

Санкт-Петербургский государственный университет

ШАМАРИНА Екатерина Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

**ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТАМИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЧВ РАЗНОГО ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Основная образовательная программа магистратуры

«Почвоведение»

Научный руководитель: к.б.н.,
доцент ФЕДОРОВА Нина Николаевна

Рецензент: д.с-х.н.,
главный научный сотрудник ГНУ АФИ
КОМАРОВ Андрей Алексеевич

Санкт-Петербург

2018

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Современные представления о загрязнении почв нефтью и нефтепродуктами	7
1.1. Общая характеристика нефти и нефтепродуктов.....	8
1.2. Влияние нефтезагрязнения на экологическое состояние почв	12
1.3 Сорбция почвой водяного пара.....	18
Глава 2. Характеристика объектов и методов исследования.....	21
2.1 Объекты исследования.....	21
2.1.1 Краткая характеристика природных условий района исследования	21
2.1.2 Краткая характеристика почв.....	25
2.1.3 Краткая характеристика кварцевого песка	26
2.1.4 Краткая характеристика кембрийской глины	27
2.1.5 Краткая характеристика дизельного топлива	27
2.1.6 Краткая характеристика мазута.....	29
2.2 Методы исследования	31
Глава 3. Результаты исследований и их обсуждение.....	36
3.1. Сравнительная характеристика физических и физико-химических свойств исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины	36
3.2. Оценка степени загрязнения нефтепродуктами исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	40
3.3 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на гидрофизические свойства исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	42
3.3.1 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на максимальную гигроскопичность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины	42
3.3.2 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на влажность завядания исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	47
3.3.3 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на влажность разрыва капиллярных связей исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	48
3.3.4 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на наименьшую влагоёмкость исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	50
3.3.5 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на диапазон активной влаги исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	52
3.3.6 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на капиллярную влагоёмкость исследуемых почв. Кварцевого песка и кембрийской глины	54
3.3.7 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на полную влагоёмкость исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	57
3.3.8 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на воздухоносную порозность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	59
3.3.9 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на смачиваемость исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины	61

3.4. Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на сорбционный гистерезис и водоудерживающую способность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины	62
3.5 Влияние дизельного топлива и мазута на гидрофизические свойства исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины в диапазоне влажности от адсорбционной влагоёмкости до максимальной гигроскопичности	67
3.5.1 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на влажность монослоя исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины	67
3.5.2 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на общую удельную поверхность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	70
3.5.3 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на внешнюю удельную поверхность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	72
3.5.4 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на внутреннюю удельную поверхность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины.....	74
3.7. Статистическая обработка данных. Шкала желательности	83
Заключение	87
Выводы.....	90
Список литературы.....	92
Приложения	97
Приложение 1.....	97
Приложение 2.....	98
Приложение 3.....	99

Введение

История применения нефти человеком уходит корнями в глубокое прошлое: шумеры использовали природный битум в строительстве, древние египтяне – для создания бальзамирующих смесей, нефть входила в составы греческого огня и множества лекарств того времени. Спустя тысячи лет её значимость для человечества значительно возросла.

На сегодняшний день нефть, безусловно, является одним из наиболее востребованных энергоресурсов на планете, существенной составляющей экономики не только отдельных стран, но и мира в целом. Российская Федерация – не исключение. Располагая значительными запасами, страна ведёт интенсивную добычу, а также переработку и транспортировку нефти и нефтепродуктов. К сожалению, ввиду определённых обстоятельств, на данных этапах нередко происходят аварии, разливы, выбросы жидких углеводородов, что приводит к неизбежному загрязнению природных сред, в том числе почвы.

Загрязнение нефтью считается одним из самых тяжёлых и масштабных, общемировой экологической проблемой ввиду его специфичности. Интоксикация почвы даже сравнительно небольшими дозами приводит к значительным изменениям практически всех свойств: химических, физических, биологических, морфологических, нарушает структуру почвенного покрова, угнетает жизнедеятельность почвенных организмов и растений.

Идея изучения последствий загрязнения нефтью и нефтепродуктами природных сред не нова, однако, по-прежнему представляет интерес для учёных самых разных областей естественных наук. В том числе и почвоведения.

Тем не менее, большая часть исследований достаточно узконаправлены. Как правило, российскими почвоведцами изучаются либо почвы севера и Западной Сибири, где расположено значительное количество используемых месторождений (например, почвы республики Коми), либо чернозёмы, как почвы, наиболее ценные. Остальным уделяется сравнительно меньше внимания. Из поллютантов, как правило, исследуется влияние сырой нефти, реже – непосредственно нефтепродуктов. Также, основной интерес представляют изменения химических и биологических показателей, как компонентов аспектов экологической оценки и оценки плодородия почв. Физические свойства становятся самостоятельными объектами исследования уже в меньшей степени и обычно рассматриваются лишь как дополнительные характеристики.

Физические свойства почв представляют собой совокупность характеристик, оказывающих прямое влияние на протекающие в почве процессы и, в том числе, почвенное плодородие. Негативное воздействие нефтяного загрязнения приводит к существенному изменению показателей, важных для механической обработки, различных агротехнических мероприятий и нормальной жизнедеятельности и функционирования почвенных организмов и растений.

Цель работы состоит в изучении изменения физических свойств почв разного гранулометрического состава под влиянием загрязнения нефтепродуктами.

Для достижения поставленной цели в данной работе были определены следующие **задачи**:

- Изучить влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на физические свойства почв разного гранулометрического состава в условиях лабораторного эксперимента;
- Исследовать изменение физических свойств кварцевого песка и кембрийской глины при загрязнении дизельным топливом и мазутом в условиях модельного эксперимента при возрастающих дозах загрязнителей;
- Изучить влияние нефтепродуктов на изменение гидрофизических свойств исследуемых объектов в диапазоне влажности от адсорбционной влагоемкости до максимальной гигроскопичности;
- Выявить изменения физических свойств исследуемых объектов при загрязнении разными видами нефтепродуктов.

Актуальность работы. Нефтепродукты – группа достаточно распространённых и опасных загрязнителей, которые приводят к резкому ухудшению всех свойств почв, что, в свою очередь, лишает их возможности поддерживать важнейшие экологические функции, изменяет условия жизни почвообитающих организмов и растений, негативно влияет на почвенное плодородие.

Сейчас дизельное топливо находит широкое применение в эксплуатации грузового, водного и железнодорожного транспорта. Более того именно этот вид топлива используется практически всей агротехникой. Следовательно, вероятность загрязнения почв данным видом нефтепродуктов довольно высока.

Мазут до сих пор используется в промышленности и энергетике в качестве топлива. Радиус его применения несколько уже, чем у дизельного топлива, но возможность загрязнения также существует.

Следовательно, изучение влияния загрязнения дизельным топливом и мазутом на физические свойства почв разного гранулометрического состава является актуальным.

Научная новизна работы определяется тем, что ранее исследованию гидрофизических свойств почв, загрязнённых нефтепродуктами, в диапазоне влажности от адсорбционной влагоёмкости до максимальной гигроскопичности практически не уделялось внимания.

Материалы и источники. Для выполнения данной работы были заложены два почвенных разреза, из которых по горизонтам отбирались образцы для последующих лабораторных исследований. В качестве поллютантов использовались дизельное топливо Евро-5 сорт Е вид III с завода ООО «КИНЕФ» и топочный мазут М-100 IV вида, малозольный, с температурой застывания 25°C. Работа проводилась в лабораториях кафедры почвоведения и экологии почв СПбГУ.

В данное время изучением влияния нефтепродуктов на физические параметры почв интересуется не слишком много специалистов. Основное внимание сосредоточено на исследовании биологических показателей загрязнённых почв и методах их рекультивации. Источниками информации по вопросам, касающимся данной темы, были статьи специализированных журналов, учебники, монографии, тезисы и доклады научных конференций и уже опубликованные диссертации.

Также следует отметить, что данная работа является продолжением и расширением исследований, начатых в бакалавриате и опубликованных в выпускной квалификационной работе **«Влияние загрязнения дизельным топливом на физические свойства почв»** (Шамарина, 2016).

Личный вклад автора заключается в выборе, морфогенетической и аналитической характеристике объектов исследования, заложении лабораторного эксперимента, изучении физических параметров нативных и загрязнённых дизельным топливом и мазутом почв и модельных объектов, анализе и обработке полученных результатов, а также написании и оформлении данной выпускной квалификационной работы.

Глава 1. Современные представления о загрязнении почв нефтью и нефтепродуктами

На сегодняшний день нефть и нефтепродукты являются неотъемлемой частью человеческой цивилизации, мощным и прочным звеном в цепи, скрепляющей экономику, промышленность, топливно-энергетический комплекс. Оказывая колоссальное влияние на человечество, данная сфера является перманентным источником угроз, которые могут иметь катастрофические последствия, одним из факторов глобального загрязнения окружающей среды, одной из важнейших социально-экологических проблем современности.

Добыча нефти в районах богатых месторождений ведётся весьма интенсивно, объёмы использования с каждым годом неуклонно возрастают. Предполагается, что уже к 2020 году человечество будет потреблять около 110 млн. баррелей в сутки (Абросимов, 2002). Естественно, расти будут и масштабы экологических проблем, будут увеличиваться гектары загрязнённых и отчуждённых территорий.

Первоочередным источником нефетезагрязнений есть и будут результаты антропогенной деятельности, связанной с добычей, переработкой и транспортировкой углеводородного сырья: разливы сырой нефти при её добыче, утечки буровых растворов и пластовых вод, выбросы при авариях нефтепроводов и транспорта или в результате повреждений, коррозии и изношенности объектов.

Наиболее устойчивыми к загрязнениям подобного вида в природе являются почвы, обладающие геохимическими барьерами (торфяные, глеевые или иллювиальные глееватые горизонты), препятствующие распространению поллютантов (Касаткина, Федорова, 2005). Однако большая часть почв оказываются беззащитны перед нефетезагрязнениями, а естественные процессы самоочищения и самовосстановления протекают слишком медленно, на долгие годы лишая почву возможности нормального функционирования.

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами носит крайне сложный и тяжёлый характер, являясь не только потенциальной экологической катастрофой для окружающей среды и в том числе для здоровья человека, но и серьёзной финансовой проблемой: в рекультивацию и восстановление земель вкладываются значительные средства, но положительный результат при этом не всегда достигается. Внимание учёных всего мира приковано к данной теме и сейчас всестороннее её изучение является как никогда актуальным.

1.1. Общая характеристика нефти и нефтепродуктов

Нефть представляет собой природный горючий материал, густую маслянистую жидкость со специфическим запахом, от жёлтого и зеленоватого (реже – бесцветного) до тёмно-коричневого, почти чёрного цвета. Она является многокомпонентной системой, содержащей колоссальное количество веществ, следовательно, фракционный состав, химические и физические свойства нефти в зависимости от месторождения различаются. Наиболее постоянным в этом плане остаётся элементарный состав.

Значительную долю в составе нефти занимают биогенные элементы: углерод (83–87%), водород (11,5–14%), кислород и азот (их общее количество обычно не превышает 2–3%), сера (до 7–8%). Как правило, эти элементы входят в состав высокомолекулярных органических соединений. В незначительных концентрациях в нефти присутствуют Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ni, Mn, Cr, Co и др. Общее количество данных микроэлементов обычно не превышает десятых долей процентов (Эрих и др., 1977).

Нефть – сложный набор высокомолекулярных органических соединений всевозможного строения, от C_4 до C_{60} и гетероциклических компонентов, общее количество соединений может превышать 1000 единиц. Средняя молекулярная масса нефти, как правило, составляет 220–300 углеродных единиц, в редких исключениях – 450–470 (Абросимов, 2002).

Основную часть соединений нефти представляют три группы углеводородов: парафиновые (метановые) углеводороды или алканы, нафтеновые (полиметиленовые) углеводороды или цикланы, ароматические углеводороды или арены. Среди кислородных соединений обнаруживаются фенолы, нафтеновые кислоты и смолистые вещества, которые включают в себя практически весь (больше 90%) кислород и большую часть азота. Сернистые компоненты образуют неорганические (элементарная сера и сероводород) и органические (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны) формы. Велика в нефти концентрация смолисто-асфальтеновых веществ – смол, асфальтенов, карбенов, асфальтогеновых кислот и их ангидридов (Еременко, 1968).

Нефть легче воды. Более того, она гидрофобна.

Составом нефти так же определяются её физические свойства. Например, плотность напрямую зависит от содержания смолисто-асфальтеновых соединений, фракционного состава и наличия растворённого газа. Как правило, она колеблется в пределах от 0,65 до 1,05 г/см³, чаще всего – 0,82–0,95 г/см³ (Абросимов, 2002).

По плотности нефти условно выделяют три группы: лёгкая (менее 0,828 г/см³), в которой содержание бензиновых фракций превалирует над концентрацией смол и серы,

утяжеленная или средняя (0,828–0,884г/см³) и тяжелая (более 0,884 г/см³), включающая большое количество смол (Химия нефти и газа, 1995).

Вязкость нефти зависит от ароматических или нафтеновых циклов: чем их больше, тем вязкость выше. И наоборот, вязкость снижается при увеличении лёгких фракций или растворённых газов. В среднем, вязкость нефти оказывается в пределах 40–60 мм²/с (Эрих и др., 1977).

