

*На правах рукописи*

КУЛИКОВА Ольга Алексеевна

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

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» на кафедре промышленной экологии.

**Научный руководитель:** доктор технических наук,  
профессор **Мазлова Елена Алексеевна**

**Оппоненты:** **Плешакова Екатерина Владимировна**  
доктор биологических наук, профессор  
кафедры биохимии и биофизики, Саратовский  
национальный исследовательский  
государственный университет имени  
Н.Г. Чернышевского

**Будников Борис Олегович**  
кандидат географических наук, ведущий  
научный сотрудник, ООО «Научно-  
исследовательский институт природных газов  
и газовых технологий – ООО «Газпром  
ВНИИгаз»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Пушкинский государственный  
естественно-научный институт»

Защита состоится «17» декабря 2019 г. в 10:00 часов в ауд. 202 на заседании диссертационного совета Д 212.200.12 в ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» и на сайте <http://www.gubkin.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.200.12  
доктор химических наук,  
доцент

Л.В. Иванова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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. Восстановление природных объектов в условиях Арктики при загрязнении высокотоксичными нефтепродуктами, которые характеризуются низкой скоростью фото- и биodeградации, остаются серьезной экологической проблемой, угрожающей распространением в окружающей среде опасных компонентов, в частности, в подземных водах и пищевых цепях. 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.

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 зачастую не приспособлены к уникальным арктическим условиям. До настоящего времени на практике наиболее распространенными являются методы, основанные на термической и физико-химической обработке.

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 (ПАВ), – 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 связи с этим, 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  $C_{11}...C_{23}$  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 опробование<sup>1</sup> 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 и принятых нормативных документов.

---

<sup>1</sup> Отбор проб, согласно СП 438.1325800.2019 Инженерные изыскания при планировке территорий. Общие требования.

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.

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 лидирующих отечественных и зарубежных научных групп изучаемой области: компиляцией разнообразных инструментов, способов и приемов научного исследования, применением методов математической статистики для определения правильности 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) «Нефтепромышленная

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 29<sup>th</sup> 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 № 6.6/2018 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:

**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. Выполнен анализ теоретического материала по теме исследования, проведены полевые и лабораторные исследования, 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, сотрудниками и студентами, работавшими совместно с автором при проведении исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи исследования.

**В главе 1** приведены результаты анализа литературных данных о последствиях нефтяного загрязнения для арктических экосистем и проблемы ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде (НВОС) в условиях Арктики. Приведены сведения о современных подходах к рекультивации нефтезагрязненных земель, применимых для реабилитации территорий Крайнего Севера и Арктики, включая обзор мирового и российского опыта проведения работ по ликвидации объектов НВОС в Арктике. Показана потенциальная эффективность использования реагентов на основе ПАВ в процессах рекультивации нефтезагрязненных земель; отмечена возможность вторичного загрязнения объектов окружающей среды при необоснованном выборе ПАВ.

Рассмотрены принципиальные особенности технологического процесса реагентной обработки нефтезагрязненных почвогрунтов методами *in-situ* и *ex-situ*. Проведена оценка сведений о влиянии ПАВ на окружающую среду, включая потенциальное ингибирование показателей жизнедеятельности аборигенных и чужеродных микроорганизмов-нефтедеструкторов. Приведены основные критерии выбора реагентов на основе ПАВ, используемых для очистки нефтезагрязненных почвогрунтов (НЗПГ). Выявлена недостаточная разработанность инструментов нормативно-правового регулирования процессов выбора и использования ПАВ.

**В главе 2** описаны методы полевых и камеральных исследований территории НВОС – нефункционирующей тропосферной радиорелейной станции «Кама» (ТРРС «Кама»), расположенной вблизи п. Мыс Каменный (Карское море, Обская губа, юго-восточный Ямал).

В диссертационном исследовании использовались аттестованные методики анализа Государственной системы измерений (ГОСТ), природоохранные нормативные документы федеративные (ПНД Ф), руководящие документы (РД),

методики федерального реестра (ФР) и международные стандарты (US EPA, ASTM, ISO), а также общепринятые подходы и процедуры.

Уровни нефтяного загрязнения были установлены методом ускоренной экстракции нефтепродуктов из образцов *n*-гексаном с последующей очисткой экстракта методом колоночной хроматографии и измерением интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Качественный анализ компонентного состава органического вещества почвенных образцов проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием в качестве растворителя смеси дихлорметана и ацетона в соотношении 1:1 (об.). Элементный состав проб определялся методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. По стандартизированным методам анализа установлены физические характеристики исследуемых почвогрунтов: гранулометрический состав, плотность и пористость.

