brassica rapa</i> <i>CrGC</i> syn. Rbr	<i>Avena sativa</i> L.	<i>Brassica rapa</i> <i>CrGC</i> syn. Rbr
Гидроокись Na	н/у	н/у	1	1
БОК-6	н/у	н/у	1	1
Вега ЧМ	н/у	н/у	1	10 – 100
Сульфенол НП-1	н/у	н/у	1	1
ОП-10	н/у	н/у	1	1
Нефтенол МЛ	н/у	10	1	10
АддиМакс ПВ01	10	1000	1000	н/у
Синтанол АЛМ-7	н/у	н/у	1000	1000
н/у – не установлена в рамках проведения испытания				

В результате вегетационного эксперимента можно констатировать, что большая чувствительность к ПАВ характерна для овса посевного. Вместе с тем, некоторые закономерности в динамике откликов двух тест-видов растений оказались сходными. Тенденции в изменении биомассы и редьки, и овса при одних и тех же концентрациях ряда ПАВ обнаруживают сходство. Стимулирующее воздействие на оба вида растений проявили реагенты АддиМакс ПВ01 и Синтанол АЛМ-7, а в эксперименте с овсом – ОП-10.

Так как результаты определения хронической фитотоксичности в отношении высших растений не показали однозначных результатов, была проведена оценка острой фитотоксичности. Результаты исследований острой токсичности в тест-системе «Фитоскан» приведены в таблице 4.5 для двух тест-видов – редька масличная и овес посевной.

При анализе показателей тест-параметра «средняя длина корней» для редьки масличной установлено ингибирующее действие всех применяемых реагентов. Однако степень этого воздействия различна. Наименьшее воздействие оказали реагенты АддиМакс ПВ01, ПВ02 и ОП-10, при этом зависимости не являются монотонными – проведение тестирования по данной методике также обнаруживает явление гормезиса. Реагент Синтанол АЛМ-7, в отличие от исследований хронической фитотоксичности, показал ярко выраженный отрицательный фитоэффект. Это может быть связано с различным воздействием реагента на параметры роста и

развития растения – угнетение одних параметров с одновременной стимуляцией других. Наибольшее ингибирующее воздействие проявил реагент БОК-6. Тест-параметр «средняя длина ростков» оказался менее чувствительным. В большинстве вариантов выявлен положительный фитозэффект с сохранением тенденций воздействия реагента на растение.

Таблица 4.5 – Установление действующих из исследованных концентраций растворов реагентов в тесте на острую фитотоксичность

Реагент	Максимальная наблюдаемая недействующая концентрация (NOEC), мг/дм ³				Минимальная наблюдаемая действующая концентрация (LOEC), мг/дм ³			
	<i>Avena sativa</i> L.		<i>Brassica rapa</i> CrGC syn. Rbr		<i>Avena sativa</i> L.		<i>Brassica rapa</i> CrGC syn. Rbr	
	ростки	корни	ростки	корни	ростки	корни	ростки	корни
БОК-6	н/у	н/у	н/у	н/у	1	1	1	1
Вега ЧМ	10	10	10	1	100	100	100	10
Сульфенол НП-1	1	1	100	н/у	10	10	1000	1
ОП-10	10	10	100	1	100	100	1000	10
Нефтенол МЛ	100	1	100	10	1000	10	1000	100
АддиМакс ПВ01	100	10	1000	10	1000	100	н/у	100
АддиМакс ПВ02	1000	100	1000	100	н/у	1000	н/у	1000
Синтанол АЛМ-7	10	1	10	н/у	100	10	100	1
Стенор 25P15E10	10	н/у	1000	100	100	1	н/у	1000
Неонол АФ 9-10	10	10	10	н/у	100	100	100	1

н/у – не установлена в рамках проведения испытания

Отклики проростков семян овса и редьки в планшетном варианте опыта оказались во многом сходные. Реагент БОК-6 оказывает максимальное ингибирующее воздействие, АддиМакс ПВ02, Вега ЧМ показывают наименьший отрицательный фитоэффект.

Важно отметить, что растения овса посевного оказались более чувствительными по сравнению с редькой масличной по всем тест-функциям. Это подтверждает целесообразность выбора именно *Avena sativa* в качестве тест-культуры в нормативном документе «СП МР 2.1.7.2297-07 Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности».

4.2.2 Биотоксичность

Исследования экологической токсичности реагентов с использованием тест-культуры простейших проводили по средней летальной концентрации, вызывающую гибель 50% тест-организмов за 24-часовую экспозицию, и по безвредной концентрации, вызывающей гибель не более 10% тест-организмов. Результаты исследований представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты определения токсичности ПАВ в отношении пресноводных инфузорий

ПАВ	Средняя летальная концентрация ЛК ₅₀₋₂₄ , мг/дм ³	Безвредная концентрация БК ₁₀₋₂₄ , мг/дм ³
БОК-6	0,1	н/у
Вега ЧМ	0,1	н/у
Сульфенол НП-1	1	0,1
ОП-10	0,1	н/у
АддиМакс ПВ01	1000	100
АддиМакс ПВ02	100	0,1
Нефтенол МЛ	100	0,1
Синтанол АЛМ-7	1	н/у
Стенор 25P15E10	н/у (более 1000 мг/л)	н/у
Неонол АФ 9-10	0,1	н/у
н/у – не установлена в рамках проведения испытания		

Установлено, что реагент АддиМакс ПВ01 – один из самых безвредных по показателю выживаемости инфузорий. Не удалось установить пороговые концентрации для характеристики токсичности и реагента Стенор 25P15E10, все исследуемые его концентрации для инфузорий оказались безвредными. Одновременно другие анализируемые реагенты показали достаточно высокие показатели токсичности.

Результаты оценки экотоксичности ПАВ в разных биотестах показали сходные эффекты в отношении более высокой чувствительности тест-культуры овса посевного как в остром элюатном, так и в хроническом аппликатном эксперименте. Можно рекомендовать этот вид тест-растений для установления эффективных недействующих концентраций ПАВ при использовании обработанных реагентами нефтесодержащих твердых субстратов, которые предполагается сразу размещать в окружающей среде и даже вблизи водных объектов.

Согласно действующим в нашей стране критериям определения класса опасности субстратов, достаточно иметь результаты оценки токсичности по реакциям двух тест-организмов. В нашей работе использованы два вида тест-растений и стандартизованная тест-культура простейших. С учетом этого на основе полученных результатов представляется возможным выбрать из числа исследованных наименее токсичные для окружающей среды марки ПАВ и применять их в процессах очистки нефтезагрязненных природных грунтов. Очищенные с помощью таких ПАВ до приемлемых уровней остаточного содержания нефтепродуктов природные грунты возможно возвращать в окружающую среду для дальнейшей биоремедиации, в том числе с участием растений. Высокая экотоксичность ($LK_{50-24} = 0,1 \dots 1,0 \text{ мг/дм}^3$) некоторых ПАВ, обладающих вместе с тем высокой эффективностью [190], указывает на необходимость контроля остаточного содержания реагентов в грунтах, возвращаемых в окружающую среду или дальнейшее использование которых связано с потенциальной возможностью вымывания токсичных химических соединений и попадания в природную среду.

4.3 Планирование работ по рекультивации территорий техногенного загрязнения с использованием поверхностно-активных веществ

При планировании работ по рекультивации территорий техногенного загрязнения выбор технологии реагентной очистки НЗПГ и параметров ее проведения основывается на сведениях о

характере и уровне загрязнения, физико-химических свойствах почвогрунтов, географической и климатической характеристике района проведения работ (рисунок 4.5).

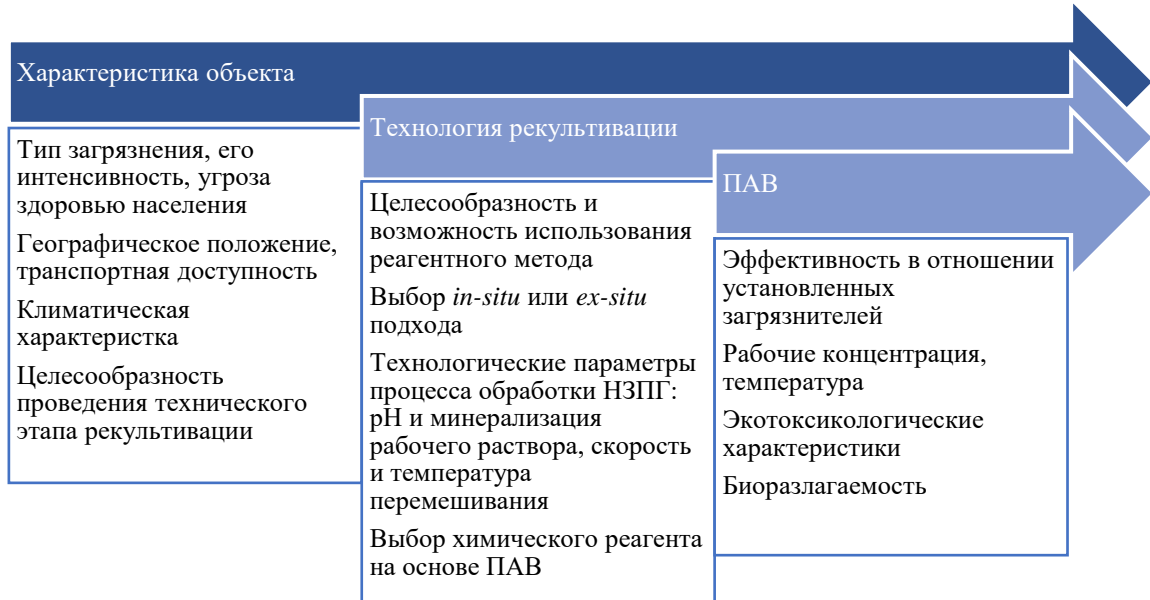


Рисунок 4.5 – Стадии выработки стратегии рекультивационных работ

Следующим шагом является подбор технологических параметров процессов обработки НЗПГ, наиболее важным данный шаг является для проведения *ex-situ* обработки. Такие технологические параметры, как температура рабочего раствора, рН, минерализация будут определяться свойствами выбранного ПАВ.

Эффективность снижения содержания загрязняющих веществ в обрабатываемом НЗПГ, безусловно, является одним из ключевых критериев выбора реагента, наряду с экологической безопасностью и экономической целесообразностью его применения.

Результаты нашего исследования позволили предложить универсальный алгоритм принятия решения о выборе экологически безопасного, эффективного ПАВ для очистки нефтезагрязненных арктических почвогрунтов. Для обработки полученных экспериментальных данных о физико-химических свойствах и экотоксикологических характеристиках реагентов на основе ПАВ, а также арктических почвогрунтов был использован программный продукт Logical Decisions v.7.2. С помощью данной программы был проведен многокритериальный анализ наиболее предпочтительных альтернатив (реагентов), иерархия критериев анализа представлена на рисунке 4.6.

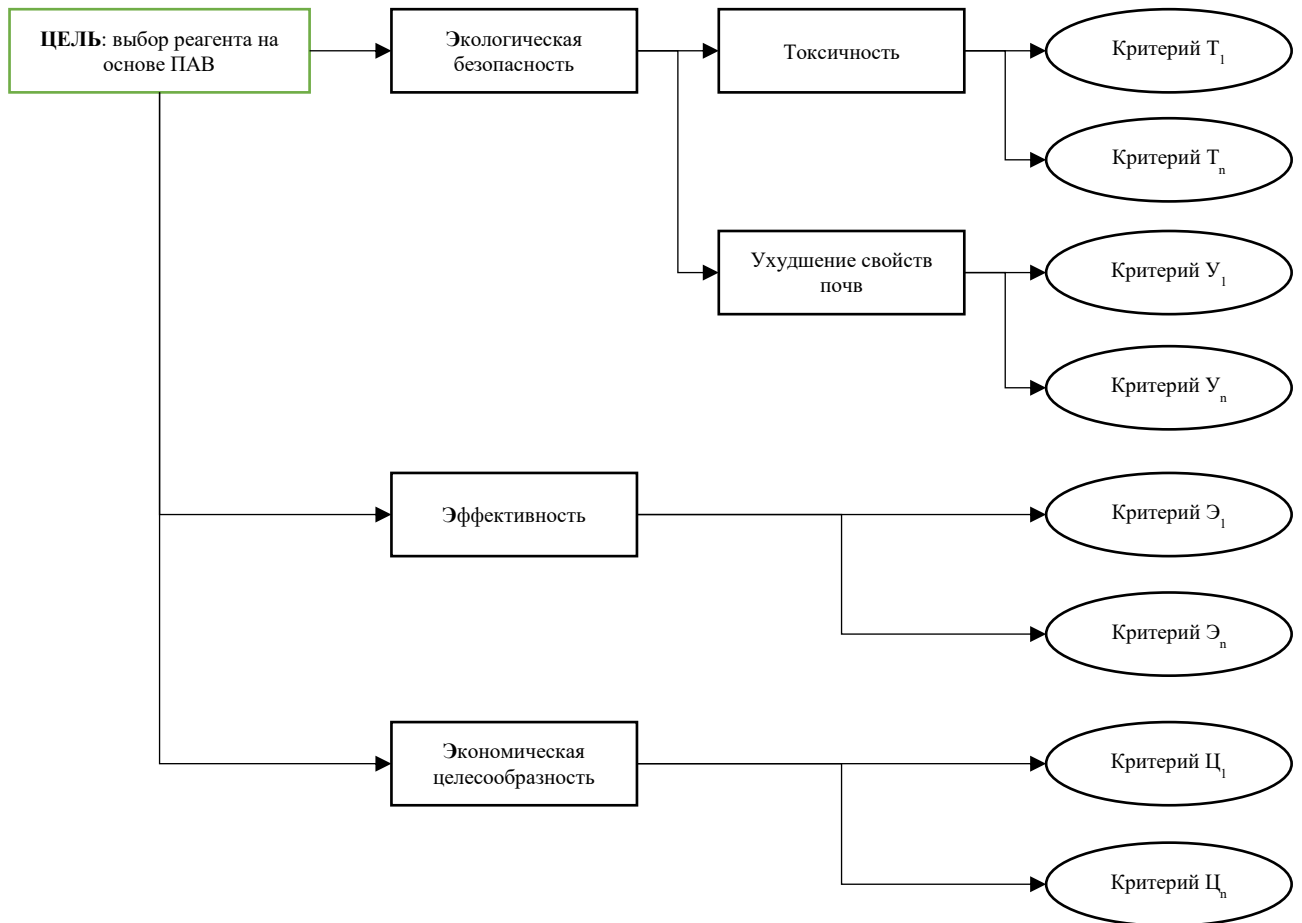


Рисунок 4.6 – Иерархия целей и критериев анализа альтернатив

Аналогично триадному принципу [191] и принятому в мировой практике «зеленой» экономики, устойчивого развития принципу трех «Е» (Environment, Economical feseability, social Equitability) [192, 193], нами предложены три категории критериев оценки и сравнения реагентов: экологическая безопасность, эффективность, экономическая целесообразность.