Удельная теплота сгорания нефти – 42–43,7 МДж/кг, удельная теплоёмкость – 1,7–2,1 кДж/(кг·К). Температура начала кипения, как правило, выше 28°C. Температура застывания находится в интервале от –60°C до +30°C и напрямую зависит от содержания парафинов.

Нефть растворяется в органических растворителях, в нормальных условиях может образовывать эмульсии с водой.

Одной из важнейших характеристик качества нефти является фракционный состав – содержание лёгких, средних и тяжёлых дистиллятов. Он определяется при лабораторной перегонке, основанной на различной температуре выкипания разных фракций (Химия нефти и газа, 1995).

Фракции, выкипающие до 350°C, называются светлыми дистиллятами. К ним относится петролейный эфир (выкипает до 60°C), лигроиновая фракция (120–140°C), бензиновая фракция (до 180–200°C), керосиновая фракция (120–315°C), дизельная фракция (220–350°C). При температуре 300–400°C отгоняется газойлевая фракция, выше 400°C – смазочные масла, выше 500°C – гудрон.

В основном нефть содержит 15–25% бензиновых фракций, 35–45% керосиновых и дизельных фракций. Однако, встречаются месторождения как крайне лёгкой, так и сверхтяжёлой нефти.

В 1967 году в России была принята технологическая классификация нефти. Согласно этой классификации нефть делят по следующим признакам: класс (по содержанию серы), тип (по выходу фракций до 350°C), группа (по потенциальному содержанию базовых масел), подгруппа (по индексу вязкости базовых масел), вид (по содержанию парафинов) (Химия нефти и газа, 1995; Абросимов, 2002).

Дизельное топливо – это вязкая горючая жидкость, состоящая из средних дистиллятных фракций нефти (обычно керосиновой и газойлевой), представляющая собой смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, используемая в двигателях внутреннего сгорания железнодорожного и водного транспорта, грузового автотранспорта, а также сельскохозяйственной техники.

Согласно российскому стандарту ГОСТ 305-2013 (Топливо дизельное. Технические условия) дизельное топливо выпускается под тремя марками: Л – летнее, используемое при температуре выше 0°C, З – зимнее (до –30°C), А – арктическое (до –50°C). Каждая из марок в свою очередь разделяется на несколько видов по содержанию серы: минимально 10 мг/кг (вид III или ДТ-5); максимально 350 мг/кг (вид I или ДТ-3). Для каждого сорта, вида и их совокупности ГОСТом предусмотрены индивидуальные параметры. Более поздний стандарт, предназначенный для конкретного топлива ЕВРО (ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия), предусматривает более подробное дробление марок на сорта и классы в зависимости от их характеристик: предельная температура, фильтруемость, плотность, кинематическая вязкость, цетановое число и т.д.

Важнейшими эксплуатационными характеристиками дизельного топлива являются воспламеняемость, цетановое число, фракционный состав, вязкость, коксуемость, температура вспышки, помутнение, застывание, содержание смолистых и коррозионно-активных соединений (Химия нефти и газа, 1995).

Воспламеняемость дизельного топлива определяет легкость пуска и характер работы двигателя. Она оценивается при помощи так называемых цетановых чисел – процентному содержанию хорошо воспламеняющегося цетана или гексадекана ($C_{16}H_{34}$) в смеси с трудно воспламеняемым α -метилнафталином ($C_{11}H_{10}$) в составе эталонного топлива. Наивысшим цетановым числом обладают алканы нормального строения – парафины, наименьшим – ароматические углеводороды (Химия нефти и газа, 1995).

Фракционный состав дизельного топлива обуславливает полноту сгорания и токсичность отработанных газов. Если в составе дизельного топлива доминируют легкие углеводороды, то для их сгорания необходимо меньше кислорода.

Вязкость и плотность регулируют подачу топлива, распыление в камере сгорания и работоспособность системы фильтрования.

Содержание сернистых соединений в дизельном топливе отвечает за смолообразование, нагарообразование, коррозию и износ двигателя, а также образование SO_2 , потенциального источника угрозы состоянию окружающей среды. Содержание серы в дизельном топливе обычно составляет – 0,08-0,1 % (Химия нефти и газа, 1995). Согласно ГОСТу 305-82, содержание меркаптановой серы в не должно превышать 0,01 %, непредельных углеводородов – не более 3%, содержание металлов – $0,2-0,7 \cdot 10^{-4}$ %.

Дизельное топливо находит широкое применение по всему миру и является потенциальным и опасным источником загрязнения окружающей среды. При его

использовании атмосфера загрязняется оксидами серы, азота, твёрдыми ароматическими углеводородами. Ещё большую опасность создаёт тот факт, что дизельная сажа адсорбирует на поверхности полициклические ароматические углеводороды, в том числе бенз(а)пирен и нитрозамины (Абросимов, 2002).

Мазут или котельное топливо – это остаточные продукты прямой перегонки нефти, тяжёлых газойлей каталитического крекинга, коксования, отходов от переработки масел (экстрактов, асфальтенов), тяжёлых остатков нефтехимического синтеза. Как правило, выход мазута составляет около половины объёма исходной нефти. Представляет собой тёмно-коричневую жидкость с очень высокой вязкостью. Как правило, применяется для сжигания в паровых котлах тепловых электростанций, судовых установок, различных промышленных печей (Химия нефти и газа, 1995).

По составу мазут представляет собой смесь углеводородов, нефтяных смол, асфальтенов, карбенов, металлосодержащих соединений, иногда с примесями гудрона, битума и газойлевых фракций.

Мазут бывает двух сортов, в свою очередь подразделяющихся на марки: топочный (марки 40 и 100) и флотский (марки Ф5, Ф12). По содержанию серы выделяют типы мазута: низкосернистый (до 0,5%), малосернистый (0,5%–1,0%), сернистый (1,0–2,0%) и высокосернистый (2,0 до 3,5%).

Оценку эксплуатационных свойств дают по следующим показателям: плотность, вязкость, температуры застывания и вспышки, зольность, содержание воды и серы. Вязкость отвечает за характер распыливания топлива и полноту его сгорания. От вязкости и температуры застывания зависит выбор способа подачи мазута к месту его сжигания и обеспечение слива топлива. Температура застывания, как правило, не выше 10–25°C (Химия нефти и газа, 1995).

Важным показателем является температура вспышки. Её необходимо учитывать при искусственном нагревании мазута (для увеличения вязкости), чтобы не допустить воспламенения выделяющегося пара и, как следствие, пожара.

Зольность мазута напрямую зависит от технологии его производства: обессоливания нефти при её подготовке, степени очистки остатков от катализаторов и реагентов. Она не должна превышать 0,05–0,14%.

По сравнению с другими топливами, мазут обладает рядом неоспоримых преимуществ: удобство хранения, высокая теплота сгорания, относительная дешевизна и т.п. Так что не удивительно то, что данный нефтепродукт не выходит из эксплуатации человеком.

1.2. Влияние нефтезагрязнения на экологическое состояние почв

Практически каждый разлив нефти или нефтепродуктов приводит к загрязнению территории и, как следствие, нанесению колоссального, часто необратимого ущерба почве и смежным с нею компонентам окружающей среды, то есть, всем природным комплексам.

При попадании в почву, нефть сорбируется не только верхними горизонтами, но и проникает в нижележащие слои, вплоть до породы или грунтовых вод под действием гравитационных сил. Распределение поллютанта по профилю напрямую зависит от гранулометрического состава: в лёгких почвах нефть забивает поры, изменяя водно-воздушные свойства, способствует склеиванию агрегатов и уплотнению всей толщи (Гайнутдинов, Самосова, 1988; Бондалетова, 2002). В тяжёлых – она распределяется довольно неравномерно, обычно по трещинам, ходам корней или линзам облегчённого материала (Солнцева, Садов, 1998).

Наряду с гранулометрическим составом, на распределение нефти по профилю оказывает влияние влажность и сорбционные свойства почв, а также непосредственно вид поллютанта, его концентрация и время загрязнения. Обычно в верхних органо-аккумулятивных горизонтах накапливаются тяжёлые фракции, содержащие высокомолекулярные компоненты (смолы, асфальтены, циклические соединения), более подвижные низкомолекулярные соединения проникают вглубь (Солнцева, 1998; Буланова и др., 2005). Следовательно, вниз по профилю возникает дифференциация, причём касающаяся как концентрации нефти, так и содержания её фракций. Такие же тенденции наблюдаются и для нефтепродуктов.

Помимо фронтального распределения происходит и латеральное, как правило, выражающееся в уменьшении концентрации нефти от эпицентра загрязнения к его границам (Солнцева, 1998), то есть, распространение поллютанта вширь под действием поверхностных и капиллярных сил (Бондалетова, 2002).

Ещё одним немаловажным фактором, регулирующим пространственное распространение загрязнителя, является наличие в почвах естественных геохимических барьеров: торфяных или глеевых горизонтов, выступающих в роли сорбентов и препятствующих широкому распространению нефти как вниз по профилю, так и по площади (Солнцева, Садов, 1998; Касаткина, Федорова, 2005).

Процессы самоочищения почв от нефтезагрязнения идут довольно медленно и различаются для почв разных регионов: от пяти лет в мерзлотно-тундровых таежных районах до 30 и более в лесостепных и степных (Дугов, Родин, 2000). Концентрация

нефти резко снижается (до 40–50%) только в первые месяцы после загрязнения за счёт испарения, разложения или окисления большей части лёгких компонентов поллютанта. Тяжёлые фракции закрепляются в почвенных горизонтах. Они представляют собой смеси труднорастворимых метановых углеводородов, смолисто-асфальтеновых и полициклических соединений, деструкция которых в природных системах затягивается на длительные периоды (Пиковский, Калачникова, 1985; Буланова и др., 2005).

Помимо природы самого загрязнителя, на трансформацию нефти и нефтепродуктов также оказывают влияние тип почвы, климатические условия, водно-воздушный режим, гранулометрический состав, скорость биологического круговорота, кислотность и т.п. (Пиковский, Калачникова, 1985).

Особую опасность составляет способность некоторых компонентов нефти образовывать при трансформации различные токсичные соединения (канцерогены, мутагены), которые могут поглощаться растениями и в дальнейшем оказывать негативное влияние на животных и человека (Каюкова и др., 1999).

Нефть и нефтепродукты непосредственно влияют на морфологию почв. В ряде случаев морфологические изменения почв могут служить своеобразными визуальными индикаторами загрязнения.

В первую очередь изменяются окраска и сложение (Солнцева, 1982; Габбасова и др., 1997; Solntseva, Guseva, 1997; Шорина и др., 2010). В верхних горизонтах цвет почвы становится более тёмным с преобладанием тёмно-коричневых и чёрных тонов, так же могут наблюдаться пятна сизовато-зеленоватых оттенков. Вниз по профилю тёмных тонов становится меньше, появляются буро-охристые и коричневато-бурые пятна (Солнцева, 1982; Solntseva, Guseva, 1997). Вследствие смены окислительных условий на восстановительные, во всей толще могут проявляться признаки оглеения (Солнцева, Никифорова, 1988).

Крайне сильно выражена деградация генетических горизонтов, вплоть до полного стирания отличительных первичных признаков естественного профиля. Отмечается изменение характера границ в сторону появления языков и карманов, на поверхности образуются битуминозные корки (Солнцева, 1982; Solntseva, Guseva, 1997).

Вследствие неоднородности распределения поллютанта по профилю появляется ярко выраженная мозаичность. Затрагивает она и изменение структурных агрегатов: в пределах одного генетического горизонта начинают появляться участки с разными типами структурных отдельностей. Для верхних горизонтов чаще отмечается тенденция укрупнения педов или образование зернисто-комковатой структуры, для

иллювиальных – размельчение, распад структурных отдельностей на более мелкие агрегаты (Солнцева, 1982).

Также качественно и количественно меняется и характер ожелезнения. В верхних горизонтах появляются морфологически оформленные железистые образования, в нижних – увеличивается доля марганца и органического вещества в составе железистых стяжений, образуются диффузные кольца и пятна. Может происходить интенсификация кутанообразования.

Изменения при загрязнении нефтью и нефтепродуктами затрагивают также химические и физико-химические показатели почв: содержание органического углерода, азота, фосфора и других макро- и микроэлементов, состав гумуса и пр. (Солнцева, 1988; Елин, 2002; Деградация... 2002; Пермитина, Димеева, 2003; Просяников и др., 2012; Puustinen et al, 1995). Содержание углерода в загрязнённых почвах в первое время резко возрастает, но через какое-то время падает до значений, ниже контрольных в эталонных образцах (Демиденко, Демурджан, 1983; Солнцева, 1998; Габбасова и др., 1997). Для почв лёгкого гранулометрического состава наблюдается сильное увеличение содержания органического углерода по всему профилю. В составе органического вещества отмечается рост отношения C:N (Демиденко, Демурджан, 1983; Орлова и др., 2008), доли негидролизующего остатка и содержания фульвокислот (Андресон, и др., 1980; Середина, 2007).