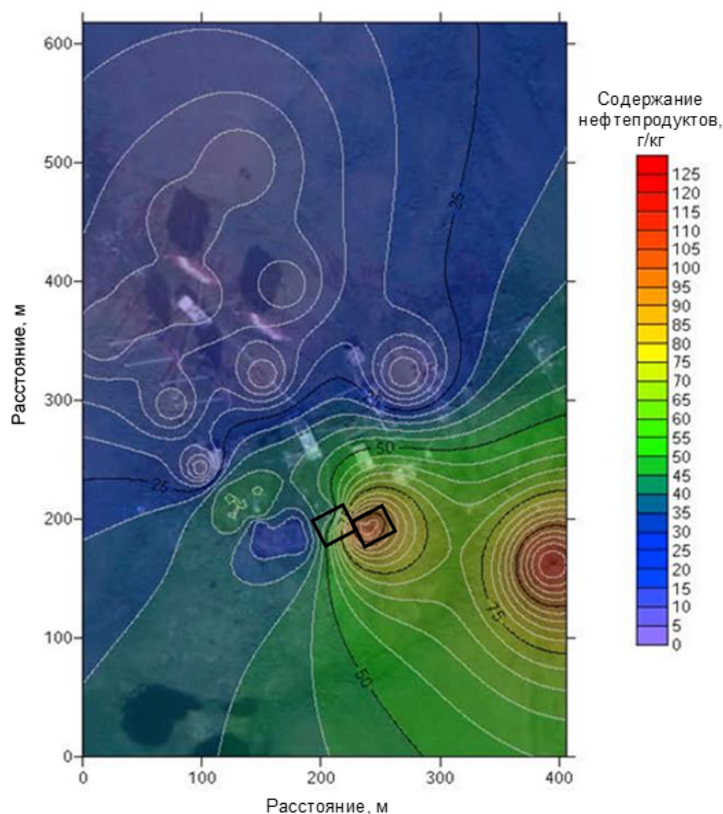
Для оценки относительного изменения содержания металлов в растворимых формах, способных перейти в раствор ПАВ в процессе обработки почвогрунта, был проведен полуколичественный анализ исходных и обработанных образцов арктических почвогрунтов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Экотоксикологические характеристики исследуемых 10 марок реагентов на основе анионных и неионных ПАВ и почвогрунтов были определены по показателям хронической и острой фитотоксичности по отношению к двум видам высших растений: быстрорастущая редька масличная – *Brassica rapa CrGC* syn. Rbr и овес посевной – *Avena sativa* L.; острой биотоксичности в тест-системе с пресноводными инфузориями *Paramecium caudatum* Ehrenberg; изменения ферментативной активности почв с использованием ферментов класса оксидоредуктаз: каталазы и дегидрогеназ.

**В главе 3** представлены результаты экологического мониторинга территории ТРПС «Кама», расположенной вблизи п. Мыс Каменный, проводимого в ходе экспедиционных работ 2018 г. Выявлены признаки локального нефтяного загрязнения обследуемой территории. Показано, что концентрации нефтепродуктов в воде не превышают установленные уровни предельно-допустимых концентраций (ПДК) для всех видов водопользования. 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. Для определения вертикальной миграции нефтяного загрязнения в толще грунта были заложены почвенные разрезы в месте без признаков загрязнения и на участке расположения бывшего склада горюче-смазочных материалов (ГСМ). Определено, что почвы относятся к тундровым глеевым почвам, для которых характерно высокое содержание оксидов железа и алюминия. 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. Для изучения распространения органических загрязнителей были отобраны пробы почвогрунтов с трех уровней: на глубине 0...20 см, 20...40 см и 40...70 см.

Полученные данные о распределении нефтяного загрязнения почвогрунтов на исследуемой территории графически отображены (рисунок 1) с помощью программного обеспечения Surfer 16 с использованием метода интерполяции «Степень обратного расстояния» («Inverse Distance to a Power»).



□ – выбранные участки проведения планируемых на 2019 г. испытаний

Рисунок 1 – Установленные уровни нефтяного загрязнения почвогрунтов, 2018 г.