Декомпозиция данных категорий предполагает вариативность выбираемых критериев для оценки. Как было рассмотрено в пп. 1.3 – 1.4, критерии оценки экотоксичности химических реагентов не регламентированы жестко, таким образом, руководствуясь результатами проведенного литературного обзора накопленного научного и практического опыта, нами рекомендуется выбор нескольких критериев из представленных в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Набор предлагаемых критериев сравнительного анализа альтернатив (реагентов)

Экологическая безопасность		Эффективность, Э _n	Экономическая целесообразность, Э _n
Токсичность, Т _n	Ухудшение свойств почв, У _n		
<ul style="list-style-type: none"> – Класс опасности для человека (согласно ТУ продукции); – Биотоксичность (раствора) реагента; – Фитотоксичность (раствора) реагента; – Изменение биотоксичности водных почвенных вытяжек после обработки; – Изменение биотоксичности почвогрунтов (например, с использованием энхитреид); – Изменение фитотоксичности водных почвенных вытяжек после обработки (элюатно); – Изменение фитотоксичности почвогрунтов после обработки (апликатно); – Биоразлагаемость реагента в анаэробных условиях; – Биоразлагаемость реагента в аэробных условиях; – Биотоксичность продуктов разложения (метаболитов); – Фитотоксичность продуктов разложения (метаболитов); – Способность к биоконцентрированию 	<ul style="list-style-type: none"> – Изменение ферментативной активности почв в результате обработки (например, каталазной, дегидрагеназной активности); – Вымывание природного органического вещества; – Снижение содержания биогенных элементов; – Ухудшение структурных характеристик 	<ul style="list-style-type: none"> – Эффективность снижения содержания НУВ; – Эффективная рабочая концентрация (в том числе ККМ)*; – Эффективная рабочая температура*; – Эффективность снижения содержания тяжелых металлов (в случае сопутствующего полиметаллического загрязнения); – Сорбционная способность; – Растворимость (коэффициент распределения октанол – вода)** 	<ul style="list-style-type: none"> – Доступность на рынке; – Рыночная цена; – Возможность регенерации; – Простота утилизации отработанных растворов
<p>* – возможно отнесение данных критериев к категории «экономическая целесообразность» в зависимости от приоритетности категории;</p> <p>** – возможно использование данного критерия в качестве косвенного показателя способности реагента к биоконцентрированию</p>			

Для сравнительного анализа 10 альтернатив нами были выбраны следующие критерии:

1) Экологическая безопасность:

- токсичность: био- и фитотоксичность растворов реагентов;
- ухудшение свойств почв: вымывание природного органического вещества;

2) Эффективность:

- средняя эффективность снижения содержания НУВ (модельные эксперименты);

3) Экономическая целесообразность:

- доступность на рынке, возможность регенерации.

Ранжирование альтернатив проводилось на основе полученных в ходе исследования данных (рисунок 4.7).

	Биотоксичность (БК10-24)	Биотоксичность (ЛК50-24)	Возможность регенерации	Вымывание природного органического вещества	Доступность на рынке	Острая фитотоксичность (ЛОЕС для показателя "длина корней Avena sativa L.")	Острая фитотоксичность (ЛОЕС для показателя "длина корней Brassica rapa CrGC syn. Rbr.")
АддиМакс ПВ01	100	1000	Да	0.18	Новая разработка, нет на рынке	100	100
АддиМакс ПВ02	0.1	100	Да	1.47	Новая разработка, нет на рынке	1000	1000
БОК-6	0	0.1	Да	23.91	Доступен	1	1
Вега ЧМ	0	0.1	Да	21.24	Доступен	100	10
Неонол АФ 9-12	0	0.1	Да	0.95	Доступен	100	1
Нефтенол МЛ	0.1	100	Да	1.6	Ограниченно представлен на рынке	10	100
ОП-10	0	0.1	Да	2.54	Доступен	100	10
Синтанол АЛМ-7	0	1	Да	1.93	Новая разработка, нет на рынке	10	1
Стенор 25Р15Е10	0	1001	Да	3.5	Новая разработка, нет на рынке	1	1000
Сульфенол НП-1	0.1	1	Да	3.38	Доступен	10	1

Рисунок 4.7 – Фрагмент заполненной матрицы значений критериев для каждой из альтернатив

Результирующая диаграмма (рисунок 4.8) выбора реагента на основе ПАВ была получена путем непосредственного назначения коэффициентов значимости (весов) для каждой группы критериев, веса каждого критерия внутри группы были установлены равными.

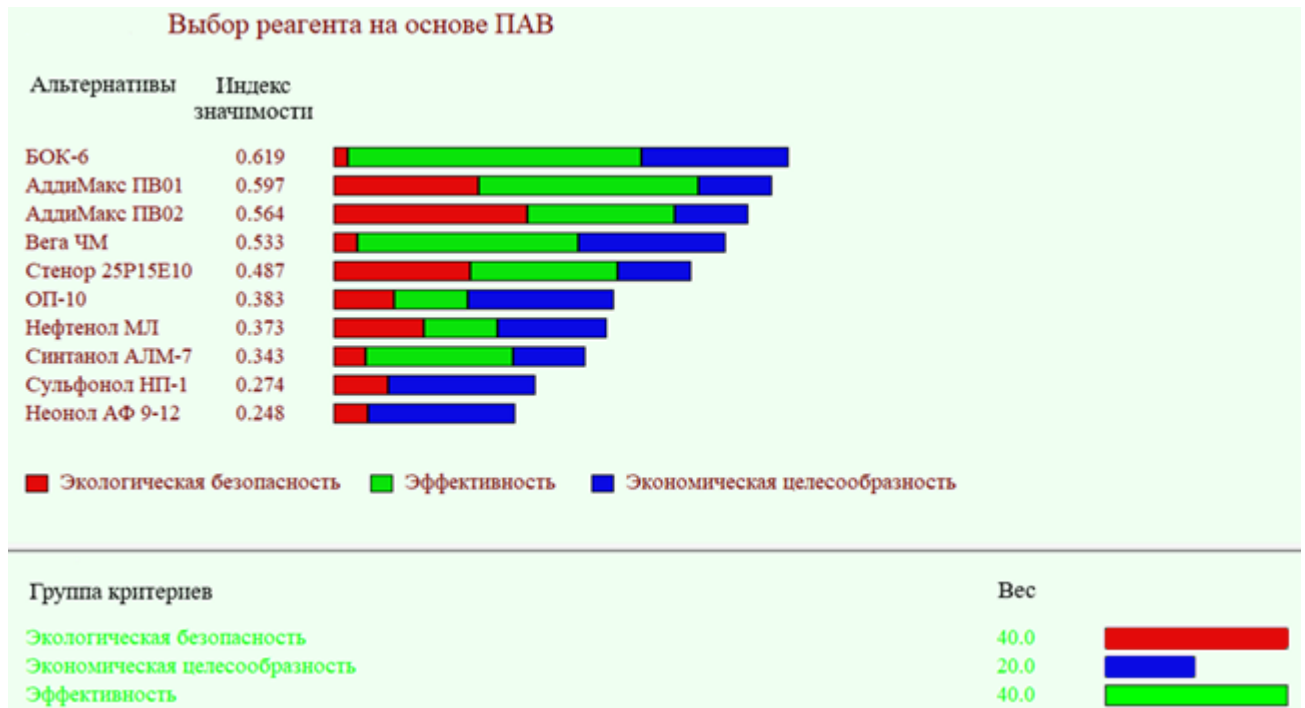


Рисунок 4.8 – Ранжированная диаграмма альтернатив

Индекс значимости каждой альтернативы рассчитывался при учете веса каждой группы критериев и равных коэффициентов значимости каждого критерия внутри группы. Вариант ранжирования определен преобладающими весами групп критериев равной значимости – «экологическая безопасность» и «эффективность», – так как объектами данного исследования стали как широко доступные реагенты, так и новые разработки, не представленные на рынке. Таким образом, наиболее целесообразным выбором с позиций вопросов экологической безопасности, эффективности являются реагенты марок АддиМакс ПВ01 и БОК-6. Однако, следует отметить, что экономическая целесообразность использования БОК-6 значительно выше в сравнении с еще непредставленным на рынке, но проявляющим слабые токсические свойства, АддиМакс ПВ01.

Так как направления использования реагентов на основе ПАВ включают возможность их использования для обработки нефтешламов, то для принятия решения о наилучшем направлении применения реагента нами предложена матрица выбора ПАВ при учете двух основных факторов: средней эффективности и биотоксичности (рисунок 4.9).

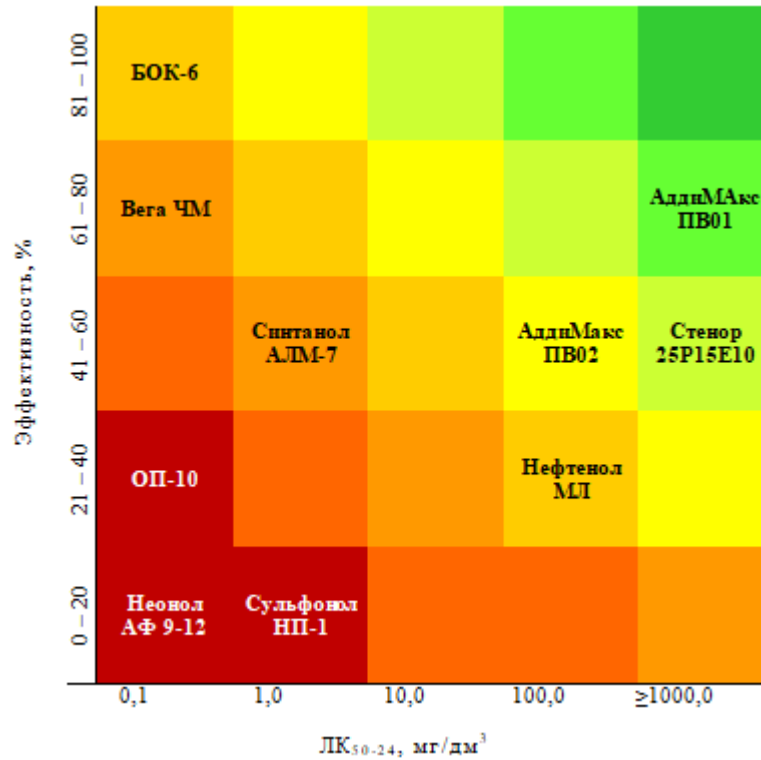


Рисунок 4.9 – Матрица выбора направления использования реагентов для процессов очистки НЗПГ и/или нефтешламов

Матрица показывает, что высокоэффективные, но токсичные химические реагенты не могут считаться применимыми для рекультивации природных почв, в особенности с применением *in-situ* технологиями. Однако эти химические реагенты целесообразно использовать для обработки нефтешламов, поскольку не предусмотрен их прямой возврат после очистки. Выбор химического реагента для нефтезагрязненных почв или обработки нефтяного шлама должен основываться на различных требованиях к экологической безопасности, токсичности рассматриваемых ПАВ. При дальнейшем изучении ПАВ, представленных промышленностью к использованию, приведенная матрица может наполняться дополнительной информацией.

Почвогрунты, *ex-situ* обработанные экологически безопасными ПАВ до приемлемых уровней остаточного содержания нефтепродуктов, могут быть возвращены в окружающую среду для дальнейшей биоремедиации. Высокая экотоксичность ($LK_{50-24} = 0,1 \dots 1,0 \text{ мг/дм}^3$) отдельных ПАВ, которые также имеют высокую эффективность, указывает на то, что эти реагенты следует использовать только ограниченно: например, для очистки нефтешламов, которые не планируется возвращать в окружающую среду.

Для подтверждения данного вывода были проведены исследования эффективности и экологической безопасности очистки арктических нефтезагрязненных арктических

почвогрунтов и нефтешламов с использованием реагентов БОК-6 и АддиМакс ПВ01, характеризующимися высокой степенью снижения нефтяного загрязнения и различной биотоксичностью.

Для оценки робастности предложенной процедуры выбора реагента на основе ПАВ сравнение двух реагентов проводилось на основе набора критериев, отличного от того, что был использован при анализе исходных десяти альтернатив выбора реагента. Таким образом, нами были установлены значения для следующих критериев:

1) Экологическая безопасность:

– токсичность: изменение био- и фитотоксичности обработанных арктических почвогрунтов;

– ухудшение свойств почв: изменение ферментативной активности почв;

2) Эффективность:

– средняя эффективность снижения содержания НУВ в арктических НЗПГ, снижение содержания тяжелых металлов в образцах НЗПГ;

3) Экономическая целесообразность:

– возможность регенерации.

4.4 Изучение эффективности обработки образцов почвогрунтов Арктической зоны

Определение эффективности и экотоксикологической безопасности реагентного метода очистки нефтезагрязненных почвогрунтов было проведено в отношении проб №2, 5 с содержанием нефтепродуктов 3 и 11 %_{масс.}, соответственно. В качестве образца сравнения при исследовании экотоксикологических показателей была взята фоновая проба №9 с минимальным содержанием нефтепродуктов.

Результаты очистки НЗПГ растворами ПАВ оценивали по остаточному содержанию нефтепродуктов и изменению токсичности отходов. Степень снижения содержания нефтепродуктов показана в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Эффективность реагентной обработки НЗПГ

Образец НЗПГ	Реагент	Исходное содержание нефтепродуктов, % _{масс.}	Остаточное содержание нефтепродуктов, % _{масс.}	Остаточное содержание нефтепродуктов, г/кг
№2	БОК-6	3,03	0,82	8,2
	АддиМакс ПВ01		0,001	0,01
№5	БОК-6	10,7	3,33	33,3
	АддиМакс ПВ01		0,66	6,6

Эффективность очистки НЗПГ растворами реагента АддиМакс ПВ01 составила 93,8...99,7% для обоих обрабатываемых образцов, для реагента БОК-6 данный показатель составил 68,9...72,9%. Так как на территории ЯНАО не установлены региональные нормативы содержания НУВ, то оценка приемлемости результатов обработки НЗПГ была проведена сравнением с региональными нормативами других северных регионов Арктической зоны. Так, согласно [194] ХМАО-Югры, остаточное содержание НУВ после проведения рекультивационных работ в верхних слоях глинистых, суглинистых почв должно удовлетворять нормативу 30 г/кг, в грунтовых слоях – 5 г/кг. На территории Республики Коми данный норматив для земель промышленности установлен на уровне 30 г/кг, для земель лесного фонда и земель водоохранной зоны – 1 г/кг [195].

4.5 Исследование эффективности обработки нефтешламов реагентами на основе поверхностно-активных веществ

Нефтешламы отличаются от почвогрунтов отсутствием биологических включений. Однако практика их накопления совместно с замазученными грунтами в открытых накопителях приводит к тому, что их состав практически неотличим от состава почвогрунтов. Представляло интерес исследовать применимость метода отмыва нефтяного компонента от нефтешламов по той же технологии, что использовалась нами для почв.

4.5.1 Характеристика исследуемых образцов нефтешламов

Места накопления и хранения нефтешламов являются потенциальными источниками нефтяного загрязнения, поэтому один из важных направлений постепенного уменьшения объемов накопленного вреда, связанного с нефтью и нефтепродуктами, являются мероприятия, направленные на рекультивацию «старых» накопителей и переработки «свежих» нефтешламов. Так, был исследован потенциал реагентной очистки образцов нефтешламов (НШ-1 и НШ-2), отобранных из двух накопителей Варьеганского месторождения (Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, Тюменская область и содержащих значительное количество углеводородов (рисунок 4.10).



1 – НШ-1; 2 – НШ-2

Рисунок 4.10 – Внешний вид образцов нефтешламов

Нефтешламы характеризовались разной обводненностью и степенью выветренности: НШ-1 представлял собой более сухой, рассыпчатый материал, в отличие от НШ-2 с высоким содержанием воды и легких фракций НУВ.

С учётом большого количества мешающих проведению анализа факторов, обусловленных неопределенностью химического состава НШ, дополнительно определяли содержание общего органического вещества в пробах НШ в соответствии с ГОСТ 23740-2016 [187] методом прокаливания до постоянной массы навесок воздушно-сухого образца в предварительно взвешенных тиглях при $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$.

В таблице 4.9 представлены сведения о содержании общего органического вещества и нефтепродуктов в исходных НШ.

Таблица 4.9 – Содержание нефти и нефтепродуктов в исследуемых НШ

Образец нефтешлама	Содержание нефтепродуктов, % _{масс.}	Содержание общего органического вещества, % _{масс.}
НШ-1	18,67	42,57
НШ-2	7,92	26,07

4.5.2 Исследование эффективности очистки нефтешламов

Результаты очистки нефтешламов растворами ПАВ оценивали по остаточному содержанию нефтепродуктов и изменению токсичности отходов. Степень снижения содержания органического вещества, включая нефтепродукты, показана в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Эффективность реагентной обработки нефтешламов

Образец НШ	ПАВ	Остаточное содержание нефтепродуктов, % _{масс.}	Остаточное содержание общего органического вещества, % _{масс.}
НШ-1	БОК-6	4,37	24,04
	АддиМакс ПВ01	–	–
НШ-2	БОК-6	0,60	1,10
	АддиМакс ПВ01	1,01	1,98

Судя по остаточному содержанию общего органического вещества и нефтепродуктов, эффекты на двух образцах нефтешламов заметно различались. Эффективность обработки реагентов БОК-6 НШ-1, характеризующегося высокой степенью выветривания и содержанием преимущественно тяжёлых нефтяных фракций, была невысока – 44% по общему содержанию органического вещества. Содержание нефти и нефтепродуктов в НШ-2, обработанном раствором БОК-6, снизилось на 77%, в НШ-1 – на 92%. Обработка НШ-1 реагентом АддиМакс ПВ01 не дала положительного эффекта: наблюдалась частичная очистка, но вследствие невозможности разделения полученной дисперсной системы данный образец был признан не очищенным и не использовался в дальнейшем исследовании.