В результате загрязнения нефтью происходит внедрение натрия в ППК, существенно снижается количество обменных катионов и величина ёмкости катионного обмена, (Андреева, 2005; Середина, 2007), а также уменьшается сумма обменных оснований в почвенном поглощающем комплексе (Андресон и др., 1980). Реакция среды, как правило, меняется незначительно (Демиденко, Демурджан, 1983; Андресон и др., 1980), или происходит подщелачивание кислых почв (Андреева, 2005; Середина, 2007), снижается гидролитическая кислотность, в целом изменяется характер адсорбции-десорбции веществ (Середина, 2007).

Изменяется подвижность и соотношение макро- и микроэлементов. Уменьшается содержание подвижного фосфора (Демиденко, Демурджан, 1983; Просяников и др., 2012) и подвижных форм марганца и цинка (Минебаев, 1986), но растёт концентрация общего азота (Просяников, 2012), молибдена, кобальта и меди (Минебаев, 1986). Некоторыми авторами отмечается накопление в нефтезагрязнённых почвах тяжёлых металлов (Водяницкий и др., 2012). Водяницкий Ю.Н. с соавторами (2012) выделяет две зоны загрязнения почв, различающиеся по составу тяжёлых металлов. В зоне первичного загрязнения концентрируются V, Ni, Sr, Ba, Ce и La. В

зоне вторичного загрязнения в меньшей степени накапливаются тяжелые щелочноземельные металлы Sr и Ba и лантаниды Ce и La.

Помимо увеличения содержания органического углерода и общего азота, меняется и непосредственно гумусное состояние почв, причём поллютанты оказывают как прямое, так и косвенное влияние (Орлова, Бакина, 1998). Прямое воздействие состоит во взаимодействии углеводородов нефти с гумусовыми кислотами, косвенное – в изменении химических и физических свойств, а также состава и активности почвенной биоты. При взаимодействии гумусовых веществ с нефтью, с одной стороны, наблюдается увеличение содержания всех групп и фракций гуминовых веществ, с другой, происходит ухудшение качества гумуса вследствие встраивания нефтяных малоазотистых углеводородов в молекулы гумусовых кислот, увеличивающих долю периферических структур в молекулах и снижающих общее содержание азота. В 2008 году эти данные были подтверждены Орловой Е.Е., Бакиной Л.Г., Соловьёвой А.В., в проведённых ими экспериментах фиксировалось увеличение содержания гумусовых кислот за счёт их химического взаимодействия с углеводородами нефти и встраивании последних в алифатическую часть молекул.

Тяжёлые фракции нефти оказывают существенное влияние на агрегатное состояние почв (Дугов, Родин, 2000; Буланова, 2005). Отмечается увеличение глыбистости вкупе с уменьшением содержания агрономически ценных мезоагрегатов, что, в свою очередь, ведёт к общему снижению коэффициента структурности и распылённости почвы (Гилязов, 2002; Салангинас, 2003). Также значительно увеличивается водопрочность и количество агрегатов крупнее 1 мм при одновременном снижении числа более мелких, при этом агрегаты становятся гидрофобными.

При загрязнении почв нефтью и нефтепродуктами, в частности, дизельным топливом и мазутом, изменяются плотность и удельный вес, при этом увеличение плотности сопровождается закономерным снижением удельного веса, а также порозности. Меняется водопроницаемость, обычно снижаясь до критических значений. Отмечается уменьшение гигроскопической влажности, максимальной гигроскопичности, полной и капиллярной влагоёмкостей, то есть, наблюдается сильная гидрофобизация объекта. Вместе с тем происходит снижение испарения, что также свидетельствует о закупорке почвенных пор (Гилязов, 2002; Габбасова, 2003; Пермитина, Димеева, 2003; Коновалова, 2009; Шорина, и др., 2010; Мязин, 2014; Neusemann, 1997). Снижение этих показателей характерно, в первую очередь, для верхних горизонтов почв. В нижележащих горизонтах, напротив, происходит

увеличение влажности и, как следствие, изменение водно-воздушного режима и развитие анаэробных процессов (Пермитина, Димеева, 2003; Heusemann, 1997).

Однако в работе В.А. Мязина (2014) установлено, что при загрязнении почвы дизельным топливом в высоких концентрациях (10 л/м^2), наблюдалось увеличение влажности в поверхностных слоях почвы, а внесение в качестве загрязнителя мазута в высоких концентрациях ($7,5 \text{ л/м}^2$), напротив, привело к её снижению.

Отмечается уменьшение удельной поверхности почв при загрязнении нефтью, что вызвано слипанием частиц и покрытием их поллютантом (Просянкин и др., 2012). Гранулометрический состав при этом меняется незначительно или не меняется вообще (Коновалова, 2009; Abosedo, 2013).

Загрязнение нефтью оказывает влияние и на биологическую активность почвы.

В первую очередь, отмечается подавление жизнедеятельности почвенных микроорганизмов (Исмаилов, 1988): микроскопических грибов, неспороносных бактерий (Андресон и др., 1980) и др. При высоких уровнях загрязнения в почвах начинают формироваться новые комплексы микромицетов, обладающих фитотоксическими свойствами (Киреева, Галимзянова, 1995). Небольшие концентрации нефти (Славнина, 1984) или дизельного топлива (Вершинин и др., 2011) способны стимулировать деятельность микрофлоры

Однако, благодаря увеличению концентрации углерода, в почве при загрязнении нефтепродуктами может повышаться активность биологической азотфиксации и общая численность свободноживущих азотфиксаторов при одновременном уменьшении нитрификации (Исмаилов, 1988).

Снижается ферментативная активность почв. Поллютанты ингибируют активность дегидрогеназы и протеазы (Минебаев, 1986), инвертазы (Габбасова и др., 1997; Колесников и др., 2006), целлюлазы (Киреева и др., 2000). Активность липазы, напротив, увеличивается и может стабилизироваться, надолго оставшись на достигнутом уровне (Киреева и др., 2006). При слабых загрязнениях почвы пластовыми водами или буровыми растворами в ряде случаев возможна активизация уреазы (Минебаев, 1986). Однако при загрязнении почвы бензином и дизельным топливом может наблюдаться снижение активности каталазы, уреазы и протеазы и увеличение активности дегидрогеназы (Коновалова, 2009).

В целом, загрязнение нефтью или моторным маслом оказывает более негативное влияние на микробоценоз почвы, чем бензин или дизельное топливо. Более тяжёлые углеводороды приводят к заметной перестройке комплекса микроорганизмов и

структуры доминирования, при этом повышается рост разнообразия бактерий и снижение – грибов (Колесников, 2006).

Внесение дизельного топлива также может способствовать интенсификации минерализации органического вещества почвы (Вершинин, 2011).

Согласно мнению большей части исследователей, состояние микробоценоза, концентрация и активность ферментов могут служить достоверным диагностическим признаком нефтезагрязнения почв.

Методы рекультивации нефтезагрязнённых почв подразделяются на две большие технологические категории: *in situ* и *ex situ* (Miertus и др., 2001).

Технологическая категория *ex situ* предполагает физическое удаление загрязнённого почвенного слоя с поверхности и перемещение его на специальные участки обработки и изоляции. Данная технология обладает большей дешевизной и более безопасна для грунтовых вод, животных и растений. Она делает возможным применение в дальнейшем более сложных методов очистки. Однако экскавация земель может приводить к нарушению морфологической структуры почв.

Технологическая категория *in situ* применяется непосредственно на месте загрязнения. Преимуществом этого метода является снижение риска негативных воздействий на окружающую среду и человека в результате экскавации и транспортировки почвы, и, как следствие, экономия денежных средств. Основной её недостаток – гетерогенная природа субстрата участков восстановления, как с геологической точки зрения, так и с точки зрения распространения загрязнения.

В России и за рубежом используется огромное разнообразие методов относящихся к обеим категориям. Условно их можно разделить следующим образом:

Для технологии *ex situ*:

- Механические методы (механическое разделение, экскавация и последующий вывоз загрязнённой почвы);
- Физико-механические методы (сжигание, термическая десорбция, промывка, использование сорбентов и т.д.);
- Химические методы (окисление/восстановление и т.д.);
- Биологические методы (биологическая обработка почвы).

Для технологии *in situ*:

- Механические методы (стены, барьеры, изолирование загрязнения);
- Физико-механические методы (экстракция паром при высоких температурах, электромелиорация и т.д.);
- Биологические методы (биоремедиация и фитомелиорация).

Помимо этого разрабатываются всё новые и новые методы очистки и рекультивации земель с применением биопрепаратов, гуминовых кислот, природных и синтетических сорбентов и т.д.

Область изучения нефтезагрязнения почв на сей день имеет солидную практическую и теоретическую базу, однако, исследования влияния нефти и нефтепродуктов на природные среды не прекращаются. Большая часть направлена на разработку и тестирование методов рекультивации, изучение взаимодействия разных поллютантов и их концентраций с почвенными объектами. Особенно много трудов по данной теме можно найти в области экологии. Постепенно заполняются оставленные пробелы, обнаруживаются новые взаимосвязи, подтверждаются и опровергаются сделанные ранее выводы, находят практическое применение теории и гипотезы.

Однако анализ изученной литературы показал, что результаты исследований физических и особенно гидрофизических характеристик нефтезагрязнённых почв довольно сложны в интерпретации и часто противоречивы, к тому же порой отсутствует привязка к конкретному виду нефтепродукта. В связи с этим исследование влияния загрязнения нефтепродуктами на гидрофизические свойства почв по-прежнему весьма актуально.

1.3 Сорбция почвой водяного пара

Будучи пористым телом, почва может поглощать (адсорбировать) водяной пар из воздуха и удерживать его в форме связанной влаги, то есть, обладает гидросорбционными свойствами. Количество поглощённой влаги напрямую зависит от особенностей самой почвы: её гранулометрического и минералогического состава, содержания органического вещества, наличия растворимых солей и пр. Существенную роль в явлении адсорбции играют величина поверхности адсорбента и его пористость (Грег, Синг, 1984). Из внешних условий следует выделить температуру, продолжительность взаимодействия и концентрацию водяного пара, которую обычно выражают через его относительное давление P/P_0 (Методические указания... 1990).

Связанная адсорбционными силами влага обладает особыми свойствами. Во-первых, в связи со своим физическим состоянием, она характеризуется сильной упорядоченностью молекул по сравнению со свободной водой. Такая упорядоченность характерна для плёнки влаги толщиной в 2-3 молекулярных слоя и может быть обусловлена гидратацией как ионов, так и непосредственно поверхности почвенных частиц (Воронин, 1986). Также прочносвязанная влага имеет повышенную вязкость,

пониженную диэлектрическую проницаемость, сильную чувствительность к частоте тока. Она не обладает растворяющей способностью, неподвижна в жидком виде и недоступна для растений.

Гидросорбционная способность почв оценивается по нескольким показателям, таким как гигроскопическая влажность и максимальная гигроскопичность. Однако для получения более точных сведений обычно применяются адсорбционно-статистические методы: определение серии равновесных влагосодержаний почвы в широком спектре давлений водяного пара для всего диапазона P/P_0 (Методические указания... 1990). Для этого почвенные пробы выдерживают в изотермических условиях до достижения равновесной влажности (W) при ступенчато нарастающих (адсорбция) или убывающих (десорбция) значениях P/P_0 . Пары $W - P/P_0$ позволяют построить кривые зависимости $W(P/P_0)$, то есть изотермы адсорбции либо десорбции.

Изотермы адсорбции (десорбции) имеют строго индивидуальный характер для каждого почвенного образца, обусловленный его особенностями (гранулометрический состав, содержание органического вещества и т.п.). В целом, для почв обычно характерна хорошо выраженная S-образная (сигмоидная) форма кривой, то есть, изотерма II типа по БДДТ (Грег, Синг, 1984), характеризующая физическую адсорбцию. Она обусловлена более сильным взаимодействием молекул воды с поверхностью элементарных почвенных частиц по сравнению с взаимодействием между молекулами воды (Воронин, 1984).

Анализ изотерм адсорбции-десорбции выявляет особенности процессов поглощения водяного пара, а также позволяет определить удельную поверхность образца. Методической основой для этого служит теория БЭТ, созданная С. Брунауэром, П. Эмметом, Э. Теллером (Методические указания... 1990).

В данной теории поверхность образца рассматривается, как совокупность адсорбционных мест; в состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест (Грег, Синг, 1984). Авторами теории было выдвинуто уравнение БЭТ, пригодное для определения удельной поверхности сорбента по изотермам II типа. Для водяного пара (по Воронину, 1986) оно имеет следующий вид:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C \cdot P/P_0}{(1 - P/P_0)[1 + (C - 1)P/P_0]}$$

Поскольку почвенные изотермы адсорбции и десорбции имеют S-образную форму, применение к ним уравнения БЭТ вполне обоснованно (Воронин, 1986). Однако

в связи с энергетической и геометрической неоднородностью почв происходит неравномерное взаимодействие молекул водяного пара с поверхностью почвенных частиц, что не совсем соответствует допущениям, принятым для уравнения БЭТ (Методические указания... 1990, Воронин, 1984).

Всего допущений три: а) во всех слоях, кроме первого, теплота адсорбции равна молярной теплоте конденсации, б) во всех слоях, кроме первого, условия конденсации – испарения идентичны, в) при $P = P_0$ адсорбтив конденсируется на поверхности в объёмную жидкость, т.е. число слоёв становится бесконечным (Грег, Синг, 1984).