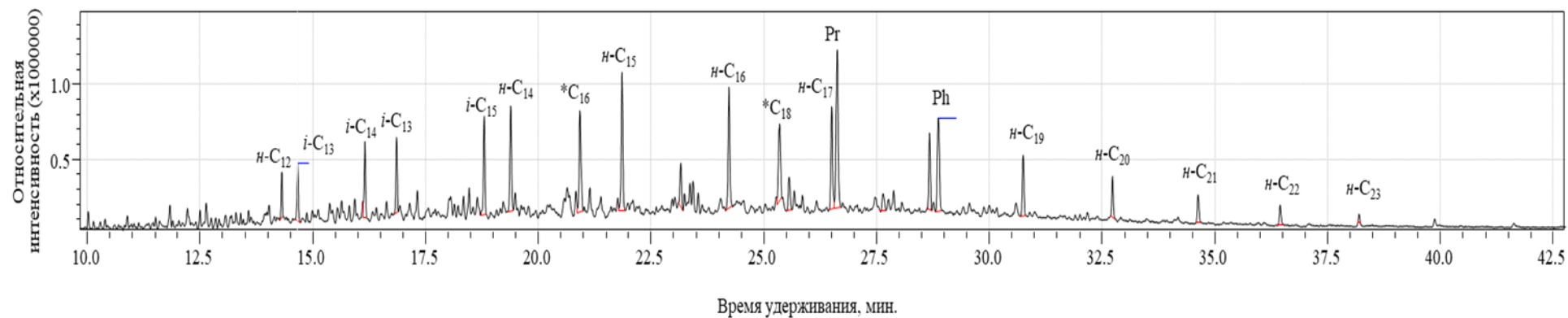
Визуализация данных о нефтяном загрязнении почвогрунтов позволила выбрать участки проведения испытаний в ходе экспедиционных работ, проведенных в июле 2019 г.

Анализ компонентного состава органического вещества исследуемых почвогрунтов показал, что для пробы, отобранной на месте бывшего склада ГСМ, и приповерхностной пробы на участке заложения разреза характерно распределение *n*-алканов  $C_{12} \dots C_{23}$  и  $C_{12} \dots C_{20}$  (рисунок 2), что, по всей видимости, указывает на загрязнение дизельным топливом.

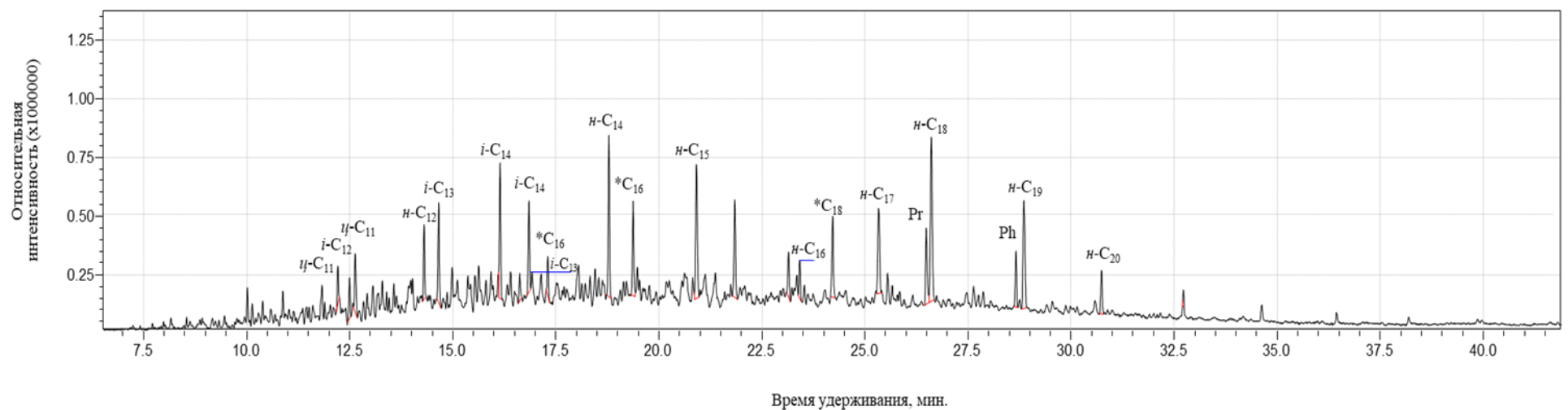
Исследуемые пробы представлены преимущественно углеводородами средних молекулярных масс, что может быть обусловлено протеканием естественных процессов деградаци и трансформации органических веществ под действием физических, химических и биологических факторов воздействия. Идентифицированы метилалканы и регулярные изопреноидные алканы (изопрены), включая пристан и фитан, являющиеся продуктами распада фитола – изопреноидного спирта в составе хлорофилла растений. Отмечено уменьшение относительной интенсивности пиков органических веществ и изменение их качественного состава, отражающийся в снижении количества разветвленных углеводородов, с увеличением глубины отбора проб в месте заложения почвенного разреза. Это обусловлено разделением и удержанием веществ в зависимости от их молекулярной массы и строения в процессе вертикальной миграции загрязнителей через толщу почвогрунта.