Выводы по Главе 4

Проведены модельные испытания, позволившие выделить наиболее перспективные моющие ПАВ на основе данных об их эффективности, полученных в ходе модельных испытаний. Установлено, что наибольшая эффективность обработки загрязненных нефтью почв достигается при щелочных значениях рН моющих растворов (БОК-6, АддиМакс ПВ-01), однако щелочная обработка природных почв может привести к преимущественному вымыванию гуминовых кислот, которые определяют плодородие почвы и способность к самоочищению. Установлено, что солубилизация природных органических соединений в значительной степени зависит от щелочности растворов ПАВ, но это не единственный фактор, указывающий на способность некоторых химических реагентов вымывать гуминовые вещества из почвы.

Для обеспечения экологической безопасности применения ПАВ в процессах очистки НЗПГ проведена оценка био- и фитотоксичности исследуемых реагентов. Наименее токсичными являются ПАВ марок Стенор 25P15E10 и АддиМакс ПВ01, представляется возможным их применение в процессах очистки нефтезагрязненных природных грунтов. Очищенные до приемлемых уровней остаточного содержания нефтепродуктов природные грунты возможно возвращать в окружающую среду для дальнейшей фито- и биоремедиации. Высокая биотоксичность ($ЛК = 0,1 \dots 1,0 \text{ мг/дм}^3$) некоторых ПАВ указывает на то, что данные реагенты следует использовать ограниченно – например, для очистки нефтешламов, которые не предполагают их возврата в окружающую среду.

Предложенный универсальный алгоритм выбора реагента на основе ПАВ позволил провести сравнительный анализ десяти исследуемых реагентов по трем группам критериев: экологическая безопасность, эффективность и экономическая целесообразность. Таким образом, были выбраны два реагента – БОК-6 и АддиМакс ПВ01, характеризующиеся различной степенью экотоксичности и высокой степенью эффективности снижения содержания НУВ в модельных почвогрунтах различной природы.

Кроме того, разработана упрощенная матрица выбора направления использования реагентов на основе ПАВ, согласно которой использование высокоэффективного и токсичного БОК-6 рекомендовано в процессах обработки нефтешламов и НЗПГ, возврат которых в окружающую среду не предусмотрен. В то же время, как менее эффективный (по результатам модельных экспериментов) АддиМакс ПВ01 возможно использовать при рекультивации НЗПГ методами *ex-situ* или *in-situ* ввиду его низкой экотоксичности.

Полученные выводы нашли экспериментальное подтверждение, так как дальнейшее исследование эффективности отмыва нефтешламов и арктических НЗПГ выбранными реагентами показало, что нет универсального ПАВ – эффективный в случае почв АддиМакс, оказался неэффективен. Отсюда следует, что выбор химического реагента для обработки загрязненных нефтью почв индивидуален и должен основываться на результатах предварительных испытаний.

ГЛАВА 5 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Установленные в ходе исследования уровни эффективности и экологической безопасности реагентов на основе ПАВ позволили выявить наиболее перспективные реагенты для обработки НЗПГ – БОК-6 и АддиМакс ПВ01. Однако, особое внимание при выборе реагента для рекультивации уязвимых арктических земель должно быть уделено изучению изменений экологических характеристик нефтезагрязненных почвогрунтов, ввиду чего нами была проведена оценка изменения экотоксикологических свойств и качества арктических почвогрунтов в результате реагентной их обработки.

5.1 Изменение экотоксикологических характеристик нефтезагрязненных арктических почвогрунтов в результате реагентной обработки

В целях определения динамики изменения экотоксикологических характеристик природных почвогрунтов в результате их реагентной обработки были так же выбраны пробы №2, 5 и 9 (фон) с содержанием нефтепродуктов 3, 11 и $<0,01$ %_{масс.}, соответственно. Выбор фоновой пробы был необходим для установления закономерностей влияния реагентной обработки без учета влияния снижения нефтяного загрязнения. Кроме того, данные результаты позволяют оценить влияние метода очистки почв на соседние слабо- и незагрязненные территории вследствие массопереноса неиммобилизованных вторичных загрязнителей – химических реагентов.

5.1.1 Фитотоксичность

Влияние реагентной обработки природных почвогрунтов на рост и развитие высших растений было определено аппликатным методом для двух высших растений в тест-системе

«Фитоскан». На рисунке 5.1 представлена диаграмма изменения фитозффектов по отношению к фитозффектам, оказываемым необработанными почвогрунтами.

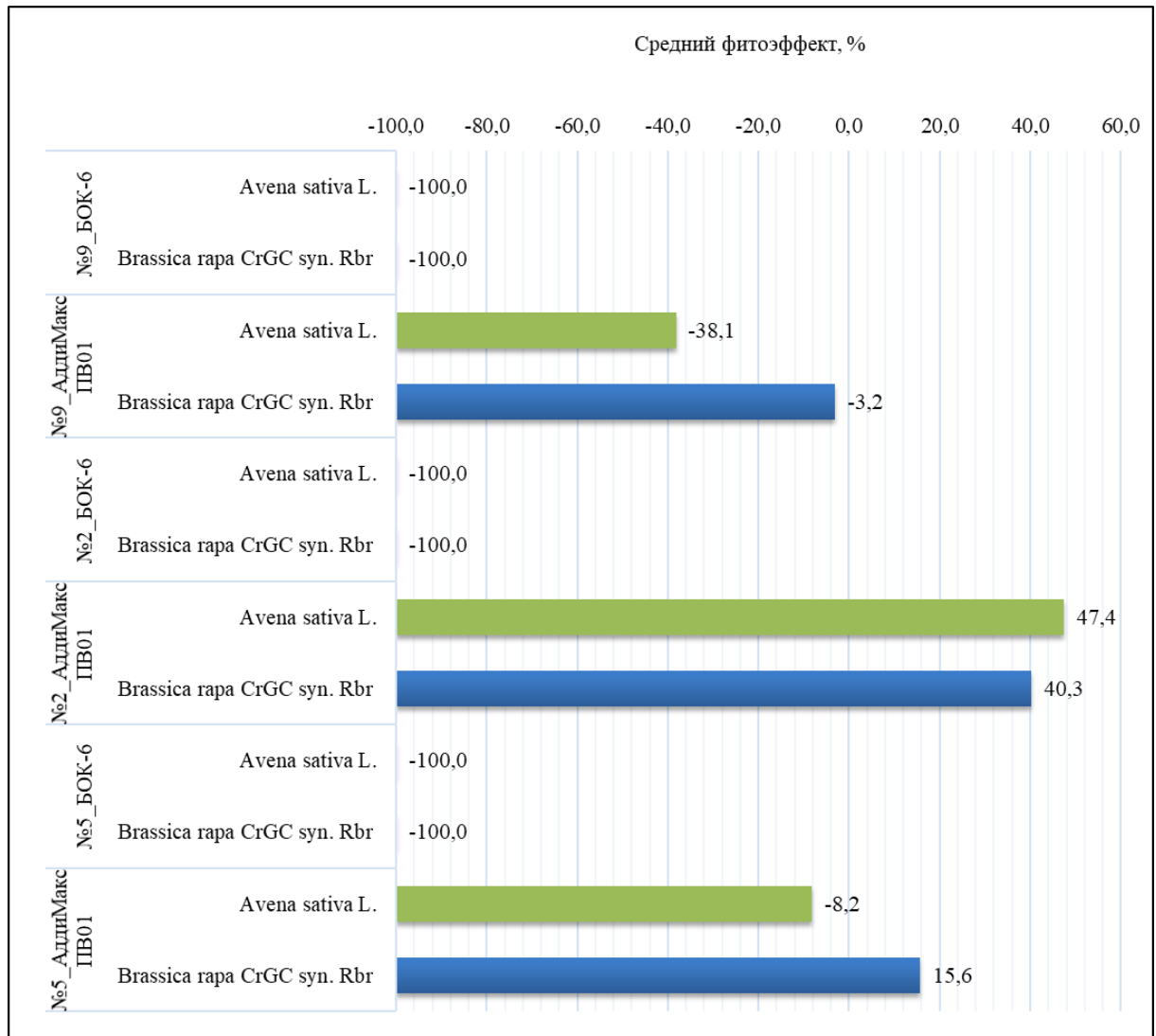
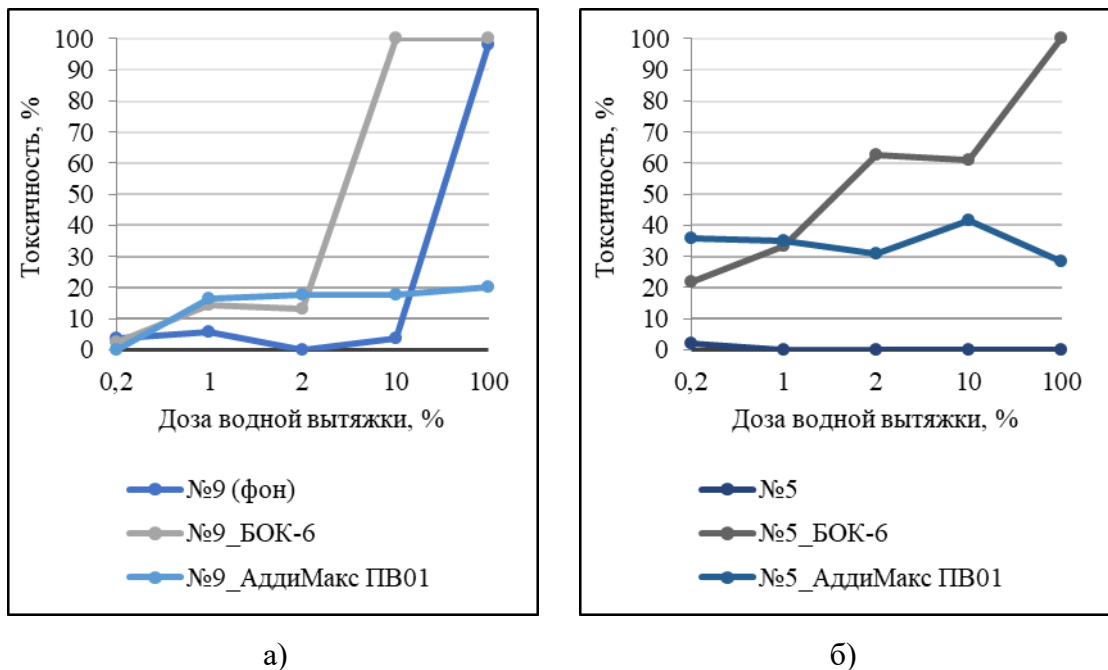


Рисунок 5.1 – Изменение показателя среднего фитозффекта в результате реагентной обработки образцов НЗПГ

Было установлено полное ингибирование роста двух высших растений: овса посевного и редьки масличной – при тестировании образцов почвы, обработанных БОК-6, по сравнению с показателями роста растений в тест-системе с необработанными образцами почвогрунтов. Фитозффекты, вызванные АддиМакс ПВ01, достигали 38%-го уровня ингибирования, как минимальное значение, и 16%-го стимулирующего эффекта.

5.1.2 Биотоксичность

Исследования изменения биотоксичности образцов почвогрунтов до и после реагентной обработки с использованием тест-культуры простейших проводили по средней летальной концентрации, вызывающую гибель 50% тест-организмов за 24-часовую экспозицию, и по безвредной концентрации, вызывающей гибель не более 10% тест-организмов. Тест проводился в отношении проб №2, 5, 9, однако результаты биотеста для пробы №2, характеризующейся большим содержанием глинистых частиц, создающих устойчивую дисперсную систему в анализируемых водных вытяжках, оказались нерепрезентативными вследствие высокой смертности тест-культуры. Результаты исследований представлены на рисунке 5.2 и в таблице 5.1.



а) данные для фоновой пробы №9; б) данные для пробы №5 с 11%_{масс.} нефтепродуктов

Рисунок 5.2 – Динамика биотоксичности исходных и обработанных почвогрунтов

Таблица 5.1 – Результаты определения изменения биотоксичности образцов почвогрунтов в отношении пресноводных инфузорий

Проба	Средняя летальная доза ЛД ₅₀₋₂₄ , %			Безвредная доза БД ₁₀₋₂₄ , %		
	До обработки	После обработки		До обработки	После обработки	
		БОК-6	АддиМакс ПВ01		БОК-6	АддиМакс ПВ01
№9 (фон)	100	10	>100	10	0.2	0.2
№5	0,2	2	>100	10	<0,2	<0,2

Биотесты показали тенденцию к увеличению биотоксичности обработанных почв по сравнению с исходным уровнем биотоксичности почв. Высокий уровень биотоксичности фоновой пробы (98%) был установлен для 100% дозы водного экстракта, что можно объяснить низкой прозрачностью анализируемого раствора. Кроме того, биотоксичность обработанных образцов почвы, как правило, была более значимой для реагента БОК-6, та же зависимость была установлена при оценке биотоксичности водных растворов реагентов.

5.1.3 Изменение ферментативной активности нефтезагрязненных почвогрунтов

Почвенные ферменты участвуют в процессах трансформации органического вещества в почве [196], тем самым определяя ее плодородие и способность к самоочищению и являются одними из важнейших показателей при биодиагностике почв [197, 198]. Так, каталаза и дегидрогеназы, относимые к классу оксиредуктаз, участвуют в окислительно-восстановительных процессах почв, приводящих к детоксикации и минерализации углеводов нефти [133, 199].

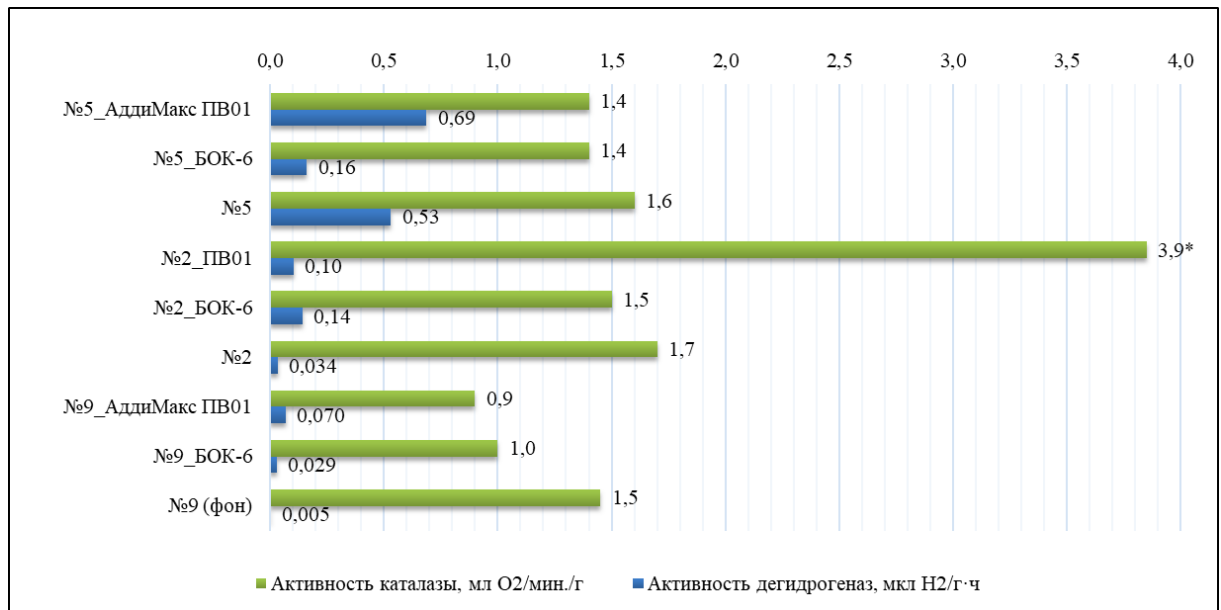


Рисунок 5.3 – Показатели ферментативной активности почвогрунтов до и после их реагентной обработки

В эксперименте установлено, что каталазная активность исходных арктических почв является низкой, что говорит о низком исходном потенциале почвы к самоочищению [200]. После химической обработки проб почвы значение этого показателя было дополнительно снижено. Что же касается дегидрогеназной активности почв, то значение этого показателя после их обработки реагентами возросло в 5...13 раз для фоновой пробы, в 3...4 раза для пробы №2 и в 1,3 раза для пробы №5, обработанной АддиМакс ПВ01.