Следовательно, стоит отметить, что монослой, полученный из уравнения БЭТ, не является геометрически однородным, и характеризует ту степень сорбции, когда мономолекулярный слой создаётся лишь в наиболее активных центрах и представляет собой гроздь молекул воды (Методические указания... 1990).

Вероятнее всего, загрязнение нефтью или нефтепродуктами будет оказывать влияние на поведение воды в гигроскопической области влажности. Однако при обзоре литературы каких-либо конкретных данных по этой теме найдено не было.

Изучение гидрофизических свойств почв, в частности, исследование поведения влаги в диапазоне от адсорбционной влагоёмкости до максимальной гигроскопичности весьма сложно как в методическом плане, так и в плане интерпретации данных, так что неудивительно, что работ в этой области немного. Непредсказуемое влияние нефтепродуктов вкупе с вышеозначенными сложностями, по всей вероятности, отталкивает исследователей от более подробного изучения данной области, в связи с чем наблюдается относительная скудность материала, хотя, безусловно, эта тема заслуживает внимания, и всестороннее её рассмотрение может открыть новую информацию либо же дать новые аргументы для поддержания уже сделанных когда-то выводов. В связи с этим, исследование физических и, особенно, гидросорбционных свойств почв при загрязнении нефтью и нефтепродуктами является актуальным.

Глава 2. Характеристика объектов и методов исследования

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования влияния нефтепродуктов на физические свойства были выбраны почвы, характерные для Ленинградской области: дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене и торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый супесчаный на двучлене.

Для сравнения изменения физических параметров при загрязнении нефтепродуктами также были взяты более инертные и более однородные, больше подходящие для модельных исследований, по сравнению с почвами, объекты: прокалённый кварцевый песок и кембрийская глина.

В качестве поллютантов использовались дизельное топливо и мазут.

2.1.1 Краткая характеристика природных условий района исследования

Регион исследования относится к западной территории Ленинградской области, простирающейся вдоль южного побережья Финского залива и включающей в себя Ломоносовский и Петродворцовый районы, большую часть которых занимают техногенно-преобразованные земли, парки и земли сельскохозяйственного назначения.

По В.К. Пестрякову (Пестряков, 1973) данная местность относится к западному агроклиматическому району. Он находится на границе с Ордовикским плато, вплотную подходит к побережью Финского залива и, в целом, характеризуется достаточно благоприятным климатом, пестротой почвообразующих пород, невыраженным рельефом и бескарбонатностью. Почвенный покров района исследования является характерным для западной части Ленинградской области.

Климат

Климат исследованной территории – умеренный, переходный от морского к континентальному. По сравнению с другими районами Ленинградской области, он является достаточно тёплым, благоприятным, но остаётся влажным, что способствует более интенсивной гумификации растительных остатков, с одной стороны, и развитию глеевого процесса, с другой (Пестряков, 1973).

Близость Финского залива смягчает климат, что выражается в достаточных для вегетации местных растений продолжительности безморозного периода и сумме положительных температур (табл. 1, 2).

Таблица 1.

Климатические данные исследованной территории, ч. 1 (Пестряков, 1973)

Среднегодовая температура воздуха	Средняя температура января	Средняя температура июля	Абсолютный максимум температуры	Абсолютный минимум температуры
+4°C	-8-11°C	+16+18°C	+36 °C	-52 °C

Таблица 2.

Климатические данные исследованной территории, ч. 2 (Пестряков, 1973)

Сумма активных температур	Сумма положительных температур	Количество осадков	Число дней с осадками в тёплый период	Продолжительность безморозного периода
115-120 дней	1600-1700°C	175-600 мм	до 200 дней	130-140 дней

Район характеризуется мягкой, но продолжительной зимой с оттепелями, прохладным летом, высокими облачностью и влажностью. Последние заморозки, как правило, наблюдаются в мае. Количество осадков здесь может достигать 600 мм, однако, распределяются они неравномерно: большая часть выпадает летом (табл. 1, 2). Ветра преимущественно западного направления: летом господствуют западные и северо-западные, зимой – западные и юго-западные (Пестряков, 1973).

Рельеф

Рельеф Ленинградской области сформировался под влиянием деятельности ледника и ледниковых вод. В целом, его можно рассматривать как полого-слабоволнистую равнину, которая представлена несколькими террасами, поднимающимися от Финского залива к Ордовикскому плато.

Исследуемая территория располагается на второй морской террасе Финского залива и относится к Приневской низменности. Вторая терраса слабо наклонена к северу, максимальные отметки высот – от 18 до 32 м. Наибольшую часть её

поверхности занимают плоско-западинные участки, чередующиеся с отдельными невысокими повышениями (Матинян, Русаков, 1995).

В связи с равнинным рельефом на данной территории крайне плохо формируется поверхностный сток талых и дождевых вод, и, несмотря на достаточно развитую речную сеть, дренирование местности выражено слабо, что приводит к проявлению элювиального процесса. (Пестряков, 1973). Также местность характеризуется достаточно близким залеганием грунтовых вод, что способствует заболачиванию.

Мезорельеф участков, где были заложены разрезы, различается. Дерново-мелкоподзолистая почва развита на относительно выположенной поверхности с уклоном около 1-1,5° на северо-запад. Торфяно-подзол-элювозём расположен на склоне невысокой гривки (относительное превышение 0,5–1,0 м) юго-восточной экспозиции крутизной 1-2°. Микрорельеф обоих участков представлен, как правило, пристволовыми повышениями и небольшими понижениями между ними.

Почвообразующие породы

Приневская низменность в целом характеризуется широким разнообразием почвообразующих пород различного состава и генезиса. Как правило, это озёрно-ледниковые отложения и прибрежные шельфовые образования послеледниковых бассейнов, сложенные рыхлыми коренными осадочными породами (Пестряков, 1973).

Послеледниковые образования преимущественно представлены залежами торфа.

Наиболее распространёнными почвообразующими породами для второй морской террасы Финского залива являются озёрно-ледниковые пески, ленточные глины, разнообразные двучленные отложения, среди которых преобладают пески и супеси, подстилаемые безвалунными древнеозёрными глинами и моренными суглинками. Такая пестрота наряду с другими факторами обуславливает многообразие генетических типов почв, сложность и контрастность почвенного покрова, а также оказывает непосредственное влияние на почвенные режимы (Матинян, Русаков, 1995).

Ледниковые отложения двучленного строения широко распространены на участках моренных равнин, что объясняется размывом и частичным переотложением морены водами позднеледниковых бассейнов. Однако, наибольшее распространение они находят в левобережной части Приневской низменности. Поверхностный нанос, как правило, имеет более лёгкий гранулометрический состав. Преобладающими являются морены с содержанием частиц физической глины до 30% и крупнозёма – до

11%. Валовой химический состав пород вполне согласуется с их гранулометрическим составом: сильно опесчаненные морены обычно содержат больше кремнезема и меньше полуторных оксидов, фосфора и кальция. Химический состав свидетельствует о сильной выветренности пород – содержание SiO₂ в некоторых образцах пород достигает 90% (Пестряков, 1973).

Растительность

Ленинградская область располагается на стыке южной и средней тайги. Исследованная территория, в свою очередь, приурочена главным образом к южно-таёжной подзоне, где широко распространены коренные еловые и сосновые леса, часто с примесью берёзы. Внушительные площади покрывают болота с характерной для них растительностью. Небольшие участки занимают луга, представленные луговым разнотравьем с примесью щавеля.

Растительность, развитая на исследованной дерново-мелкоподзолистой почве представлена ельником с примесью берёзы и осины. Первый ярус составляют ель обыкновенная (*Picea abies*) и берёза повислая (*Betula pendula*); второй ярус – осина обыкновенная (*Populus tremula*), рябина обыкновенная (*Sorbus aucuparia*), крушина ломкая (*Frangula alnus*); наблюдается подрост дуба (*Quercus rober*); травяно-кустарничковый ярус представляют майник двулистный (*Maianthemum bifolium*), кислица обыкновенная (*Oxalis acetosella*), папоротник щитовник (*Dryopteris sp*), седмичник европейский (*Trientalis europea*), подмаренник (*Galium sp*), мятлик (*Poa sp*) и другие злаки, вейник (*Calamagrostis sp*), пахучка (*Chenopodium sp*), лютик едкий (*Ranunculus acris*), земляника лесная (*Fragaria vesca*), фиалка (*Viola sp*) и зелёный мох в напочвенном покрове.

Участок, на котором был заложен разрез торфяно-подзол-элювозёма, демонстрирует несколько меньшее разнообразие растительности и представлен ельником чернично-сфагновым. Первый ярус занимает ель обыкновенная; был отмечен подрост рябины обыкновенной; травяно-кустарничковый ярус составляют майник двулистный, кислица обыкновенная, седмичник европейский, подмаренник, черника обыкновенная (*Vaccinium myrtillus*), в напочвенном покрове зелёные мхи и мох сфагнум (*Sphagnum sp*).

2.1.2 Краткая характеристика почв

Для изучения влияния загрязнения нефтепродуктами на физические свойства почв были выбраны две типичные для Ленинградской области почвы разного гранулометрического состава (рис. 1):

- Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене;
- Торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый супесчаный на двучлене: песок на суглинистой морене.

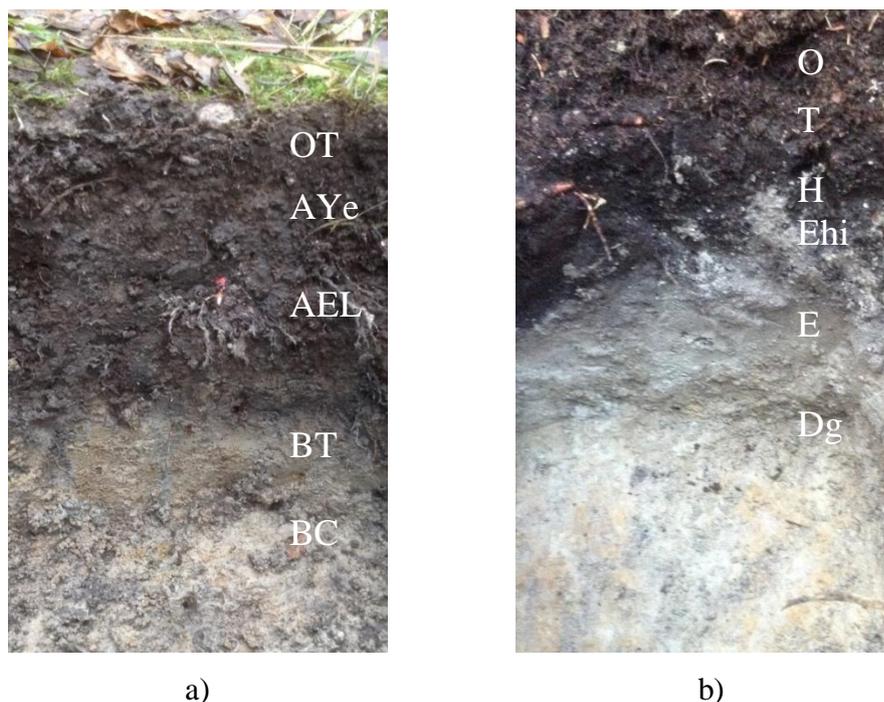


Рис. 1. Объекты исследования (почвы): а) Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене; б) Торфяно-подзол-элювозём глеевый потечно-гумусовый супесчаный на двучлене: песок на суглинистой морене.

Оба разреза были заложены в хвойном лесу, расположенном в 400 метрах южнее остановки «Мордвиновка» Ораниенбаумского шоссе, западнее парка Сергиевка. Своей восточной границей лес примыкает к полю, он достаточно удалён от основных магистралей и промышленных предприятий. В связи с близостью жилых зданий, лес испытывает некоторую антропогенную нагрузку, но её недостаточно для проявления существенных экологических изменений.

Дерново-подзолистые почвы – тип текстурно-дифференцированных почв, формирующихся в результате совокупности дернового, подзолистого и текстурного процессов почвообразования в условиях периодически промывного или промывного водного режима на плоских водоразделах и пологих склонах. Формируются

преимущественно на суглинках. Диагностируются по наличию обособленных серогумусового, элювиального и текстурного горизонтов. Состав гумуса – фульватный, содержание варьируется от 1,5 до 6%, резко снижается с глубиной. Реакция среды преимущественно кислая. ЕКО выше, чем в подзолистых почвах, в составе поглощённых катионов доминируют кальций, магний, водород и алюминий (Классификация..., 2004).

Торфяно-подзол-элювозёмы относятся к отделу «элювиальные почвы» и диагностируются по наличию подстилочно-торфяного и подзолистого горизонта, сменяющегося глеевой подстилающей, реже – почвообразующей породой при отсутствии срединных горизонтов. Элювозёмы развиваются на двучленных отложениях с верхним суглинистым наносом небольшой (до 30–40 см) мощности, подстилаемым либо тяжелыми суглинками или глинами, иногда песчаными отложениями (Классификация..., 2004).

Морфологические описания разрезов представлены в приложениях 1 и 2.