Определен элементный состав отобранных проб почвогрунтов. Для оценки техногенности элементов в составе проб почвогрунтов, отобранных на территории ТРПС «Кама» были рассчитаны коэффициенты концентрации  $K_c$  каждого элемента относительно его кларка в верхней части земной коры, уровней ПДК и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) для нормируемых показателей валового содержания элементов в почве и фонового значения содержания элемента. Установлено, что для территории ТРПС «Кама» характерно загрязнение техногенной серой, подтверждаемое рядами накопления элементов, построенным по рассчитанным коэффициентам концентрации элементов. Так как в ходе мониторинга территории станции в качестве основного источника загрязнения были установлены объекты хранения ГСМ, то был проведен простой линейный корреляционно-регрессионный анализ содержания химических элементов и уровня нефтяного загрязнения почвогрунтов.

а)



б)



а) проба почвогрунта, отобранная на месте бывшего склада ГСМ; б) приповерхностная проба, отобранная на участке заложения разреза  
 $n-C_n$  –  $n$ -алканы;  $i-C_n$  –  $i$ -алканы;  $*C_n$  – изопрены; Pr – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан); Ph – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан);  
 $\zeta-C_n$  – алкилцикланы; \* – продукты конденсации

Рисунок 2 – Хроматограммы органической составляющей исследуемых почвогрунтов

Выявлено 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 или продукты их сжигания. 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, в первую очередь, содержанием природных минералов цинка, присущих для глинистых почвогрунтов, в частности сульфида цинка ZnS.

Определение физических характеристик почвогрунтов позволило классифицировать их как плотные, что предполагает использование *ex-situ* технологий отмыва НЗПГ. Однако значительная удаленность территории и незначительность загрязненных площадей делает более целесообразным применение *in-situ* технологий обработки почвогрунтов. Анализ различных подходов к оценке территорий техногенного загрязнения позволил разработать расширенную методику оценки приоритетности объектов техногенного воздействия на территории Арктической зоны России и Крайнего Севера по различным критериям. В качестве примера использования данной методики была проведена оценка приоритетности исследуемой территории и п. Амдерма, расположенного в сходной климатической зоне и характеризующегося большими площадями техногенного загрязнения и объемами отходов. 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.

**В главе 4** получены данные об эффективности снижения содержания органических соединений в результате их реагентной обработки растворами ПАВ (на примере модельных почв) и установлены экотоксикологические характеристики исследуемых реагентов на основе ПАВ. Исследование способности ряда анионных и неионных ПАВ вымывать нефтяные и природные органические соединения показало значительное влияние pH рабочего раствора на показатели эффективности реагентной обработки, так наибольшая эффективность обработки загрязненных нефтью почв достигается при использовании моющих растворов с pH в щелочной области значений (БОК-6, АддиМакс ПВ-01). Заметны различия в солубилизации 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 как технологии реагентной обработки НЗПГ могут предполагать возврат очищенных почвогрунтов в окружающую среду, риск вторичного загрязнения диктует необходимость оценки био- и фитотоксичности<sup>2</sup> используемых реагентов. Нами установлено, что наименьшую токсичность проявляют реагенты марок Стенор 25P15E10 и АддиМакс ПВ01; представляется возможным их применение в процессах очистки НЗПГ. Высокая биотоксичность (ЛК = 0,1...1,0 мг/дм<sup>3</sup>) некоторых ПАВ указывает на то, что данные реагенты следует использовать ограниченно – например, для очистки нефтешламов, которые не предполагают их возврата в окружающую среду для дальнейшей рекультивации.