Как показано на рисунке 5.3, после обработки пробы №2 произошло значительное увеличение активности каталазы, полученный результат противоречил ранее установленным трендам. Для подтверждения того, что увеличение каталазной активности обеспечивается исключительно биохимическими процессами, был поставлен дополнительный эксперимент. Проведено дополнительное определение каталазной активности данного образца почвогрунта после его термической инактивации при 100°C в течение 3 ч в аэробных условиях. Повторный анализ каталазной активности показал ее увеличение до 4,6 мл O₂/мин./г. полученный результат позволяет сделать вывод о том, что в обработанном образце присутствуют химические соединения, взаимодействующие с H₂O₂, что приводит к искажению результата определения каталазной активности.

В целом, снижение каталазной активности нефтезагрязненных почв является характерной тенденцией для почв, загрязненных нефтью, нефтепродуктами и (или) тяжелыми металлами [201, 202, 203]. Также исследователи отмечают, что каталазная активность почв снижается с увеличением содержания песчаной фракции в ряду глина – супесь, что

обусловлено снижением сорбционной способности почвы, обеспечивающей иммобилизацию ферментов, тем самым препятствуя их денатурации [201].

Повышение дегидрогеназной активности почв также является показателем наличия нефтяного загрязнения и косвенно может указывать на увеличение микробиологической активности, обусловленное процессами биодеградации органических загрязнителей [203, 204, 205].

Вместе с тем, использование ферментативной активности в качестве показателя самоочищающей способности почв в широкой практике представляется затруднительным вследствие лабильности данного показателя, на который могут оказывать влияние многочисленные факторы. Так, например, авторы [206] приводят сведения о том, что при высушивании почвы происходит изменение ее ферментативной активности, тем не менее, иммобилизованные ферменты способны сохранять свою активность на уровне, близком к первоначальному. Поэтому важным является не абсолютное значение этих показателей, а мониторинг их динамики.

5.1.4 Характеристика отработанных растворов реагентов на основе поверхностно-активных веществ

Установление экотоксикологической опасности обработанного растворами ПАВ почвогрунта необходимо для снижения риска вторичного загрязнения объектов окружающей среды, но также важно предусмотреть целесообразные и эффективные методы утилизации отработанных растворов реагентов. Для решения данной задачи в первую очередь было принято решение установить основные загрязняющие вещества, перешедшие в рабочий раствор реагента.

Так, очевидно, что в раствор переходят органические соединения природного и антропогенного происхождения, что было подтверждено экспериментальными данными. В связи с тем, что анализ химического состава почвогрунтов выявил присутствие металлов в количествах превышающих ПДК, то следующим шагом стала оценка степени перехода металлов, в том числе тяжелых, в отработанный раствор реагента (рисунок 5.4).

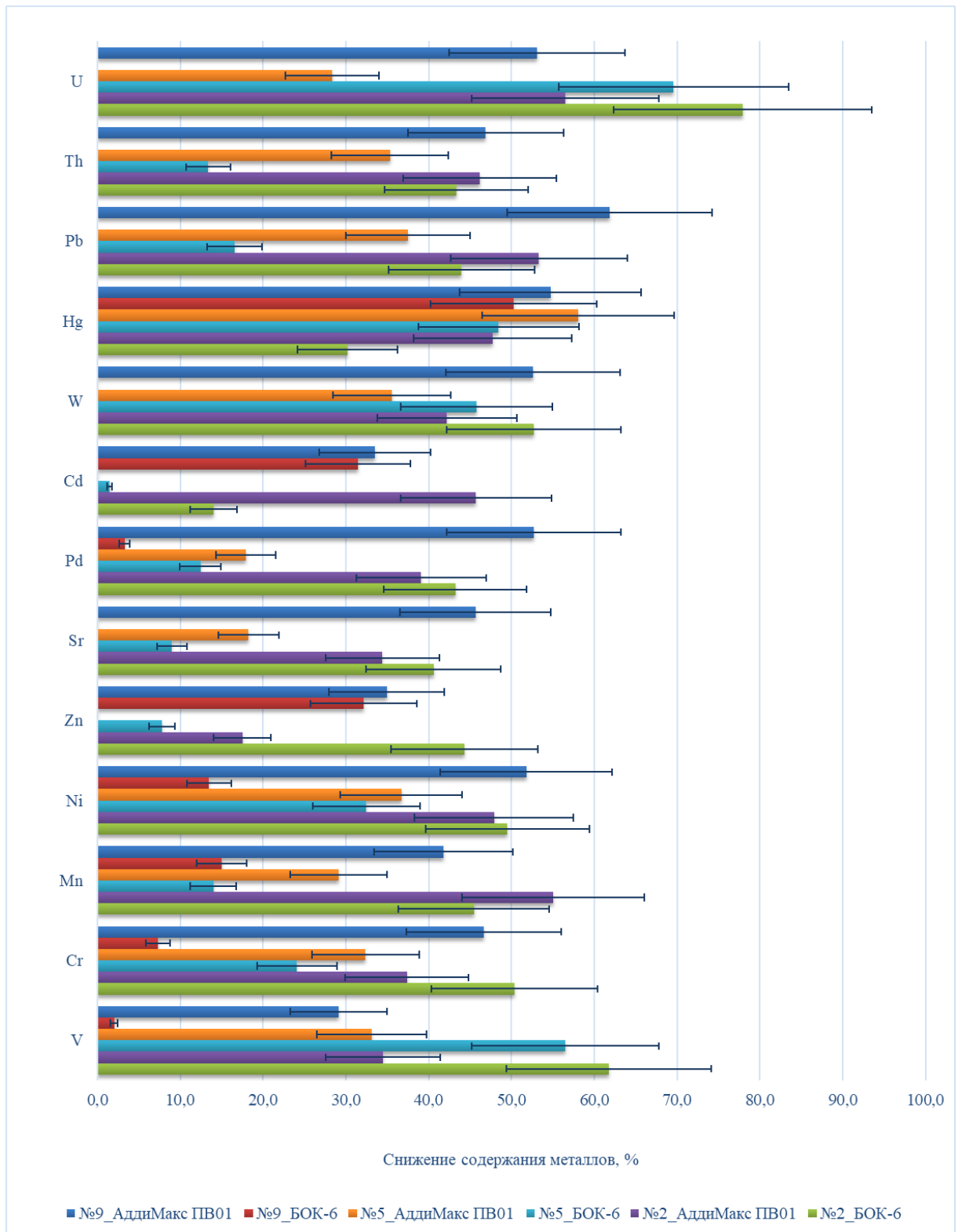


Рисунок 5.4 – Результаты определения снижения содержания металлов в исследуемых почвах после реагентной обработки почвогрунтов

Диаграмма на рисунке 5.4 свидетельствует о том, что отработанные растворы реагентов будут также характеризоваться значительными концентрациями тяжелых металлов в зависимости от типа почв и степени ее полиметаллического загрязнения. А следовательно,

отработанные растворы также будут представлять экологическую опасность, поэтому необходимо предусматривать их очистку.

5.2 Изменение экотоксикологических характеристик нефтешламов в результате реагентной обработки

В связи с тем, что проблема очистки и утилизации нефтешламов по-прежнему остается актуальной ввиду их высокой степени токсичности [207, 208 и др.], после реагентной обработки нефтешламов нами была проведена оценка изменения их экотоксикологических характеристик.

5.2.1 Фитотоксичность

Оценены фитозффекты образцов НШ на проростках двух видов высших растений (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Фитозффекты, наблюдаемые при элюатном и аппликатном способах обработки семян высших растений [209]

Образец НШ		<i>Avena sativa</i>		<i>Raphanus sativus</i>		Фитозффект, %	
		ростки	корни	ростки	корни	среднее	ст. откл.
Необработанные нефтешламы		Полное ингибирование роста и развития					
НШ-1	элюатный	-62,1	-49,4	-20,2	-20,7	-27,20	26,51
	апликатный	-98,5	-91,8	-61,1	-76,6	-80,13	15,72
НШ-2	элюатный	-43,0	-29,4	12,45	-10,45	-21,98	20,21
	апликатный	-96,5	-86,9	-33,4	-51,2	-65,47	26,24
Фитозффект (среднее), %		-75,03	-64,38	-25,56	-39,74	–	–
Фитозффект, ст. откл.		27,11	30,04	30,54	30,06	–	–

Отрицательные значения фитоэффектов как при аппликатном, так и при элюатном фитотестировании на двух видах растений свидетельствуют о токсичности отмытых НШ. Однако по сравнению с токсичностью исходных НШ, при действии которых практически не наблюдали прорастание семян, заметен положительный эффект ПАВ. Наибольшее снижение отрицательного фитоэффекта наблюдали при фитотестировании элюатов отмытых НШ на проростках редьки. В целом же, из приведённых данных видно, что аппликатный способ оказывается почти в три раза чувствительнее, чем элюатный. Рост проростков семян овса заметно больше угнетается нефтепродуктами, а такая тест-функция как длина корней у двудольных чувствительнее, чем длина ростков.

5.2.2 Биотоксичность

Далее была предпринята попытка оценить эффективность снижения содержания токсичных компонентов нефтешламов, обработанных ПАВ марки БОК-6. Исследование токсичности нефтешламов показало, что как до, так и после обработки раствором реагента БОК-6 образцы нефтесодержащих отходов оставались токсичными по отношению ко всем тест-культурам, за исключением бактерий. Расчёты с помощью пробит-анализа показали, что после обработки раствором ПАВ и отмытки части токсичных веществ в ряде случаев у водных экстрактов нефтешламов наблюдается некоторое уменьшение негативного воздействия на живые системы – чем выше значения EC_{50} , тем менее токсичны пробы (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Влияние обработки раствором ПАВ на изменение токсикометрических параметров водных экстрактов нефтешламов [209]

Образец нефтешлама		Тест-организмы			
		<i>Paramecium caudatum</i>		<i>Daphnia magna</i>	
		EC_{50} , %	$NOEC$, %	EC_{50} , %	$NOEC$, %
НШ-1	до ПАВ	2,25	0,08	3,47	0,33
	после ПАВ	3,31	0,11	3,67	0,39
НШ-2	до ПАВ	8,78	0,12	2,21	0,11
	после ПАВ	51,29	0,87	10,64	0,65

Заметны сдвиги в положительную сторону и при анализе значений максимально недействующих концентраций *NOEC*. И для инфузорий, и для дафний после отмывки раствором ПАВ эти значения увеличились, что свидетельствует о снижении токсичности водных экстрактов после обработки реагентом.

Проведенные исследования показывают, что применение физико-химических методов очистки растворами поверхностно-активных веществ лишь в некоторой степени способствует обезвреживанию нефтесодержащих отходов, снижая содержание нефтепродуктов. Однако как экстракт, так и твёрдая фаза обработанных ПАВ нефтешламов превышают пороговый уровень токсичности. Химические реагенты не являются универсальным решением при очистке всех видов нефтесодержащих отходов, хотя и способствуют во многих случаях извлечению дополнительного количества нефтепродуктов и превращению отходов в субстраты более или менее пригодные для их размещения в природной среде [210].

Принципиально, технология применения ПАВ представляется приемлемой для депонирования очищенных отходов в наземных ценозах для постепенной биодegradации органического компонента загрязнений. Однако для оценки ее экономической эффективности в каждом конкретном случае и для определенных видов отходов, загрязнённых нефтепродуктами, необходимы дополнительные исследования.

5.3 Результаты опытно-промышленных испытаний комбинированной технологии рекультивации арктических земель с использованием реагентов на основе поверхностно-активных веществ (на примере ТРПС «Кама»)

5.3.1 Рекультивация нефтезагрязнённых участков

По результатам экспедиционных и камеральных исследований, проведенных в 2018 г. на территории ТРПС «Кама», был разработан план мероприятий рекультивации арктических земель с использованием реагентной обработки почвогрунтов в качестве метода их физико-химической очистки и подготовки к последующей фито- и (или) биоремедиации (в соответствии с планом проведения работ). Выбор *in-situ* технологии реагентной обработки был обусловлен небольшими площадями опытных площадок и значительной удаленностью места

проведения испытаний от крупных поселений, что сделало экономически нецелесообразным транспортировку технологического оборудования *ex-situ* обработки.

Выбор участков проведения мероприятий по рекультивации *in-situ* методами реагентной обработки нефтезагрязненного грунта и био- и фиторемедиации был обусловлен высокой степенью загрязнения участков, сходностью физико-химических характеристик, а также наличием обвалования участков и их ровной поверхностью (таблица 5.4).

- Участок №1. Точка периметра №15, точка отбора проб почвогрунтов №5.
- Участок №2. Точка периметра №16, точка отбора проб почвогрунтов №1.

Таблица 5.4 – Установленные характеристики почвогрунтов

Характеристика почвогрунта	Участок №1	Участок №2
pH	6,1...6,4	6,3
Температура, °C	7,2...8,3	7,2
Интегральный показатель содержания биогенных элементов (NPK)	5...6	6
Содержание нефтепродуктов, г/кг	107±27	39,8±10,0
Содержание глинистой фракции, %	до 30	до 53
Проницаемость	высоко проницаемые	проницаемые
Пористость, %	51	38
Плотность, кг/м ³	2459	2450

Так как участок №1 характеризовался более высокой степенью нефтяного загрязнения, на нем были заложены эксперименты по реагентной обработке почвогрунтов в комбинации с методами биоремедиации. На участке №2 преимущественно проводились работы по био- и фиторемедиации.

На рисунках 5.5 – 5.6 представлены фото выбранных участков.



Рисунок 5.5 – Фотографии участка №1



Рисунок 5.6 – Фотографии участка №2

Описание вариантов сравнительных испытаний, проведенных в июле 2019 г., представлено в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Описание вариантов испытания реагентного метода *in-situ* обработки нефтезагрязненных почвогрунтов

Вариант	Описание
1	2
Участок №1	
1	Внесение торфяного сорбента, минерального удобрения, извести → аэрация
2	Реагентная обработка
3	Реагентная обработка → внесение торфяного сорбента
4	Внесение торфяного сорбента → внесение биопрепарата, минерального удобрения → аэрация

Продолжение таблицы 5.5

1	2
5	Реагентная обработка → внесение торфяного сорбента → внесение биопрепарата, минеральных удобрений, извести → аэрация → посев травосмеси
Участок №2	
6	Внесение торфяного сорбента, минерального удобрения → аэрация
7	Реагентная обработка
8	Внесение торфяного сорбента → внесение биопрепарата → аэрация → посев травосмеси
9	Внесение торфяного сорбента → внесение биопрепарата → аэрация

На рисунке 5.7 показаны схемы проведения очистки нефтезагрязненных участков различными методами и их комбинациями.