2.1.3 Краткая характеристика кварцевого песка

Кварцевый песок является минеральным зернистым материалом, состоящим преимущественно из оксида кремния (SiO_2). Он отличается мономинеральностью и высокой фильтрационной способностью.

Данный материал получают двумя способами: либо прямой добычей природного песка, либо при дроблении кварца. Впоследствии полученное сырьё подвергается обработке: промывка, химическое обогащение, вибрация, использование высоких температур (выше 100°C). Прокалённый кварцевый песок, помимо всего прочего, считается полностью обезвоженным.

Диаметр песчинок колеблется от 0,05 до 3 мм. Цвет песка указывает на наличие примесей: чистый песок бесцветен или имеет лёгкий молочный оттенок. Основные примеси включают в себя глинистые взвеси, оксиды металлов. Плотность кварцевого песка около 1400 г/см^3 , твердость по Моосу – 7. Кристаллическая структура основополагающего минерала – кварца – обеспечивает песку высокую прочность, твёрдость и тугоплавкость, а также устойчивость к воздействию кислот и щелочей. Кварцевый песок обладает свойствами диэлектрика и инертен к большинству химических веществ.

При проведении модельного эксперимента использовался чистый монофракционный прокалённый кварцевый песок.

2.1.4 Краткая характеристика кембрийской глины

Синие глины являются одними из самых древних и относятся к отложениям лонтоваской свиты (нижний отдел кембрийской системы, балтийская серия). На территории Ленинградской области они распространены достаточно широко, обнажаются по долинам рек и в предглинтовой полосе и вскрываются скважинами на глубине от 20-30 до 150-200 м. Мощность свиты составляет 100-130 м и постепенно снижается с севера на юг и с запада на восток.

Синие глины представляют собой сравнительно однообразную толщу, местами с маломощными редкими прослоями песчаников и алевролитов. Характерным их признаком является присутствие пирита в порошкообразной форме или в виде конкреций. Глины гидрослюдистые, реже монтмориллонитовые. В верхней части свиты глины часто каолинизированы. Они обладают небольшой естественной влажностью и высокой плотностью

Химический состав синих глин достаточно однороден на всей территории. Например, содержание SiO_2 составляет 58-71%, Fe_2O_3 – 4,37-4,72%, CaO – 1,80-1,91%, P_2O_5 – 0,03-0,05% и т.д. Также в пределах лонтоваской свиты встречаются остатки нижнекембрийских червей, трилобитов и спор (Геология... 1971).

2.1.5 Краткая характеристика дизельного топлива

В качестве одного из поллютантов в лабораторном эксперименте применялось летнее дизельное топливо Евро-5 сорт Е вид III экологического класса К5 с завода ООО «КИНЕФ».

Евро-5 – один из экологических стандартов, используемый и в Европе (с 2008 года), и в России (с 2016 года). Данное топливо считается высококачественным и подходит как старым, так и самым новым моделям автотранспорта и агротехники. Дизельное топливо Евро-5 обладает набором физико-химических характеристик, обеспечивающих экономичность и высокую мощность использования двигателя, а также гарантирует экологическую безопасность: в его составе понижено содержание углеводородов и серы, благодаря чему выброс элементов сгорания в окружающую среду значительно уменьшается.

Дизельное топливо, использованное в эксперименте, имеет все необходимые паспорта и сертификаты и полностью соответствует требованиям последнего ГОСТа (ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия).

Технические требования по ГОСТ 32511-2013

Наименование показателя	Значение
1 Цетановое число, не менее	51,0
2 Цетановый индекс, не менее	46,0
3 Плотность при 15°C, кг/м ³	820,0-845,0
4 Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	8,0
5 Массовая доля серы, мг/кг, не более, для топлива: К3 К4 К5	350,0 50,0 10,0
6 Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, выше	55
7 Коксуемость 10%-ного остатка разгонки, % масс., не более	0,3
8 Зольность, % масс., не более	0,01
9 Массовая доля воды, мг/кг, не более	200
10 Общее загрязнение, мг/кг, не более	24
11 Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1
12 Окислительная стабильность: общее количество осадков, г/м ³ , не более часов, не менее	25 20
13 Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60 °С, мкм, не более	460
14 Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,000-4,500
15 Фракционный состав: при температуре 250 °С, % об., менее при температуре 350 °С, % об., не менее 95% об. перегоняется при температуре, °С, не выше	65 85 360
16 Содержание метиловых эфиров жирных кислот, % об., не более	7,0

2.1.6 Краткая характеристика мазута

Вторым загрязнителем для лабораторного опыта был выбран такой нефтепродукт, как топочный мазут М-100 IV вида, малозольный, с температурой застывания 25°C.

Мазут, один из наиболее тяжёлых видов топлива, получают из остаточных продуктов первичной и вторичной переработки нефти или газа и горючих сланцев. Он представляет собой смесь веществ с высокой молекулярной массой: углеводороды, асфальтены, нефтяные смолы, а также металлов исходной природной нефти. Согласно ГОСТ 12.1.007, мазут относится к малоопасным токсичным веществам IV класса опасности, как и дизельное топливо.

Мазут марки М-100 является топочным типом мазута и применяется в качестве жидкого топлива в котельных установках тепловых станций, а также в судоходстве, транспортной сфере и промышленности. Данная марка является одной из наиболее распространённых и часто используемых в России. Топочный мазут обладает довольно низкой зольностью, высокой вязкостью, значительным количеством механических примесей, использовать его можно круглый год. В качестве ресурса он не является дефицитным: практически половина объёма добываемой нефти после переработки становится мазутом.

Мазут, использованный в эксперименте, имеет все необходимые паспорта и сертификаты и полностью соответствует требованиям ГОСТа (ГОСТ 10585-2013. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия.)

Технические требования по ГОСТ 10585-2013

Наименование показателя	Значение
1 Вязкость кинематическая, мм ² /с, не более: при 50°C при 80°C при 100°C или вязкость условная при 100 °С, градусы ВУ не более	- - 50,00 6,80
2 Зольность, %, не более, для мазута: малозольного зольного	0,05 0,14
3 Массовая доля механических примесей, %, не более	1,0
4 Массовая доля воды, %, не более	1,0
5 Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие
6 Массовая доля серы, %, не более	0,50 1,00 1,50 2,00 2,50 3,00 3,50
7 Коксуемость, %, не более	–
8 Содержание сероводорода, ppm (мг/кг), не более	10
9 Температура вспышки, °С, не ниже: в закрытом тигле в открытом тигле	– 110
10 Температура застывания, °С, не выше для мазута из высокопарафинистых нефтей	25 42
11 Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо (небраковочная), кДж/кг, не менее, для мазута с содержанием серы, %: 0,50, 1,00, 1,50, 2, 00 2,50, 3,00, 3,50	40530 39900
12 Плотность при 15 °С, кг/м ³ , не более	Не нормируется. Определение обязательно

2.2 Методы исследования

В процессе изучения влияния нефтепродуктов на физические свойства почв были выполнены исследования, позволяющие определить гидрофизические характеристики объектов, а также общие физико-химические показатели и гранулометрический состав.

Объектами исследования служили аккумулятивные и элювиальные горизонты почв разного гранулометрического состава: **AУе** и **AEЛ** дерново-подзолистой почвы и **Ehi** и **E** торфяно-подзол-элювозёма. В качестве более инертных объектов, более стабильных по своим физическим характеристикам, использовались прокалённый кварцевый песок (**КП**) и кембрийская синяя глина (**Г**).

Определение химических и физико-химических параметров образцов проводилось общепринятыми методами (Химический анализ почв, 1995; Растворова, 1983).

Определялись следующие характеристики:

- рН водной и солевой суспензий;
- Обменная кислотность (H^+);
- Гидролитическая кислотность ($Hг$);
- Обменные основания Ca^{2+} Mg^{2+} ;
- Ёмкость катионного обмена (ЕКО).

Гранулометрический состав определялся пипет-методом по Качинскому.

В качестве поллютантов были выбраны дизельное топливо (**ДТ**) – нефтепродукт, включающий преимущественно лёгкие фракции нефти, и мазут (**М**), состоящий из остатков тяжёлых фракций.

Контролем служили соответствующие горизонты незагрязнённых почв и чистые образцы кембрийской глины и кварцевого песка.

Уровень и глубина загрязнения почвы оценивалась по содержанию углерода, определённого методом Тюрина.

Методика проведения лабораторного эксперимента

Для исследования воздействия нефтепродуктов на гидрофизические свойства почв, глины и песка был заложен лабораторный опыт, в котором имитировалось загрязнение дизельным топливом и мазутом в концентрации 5% и 15% от массы (рис. 2). В образцы, просеянные через сито в 1 мм, увлажнённые до 60% от полной

влажностью, по весу вносились поллютанты. Образцы выдерживались при комнатной температуре и постоянной влажности один месяц, после чего использовались для изучения влияния дизельного топлива и мазута на физические свойства почв.

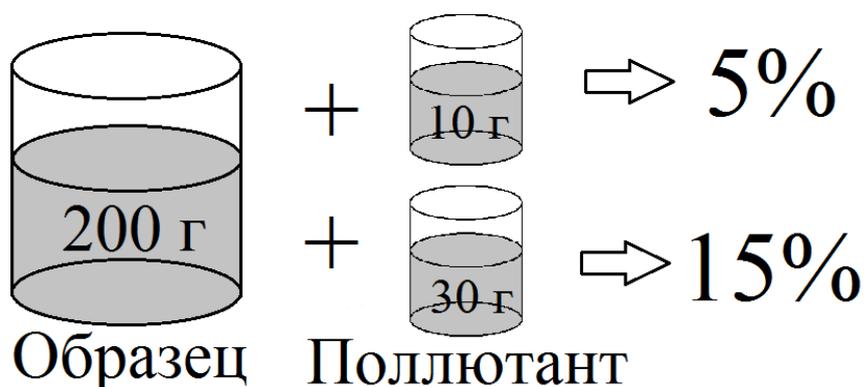


Рис.2. Общая схема проведения лабораторного опыта.

Схема проведения лабораторного опыта:

Разрез №1

- АУе – 200г – 10г ДТ (5%)
- АУе – 200г – 30г ДТ (15%)
- АУе – 200г – 10г М (5%)
- АУе – 200г – 30г М (15%)
- АЕЛ – 200г – 10г ДТ (5%)
- АЕЛ – 200г – 30г ДТ (15%)
- АЕЛ – 200г – 10г М (5%)
- АЕЛ – 200г – 30г М (15%)

Разрез №2

- Еhi – 200г – 10г ДТ (5%)
- Еhi – 200г – 30г ДТ (15%)
- Еhi – 200г – 10г М (5%)
- Еhi – 200г – 30г М (15%)
- Е – 200г – 10г ДТ (5%)
- Е – 200г – 30г ДТ (15%)
- Е – 200г – 10г М (5%)
- Е – 200г – 30г М (15%)

Кембрийская глина

- Глина – 200г – 10г ДТ (5%)
- Глина – 200г – 30г ДТ (15%)
- Глина – 200г – 10г М (5%)
- Глина – 200г – 30г М (15%)

Кварцевый песок

- Песок – 200г – 10г ДТ (5%)
- Песок – 200г – 30г ДТ (15%)
- Песок – 200г – 10г М (5%)
- Песок – 200г – 30г М (15%)

Повторность опыта – трехкратная.

Изучение физических свойств почв проводилось по методикам, описанным в учебно-методическом пособии «Физика почв» О. Г. Растворовой (1983).

Определялись следующие гидрофизические характеристики:

- Максимальная гигроскопичность (МГ);

- Влажность завядания (ВЗ);
- Влажность разрыва капиллярных связей (ВРК);
- Наименьшая влагоёмкость (НВ);
- Диапазон активной влаги (ДАВ);
- Капиллярная влагоёмкость (КВ);
- Полная влагоёмкость (ПВ).

Дополнительно определялись следующие показатели:

- Воздухоносная порозность;
- Смачиваемость.

Адсорбционно-статический метод

Исследование гидросорбционных свойств почв, кварцевого песка и кембрийской глины в диапазоне влажности от адсорбционной влагоёмкости до максимальной гигроскопичности проводилось адсорбционно-статическим методом при определении серии равновесных влагосодержаний в некоем спектре давлений водяного пара от значений, близких к нулю, до близких к насыщению (Методические указания..., 1990). Значения влажности в диапазоне концентраций давлений водяного пара были получены гигроскопическим методом при постоянной температуре 25°C (рис. 3).

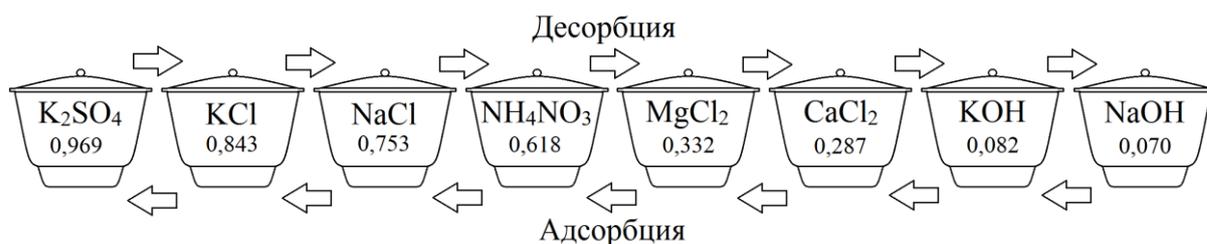


Рис.3. Схема определения равновесной влажности в диапазоне изменений относительного давления водяного пара.