Результаты 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 и арктических почвогрунтов был использован программный продукт Logical Decisions v.7.2. Аналогично триадному принципу и принятому в мировой практике «зеленой» экономики, устойчивого развития принципу трех «Е» (Environment, Economical feasibility, social Equitability), предложены три категории критериев оценки и сравнения реагентов: экологическая безопасность, эффективность, экономическая целесообразность. Декомпозиция данных категорий предполагает вариативность выбираемых критериев для оценки. Как было выявлено в ходе анализа литературных данных, критерии оценки экологически безопасной применимости химических реагентов не регламентированы жестко, таким образом, руководствуясь результатами проведенного литературного обзора накопленного научного и практического опыта, нами рекомендован выбор нескольких критериев. Так, для сравнительного анализа 10 альтернатив (ПАВ) нами были выбраны следующие критерии:

1) Экологическая безопасность:

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

---

<sup>2</sup> Для удобства разделения двух способов оценки экотоксичности при использовании высших растений в работе употребляется термин «фитотоксичность», а при использовании тест-организмов гидробионтов – «биотоксичность».

## 2) Эффективность:

– средняя эффективность снижения содержания нефтяных углеводородов (модельные эксперименты);

## 3) Экономическая целесообразность:

– доступность на рынке, возможность регенерации.

Ранжирование альтернатив проводилось на основе полученных в ходе исследования данных. Результирующая диаграмма (рисунок 3) 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. 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 известные реагенты, так и новые разработки, не представленные на рынке. Таким образом, наиболее целесообразным выбором с позиций вопросов экологической безопасности и эффективности являются реагенты марок АддиМакс ПВ01 и БОК-6.

### Выбор реагента на основе ПАВ

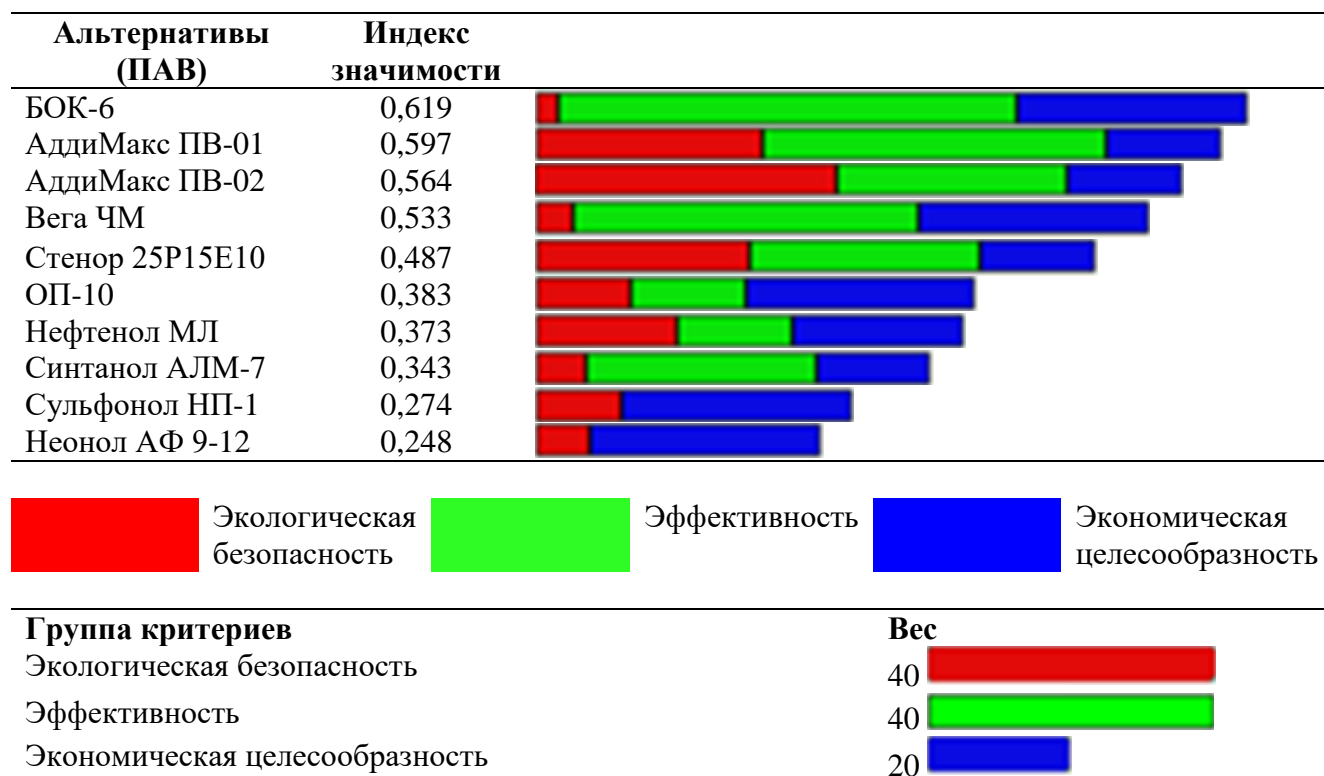


Рисунок 3 – Ранжированная диаграмма альтернатив



Так как направления использования реагентов на основе ПАВ включают возможность их применения 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).