Подготовка к проведению работ включала следующие этапы:

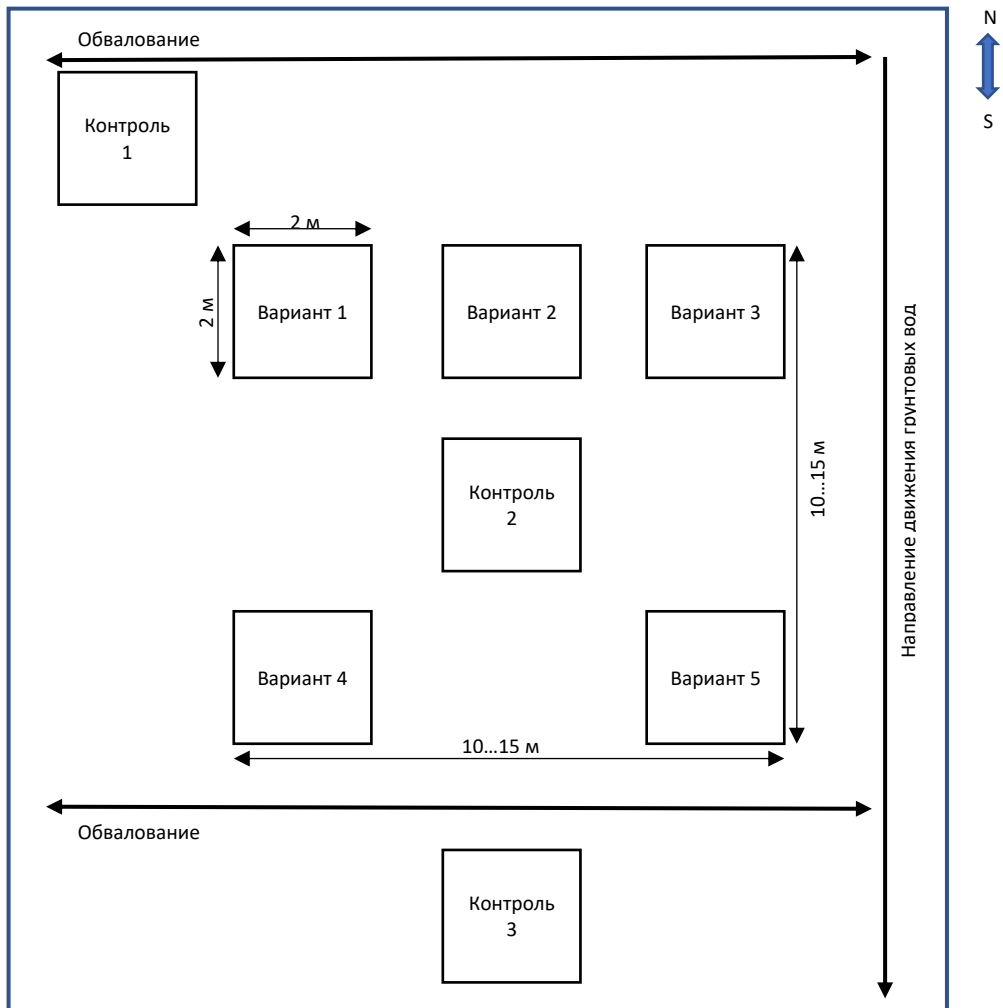
1. Территории участков очищены от мусора, удалены источники «свежего» загрязнения;
2. Прикопами определены глубины залегания грунтовых вод по контуру участков;
3. Зафиксированы показатели pH, температуры почвогрунтов;
4. Отобраны пробы исходных почвогрунтов методом конверта;
5. Приготовлен 5% рабочий раствор реагента на основе ПАВ;
6. Приготовлена и активирована суспензия биопрепарата «DOP-UNI» (ДНЗ), согласно инструкции по применению.

Проведение работ:

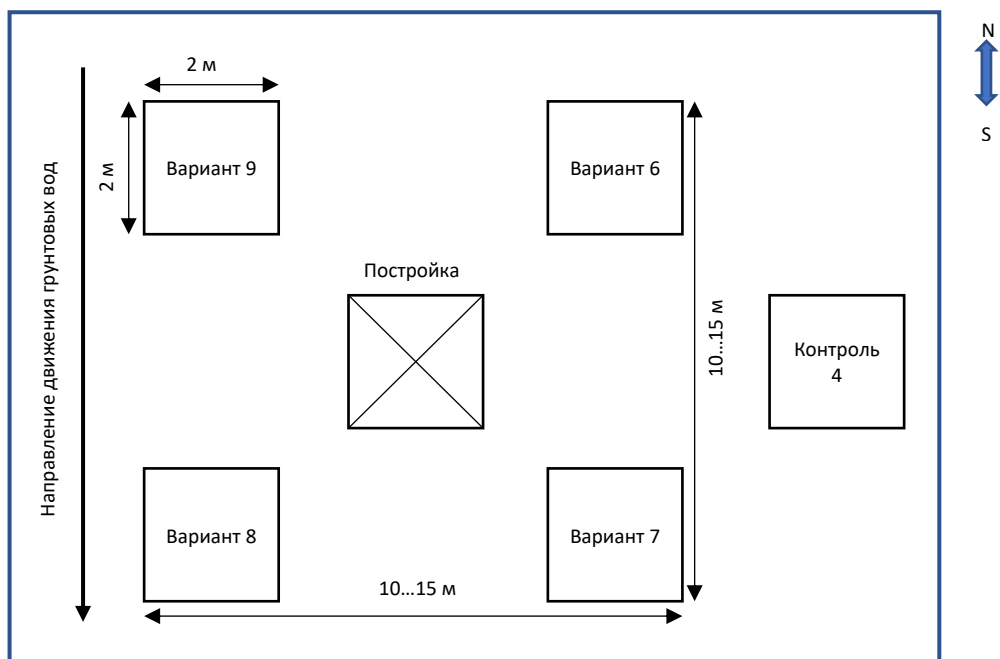
1. Внесение торфяного сорбента, удобрения, извести

Грунт на площадках был перекопан на глубину 2 штыков лопаты, параллельно вносили торфяной сорбент из расчета 1 мешок торфа (16 кг) на 1 участок 2х2 м. Разровняли участок граблями.

Минеральное удобрение вносили в растворенном виде под перекопку, а на участках с избыточным увлажнением – только по поверхности.



а)



б)

а) участок №1; б) участок №2

Рисунок 5.7 – Схема проведения рекультивации с использованием реагентного метода

2. Обработка почвогрунтов раствором реагента

Был снят растительный слой в местах его наличия, со стороны понижения рельефа были выкопаны траншеи до глубины залегания грунтовых вод, установлена система сбора водонефтяной эмульсии (отработанного раствора реагента). Грунт на площадке был перекопан до глубин вертикальной миграции, но не менее 20 см. Грунт был обработан поливом приготовленным рабочим раствором реагента. Соотношение почвогрунт : раствор составляло не менее, чем 1:1. При необходимости производили вторичную обработку. Отобраны пробы обработанного почвогрунта.

По окончанию обработки отработанные растворы очищали отстаиванием и внесением коагулянта, свободные нефтепродукты собирали с поверхности механически и с помощью торфяного сорбента [211, 212]. Собранную нефть, нефтенаполненный сорбент передали для утилизации на установке сжигания отходов на свалке ТКО в п. Мыс Каменный.

3. Внесение биопрепарата

В емкость, оборудованную устройством для барботажа воздуха, наливали воду (+15...30°C), вносили биопрепарат, диаммофоску (N:P:K = 10:26:26) в соотношении 10:1:0,5, соответственно, и перемешивали до полного растворения всех компонентов. Время продувания воздухом суспензии составляло не менее 12 ч. Температура воды при активации суспензии поддерживалась не ниже 20°C [213].

Непосредственно перед применением препарата активированную суспензию разбавили в 100 раз для обработки грунтов. Разбавление производили 3% водным раствором диаммофоски. Рабочую суспензию биопрепарата наносили на почву из расчета 5 л/м² [213].

4. Аэрация

Грунт был перекопан на глубину 2 штыков лопаты, был сформирован микрорельеф из гребней и борозд. Рыхление проводили ежедневно.

5. Фиторемедиация

Так как растительный покров на выбранных участках уничтожен на 50...80% и более, то посев производили после предварительных рекультивационных работ. Перед посевом недостаточно влажные почвы увлажняли на глубину 10 см. Посев проводили в безветренную погоду вручную. Норма высева семян – 50...60 кг/га [214].

При выборе трав, толерантных к нефтяному и полиметаллическому загрязнению, предпочтительным является посев аборигенных видов, например, узколистной пушицы *Eriophorum*. Также были использованы другие фиторемедианты для полярно-тундровой зоны [214].

5.3.2 Первичные результаты *in-situ* реагентной обработки арктических почвогрунтов

В ходе экспедиции 2019 г. территория проведения рекультивационных мероприятий была расчищена от лома, мусора, были удалены видимые источники нефтяного и полиметаллического загрязнения. Ввиду высокого уровня открытой воды в болоте к северу от участка №1 было восстановлено обвалование данного участка, для отвода воды с поверхности участка была создана система каналов и борозд в направлении понижения рельефа.

Приборами экспресс-тестирования почвогрунтов были установлены величина рН, температура и содержание биогенных элементов, определяющие целесообразность и потенциальную эффективность биологических методов рекультивации, а также необходимость внесения извести в тех вариантах, где это предусмотрено планом (пп. 5.3.1). Основные характеристики почвогрунтов на участках №1 и №2 приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Характеристики почвогрунтов исследуемых участков

Вариант	Величина рН	Температура, °С	Показатель содержания биогенных элементов (NPK)
Участок №1			
1	5,8...6,0	12,8...16,7	6...7
2	6,0...5,9	15,6	5...6
3	5,8...6,1	13,9...15,0	5...4
4	5,6...6,8	12,8...18,3	5...0
5	5,9...6,5	15,6...16,7	5...6
Контроль 1	5,5...5,3	19,4...20,6	6...7
Контроль 2	5,8...6,1	15,6...16,7	5
Контроль 3	6,2...6,8	18,9...20,6	0...3
Участок №2			
6	5,6	16,1	7...8
7	5,7...5,3	15,6...16,1	8
8	5,1...5,5	16,1...17,2	7
9	5,3...5,5	15,0...15,6	6...7
Контроль 4	5,8...5,6	14,4...15,6	7

Согласно пп. 2.2.1.1, был проведен анализ исходного содержания нефтепродуктов в почвогрунтах участка №1 (вариант 2) и остаточного содержания нефтепродуктов через неделю после *in-situ* обработки. Установлена эффективность снижения уровня нефтяного загрязнения на $(33,6 \pm 6,0)\%$. Акт испытания комбинированной технологии рекультивации арктических земель с использованием реагентов на основе поверхностно-активных веществ от 30.08.2019 г. представлен в Приложении А.

Выводы по Главе 5

Отмечено полное ингибирование роста овса посевного и редьки масличной при аппликатном тестировании образцов почвы, обработанных БОК-6. Фитоэффекты, вызванные АддиМакс ПВ01, достигали 38%-го уровня ингибирования, как минимального значения, и 16%-го стимулирующего эффекта по сравнению с показателями роста растений в тест-системе с необработанными образцами почвогрунтов

Установлено, что обработка реагентом БОК-6 привела к увеличению общей биотоксичности из-за специфических свойств химического реагента и повышению биодоступности нефтепродуктов и тяжелых металлов. При этом показатели биотоксичности фоновой пробы после ее обработки реагентами АддиМакс ПВ-01 привели к незначительному повышению биотоксичности – на 10...20%, а обработка нефтезагрязненного образца – к снижению биотоксичности до 0%.

Каталазная активность почв ингибировалась после химической обработки реагентом. Активность дегидрогеназ не имеет устойчивых корреляций. По-видимому, ферментативная активность как лабильный фактор должна наблюдаться в динамике и не может использоваться в качестве одного из стабильных критериев для экспресс-оценки химических реагентов.

Таким образом, подход к выбору оптимального реагента на основе ПАВ, предложенный в Главе 4, нашел подтверждение в достигнутых результатах для образцов арктических НЗПГ и нефтешламов. На основе полученных данных о технологических и экотоксикологических аспектах реагентной обработки арктических почвогрунтов предложены мероприятия рекультивации и реабилитации исследуемой территории ТРПС «Кама», реализованных в рамках Соглашения о сотрудничестве №6.17/2019 от 10.06.2019. По предварительным результатам проведенных мероприятий рекультивации установлено снижение уровня нефтяного загрязнения на $(33,6 \pm 6,0)\%$ на участках *in-situ* реагентной обработки (Приложение А).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ограниченная применимость классических методов и подходов к рекультивации нефтезагрязненных земель в условиях Арктики определила актуальность данного исследования, в рамках которого решена проблема выработки подхода к рекультивации земель техногенного загрязнения в Арктике с учетом приоритетности использования экологически безопасных и эффективных технологий и материалов.

Проведен экологический мониторинг территорий и инвентаризация объектов техногенного загрязнения нефункционирующей станции радиорелейной связи «Кама» (Ямало-ненецкий автономный округ, западное побережье Обской губы) в рамках программ комплексных научно-исследовательских арктических экспедиций «Ямал-Арктика 2018» и «Ямал-Арктика 2019». Результаты полевых и камеральных исследований показали наличие участков значительного нефтяного загрязнения, в том числе «исторического», что свидетельствует о достаточно высоком уровне антропогенной нагрузки на данной территории.

Выявлена необходимость проведения рекультивации исследуемой территории на основе оценки полученных данных с использованием разработанной расширенной методики определения приоритетности объекта нефтяного загрязнения. Полученные сведения о физико-химических характеристиках почвогрунтов и о состоянии растительного сообщества позволили предложить использование реагентной обработки арктических почвогрунтов в сочетании с биологическими методами реабилитации территории.

Изучены физико-химические процессы обработки нефтезагрязненных почв поверхностно-активными веществами в лабораторных условиях с использованием модельных почв различной структуры, арктических почвогрунтов и нефтешламов. Определен эффективный и наименее токсичный реагент на основе поверхностно-активных веществ – АддиМакс ПВ01, – представляется возможным его применение в процессах очистки нефтезагрязненных природных грунтов. Исследование эффективности отмыва нефтешламов теми же реагентами показало, что выбор химического реагента для обработки загрязненных нефтью почв индивидуален и должен основываться на результатах предварительных испытаний.

Изучено влияние реагентной обработки арктических почвогрунтов и нефтешламов на экосистемы с использованием биоиндикаторов: высших растений (быстрорастущей редьки масличной *Brassica rapa CrGC* syn. Rbr, овса посевного *Avena sativa* L.), пресноводных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg, ферментов (каталазы и дегидрогеназ).

Проведенная систематизация условий экологически безопасного и эффективного способа обработки поверхностно-активными веществами нефтезагрязненных почв в Арктике позволила разработать универсальный алгоритм принятия решения о выборе экологически безопасного, эффективного ПАВ. Алгоритм включает три категории критериев оценки и сравнения реагентов на основе ПАВ: экологическая безопасность, эффективность, экономическая целесообразность, – предполагающие использование набора вариантивных критериев, предложенных для оценки альтернатив (реагентов).

На основе полученных результатов исследования предложены и проведены в рамках экспедиции в августе 2019 г. мероприятия рекультивации и реабилитации исследуемой территории ТРРС «Кама». Достигнутая в течение первой недели проведения полевых испытаний технологии *in-situ* обработки нефтезагрязненных почвогрунтов эффективность снижения содержания нефтепродуктов составила $(33,6 \pm 6,0)\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wiens, J.A. Oil in the Environment: Legacies and Lessons of the Exxon Valdez Oil Spill / J.A. Wiens. – Cambridge, Cambridge University Press, 2013. – 482 p.
- 2 Геннадиев, А.Н. Нефть и окружающая среда / А.Н. Геннадиев // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2016 – № 6. – С. 30 – 39.
- 3 Лупачёв, А.В. Анализ загрязнения нефтепродуктами и хлорорганическими соединениями почв и грунтов в окрестностях Российских антарктических станций / А.В. Лупачёв, Н.Ф. Деева, Д.Ю. Аладин, С.М. Севостьянов и др. // Теоретическая и прикладная экология. – 2017 – № 2. – С. 49 – 53.
- 4 Экологические основы оптимизированной технологии восстановления нефтезагрязненных природных объектов на Севере / под ред. Г.М. Тулянкина, И.Б. Арчевой. – Сыктывкар, Коми НЦ УрО РАН, 2007 – 140 с.
- 5 Глава 12. Арктическая зона Российской Федерации [Электронный ресурс] / Минприроды РФ [Офиц. сайт]. – URL: <http://www.mnr.gov.ru/upload/medialibrary/683-802.pdf> (дата обращения: 18.05.2019).
- 6 Доклад об особенностях климата на территории Российской Федерации за 2017 год / Росгидромет. – М., 2018. – 69 с.
- 7 Доклад о климатических рисках на территории Российской Федерации / Росгидромет. – Санкт-Петербург, 2017. – 106 с.
- 8 Стратегия защиты окружающей среды Арктики [Электронный ресурс] / Техэксперт [Офиц. сайт]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1902061> (дата обращения: 14.09.2017).
- 9 Соловьянов, А.А. О сохранении природной среды Арктической зоны Российской Федерации / А.А. Соловьянов // Арктика. Экология и экономика. – 2011 – №1. – С. 94 – 103.
- 10 Смиреникова, Е.В. Оценка состояния окружающей среды и обеспечения экологической безопасности в российской Арктике // Управленческое консультирование. – 2018 – №9. – С. 59 – 78.
- 11 Кутинов, Ю.Г. Основные факторы, влияющие на состояние окружающей среды Арктической зоны РФ (АЗРФ) / Ю.Г. Кутинов, З.Б. // Состояние арктических морей и территорий в условиях изменения климата: сб. тезисов Всероссийской конференции с международным участием. – Архангельск: ИД САФУ, 2014. – С. 20 – 21.