Повторность определения – трехкратная.

По полученным данным строились кривые адсорбции и десорбции водяного пара, а также рассчитывались значения влажности монослоя и удельной поверхности.

Общая (эффективная) удельная поверхность рассчитывалась согласно уравнению БЭТ (по Воронину, 1984):

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C \cdot P/P_o}{(1 - P/P_o)[1 + (C - 1)P/P_o]}$$

Для удобства уравнение приводят к линейной функции:

$$\frac{P}{W(P_o - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \cdot P/P_o.$$

Здесь W – количество вещества, адсорбированного (почвой) при относительном давлении пара P/P_o ; W_m – количество вещества, покрывающего поверхность (почвенных частиц) мономолекулярным слоем; C – константа, приближённо равная $\exp\left(\frac{E_1 - E_i}{RT}\right)$, где E_1 – теплота адсорбции первого слоя; E_i – теплота конденсации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Внешняя удельная поверхность вычислялась по уравнению Фаррера для диапазона значений относительного давления водяных паров от 0,35 до 0,80:

$$W = \frac{W_e C_e \cdot P/P_o}{(1 - K_e \cdot P/P_o)[1 + P/P_o(C_e - K_e)]} + W_i;$$

для удобства приведённому к виду:

$$W = \frac{W_e}{1 - K_e \cdot P/P_o} \cdot \frac{C_e}{C_e + P/P_o - K_e} + W_i,$$

где индексы e и i принадлежат, соответственно, *внешней* и *внутренней* поверхностям. Также, здесь появляется эмпирический коэффициент K_e , то есть выражение $K_e = \frac{E_2 - E_1}{RT}$, где E_2 представляет собой температуру сорбции второго слоя.

Поскольку при высоких относительных давлениях (куда как раз попадает интервал 0,35-0,80), выражение $\frac{C_e}{C_e + P/P_o - K_e}$ приближается к единице, уравнение снова упрощается до вида:

$$W = \frac{W_e}{1 - P/P_o K_e} + W_i.$$

Внутренняя удельная поверхность считалась по разнице между общей поверхностью, рассчитанной по уравнению БЭТ, и внешней, найденной по уравнению Фаррера: $W_i = W_m$ (БЭТ) – W_e (по Воронину, 1984).

Методы математической обработки результатов

Результаты обрабатывались методами математической статистики (Абакумов, Попов, 2010).

Дополнительно для оценки влияния нефтепродуктов на физические свойства образцов использовалась функция полезности и желательности (шкала Харрингтона).

Зачастую, оценка по одному интегральному показателю является более наглядной. В области экологического качественного комплексного оценивания таким

показателем может выступить так называемая функция полезности и желательности, D , суть которой заключается в преобразовании значений частных показателей (откликов) в безразмерную шкалу желательности, устанавливающую соответствие между реально существующими значениями откликов и желательными. Шкала имеет интервал от 0 до 1. Значение $D = 0$ соответствует абсолютно неприемлемому уровню воздействия, а значение $D = 1$ – отсутствию воздействия. В промежутке лежат допустимые значения факторов (Попов, Игамбердиев, Алексеев, 2009):

Таблица 5.

Шкала желательности и значение D (Попов, Игамбердиев, Алексеев, 2009).

Интервал значений на шкале желательности, D	Интегральная качественная оценка состояния почвы
1,00–0,80	Очень хорошее
0,80–0,63	Хорошее
0,63–0,37	Удовлетворительное
0,37–0,20	Плохое
0,20–0	Очень плохое

Работа проводилась на кафедре почвоведения и экологии почв СПбГУ.

Применённые в работе методы позволили оценить изменения физических свойств объектов при загрязнении нефтепродуктами по достаточному количеству показателей, рассмотреть изменения в разных интервалах влажности и, вместе с тем, получить довольно целостную картину влияния поллютантов на гидрофизические свойства почв.

Глава 3. Результаты исследований и их обсуждение

Литературные данные свидетельствуют о том, что загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами приводит к изменению всех их свойств без исключения. Наиболее частой тенденцией таких изменений является ухудшение состояния почвы в целом и качественное снижение отдельных характеристик. Следовательно, можно сделать вывод, что попадание подобных поллютантов в почву имеет негативные последствия для неё и для окружающей среды в целом.

Вместе с тем, в литературе наблюдается недостаток информации по влиянию загрязнения нефтепродуктами на физические свойства, несмотря на то, что последние также являются важной составляющей экологического состояния почв. Изучению поведения воды в диапазоне влажности от адсорбционной влагоёмкости до максимальной гигроскопичности в загрязнённых нефтепродуктами почвах также практически не уделяется должного внимания. Это может быть связано как со сложностями в измерении и интерпретации данных, так и с недооценкой важности данных свойств почв.

Ещё одним положением, заслуживающим внимания, является то, что разная по составу нефть оказывает на почвы неодинаковое воздействие, как и нефтепродукты, ввиду их отличия от исходного сырья. Также разнятся последствия загрязнения и в зависимости от типа почвы. Следовательно, изучение влияния различных поллютантов на разные почвы и породы весьма актуально и имеет научный и практический интерес.

3.1. Сравнительная характеристика физических и физико-химических свойств исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

В работе рассмотрены наиболее важные свойства объектов исследования: кембрийской глины, кварцевого песка и почв.

Наиболее подробно изучены свойства верхних горизонтов почв: АУе и АЕЛ дерново-подзолистой почвы и Еh1 и Е торфяно-подзол элювозёма. Этот выбор связан, во-первых, с тем, что они представляют собой генетические горизонты почв разного гранулометрического состава. Во-вторых, в ходе натурального эксперимента (Шамарина, 2016) было установлено, что загрязнение дизельным топливом обнаруживалось только в верхних горизонтах и не затрагивало срединные. Следовательно, при загрязнении более вязким мазутом должна наблюдаться та же или даже меньшая глубина его проникновения в почву.

Результаты изучения гранулометрического состава почв свидетельствуют о том, что по этому показателю объекты относятся к разным классам и имеют существенные различия (табл. 6).

Таблица 6.

Гранулометрический состав дерново-мелкоподзолистой почвы и торфяно-подзола-элювозёма глеевого

Горизонт	1-0.25 мм	0.25-0.05 мм	0.05-0.01 мм	0.01- 0.005 мм	0.005- 0.001 мм	<0.001 мм	Физ. песок (>0.01 мм)	Физ. глина (<0.01 мм)
Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене								
AYe	11,87	23,31	38,40	8,67	16,84	0,91	73,58	26,42
AEL	14,24	31,62	31,01	6,27	15,39	1,47	76,87	23,13
Торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый супесчаный на двучлене								
Eh1	21,13	49,61	14,73	5,21	8,38	0,94	85,47	14,53
E	25,71	54,19	9,84	3,37	6,22	0,67	89,74	10,26

Как видно из таблицы 6, верхние горизонты дерново-подзолистой почвы представлены опесчаненным лёгким суглинком: содержание физической глины составляет 26,42% и 23,13% для серогумусового оподзоленного и элювиально-гумусового горизонтов соответственно. Также в гранулометрическом составе отчётливо преобладают фракции мелкого песка и крупной пыли.

Для потёчно-гумусового горизонта торфяно-подзол-элювозёма содержание физической глины составляет 14,53%, для подзолистого горизонта – 10,26%. Первое значение твёрдо относится к супеси, второе стоит практически на границе между супесью и связным песком, но склоняется, скорее, к первому. Из крупных фракций преобладают мелкий и крупный песок. Содержание крупной пыли, в отличие от дерново-подзолистой почвы, сравнительно невелико.

Следовательно, почвы по гранулометрическому составу причисляются к разным классам: дерново-мелкоподзолистая почва является легким суглинком мелкопесчано-крупнопылеватым, а торфяно-подзол-элювозем – супесью песчаной.

Гранулометрический состав кварцевого песка и кембрийской глины был подтвержден органолептическим методом.

Таким образом, для модельного эксперимента был подобран закономерный ряд объектов – песок, супесь, суглинок (лёгкий), глина – что позволило проследить интенсивность изменения их физических свойств под влиянием загрязнения нефтепродуктами в зависимости от гранулометрического состава.

Также дополнительно были рассмотрены некоторые общие химические и физико-химические показатели почв и модельных объектов.

По результатам исследований, изученные почвы демонстрируют характерные для почв подзоны южной тайги свойства (табл. 7).

Дерново-подзолистая почва обладает слабокислой ($pH = 5,43-5,61$) реакцией среды, которая к породе переходит в близкую к нейтральной ($pH = 6,67$). Содержание органического углерода в верхнем органо-минеральном горизонте АУе составляет 3,09%, что несколько нехарактерно для почв данного типа. Возможно, такое увеличение связано с богатым травянистым напочвенным покровом и преобладанием в опаде листвы мелколиственных пород. Разложение этих растительных остатков способствует активному накоплению гумуса. Вниз по профилю содержание углерода закономерно снижается. Состав гумуса дерново-подзолистой почвы – гуматно-фульватный ($C_{гк}/C_{фк} = 0,7$).

Обменная кислотность с глубиной уменьшается от 2,78 до 0,88 м-экв/100г. Гидролитическая кислотность составляет 6,13 м-экв/100 г в верхнем горизонте, закономерно возрастает в элювиально-гумусовом (6,53 м-экв/100 г) и резко падает к породе. Ёмкость катионного обмена невысока (24,71 м-экв/100г для АУе), с глубиной снижается практически в два раза и к породе, в связи с утяжелением её гранулометрического состава, повышается. В целом слабая насыщенность основаниями вниз по профилю изменяется аналогично емкости катионного обмена.

Изменения физико-химических свойств торфяно-подзол-элювозёма характеризуются схожими тенденциями. Вниз по профилю реакция среды сменяется с кислой-слабокислой ($pH = 4,86$ для Н горизонта и 5,19 для Е_{hi}) на слабокислую-близкую к нейтральной.

Содержание органического углерода имеет максимальное значение в перегнойном горизонте (8,54%) и резко снижается вниз по профилю. Состав гумуса – гуматно-фульватный на границе с фульватным ($C_{гк}/C_{фк} = 0,5$).

Обменная кислотность возрастает в потёчно-гумусовом горизонте (с 1,48 до 3,03 м-экв/100 г), и снова уменьшается (до 0,64 м-экв/100 г). Высокая (7,84 м-экв/100 г в горизонте Н) гидролитическая кислотность резко падает к породе. Ёмкость катионного обмена и насыщенность основаниями почвенного поглощающего комплекса невысоки, за исключением органогенного горизонта Н. Минимальные величины наблюдаются в элювиальном горизонте Е, и незначительно возрастают к породе.

Таблица 7.

Химические и физико-химические показатели объектов исследования

Горизонт	рН		Сорг	Н+	Нг	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	ЕКО
	H ₂ O	KCl	%	м-экв/100г почвы					
Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене									
АУе	5,61	4,45	3,09±0,02	2,78±0,04	6,13±0,02	12,80±0,04	8,26±0,06	3,82	24,71±0,02
АЕL	5,43	3,97	1,93±0,02	2,71±0,04	6,53±0,03	5,19±0,08	3,21±0,05	1,98	13,29±0,08
ВТ	5,59	4,82	0,39±0,01	0,95±0,04	2,23±0,04	6,50±0,13	4,10±0,07	2,40	16,36±0,08
ВС	6,67	4,74	0,27±0,01	0,88±0,03	1,74±0,01	14,13±0,06	10,13±0,07	4,00	19,23±0,11
Торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый супесчаный на двучлене									
Н	4,86	3,98	8,54±0,10	1,48±0,02	7,84±0,02	20,44±0,10	10,37±0,08	10,07	35,60±0,19
Еhi	5,19	4,26	2,39±0,05	3,03±0,04	7,43±0,06	6,93±0,09	3,48±0,07	3,45	18,77±0,08
Е	4,97	4,01	0,40±0,02	0,88±0,03	7,73±0,05	5,54±0,03	3,05±0,04	2,49	15,44±0,10
DG	6,41	4,92	0,13±0,01	0,64±0,03	2,32±0,05	6,31±0,06	5,25±0,06	1,06	16,44±0,14
Кварцевый песок									
КП	6,52	5,91	0,02±0,01	0,64±0,06	1,63±0,03	0,64±0,08	0,45±0,7	0,19	6,6±0,14
Кембрийская глина									
Г	5,84	4,97	0,41±0,07	2,43±0,02	3,92±0,16	7,47±0,10	4,41±0,11	3,06	22,12±0,08

Реакция среды кембрийской глины так же, как и в изученных почвах, слабокислая ($\text{pH} = 5,84$). Содержание органического углерода незначительно (0,41%) и находится примерно на одном уровне с E горизонтом торфяно-подзол-элювозёма. Глина характеризуется невысокими обменной и гидролитической кислотностями. Ёмкость катионного обмена составляет 22,11 м-экв/100г. Насыщенность обменными основаниями слабая.