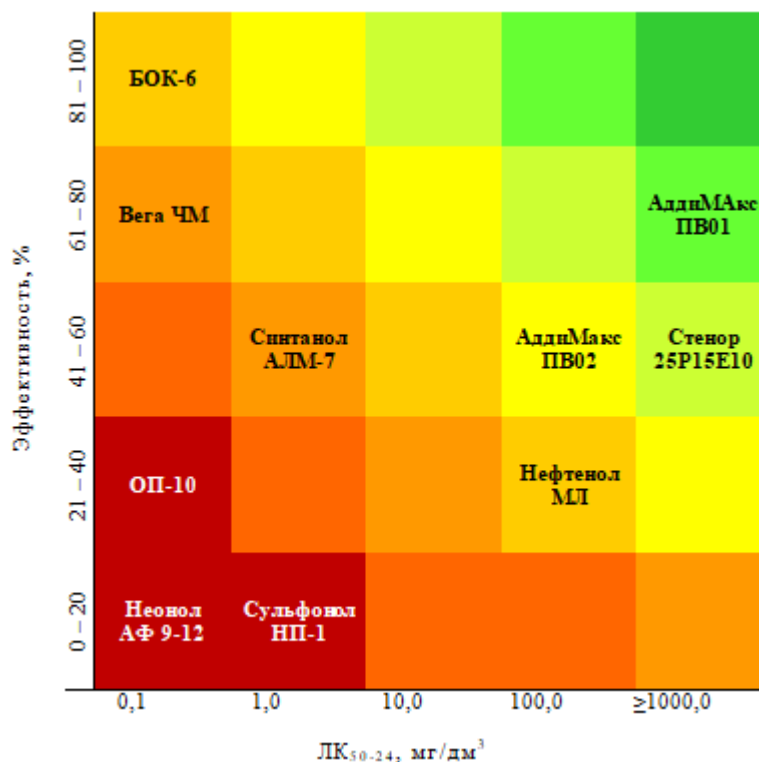


Рисунок 4 – Матрица выбора направления использования реагентов для процессов очистки НЗПГ и/или нефтешламов

Из матрицы видно, что высокоэффективные, но токсичные химические реагенты не могут считаться пригодными для рекультивации природных почв, в особенности с применением *in-situ* технологий. Однако эти химические реагенты целесообразно использовать для обработки нефтешламов, поскольку не предусмотрен их прямой возврат в окружающую среду после очистки. При дальнейшем изучении ПАВ, представленных промышленностью к использованию, приведенная матрица может наполняться дополнительной информацией.

Для оценки робастности предложенного алгоритма выбора реагента на основе ПАВ сравнение двух реагентов (БОК-6 и АллиМакс ПВ-01) проводилось на основе набора критериев, отличающегося от того, что был использован при

анализе исходных десяти альтернатив выбора реагента, включающего следующие критерии:

1) Экологическая безопасность:

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

– ухудшение свойств почв: изменение ферментативной активности почв;

2) Эффективность:

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

3) Экономическая целесообразность:

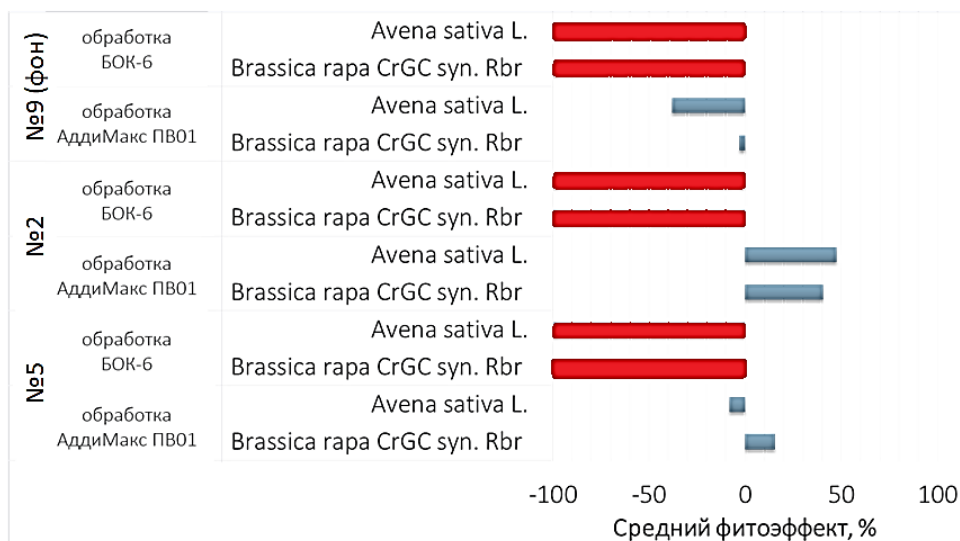
– возможность регенерации.