12 Соколов, Ю.И. Арктика: к проблеме накопленного экологического ущерба / Ю.И. Соколов // Арктика: экология и экономика. – 2013 – №2 (10). – С. 18 – 27.

13 Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ (редакция 31.12.2017) [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823/ (дата обращения: 04.10.2018).

14 ГОСТ Р 54003-2010. Экологический менеджмент. Оценка прошлого накопленного в местах дислокации организаций экологического ущерба. Общие положения. – М.: Стандартинформ, 2011.

15 Аналитическая записка Федеральной службы по надзору в сфере природопользования по вопросу инвентаризации и учета объектов накопленного экологического ущерба и разработке комплекса мер по его ликвидации с определением механизмов и объемов финансирования этих мер, включая пилотные проекты отработки технологии ликвидации накопленного ущерба [Электронный ресурс]. – URL: <http://rpn.gov.ru/> (дата обращения: 04.10.2018).

16 Установлены критерии выделения приоритетных объектов, накопленный вред окружающей среде на которых подлежит ликвидации в первоочередном порядке [Электронный ресурс] / КонсультантПлюс [Официальный сайт]. – URL: <http://www.consultant.ru/law/hotdocs/51667.html/> (дата обращения: 14.12.2018).

17 Medvedeva, O.E. Technique of the selection of investment projects for elimination of accumulated damage to the environment in the Russian Arctic based on cost-benefit analysis / O.E. Medvedeva, M.A. Vakula // Arctic and North. – 2016 – № 5. – С. 34 – 106.

18 Информационная база государственного реестра объектов накопленного вреда окружающей среде по состоянию на 20.02.2019 [Электронный ресурс] / ФГБУ «ВНИИ Экология» [Официальный сайт]. – URL: <http://www.vniiecolology.ru/index.php/upravlenie-otkhodami/gosudarstvennyj-reestr-ob-ektov-nakoplennogo-vreda-okruzhayushchej-srede> (дата обращения: 20.03.2019).

19 Ликвидация объектов накопленного вреда на территории Арктической зоны [Электронный ресурс] / ФГБУ «ВНИИ Экология» [Официальный сайт]. – URL: http://vniiecolology.ru/images/documents/doklad_SGFokina_01.03.2017%D0%A2.pdf (дата обращения: 20.03.2019).

20 Фокин, С.Г. Реализация мероприятий по ликвидации накопленного вреда окружающей среде в Арктической зоне Российской Федерации [Электронный ресурс] / Материалы доклада VIII Международного форума «Арктика: настоящее и будущее». – URL: http://vniiecolology.ru/images/documents/Arctic_2018.pdf (дата обращения: 11.02.2019).

- 21 Шамраев, А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды / Ф.В. Шамраев, Т.С. Шорина // Вестник ОГУ. – 2009 – №6 (100). – С. 642 – 645.
- 22 Aislabie, J.M. Hydrocarbon Spills on Antarctic Soils: Effects and Management / M.J. Aislabie, M.R. Balks, J.M. Foght, E.J. Waterhouse // ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY. – 2004 – V. 38, № 5. – PP. 1265 – 1274.
- 23 Назаров, А.В. Влияние нефтяного загрязнения почвы на растения / Ф.В. Назаров // Вестник Пермского университета. – 2007 – №5 (10). – С. 134 – 141.
- 24 Ежелев, З.С. Свойства и режимы рекультивированных после разливов нефти почв Усинского района Республики Коми: дис. ... канд. биол. наук: 06.01.03 / Ежелев Захар Сергеевич. – М., 2015. – 142 с.
- 25 Шорина, Т.С. Влияние нефтяного загрязнения на биологическую активность черноземов Оренбургской области / Т.С. Шорина // Вестник ОГУ. – 2009 – №6 (100). – С. 651 – 653.
- 26 Полонская, Д.Е. Влияние уровня нефтяного загрязнения на состав почвенных микроорганизмов / Д.Е. Полонская, С.В. Хижняк, В.И. Полонский, Т.С. Бородулина // Вестник КрасГАУ. – 2011 – №7. – С. 47 – 52.
- 27 Неустроев, М.М. Экологическая оценка нефтезагрязненных мерзлотных почв и разработка способов их биоремедиации: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Неустроев Михаил Михайлович. – Якутск, 2015. – 129 с.
- 28 Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб: «Анатолия», 2000 – 250 с.
- 29 Hong, L. PAH Sorption Mechanism and Partitioning Behavior in Lampblack-Impacted Soils from Former Oil-Gas Plant Sites / L. Hong, U. Ghosh, T. Mahajan, R.N. Zare, R.G. Luthy // Environ Sci Technol. – 2003 – № 37(16). – PP. 3625 – 3634.
- 30 Геннадиев, А.Н. углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) / А. Н. Геннадиев, Ю. И. Пиковский, А. С. Цибарт, М. А. Смирнова // ПОЧВОВЕДЕНИЕ. – 2015 – № 10. – С. 1195 – 1209.
- 31 Hughes, K.A. Oil Pollution in the Antarctic Terrestrial Environment / K.A. Hughes, B. Stallwood // Polarforschung. – 2005 – № 75 (2–3). – PP. 141 – 144.
- 32 Potential environmental impacts of oil spills in Greenland. An assessment of information status and research needs / A. Mosbech (ed.). – NERI Technical Report, No. 415, 2002. – 122 p.
- 33 Постановление Правительства РФ от 10.07.2018 № 800 (ред. от 07.03.2019) О проведении рекультивации и консервации земель (вместе с Правилами проведения

рекультивации и консервации земель) [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=%20319859&fld=134&dst=100000001,0&rnd=0.4631230831478823#09410415692107481> (дата обращения: 25.05.2019).

34 Директива № 2004/35/СЕ Европейского парламента и Совета Европейского Союза Об экологической ответственности, направленной на предотвращение экологического ущерба и устранение его последствий [рус., англ.] (Вместе с <Критериями, деятельностью, информацией и данными, международными конвенциями и документами, относящимися к статьям 2 (1) "а", 3 (1), 4 (2), 4 (4), 18 (1)>) (Принята в г. Страсбурге 21.04.2004) (с изм. и доп. от 23.04.2009). – 2004 – № L143. – 56 с.

35 ГОСТ Р 57447-2017 Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2017.

36 Шейнфельд, С.А. Сборник инновационных решений по сохранению биоразнообразия для нефтедобывающего сектора / С.А. Шейнфельд, П.В. Касьянов. – М.: Изд-во ООО «РА ИЛЬФ», 2015. – С. 167 – 174.

37 Barnes, D.L. Treatment of Petroleum-Contaminated Soil in Cold, Wet, Remote Regions / D.L. Barnes, Sh.R. Laderach, Ch. Shower. – Washington: USDA's TARGET Center, 2002. – 59 p.

38 Y. Si-Zhong Bioremediation of Oil Spills in Cold Environments: A Review / Y. Si-Zhong, J. Hui-Jun, W. Zhi, H. Rui-Xia, et.al. // Pedosphere. – 2009 – № 19(3). – PP. 371 – 381.

39 Thomassin-Lacroix, E.J.M. Biostimulation and bioaugmentation for on-site treatment of weathered diesel fuel in Arctic soil / E.J.M. Thomassin-Lacroix, M. Eriksson, K.J. Reimer, W.W. Mohn // Appl Microbiol Biotechnol. – 2002 – № 59. – PP. 551–556.

40 Camenzuli, D. On-site and in situ remediation technologies applicable to petroleum hydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic / D. Camenzuli, B. L. Freidman // Polar Research. – 2015 – № 34. – PP. 24492 – 24492.

41 Биотехнологии для защиты экосистем Арктики. – М.: ООО «Арктический Научный Центр», «Иннопрактика», 2018.

42 Госэкспертиза одобрила технологию Лукойла по ликвидации разливов нефти в Арктике [Электронный ресурс] / ПАО «НК «ЛУКОЙЛ» [Офиц. сайт]. – URL: <http://www.lukoil.ru/PressCenter/Pressreleases/Pressrelease?rid=335080> (дата обращения: 10.01.2019).

43 Проект «Ранжированный перечень наилучших доступных технологий по очистке загрязненных территорий и ликвидации накопленного экологического ущерба» [Электронный ресурс]. – URL: <http://ecostaff.ru/novosti/2941-ranzhirovannyj-perechen-nailuchshikh-dostupnykh->

tehnologij-po-ochistke-zagryaznennykh-territorij-i-likvidatsii-nakoplenno-ekologicheskogo-ushcherba (дата обращения: 05.10.2018).

44 Filler, D.M. Contamination, regulation, and remediation: an introduction to bioremediation of petroleum hydrocarbons in cold regions. *Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions* / D.M. Filler, I. Snape, D.L. Barnes. – Cambridge University Press, 2008. – 298 p.

45 Information bulletin on the Arctic. 2750 contaminated sites in Arctic // *Polar Star*. – 2009 – № 2/49. – 51 p.

46 Ликвидация накопленного вреда окружающей среде на территории Российской Федерации [Электронный ресурс] / *Круглый стол на тему: «Правовые и организационные проблемы рекультивации объектов накопленного вреда окружающей среде»*. – URL: http://komitet2-21.km.duma.gov.ru/upload/site22/MPR_Tagilova_OA.pdf (дата обращения: 03.03.2019).

47 Фокин, С.Г. «Реализация мероприятий по ликвидации накопленного вреда окружающей среде в Арктической зоне Российской Федерации: Материалы доклада [Электронный ресурс] / С.Г. Фокин // VIII Международный форум «Арктика: настоящее и будущее». – URL: http://vniiecolgy.ru/images/documents/Arctic_2018.pdf (дата обращения: 03.03.2019).

48 Remediation of Oil Polluted Soil in the Arctic – Conference Summary [Electronic source] / Danish Ministry of Defence Estate Agency (MDEA) [Official site]. – URL: http://www.ejendomsstyrelsen.dk/nyheder/Documents/ROPSA%20Translation_final.pdf (assessed: 04/03/2019).

49 Granberg, M. Local contamination in Svalbard. Overview and suggestions for remediation actions / M.E. Granberg, A. Ask, G.W. Gabrielsen. – Norsk Polarinstitutt, 2017. – 52 p.

50 Jorgenson, M.T. Six Strategies for Rehabilitating Land Disturbed by Oil Development in Arctic Alaska / M.T. Jorgenson, M.R. Joyce // *Arctic*. – 1994 – V.47, № 4. – PP. 374 – 390.

51 Chapter 10 Petroleum Hydrocarbons [Electronic source] / AMAP [Official site]. – URL: <https://www.amap.no/documents/download/96/inline> (assessed: 01.05.2019).

52 Шигапов, А.М. Биоремедиация нефтезагрязненных почв органическими компонентами отходов лесозаготовительной промышленности (на примере дерново-подзолистых почв Уральского федерального округа): дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Шигапов Айрат Минимарсылевич. – Екатеринбург, 2016. – 252 с.

53 Chen, T.Y. Application of Oxygen-Releasing Material to Enhance In Situ Aerobic Bioremediation / T.Y. Chen, C.M. Kao, H.Y. Chiou, Y.T. Yu // *Proceedings of the 3rd WSEAS*

International Conference on Mathematical Biology and Ecology, Gold Coast, Queensland, Australia, January 17-19, 2007. – 2007. – PP. 48 – 52.

54 Enhanced Bioremediation Utilizing Hydrogen Peroxide As A Supplemental Source Of Oxygen Laboratory And Field Study [Electronic source] / US EPA [Official site]. – URL: <https://nepis.epa.gov> (assessed: 15.03.2018).

55 Suni, S. Electrokinetically enhanced bioremediation of creosote-contaminated soil: Laboratory and field studies / S. Suni, E. Malinen, J. Kosonen, H. Silvennoinen, et al. // Journal of Environmental Science and Health. – 2007 – Vol. 42, №3. – PP. 277 – 287.

56 Advances in the state of the practice for enhanced in situ bioremediation. Technical Report TR-NAVFAC EXWC-EV-1806 [Electronic source] / Contaminated Site. Clean-Up Information [Official site]. – URL: <https://clu-in.org/download/techfocus/bio/EISB-Advances-2018.pdf> (assessed: 16.04.2019).

57 Agarry, S.E. Enhanced Bioremediation of Soil Artificially Contaminated with Kerosene: Optimization of Biostimulation Agents through Statistical Experimental Design/ S.E. Agarry, C.N. Owabor, R.O. Yusuf // Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. – 2012 – Vol. 3, №3. – 8 p.

58 Tsai, T.T. Enhanced Bioremediation of Fuel-Oil Contaminated Soils: Laboratory Feasibility Study / T.T. Tsai, C.M. Kao, R.Y. Surampalli, H.Y. Chien // Journal of Environmental Engineering. – 2009 – Vol. 135, №9. – PP. 651 – 659.

59 Mohanty, S. Practical Considerations and Challenges Involved in Surfactant Enhanced Bioremediation of Oil / S. Mohanty, J. Jasmine, S. Mukherji // BioMed Research International. – 2013 – Vol. 2013. – 16 p.

60 Churchill, P.F. Surfactant-enhanced bioremediation / P.F. Churchill, R.J. Dudley, Sh.A. Churchill // Waste Management. – 1995 – Vol. 15, №5 – 6. – PP. 371 – 377.

61 Cheng, M. Tween 80 surfactant-enhanced bioremediation: toward a solution to the soil contamination by hydrophobic organic compounds / M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. , et al. // Crit Rev Biotechnol.. – 2018 – №38(1). – PP. 17 – 30.

62 Cecotti, M. Efficiency of surfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil: Link with bioavailability and the dynamics of the bacterial community / M. Cecotti, B.M. Coppotelli, V.C. Mora, M. Viera, et al. // Sci Total Environ. – 2018 – №634. – PP. 224 – 234.

63 Jordan, R.N. Surfactant-Enhanced Bioremediation / R.N. Jordan, A.B. Cunningham // Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment. – 1999 – Vol. 64. – PP. 463 – 496.

64 Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control) Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment. Final Draft (October 2017) [Electronic source] / European IPPC Bureau (EIPPCB) [Official site]. – URL: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/WT/WT_Final_Draft1017.pdf (assessed: 01.06.2019).

65 Lee, L.S. INDOT Guidance Document for In-Situ Soil Flushing / L.S. Lee, X. Zhai, J. Lee. – Purdue University, 2007. – 48 p.

66 Azarmi, R. Type and application of some common surfactants / R. Azarmi, A. Ashjarian // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. – 2015 – № 7(2). – PP. 632 – 640.

67 Zhu, K. Remediation of Petroleum-Contaminated Loess Soil by Surfactant-Enhanced Flushing Technique / K. Zhu, W. Hart, J. Yang // *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. – 2005 – №40. – PP. 1877 – 1893.

68 Urum, K. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils / K. Urum, T. Pekdemir, M. Çopur // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004 – № 276. – PP. 456 – 464.

69 Kłosowska-Chomiczewska, I.E. Biosurfactants – biodegradability, toxicity, efficiency in comparison with synthetic surfactants / I.E. Kłosowska-Chomiczewska, K. Mędrzycka, E. Karpenko // *Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland, TRITA-LWR.REPORT 3031*. – PP. 141 – 149.