Кварцевый песок характеризуется слабокислой реакцией среды ($\text{pH} = 6,52$) и органического углерода практически не содержит (0,02%). Обменная и гидролитическая кислотности невысоки, как и ёмкость катионного обмена (6,6 м-экв/100г). Насыщенность основаниями очень слабая.

Таким образом, изученные почвы обладают химическими и физико-химическими свойствами, характерными для данных зональных типов. Модельные объекты характеризуются контрастными, но в целом типичными для кварцевого песка и кембрийской глины физико-химическими свойствами, что обусловлено особенностями их минералогического и гранулометрического составов.

3.2. Оценка степени загрязнения нефтепродуктами исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Степень загрязнения оценивалась по содержанию общего углерода в загрязнённых дизельным топливом и мазутом образцах по сравнению с их контрольными аналогами. Полученные данные вполне сопоставимы и наглядно показывают значительное изменение концентрации углерода в образцах под влиянием загрязнения (табл. 8).

Приведённые в таблице 8 данные хорошо иллюстрируют разницу между результатами опыта с использованием дизельного топлива в качестве поллютанта и мазута, а также между 5% и 15% загрязнением образцов.

Итак, в целом для всех образцов прибавка углерода при 15% загрязнении дизельным топливом составляет 1,5-2%, а при 15% загрязнении мазутом – около 4%. Небольшим исключением в данном случае является глина, где увеличение показателя составляет 1,3-3,3% соответственно, и горизонт E_{h1}, где мазут увеличивает содержание углерода почти на 5%.

Таблица 8.

Содержание общего углерода в контрольных и загрязнённых дизельным топливом и мазутом образцах в условиях и лабораторного эксперимента

Образец	С общ. %				
	контроль	5ДТ %	15ДТ %	5М %	15М %
Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене					
АУе	3,09±0,02	4,07±0,01	4,57±0,06	6,20±0,05	7,33±0,08
АЕL	1,93±0,02	3,46±0,02	3,72±0,04	4,61±0,04	5,71±0,08
Торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый супесчаный на двучлене					
Еh _i	2,39±0,05	3,97±0,03	4,25±0,05	6,48±0,01	7,28±0,07
Е	0,40±0,02	1,73±0,03	2,55±0,00	4,06±0,05	4,50±0,01
Кварцевый песок					
Песок	0,02±0,01	1,67±0,01	2,16±0,02	2,44±0,04	4,19±0,06
Кембрийская глина					
Глина	0,41±0,07	1,22±0,02	1,74±0,00	2,14±0,01	3,68±0,05

Для 5% концентрации при загрязнении образцов дизельным топливом содержание общего углерода увеличивается примерно на 1-1,5%, для мазута – примерно на 3%. Опять же, из этого ряда выбивается кембрийская глина, показывающая несколько меньшие значения. А также горизонт Еh_i, где прибавка углерода при загрязнении мазутом составляет 4%, и горизонт Е (прибавка 3,7%).

В целом, прослеживается зависимость от гранулометрического состава. Наименьшая прибавка углерода при загрязнении отмечается в кембрийской глине во всех вариантах опыта. Наибольшая – в песчаных и супесчаных образцах.

Если сравнивать горизонты дерново-мелкоподзолистой почвы, то АУе горизонт более устойчив к загрязнению дизельным топливом, АЕL – к загрязнению мазутом. В торфяно-подзол элювозёме большая прибавка углерода наблюдается в Еh_i горизонте. Возможно, это связано с изначальной гумусированностью образцов.

Различны по своему влиянию и поллютанты. Мазут привносит больше органического углерода в гумусированные горизонты. Дизельное топливо сильнее задерживается в образцах лёгкого гранулометрического состава.

Таким образом, можно сказать, что при загрязнении дизельным топливом и мазутом происходят изменения в содержании органического углерода почв. Однако,

степень загрязнения изменяется не всегда закономерно, хотя, в целом, связь с гранулометрическим составом прослеживается. Степень увеличения содержания углерода в загрязнённых нефтепродуктами образцах зависит не только от вида конкретного поллютанта, но и от особенностей самого горизонта, в частности от гранулометрического состава. Также более сильная концентрация нефтепродуктов наблюдается в горизонтах, содержащих большее количество гуминовых кислот, что соответствует литературным данным (Орлова, Бакина, 1998; Орлова и др., 2008).

3.3 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на гидрофизические свойства исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Согласно литературным данным, при загрязнении почв и грунтов нефтепродуктами следует ожидать снижение всех гидрофизических показателей, уменьшение содержания всех категорий влаги (Гилязов, 2002; Коновалова, 2009; Габбасова, 2003; Мязин, 2014).

Результаты исследований показали, что дизельное топливо и мазут оказывают неодинаковое влияние на гидрофизические свойства почв, кварцевого песка и кембрийской глины в зависимости от их гранулометрического состава, природы и, собственно, вида нефтепродукта (табл. 9).

Ошибка выборочной средней (значение \pm x) представлено в приложении 3.

3.3.1 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на максимальную гигроскопичность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Максимальной гигроскопичностью (МГ) называют наибольшее количество парообразной влаги, которое почва может поглотить из воздуха, почти насыщенного водяным паром. Величина МГ напрямую зависит от суммарной поверхности почвенных частиц, которая, определяется количеством органических и минеральных коллоидов, а также их гидрофильностью. От структуры и сложения почвы МГ практически не зависит (Растворова, 1983).

Если сравнивать максимальную гигроскопичность незагрязнённых объектов, то можно отметить, что она возрастает с увеличением содержания тонкодисперсных

Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на гидрофизические свойства
исследуемых объектов

Образец	МГ	ВЗ	ВРК	НВ	ДАВ	КВ	ПВ
Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене							
АУе	6,09	8,16	13,46	21,75	13,59	25,76	32,91
АУе ДТ 5%	6,32	8,47	10,11	13,05	4,58	10,93	13,40
АУе ДТ 15%	9,28	12,44	9,47	11,59	-0,85	13,39	22,77
АУе М 5%	5,89	7,89	8,31	9,94	2,05	9,62	20,74
АУе М 15%	5,73	7,68	1,98	3,59	-4,09	3,85	10,02
АЕЛ	5,87	7,87	12,00	18,54	10,67	20,85	28,37
АЕЛ ДТ 5%	7,22	9,67	8,87	12,46	2,79	12,29	14,12
АЕЛ ДТ 15%	9,18	12,30	8,33	11,41	-0,89	15,22	21,19
АЕЛ М 5%	4,87	6,52	8,54	11,39	4,87	11,54	19,83
АЕЛ М 15%	4,49	6,02	4,31	6,34	0,32	6,39	10,05
Торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый супесчаный							
Еhi	3,71	4,97	6,80	11,04	6,07	22,51	27,72
Еhi ДТ 5%	6,92	9,27	5,75	8,14	-1,13	7,95	11,93
Еhi ДТ 15%	8,74	11,74	5,20	7,35	-4,39	9,82	14,50
Еhi М 5%	3,38	4,52	7,63	9,41	4,89	10,01	16,20
Еhi М 15%	3,05	4,08	1,24	3,92	-0,16	5,32	9,3
Е	2,36	3,16	6,30	7,47	4,31	17,62	23,81
Е ДТ 5%	6,26	8,39	5,68	5,07	-3,32	7,75	9,34
Е ДТ 15%	7,90	10,59	5,34	4,42	-6,17	9,36	11,29
Е М 5%	0,74	0,99	0,74	2,24	1,25	2,48	9,53
Е М 15%	0,60	0,80	0,24	1,28	0,48	1,01	3,29
Прокалённый кварцевый песок							
КП	0,27	0,36	2,56	4,49	4,13	14,71	19,36
КП ДТ 5%	1,50	2,01	1,12	2,23	0,22	6,64	10,84
КП ДТ 15%	3,31	4,44	0,11	4,2	-0,24	4,43	5,67
КП М 5%	0,44	0,59	0,25	2,12	1,53	2,14	9,38
КП М 15%	0,29	0,39	0,11	1,14	0,75	1,16	3,54
Кембрийская глина							
Г	7,06	9,46	15,07	26,84	17,38	27,30	34,10
Г ДТ 5%	7,54	10,10	14,84	19,16	9,06	19,98	21,60
Г ДТ 15%	8,58	11,50	11,95	14,65	3,15	16,12	25,24
Г М 5%	5,15	6,90	11,43	16,47	9,57	19,89	22,48
Г М 15%	5,38	7,21	7,06	12,92	5,71	11,94	18,81

фракций. Наибольшие величины МГ характерны для глины (7,06%) и суглинистых горизонтов дерново-подзолистой почвы (AYe – 6,09%, AEL – 5,87%), образцы более лёгкого гранулометрического состава показывают меньшие значения. В то же время МГ отдельных горизонтов в профиле почвы – к примеру, Ehi (3,71%) и E (2,36%) торфяно-подзол элювозёма – достаточно схожих по гранулометрическому составу, имеет существенные различия. Обусловлены они уже непосредственным влиянием содержащегося в почве органического вещества: чем выше его доля, тем больше значение максимальной гигроскопичности.

Загрязнение нефтепродуктами приводит к изменению величины максимальной гигроскопичности (рис. 4, табл. 9).

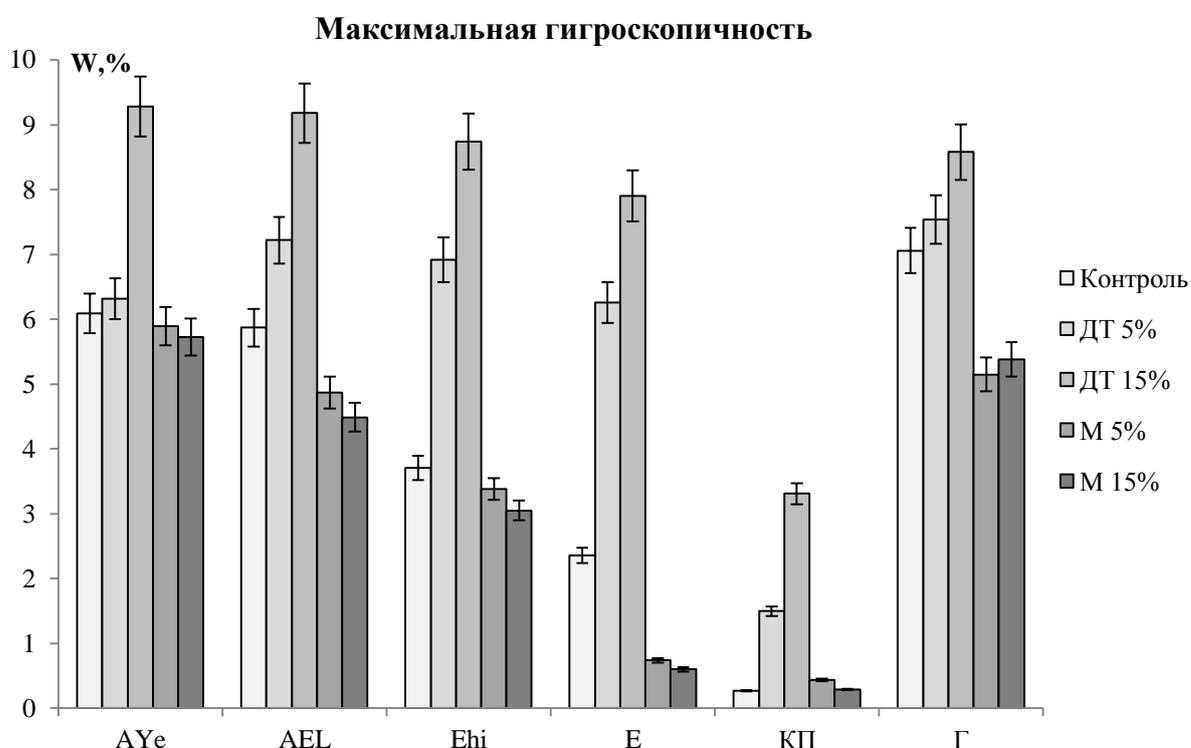


Рис. 4. Изменение максимальной гигроскопичности под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

Характер изменения напрямую зависит от вида нефтепродукта: при загрязнении дизельным топливом максимальная гигроскопичность возрастает, при загрязнении мазутом – снижается (за исключением варианта опыта с кварцевым песком). Причём, для первого поллютанта большая концентрация ведёт и к большему увеличению данного показателя, для второго – наблюдается примерно одинаковое снижение величины МГ независимо от концентрации нефтепродукта.

Влияние дизельного топлива на изменение максимальной гигроскопичности неодинаково для разных горизонтов исследуемых почв.

В горизонте АУе при 5% загрязнении показатель меняется незначительно – всего на 0,23%. С увеличением концентрации поллютанта МГ резко возрастает с 6,09% до 9,28% (прибавка 3,18%), то есть, практически в полтора раза. В горизонте АЕL, менее гумусированном и более опесчаненном, контраст между контролем и первым вариантом опыта (5%) становится резче. Так, прибавка при 5% загрязнении дизельным топливом составляет 1,35%, при 15% – 3,31%. Заметно, что во втором варианте опыта изменения максимальной гигроскопичности для обоих горизонтов находятся примерно на одном уровне.