Установленная 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%.

**В главе 5** представлены результаты оценки экотоксикологической безопасности применения выбранных реагентов на основе ПАВ для обработки арктических почвогрунтов с содержанием нефтепродуктов 3 и 11%<sub>масс.</sub>. Для оценки влияния реагентной обработки на незагрязненные почвогрунты изучение изменения показателей био- и фитотоксичности, ферментативной активности проводились также в отношении фоновой пробы почвогрунтов. Выявлено 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 (рисунок 5).

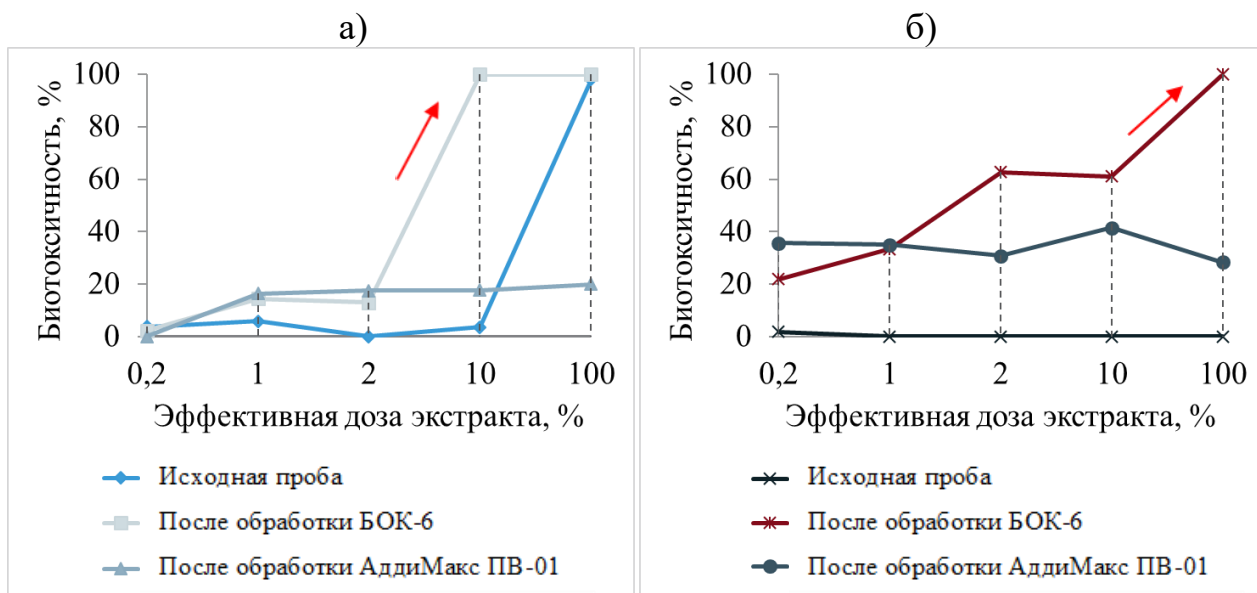
Фитоэффекты, вызванные АддиМакс ПВ01, достигали 38% ингибирования, как минимальное значение, и 16% стимулирующего эффекта. Биотесты показали тенденцию к увеличению биотоксичности обработанных почв по сравнению с исходным уровнем их биотоксичности (рисунок 6).

Биотоксичность обработанных образцов почвы, как правило, была более значимой для реагента БОК-6, та же зависимость была установлена при оценке биотоксичности водных растворов реагентов.