70 Franzetti, A. (Bio)surfactant and Bioremediation, Successes and Failures [in *Trends in Bioremediation and Phytoremediation*] / A. Franzetti, I. Gandolfi, G. Bestetti, I.M. Banat. – *Research Signpost*, 2010. – PP 145 – 156.

71 Urum, K. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing / K. Urum, T. Pekdemir // *Chemosphere*. – 2004 – № 57. – PP. 1139 – 1150.

72 Li, G. Evaluation of biodegradability and biotoxicity of surfactants in soil / G. Li, G. Lan, Yo. Liu, Ch. Chen, et al. // *RSC Adv*. – 2017 – № 7. – PP. 31018 – 31026.

73 Guha, S. Multisubstrate biodegradation kinetics of naphthalene, phenanthrene, and pyrene mixtures / S. Guha, C. A. Peters, P. R. Jaffe // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1999 – Vol. 65. – PP. 491 – 499.

74 Mohanty, S. Surfactant-aided biodegradation of NAPLs by Burkholderia multivorans: comparison between Triton X-100 and rhamnolipid JBR 515 / S. Mohanty, S. Mukherji // *Colloids and Surfaces B*. – 2013 – Vol. 102. – PP. 644 – 652.

75 Lanzon, J.B. Partitioning of phenanthrene into surfactant hemimicelles on the bacterial cell surface and implications for surfactant-enhanced biodegradation / J.B. Lanzon, D.G. Brown // *Water Research*. – 2013 – Vol. 47. – PP. 4612 – 4620.

76 Li, J.B. Surfactant mediated biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons / J.L. Li, B.H. Chen // *Material*. – 2009 – Vol. 2. – PP. 76 – 94.

77 Плотникова, М.Д. Перспективы использования водных композиций поверхностно-активных веществ для очистки нефтезагрязненных грунтов / М.Д. Плотникова, М.Г. Щербань, Н.А. Медведева // *Географический вестник*. – 2016 – № 3(38). – С. 114 – 121.

78 Zhu, L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants / L. Zhu, S. Feng // *Chemospher*. – 2003 – Vol. 53, № 5. – PP. 459 – 467.

79 Van Hamme, J.D. Physical and metabolic interactions of *Pseudomonas* sp. strain JA5-B45 and *Rhodococcus* sp. strain F9-D79 during growth on crude oil and effect of a chemical surfactant on them / J.D. Van Hamme, O.P. Ward // *Applied and Environmental Microbiolog*. – 2001 – Vol. 67, №10. – PP. 4874 – 4879.

80 Mathurasa, L. Anionic surfactant enhanced bacterial degradation of tributyltin in soil / L. Mathurasa, C. Tongcumpou, D.A. Sabatini, E. Luepromchai, // *Int. Biodeterior. Biodegrad*. – 2012 – №75.– PP. 7 – 14.

81 Seo, Y. Influence of nonionic surfactant on attached biofilm formation and phenanthrene bioavailability during simulated surfactant enhanced bioremediation / Y. Seo, P.L. Bishop // *Environ. Sci. Technol*. – 2007 – №41. – PP. 7107 – 7113.

82 Moldes, A.B. Ex situ treatment of hydrocarbon-contaminated soil using biosurfactants from *Lactobacillus pentosus* / A.B. Moldes, R. Paradelo, D. Rubinos, R. Devesa-Rey, et al. // *J. Agric. Food Chem*. – 2011 –59. – PP. 9443 – 9447.

83 Mao, X. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review / X. Maoa, R. Jianga, W. Xiaoa, J. Yu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015 – № 285. – PP. 419 – 435.

84 Urum, K. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing / K. Urum, T. Pekdemir // *Chemosphere*. – 2004a – № 57(9). – PP. 1139 – 1150.

85 Chu, W. Remediation of contaminated soils by surfactant-aided soil washing / W. Chu // *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. – 2002 – № 7(1). – PP. 19 – 24.

86 Deshpande, S. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing / S. Deshpande, B.J. Shiau, D. Wade, D.A. Sabatini, et al. // *Wat. Res*. – 1999 – Vol. 33, № 2. – PP. 351 – 360.

87 Zubair, A. Design and optimization of surfactant based enhanced remediation of bunker fuel oil contaminated soil / A. Zubair. – St. John's, Newfoundland, Canada, 2015. – 182 p.

88 In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil. Engineering Forum Issue Paper [Electronic source] / US EPA 542/F-06/013. – URL: www.epa.gov/tio/tsp (assessed: 20.12.2018).

89 Pennell, K.D. Surfactant and Cosolvent Flushing / K.D. Pennell, N.L. Capiro, D. Walker // B.H. Kueper et al. (eds.), Chlorinated Solvent Source Zone Remediation. – New York: Springer Science+Business Media, 2014. – 43 p.

90 Roote, D.S. *In Situ* Flushing. Technology Overview Report. – Pittsburgh, 1997. – 24 p.

91 Friend, D.J. Remediation of Petroleum-contaminated Soils / D.J. Friend. – Washington, 1996. – PP. 34 – 38.

92 Мурыгина, В.П. Разливы нефти растут быстрее чем добыча [Электронный ресурс] / В.П. Мурыгина, М.Ю. Маркарова, С.Я. Трофимов, С.Н. Гайдамака // Экология и жизнь. – URL: <http://www.ecolife.ru/zhurnal/articles/27583/> (дата обращения: 21.01.2019).

93 Kurchenko, A.B. Technology of oil spill treatment and accelerated rehabilitation of swampy soil / A.B. Kurchenko // International oil spill conference. Bioremediation – 1999. – PP. 1079 – 1082.

94 Haigh, S.D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil / S.D. Haigh // Science of The Total Environment. – 1996 – № 185(1 – 3). – PP. 161 – 170.

95 Kuhnt, G. Behavior and fate of surfactants in soil / G. Kuhnt // Environmental toxicology and chemistry. – 1993 – № 12(10). – PP. 1813 – 1820.

96 Беляков, А.Ю. Определение токсического воздействия на почву бурового раствора на углеводородной основе с помощью различных приемов биотестирования / А.Ю. Беляков, Д.С. Головки, Е.В. Плешакова // Известия Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология– Т. 12, Вып. 3 – 2012. – С. 106 – 113.

97 СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения (с изменениями на 2 апреля 2018 года). – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.

98 ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М.: Минздрав России, 2003.

99 Информационное письмо по вопросу нормирования синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) [Электронный ресурс] / Росгидромет. – URL: <http://svgimet.ru> (дата обращения: 01.05.2019).

100 МУ 2.1.7.730-99 Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999.

101 Ying, G.-G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment / G.-G. Ying // Environment International. – 2006 – № 32. – PP. 417 – 431.

102 Cserhati, T. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants / T. Cserhati, E. Forgacs, G. Oros // *Environment International*. – 2002 – № 28. – PP. 337 – 348.

103 Parr, J.F. Effects of nonionic surfactants on root growth and cation uptake [Electronic resource] / J.F. Parr, A.G. Norman. – *American Society of Plant Biologist*, 1964. – PP. 502 – 507. – URL: www.plantphysiol.org (assessed: 29.05.2018).

104 Поклонов, В.А. Фитотоксичность синтетических моющих средств, содержащих поверхностно-активные вещества, при биотестировании на проростках растений / В.А. Поклонов, С.В. Котелевцев, С.А. Остроумов // *Успехи наук о жизни*. – 2013 – № 6. – С. 71 – 78.

105 COMMISSION REGULATION (EC) No 440/2008 [Electronic source] / *European Chemical Agency* [Official site]. – URL: <https://echa.europa.eu/> (assessed: 27.05.2019).

106 Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual. NFESC Technical Report TR-2206-ENV. – Washington, 2002.

107 Deshpande, S. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing / S. Deshpande, B.J. Shiau, D. Wade, D.A. Sabatini, J.H. Harwell // *Wat. Res.* – 1999 – Vol. 33, № 2. – PP. 351 – 360.

108 Приказ МПР РФ от 12.09.2002 № 574 Об утверждении Временных рекомендаций по разработке и введению в действие нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ // «Природно-ресурсные ведомости». – 2002 – № 39.

109 ГОСТ Р 57446-2017 Наилучшие доступные технологии. Рекультивация нарушенных земель и земельных участков. Восстановление биологического разнообразия (с Поправкой). – М.: Стандартинформ, 2017.

110 ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 9 с.

111 ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2008. 6 с.

112 ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб. М.: Стандартинформ, 2008. 11 с.

113 ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-5:2005) Качество почвы. Отбор проб. Часть 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы. М.: Стандартинформ, 2009. 40 с.

114 ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2013. 38 с.

115 ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков». М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. 14 с.

116 ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность (с Изменением № 1). М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 7 с.

117 Р (Рекомендации) 52.24.353-2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. 40 с.

118 МУ (Методические указания) по осуществлению государственного мониторинга водных объектов в части организации и проведения наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов (Приказ Минприроды РФ № 112 от 24.02.2014) [Электронный ресурс] // Консультант-Плюс [Офиц. сайт]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_166247/ (дата обращения: 07.07.2018).

119 Мазиров, М.А. Полевые исследования свойств почв: учеб. пособие к полевой практике для студентов, обучающихся по направлению подготовки 021900 – Почвоведение // М.А. Мазиров, Е.В. Шеин, А.А. Корчагин, Н.И. Шушкевич и др. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2012. – 72 с.

120 EPA method 3545 Pressurized Fluid Extraction (PFE) [Electronic resource] // United States Environmental Protection Agency [Official site]. – URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3545a.pdf> (assessed: 19.06.2016).

121 ПНД Ф 16.1:2.21-98 (издание 2012 года) Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02».

122 ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 (издание 2012 года) Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».

123 SW-846 Test Method 6200 Field portable X-Ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment [Electronic resource]. – URL: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-6200-field-portable-x-ray-fluorescence-spectrometry-determination> (accessed: 01.11.2018).

124 Thermo Fisher Scientific Niton Analyzers. XL3 Analyzer [Version 7.0.1] / User's Guide. – Thermo Fisher Scientific Inc., 2010. – 660 p.

125 ГОСТ 27593-88 Почвы. Термины и определения / Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. – М.: Стандартиформ, 2008. – 13 с.

- 126 ГОСТ 12536-2014 Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – Стандартинформ, 2015. – 22 с.
- 127 ASTM D6913/D6913M-17 Standard Test Methods for Particle-Size Distribution (Gradation) of Soils Using Sieve Analysis. – Clearance Center. – 34 p.
- 128 BAW Code of Practice – Use of Granular Filters on German Inland Waterways (МАК), 2013, A1-1 [Electronic source] / Bundesanstalt fuer Wasserbau [Official site]. – BAW, 2013. – URL: https://izw.baw.de/publikationen/merkblaetter/0/BAWCodeofPractice_Granular_Filters_MAK_2013.pdf (accessed: 04.02.2019).
- 129 ГОСТ 25100-2011 Грунты. Классификация (с Поправками). – М.: Стандартинформ, 2018. – 77 с.
- 130 DIN 19682-2: 2014-07 Bodenbeschaffenheit - Felduntersuchungen - Teil 2: Bestimmung der Bodenart [Electronic source] / Beuth [Official site]. – <https://www.beuth.de/de/norm/din-19682-2/204516790> (assessed: 12.12.2018).
- 131 Flint, L. E., Flint, A. L. Porosity. In: Dane, J. H, Topp, G. C. (Eds.). Methods of Soil Analysis, Part 4. Physical Methods. – SSSA, Inc., Madison, WI, 2002. – PP. 241 – 254.
- 132 Патент РФ 2244685 Способ очистки нефтезагрязненных почв, грунтов и нефтешламов [Электронный ресурс] / Патентный поиск FindPatent.Ru [Официальный сайт]. – URL: <http://www.findpatent.ru/patent/224/2244685.html> (дата обращения: 24.09.2018).
- 133 Хазиев, Ф.Х. Методы почвенной энзимологии / Ф.Х. Хазиев. – М.: Наука, 2005. – 252 с.
- 134 Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. Часть II // Под ред. С.Г. Малахова. – М.: Гидрометеиздат, 1984. – 61 с.
- 135 Трофимова И.Е., Балыбина А.С. Классификация климатов и климатическое районирование Западно-Сибирской равнины // География и природные ресурсы. – 2014 – № 2. – С. 11 – 21.
- 136 Climate data for cities worldwide [Electronic resource] – URL: <https://en.climate-data.org/> (accessed: 05.10.2018).
- 137 Атлас Арктики [Отв. ред. Трешников А.Ф.] – М.: ГУГК, 1985. – С. 140 – 141.
- 138 Алябина, И.О. Ландшафтная структура территории Российской Арктики. Карта М 1:12 000 000. Пояснительный текст / И.О. Алябина // Национальный атлас Арктики. — Роскартография Москва, 2017. — С. 312 – 315.
- 139 Урусевская, И.С. Почвенно-экологическое районирование. Карта М 1:12 000 000. Пояснительный текст / И.С. Урусевская, С.В. Горячкин, И.О. Алябина // Национальный атлас Арктики. — Роскартография Москва, 2017. — С. 282 – 285.

140 Геннадиев, А.Н. Устойчивость почв к загрязнению нефтью и нефтепродуктами. Карта М 1:40 000 000. Пояснительный текст /А.Н. Геннадиев, Ю.И. Пиковский, И.О. Алябина // Национальный атлас Арктики. — Роскартография Москва, 2017. — С. 280.

141 Stolbovoi, V. The IIASA-LUC Project Georeferenced Database of Russia. Volumes 1 and 2: Soil and Terrain Digital Database (SOTER) / Vladimir Stolbovoi, Günther Fischer, Boris Sheremet, Igor Savin. — Laxenburg: International Institute for Applied Systems Analysis, 2016. — 49 p.

142 Атлас почв РФ [Электронный ресурс] // Электронная версия Национального атласа почв Российской Федерации [Официальный сайт]. — URL: <https://soilatlas.ru/arkticheskie-pochvy-arktотundrovуе-pochvy> (дата обращения: 21.02.2019).

143 Сафонов, А.Ф. Проектирование систем земледелия хозяйств / А.Ф. Сафонов. — М.: Изд-во МСХА, 1996. — С. 28 – 29.

144 Анализ состояния среды обитания и здоровья населения Ямало-Ненецкого автономного округа в 2012 году по результатам государственной системы социально-гигиенического мониторинга [Электронный ресурс] // Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека [Официальный сайт]. — URL: <http://89.rospotrebnadzor.ru/s/89/files/directions/monitoring/98793.pdf> (дата обращения: 15.09.2019).

145 Торопов, Г.В. Особенности формирования химического состава природных вод на территории Уренгойского нефтегазодобывающего региона / Г.В. Торопов, В.А. Бешенцев // Вестник Тюменского государственного университета. — № 4 – 2013. — С. 115 – 124.

146 Федеральная экологическая информация Ямало-Ненецкого автономного округа. Характеристика региона [Электронный ресурс] // Федеральная служба по надзору в сфере природопользования [Официальный сайт]. — URL: <http://89.rpn.gov.ru/node/5872> (дата обращения: 15.09.2019).

147 Шишов, Л.Л. Классификация и диагностика почв России / Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимов. — Смоленск: Ойкумена, 2004. — 342 с.

148 Силкин, К.Ю. Геоинформационная система Golden Software Surfer 8 [Учебное пособие для вузов] / К.Ю. Силкин. — Издательско-полиграфический центр ВГУ, 2008. — 66 с.

149 Головатин, М.Г. Современные экологические проблемы полуострова Ямал / М.Г. Головатин, С.П. Пасхальный // Биологические ресурсы ЯНАО и проблемы их рационального использования. — 2009 — №1 (63). — С. 106 – 116.

150 Приказ Минприроды России (Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ) от 02.08.1994 г. №241 Об утверждении Инструкции по

идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/9027398> (дата обращения: 14.09.2019).

151 Liang, F. The compositional analysis of diesel fuel and diesel emissions with GC/MS / F. Liang, M. Lu, Tim Keener, Z. Liu // Proceedings of the Air and Waste Management Association's Annual Meeting and Exhibition. – 2004. – PP. 2267 – 2277.

152 Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics. Fingerprinting and Source Identification [2nd Edition] / Edited by S.A. Stout, Zh. Wang. – Elsevier Inc., 2016. – PP. 131 – 254.

153 Wu, Q. Testing Method of Degrading Heavy Oil Pollution by Microorganisms / Q. Wu, L. Zhao, Аю Ма // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – №111 – 2018. – PP. 1 – 7.

154 Пошибаева, А.Р. Биомасса бактерий как источник углеводов нефти: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13/Пошибаева Александра Романовна. – М., 2015. – 124 с.

155 Петров, А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – С. 208.

156 Лифшиц, С.Х. Трансформация нефтезагрязнения и формирование адаптивной реакции растений в модельном эксперименте с мерзлотной почвой Якутии / С.Х. Лифшиц, О.Н. Чалая, М.М. Шашурин, Ю.С. Глянцева и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011 – № 19. – С. 169 – 178.

157 Гируц, М.В. Дифференциация нефтей и конденсатов по распределению насыщенных углеводов. Сообщение 1. Типы нефтей, определяемые газожидкостной хроматографией / М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе // Нефтехимия. – 2013 – Т. 53, № 4. – С. 243 – 253.

158 Акылбеков, Н.И. Исследование состава и свойств нефти Приаралья / Н.И. Акылбеков, М.Б. Омирзакова, Н.О. Аппвзов // Булатовские чтения. Сборник статей. – 2018. – С. 46 – 50.

159 Одинцова, Т.А. Геохимические маркеры битумоидов вод нефтяных месторождений / Т.А. Одинцова, Б.А. Бачурин // Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика. – 2015 – № 2 (12). – С. 1 – 17.

160 Болотник, Т.А. Новые подходы к определению ракетных керосинов в объектах окружающей среды и растениях методов газовой хромато-масс-спектрометрии: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02/Болотник Тимофей Александрович. – М., 2017. – 160 с.

161 Водяницкий, Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) / Ю.Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2013. – № 7. – С. 872 – 881.

162 Водяницкий, Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. – С. 14 – 15.

163 МУ 2.1.7.730-99 Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999.

164 Водяницкий, Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах / Ю.Н. Водяницкий. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. – 86 с.

165 Касимов, Н.С. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии / Н.С. Касимов, Д.В. Власов // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 5. География. – 2015 – №2. – С. 7 – 17.

166 Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.7.2041-06, ГН 2.1.7.2042-06: Сборник. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.

167 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.

168 Попова, Л.Ф. Тяжелые металлы в почвах евро-арктических территорий / Л.Ф. Попова, М.В. Никитина, Ю.И. Андреева, А.Н. Трофимова и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2019 – Т.63 Вып. 3. – С. 102 – 107.

169 Вишнева, Ю.С. Оценка экологического состояния и степени загрязнения тяжелыми металлами почв Арктики / Ю.С. Вишнева, Л.Ф. Попова // Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки. – 2016 – №2. – С. 96 – 104.

170 Политова, Т.О. Корреляционный анализ факторов, влияющих на отказы трубопроводов тепловых сетей [Электронный ресурс] / Т.О. Политова, Ш.Г. Зиганшин, Р.Р. Саяхова, А.О. Малахов // Инженерный вестник Дона. – 2015 – №3. – URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3278 (дата обращения: 16.05.2019).

171 Игнатов, А.В. Совершенствование управления перевозками с учетом риска возникновения транспортного затора на улично-дорожной сети города: дис. ... канд. техн. наук: 05.22.10 / Игнатов Антон Валерьевич. – Саратов, 2015. – С. 115.

172 Добровольский, В.В. Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – М.: Академия, 2003. – 342 с.

173 Шильцова, Г.В. Тяжелые металлы и сера в почвах Валаамского архипелага / Г.В. Шильцова, Р.М. Морозова, П.Ю. Литинский. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2008. – 109 с.

174 Хозяинова, Н.В. Флора и растительность южных тундр района пос. Новый Порт (полуостров Ямал) / Н.В. Хозяинова, И.Н. Цибарт // ВЭЛЛ. – 2007 – №7. – С. 64 – 77.

175 Телятников, М.Ю. Классификация кустарничковых и моховых тундр полуострова Ямал и прилегающих территорий / М. Ю. Телятников, С. А. Пристяжнюк // Вестник НГУ. Серия: Биология, клиническая медицина. – 2012 – Т.10, №2. – С. 56 – 64.

176 Капелькина, Л.П. Рекультивация земель на болотах при разработке нефтяных месторождений / Л.П. Капелькина, Л.А. Малышкина // Экологическая и промышленная безопасность. – 2015 – №9. – С. 134 – 136.

177 Капелькина, Л.П. Восстановление болотных ландшафтов, нарушенных при разработке нефтяных месторождений / Л.П. Капелькина, Л.А. Малышкина // Новые методы и результаты исследований ландшафтов в Европе, Центральной Азии и Сибири (в пяти томах). Том 5. Планирование, управление и реабилитация ландшафтов /под редакцией академика РАН В.Г.Сычева, Л. Мюллера. – М.: изд-во ФГБНУ «ВНИИ агрохимии», 2018. – С. 192 – 196.

178 Кононов, О.Д. Самозаращение нарушенных оленьих пастбищ в Ненецком автономном округе на примере карьера минерального грунта / О.Д. Кононов, А.И. Попов, С.А. Уваров // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. – 2016 – №6 (55). – С. 34 – 37.

179 Установлены критерии выделения приоритетных объектов, накопленный вред окружающей среде на которых подлежит ликвидации в первоочередном порядке [Электронный ресурс] / КонсультантПлюс [Официальный сайт]. – URL: <http://www.consultant.ru/law/hotdocs/51667.html/> (дата обращения: 14.12.2018).

180 Directive 2014/52/EU of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 amending Directive 2011/92/EU on the assessment of the effects of certain public and private projects on the environment [Electronic source] / European Commission [Official site]. – URL: <http://ec.europa.eu/environment/eia/pdf/Revised%20EIA.pdf> (assessed: 01.06.2019).

181 ГОСТ Р ИСО 14015-2007 Название: Экологический менеджмент. Экологическая оценка участков и организаций. Официальное издание. – М.: Стандартинформ, 2009.

182 IS/ISO 14015: Environmental Management - Environmental Assessment of Sites and Organizations (EASO). – 18 p.

183 Адрихин, П.Г. Почвы Воронежской области, их генезис, свойства и краткая агропроизводственная характеристика / П.Г. Адрихин. – Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1963. – 264 с.

184 ГОСТ Р ИСО 22030-2009 Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. – М.: Стандартинформ, 2010. – 20 с.

185 Изосимов, А.А. Физико-химические свойства, биологическая активность и детоксирующая способность гуминовых препаратов, отличающихся генезисом органического сырья: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Изосимов Алексей Анатольевич. – М., 2016. – 148 с.

186 Попов, А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов. – СПб., Изд. С., 2004. – 248 с.

187 ГОСТ 23740-2016 Грунты. Методы определения содержания органических веществ. – М.: Стандартинформ, 2019.

188 NFESC Technical Report TR-2206-ENV Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual [Electronic resource] / EOS Remediation [Official site]. – URL: <http://www.eosremediation.com/download/Source%20Zones/SEAR/SEAR%20Design%20Manual.pdf> (accessed: 09.10.2018).

189 Zubair A. Design and optimization of surfactant based enhanced remediation of bunker c fuel oil contaminated soil / A. Zubair. – St. John's, Newfoundland, Canada, 2015. – 182 p.

190 Куликова, О.А. Использование реагентов на основе поверхностно-активных веществ для очистки почв от нефтяного загрязнения / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, Д.И. Брадик, Е.П. Кудрова // Химия и технология топлив и масел. – 2018 – №6. – С. 47 – 52.

191 Антонович, Е.Н. Генезис и уровни познания структуры триады в философии / Е.Н. Антонович // Территория новых возможностей. – 2014 – №1 (24). – С. 80 – 98.

192 Hussen, A.M. Principles of Environmental Economics [2nd edition] / A.M. Hussen. – USA, New York, 2004. – 344 p.

193 Kumar, A. Sustainable Product Design: A Review / A. Kumar, N. Chaudhary, T. Singh // International Journal of Electronics and Communication Technology. – 2014 – Vol.5, №1. – PP. 49 – 52.

194 Постановление Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры № 466-п Об утверждении регионального норматива «Допустимое остаточное содержание нефти и нефтепродуктов в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории Ханты-Мансийского Автономного Округа – Югры» (с изменениями на: 22.07.2016). – Собрание законодательства ХМАО-Югры № 12(ч.2), ст.1892 от 31.12.2004.

195 Постановление Правительства Республики Коми №268 О Нормативах допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории Республики Коми (с изменениями на 2 июля 2018 года) [Электронный ресурс] / Техэксперт [Официальный сайт]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/424055601> (дата обращения: 22.03.2019).

196 Новоселова, Е.И. Влияние тяжелых металлов на активность каталазы разных типов почв // Е.И. Новоселова, О.О. Волкова // Известия ОГАУ. – 2017 – №2 (64). – С. 190 – 193.

197 Даденко, Е.В. Применение показателей ферментативной активности при оценке состояния почв под сельскохозяйственными угодьями / Е.В. Даденко, М.А. Прудникова, К.Ш.

Казеев, С.И. Колесников // Известия Самарского научного центра РАН. – 2013 – Т.15, №3 – 4. – С. 1274 – 1277.

198 Сулейманов, Р.Р. Ферментативная активность и агрохимические свойства лугово-аллювиальной почвы в условиях нефтяного загрязнения / Р.Р. Сулейманов, Т.А. Абдрахманов, З.А. Жаббаров, Л.Т. Турсунов // Самарская Лука. – 2007 – Т.16, №3 (21). – С. 575 – 580.

199 Михайлова, А.А. Эколого-биологические особенности загрязнения нефтепродуктами почв Архангельска: уч. пос./ А.А. Михайлова, Л.Ф. Попова, Е.Н. Наквасина. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2016. — 150 с.

200 Белоуслов, А.А. Белоусов А.А. Оценка активности каталазы чернозема выщелоченного при разных способах основной обработки // Вестник КрасГАУ. – 2015 – №11. – С. 10 – 16.

201 Коротченко, И.С. Детоксикация тяжелых металлов (Pb, Cd, Cu) в системе «почва-растение» в лесостепной зоне Красноярского края / И.С. Коротченко, Н.Н. Кириенко. – Красноярск: КрасГАУ, 2012. – 249 с.

202 Мязин, В.А. Изменение ферментативной активности почвы при её загрязнении нефтепродуктами / В.А. Мязин // Актуальные проблемы региональной экологии и биодиагностика живых систем: Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции-выставки инновационных экологических проектов с международным участием. (г. Киров, 26–28 ноября 2013 г.). – Киров: Изд-во ООО «Веси», 2013.

203 Ogbolosingha, A. Variation of Lipase, Catalase and Dehydrogenase Activities during Bioremediation of Crude Oil Polluted Soil / A. Ogbolosingha, O.R. Chibueze, E. Essien // Journal of Environment and Earth Science. – 2015 – Vol.5, №14. – PP. 128 – 141.

204 Kaczyńska G, Soil Dehydrogenases as an Indicator of Contamination of the Environment with Petroleum Products / G. Kaczyńska, A. Borowik, J. Wyzkowska // Water Air Soil Pollution – 2015 – №226 (11). – PP. 372.

205 Riffaldi, R. Soil Biological Activities in Monitoring the Bioremediation of Diesel Oil-Contaminated Soil / R. Riffaldi, R. Levi-Minzi, R. Cardelli, S. Palumbo, A. Saviozzi // Water, Air, and Soil Pollution. – 2006 – №170. – PP. 3 – 15.

206 Руководство по определению ферментативной активности торфяных почв и торфов / Л.И. Инишева, С.Н. Ивлева, Т.А. Щербакова. – Томск: Изд-во том. ун-та, 2002. – С. 22 – 25.

207 Мазлова, Е.А. Разработка комплекса природоохранных технологий обезвреживания отходов предприятий нефтеперерабатывающей отрасли: дис. ... д-ра техн. наук: 03.00.16 / Мазлова Елена Алексеевна. – Москва, 2002. – С. 363.

208 Колобова, Е.А. Утилизация нефтешламов резервуарного типа в изоляционный композит на основе серы для полигонов хранения промышленных и бытовых отходов: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Колобова Екатерина Александровна. – Пенза, 2015. – 138 с.

209 Куликова, О.А. Экотоксикологические характеристики нефтезагрязненных грунтов (шламов) после их реагентной обработки / О.А. Куликова, В.А. Терехова, Е.А. Мазлова, Ю.А. Нишкевич, К.А. Кыдралиева // Теоретическая и прикладная экология. – 2019 – №3. – С. 53 – 58.

210 Алексеев А.А., Ивановская А.И., Алексеев А.И. Проблемы обращения с отходами, загрязнёнными нефтепродуктами, и пути их решения // Нефтепромысловое дело. – 2007 – № 4. – С. 128 – 129.

211 Куликова, О.А. Исследование эффективности очистки пластовых вод от растворенных органических примесей / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, И.А. Мерициди, Д.И. Брадик // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2017 – № 4. – С.13 – 18.

212 Куликова, О.А. Принципиальные подходы к комплексной очистке пластовых вод / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, Д.И. Брадик // Экология и промышленность России. – 2017 – №10. – С. 28 – 33.

213 Инструкции по применению препарата «DOP» [Электронный ресурс] / ООО «Лаборатория Микробных Технологий» [Офиц. сайт]. – URL: <https://dop-uni.ru/instructions> (дата обращения: 25.05.2019).

214 РД 39-00147105-006-97 Инструкция по рекультивации земель, нарушенных и загрязненных при аварийном и капитальном ремонте магистральных нефтепроводов / утв. ОАО АК «Транснефть» 06.02.1997.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**АКТ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ КОМБИНИРОВАННОЙ
ТЕХНОЛОГИИ РЕКУЛЬТИВАЦИИ АРКТИЧЕСКИХ ЗЕМЕЛЬ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
(НА ПРИМЕРЕ ТРПС «КАМА»)**



АКТ
испытания комбинированной технологии
рекультивации арктических земель с использованием реагентов
на основе поверхностно-активных веществ

г. Салехард

«30» августа 2019 года

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в период 15 - 26 июля 2019 г. в рамках Соглашения о сотрудничестве №6.17/2019 от 10 июня 2019 г. студентами и аспирантами РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, под руководством аспиранта Куликовой О.А. были проведены испытания комбинированной технологии рекультивации арктических земель с использованием реагентов на основе поверхностно-активных веществ, разработанной на кафедре Промышленной экологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Технология была испытана на территории нефункционирующей тропосферной растворительной станции «Кама» (ТРПС 2-103 мыс Каменный, Ямало-Ненецкий АО). Территория характеризуется наличием участков нефтяного загрязнения.

В ходе проведения испытаний 4 площадки обработано реагентом на основе ПАВ методом *in-situ*, в том числе в сочетании с проведением дополнительных мероприятий: внесения торфяного сорбента, минеральных удобрений, биоремедиации (внесение биопрепарата) и фиторемедиации (посев морозоустойчивой травосмеси).

Показано:

1. Испытанная технология рекультивации арктических земель позволяет снизить уровень нефтяного загрязнения почвогрунтов на 33,6% при прогнозируемом дальнейшем снижении уровня загрязнения до безопасного в результате стимуляции естественных процессов самоочищения и/или стимуляции процессов микробиологического разложения нефтепродуктов внесенным консорциумом нефтеокисляющих микроорганизмов.

2. Обработано 3 т (1,2 м³) нефтезагрязненного грунта *in-situ* методами с использованием реагентной обработки грунта в качестве первого этапа рекультивации.

Представители ИП «Центр освоения Арктики»:

Директор

А. Н. Уминков

Начальник отдела
Подготовки мероприятий

С. С. Тимошенко

Заведующий научно-исследовательским
сектором ГКУ ЯНАО «Научный центр изучения
Арктики»

Р. А. Колесников

Представители РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина:

Проректор по научной работе, проф., д.т.н.

Д.Ф. МАКСИМЕНКО
А.Н. Мурышкин

Профессор, д.т.н.

Е.А. Мадлова

Аспирант

О.А. Куликова