*Avena sativa* L. – овес посевной; *Brassica rapa* CrGC syn. Rbr – быстрорастущая редька масличная

Рисунок 5 – Изменение показателя среднего фитозэффекта в результате реагентной обработки почвогрунтов



а) данные для фоновой пробы №9; б) данные для пробы №5 с 11%<sub>масс.</sub> нефтепродуктов

– тенденция к увеличению биотоксичности

Рисунок 6 – Динамика биотоксичности исходных и обработанных почвогрунтов

В эксперименте установлено, что каталазная активность исходных арктических почв является низкой, что говорит о низком исходном потенциале почвы к самоочищению. После химической обработки проб почвы значение этого показателя было снижено по сравнению с необработанными образцами. 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. Снижение каталазной активности почв является характерной тенденцией для почв, загрязненных нефтью, нефтепродуктами и (или) тяжелыми металлами. Повышение дегидрогеназной активности почв также является показателем наличия нефтяного загрязнения и косвенно может указывать на увеличение микробиологической активности, обусловленное процессами биodeградации органических загрязнителей. Вместе с тем, использование ферментативной активности в качестве показателя способности почв к самоочищению в широкой практике представляется затруднительным вследствие лабильности данного показателя, на который могут оказывать влияние многочисленные факторы.

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 установлены 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. Подтверждено, что отработанные растворы реагентов будут также характеризоваться значительными концентрациями тяжелых металлов в зависимости от типа почв и степени ее полиметаллического загрязнения, что указывает на необходимость очистки отработанных растворов в том числе от неорганических загрязнителей.

Таким образом, полученные значения для критериев оценки реагентов на основе ПАВ подтвердили применимость предложенного универсального алгоритма принятия решения о выборе экологически безопасного, эффективного ПАВ для очистки нефтезагрязненных арктических почвогрунтов.

На основе полученных данных о технологических и экотоксикологических аспектах реагентной обработки арктических почвогрунтов предложены мероприятия рекультивации, включающие этап *in-situ* обработки нефтезагрязненных почвогрунтов горячими растворами ПАВ, реализованные в

ходе летней экспедиции 2019 г. 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ

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 ТРПС «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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации 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.

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.

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.

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).

*Публикации в других изданиях:*

6. **Куликова, О.А.** Технология реагентной очистки нефтезагрязненных грунтов / О.А. Куликова, Е.П. Кудрова // XII Всероссийская конференция молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика)»: сборник тезисов. – М., 2017. – С. 392.

7. **Куликова, О.А.** Экотоксикологическая оценка реагентов для очистки нефтезагрязненного грунта / О.А. Куликова, М.В. Агаджанян // 72-я международная молодежная научная конференция «Нефть и газ 2018»: тезисы докладов секции «Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности»: сборник материалов. – М., 2018. – С. 358.

8. **Куликова, О.А.** Биотоксичность поверхностно-активных веществ для очистки нефтезагрязненных грунтов и шламов / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, М.В. Агаджанян, Д.И. Брадик // V Международная научно-практическая конференция (XIII Всероссийская научно-практическая конференция) «Нефтепромысловая химия»: сборник материалов. – М., 2018. – С. 96 – 97.

9. **Куликова, О.А.** Изменение свойств почв в результате применения технологий очистки / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова, М.В. Агаджанян, Е.П. Кудрова // VII Всероссийская научная конференция с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере» посвященная 90-летию со дня рождения Дмитрия Сергеевича Орлова. – М., 2018. – С. 44 – 45.

10. **Куликова, О.А.** Оценка накопленного экологического ущерба на природно-антропогенных территориях Крайнего Севера / О.А. Куликова, Д.И. Брадик, Н.В. Ткачев // IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле. – Новосибирск, 2018. – С. 281 – 283.

11. **Kulikova, O.A.** Ecological safety and effectiveness of anionic and non-ionic synthetic surfactants for oil-contaminated soils and sludge treatment / O.A. Kulikova, E.A. Mazlova, V.A. Terekhova, M.V. Agadzhanyan // SETAC Europe 29<sup>th</sup> Annual Meeting in 2019 in Helsinki. Abstract Book. – Helsinki, 2019. – PP. 321.

12. **Куликова, О.А.** Технологические и экологические аспекты применения поверхностно-активных веществ для очистки арктических почв / О.А. Куликова, Е.А. Мазлова // Нефтепромысловая химия Материалы VI Международной научно-практической конференции (XIV Всероссийской научно-практической конференции): сборник материалов, – М., 2019. – С. 115 – 118.

13. **Kulikova, O.** Chemical reagents based on surfactants for oil-contaminated soils treatment: efficiency, advantages and concerns / O. Kulikova // International Conference on Oil & Gas, August 5-6, 2019, Singapore. Journal of Environmental Chemistry and Toxicology. – 2019 – Vol. 3. – PP. 31.