В загрязнённых горизонтах торфяно-подзол-элювозёма МГ также возрастает, причём с большим опесчаниванием образца наблюдается больший разрыв между контролем и 5% загрязнением. В горизонте Еh1, по сравнению с контролем (3,71%), показатель увеличивается на 3,21% в первом варианте опыта и на 5,03% – во втором. Максимальный прирост рассматриваемой характеристики наблюдается в элювиальном горизонте: на 3,9% (более чем в два раза) при 5% концентрации дизельного топлива и на 5,54% – при 15%.

Изменения МГ кварцевого песка и кембрийской глины имеют те же тенденции, хоть и менее контрастные. Так, при 5% концентрации дизельного топлива максимальная гигроскопичность песка увеличивается с 0,27% до 1,5%, то есть, на 1,23%, а при 15% – на 3,04%. Для глины показатель возрастает на 0,48% при 5% загрязнении и на 1,52% - при 15%.

Интересно, что разница между 5% и 15% загрязнениями в ряду КП-Е-Еh1-АЕL составляет около 1,6-1,9%, то есть, примерно одинакова.

Также можно отметить, что максимальная гигроскопичность кембрийской глины при загрязнении дизельным топливом изменяется слабее по сравнению с другими образцами, за исключением горизонта АУе при 5% загрязнении. Наиболее сильно воздействие поллютанта выражено в горизонте Е. Более контрастные изменения показателя наблюдаются при 15% концентрации дизельного топлива.

По сравнению дизельным топливом, при загрязнении мазутом обнаруживаются менее контрастные изменения МГ. Снижение показателя происходит пропорционально концентрации поллютанта.

Для горизонта АУе снижение максимальной гигроскопичности довольно незначительно в обоих вариантах опыта: 0,2% – при 5% загрязнении и 0,36% – при

15%. Уменьшение показателя в АЕЛ носит уже более резкий характер. Так, в первом варианте опыта величина МГ падает на 1%, во втором немного больше – на 1,38%.

В торфяно-подзол-элювозёме происходят похожие изменения. В Е_{h1} по сравнению с контролем максимальная гигроскопичность снижается на 0,33% и 0,66% при 5% и 15% загрязнении соответственно. Для Е горизонта различия контрастнее: при 5% концентрации мазута характеристика падает на 1,62%, при 15% – на 1,76%.

Изменение максимальной гигроскопичности кварцевого песка при загрязнении мазутом диаметрально противоположно тому, что обнаруживались в почве: здесь рассматриваемый показатель возрастает. В первом варианте опыта – с 0,27% до 0,44%, то есть на 0,17%, во втором – крайне незначительно, всего на 0,02%.

Для кембрийской глины также появились новые тенденции: её максимальная гигроскопичность при загрязнении мазутом снижается, но тем меньше, чем выше концентрация поллютанта. Так, при 5% загрязнении снижение показателя довольно ощутимо – 1,91%, но при 15% загрязнении оно несколько меньше и составляет 1,68%.

Опять же, сильнее подвержены изменениям образцы с 15% загрязнением мазутом (за исключением глины), более контрастные колебания МГ наблюдаются в АЕЛ и Е горизонтах.

Полученные результаты подтверждаются литературными данными в отношении мазута и, в основном, противоречат таковым в отношении дизельного топлива. Как правило, большая часть авторов отмечает снижение содержания почвенной влаги разных категорий при загрязнении нефтью и нефтепродуктами (Гилязов, 2002; Коновалова, 2009).

Скорее всего, на характер изменения максимальной гигроскопичности влияет как сам тип почвы со всеми его особенностями (гранулометрический состав, содержание органического вещества и т.п.), так и вид загрязнителя и его концентрация. Также не стоит забывать, что разные категории влаги подчиняются действию различных физических сил, поэтому и влияние поллютантов тоже может проявляться по-разному. Поведение гигроскопической влаги в интервале влажности от МАВ до МГ связано с действием сорбционных сил, в связи с чем, следует ожидать, что тенденции изменения содержания данной категории влаги будут отличаться от, например, величин наименьшей или полной влагоёмкости, при которых вода подчиняется влиянию капиллярных сил.

Почвенная влага при влажности, соответствующей МГ, представляет собой полимолекулярную водную плёнку. Дизельное топливо может выступать в роли некоего агента, меняющего характер поверхности твёрдой фазы в сторону увеличения

ее неоднородности, и создавать условия для более активного формирования «гроздьев» молекул воды на адсорбционных центрах, что, вероятно, может приводить к увеличению максимальной гигроскопичности. Мазут, по-видимому, оказывает противоположное влияние, сглаживая поверхность субстрата, делая её более однородной.

Так или иначе, можно сделать вывод о качественной трансформации поверхности твёрдой фазы почвы в обоих вариантах опыта.

В отношении МГ загрязнение почв дизельным топливом носит более негативный характер, нежели загрязнение мазутом. Максимальная гигроскопичность представляет собой так называемый «мёртвый запас» воды в почве, т.е. количество влаги, недоступной для растений. К тому же, этот показатель используется для расчёта другой характеристики – влажности завядания. Следовательно, его увеличение не стоит рассматривать, как сугубо положительное явление. Как, впрочем, и снижение, особенно в образцах, изначально обладающими невысокими значениями МГ.

3.3.2 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на влажность завядания исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Влажность завядания (ВЗ) является нижней границей продуктивной для растений влаги, той величиной, при достижении которой у растений появляются первые признаки завядания, такие как потеря тургора. Для определения ВЗ существует несколько методов, как прямых (вегетационных), так и косвенных. В данной работе влажность завядания определялась косвенным путем – методом расчёта по величине максимальной гигроскопичности, помноженной на усреднённый коэффициент 1,34 (Растворова, 1983).

Следовательно, величина влажности завядания напрямую зависит от максимальной гигроскопичности, и изменения данного показателя при загрязнении дизельным топливом и мазутом обладают теми же тенденциями: использование такого поллютанта, как дизельное топливо, приводит к увеличению ВЗ, загрязнение мазутом ведёт к снижению. Более контрастные изменения наблюдаются в образцах лёгкого гранулометрического состава (табл. 9).

Как и в случае максимальной гигроскопичности, загрязнение дизельным топливом имеет более негативные последствия, поскольку увеличение ВЗ закономерно приводит к снижению количества продуктивной влаги в почве, ингибируя рост и развитие растений.

3.3.3 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на влажность разрыва капиллярных связей исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Влажность разрыва капиллярных связей или влажность разрыва капилляров (ВРК) является пограничной величиной между легкодоступной и труднодоступной для растений влагой, иначе говоря, такое количество подвешенной влаги, при которой её подвижность резко изменяется (Растворова, 1983).

Влажность разрыва капиллярных связей, как и, например, наименьшая, капиллярная и полная влагоёмкости, подчиняется действию капиллярных сил, так что в изменении данного показателя при загрязнении дизельным топливом и мазутом появляются новые тенденции (рис. 5, табл. 9).

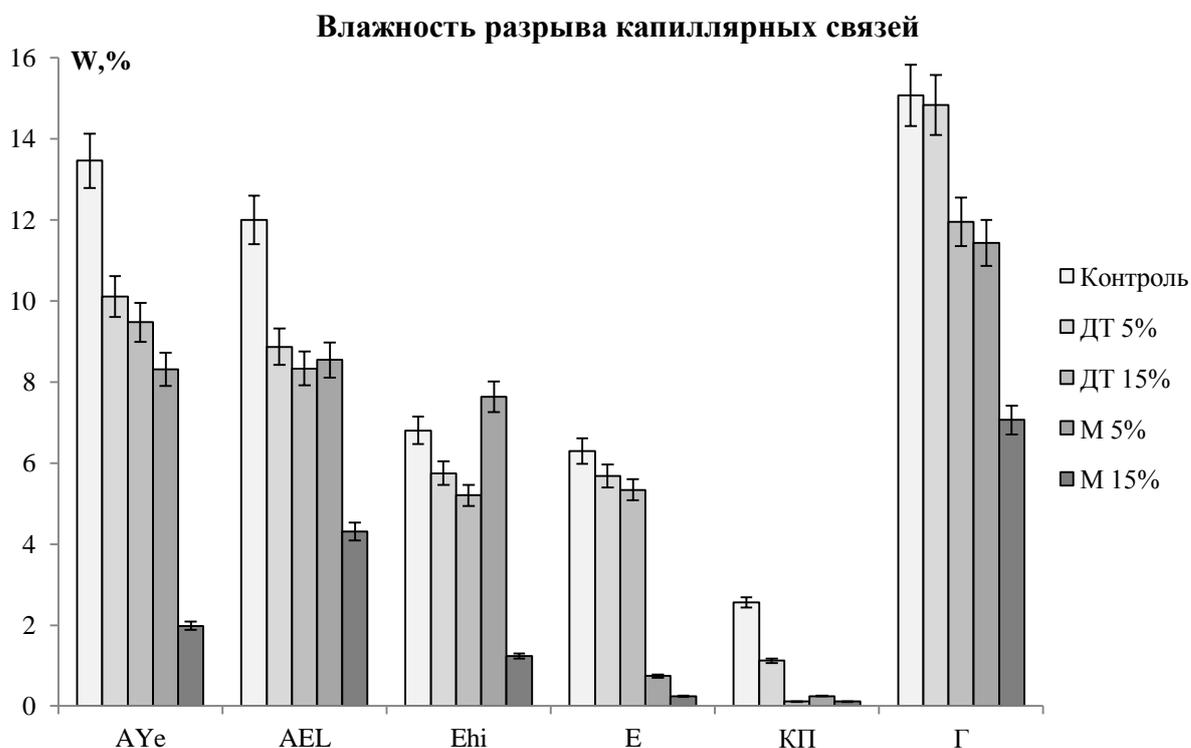


Рис. 5. Изменение влажности разрыва капиллярных связей под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

Во всех вариантах опыта, кроме 5% загрязнения мазутом горизонта Ehi наблюдается снижение данного показателя пропорционально увеличению концентрации используемого загрязнителя.

В отношении дизельного топлива разница между 5% и 15% загрязнением, как правило, не слишком велика.

Так, для горизонта АУе, по сравнению с контролем, ВРК резко снижается (на 3,35%) в варианте опыта с 5% концентрацией дизельного топлива и на 3,99% – при 15% загрязнении. В горизонте АЕЛ показатель уменьшается на 3,13% и 3,67% соответственно.

Для горизонта Еh1 наблюдается менее заметное снижение ВРК. При 5% загрязнении разница составляет чуть более процента (1,05%), при 15% – 1,6%. Влажность разрыва капиллярной связи Е горизонта уменьшается на 0,62% в случае 5% концентрации дизельного топлива и на 0,96% в случае 15%.

Кварцевый песок и кембрийская глина показывают интересные результаты. Для песка при 5% загрязнении ВРК резко падает на 1,44%, более чем в два раза, а при 15% равняется всего 0,11%. В глине, напротив, снижение при 5% концентрации поллютанта проявляется незначительно (0,23%), но при 15% разница между контрольным и загрязнённым образцом составляет уже 3,12%.

Подытоживая, можно отметить, что изменения влажности разрыва капиллярных связей заметнее проявляются в кварцевом песке и почвенных суглинистых образцах. Наиболее контрастные изменения наблюдаются в варианте опыта с 15% загрязнением дизельным топливом.

При загрязнении мазутом выявлены похожие тенденции: величина ВРК всё так же сильнее снижается с увеличением концентрации, но снижение это носит куда более резкий, порой почти катастрофический характер в варианте опыта с концентрацией поллютанта 15%.

По сравнению с контролем (13,46%) в АУе горизонте при 5% загрязнении наблюдается снижение характеристики на 5,15%, при 15% загрязнении величина ВРК составляет всего 1,98%. В горизонте АЕЛ влажность разрыва капиллярных связей уменьшается на 3,46% и 7,69% соответственно.

Для Еh1 при 5% загрязнении мазутом ВРК неожиданно возрастает на 0,83%, что, возможно, связано с изначальной гумусированностью образца, однако, при 15% концентрации поллютанта, резко снижается с 6,80% до 1,24% (на 5,56%). В элювиальном горизонте показатель критически уменьшается до значений, равных 0,74% в первом варианте опыта и 0,24% во втором.

Схожую картину демонстрирует изменение ВРК кварцевого песка: при 5% загрязнении наблюдается её падение с 2,56% до 0,25%, при 15% – до 0,11%. Для кембрийской глины уменьшение показателя составило соответственно 3,64% и 8,01%, то есть, почти в два раза.

В отличие от дизельного топлива, при загрязнении мазутом наблюдается больший контраст между 5% и 15% вариантами опыта. Соответственно, наиболее ярко выражено влияние поллютанта при 15% концентрации. О зависимости от гранулометрического состава говорить сложно.

Как правило, 5% загрязнение мазутом приводит к более сильному снижению ВРК, чем 15% загрязнение дизельным топливом, за исключением горизонтов АЕL и Еh₁, а также кварцевого песка. Мазут в целом оказывает более сильное влияние, чем дизельное топливо.

Снижение влажности разрыва капиллярных связей при загрязнении дизельным топливом и мазутом можно объяснить гидрофобизацией поверхности частиц и изменением характера твёрдой фазы, а также, возможно, общим сокращением влаги в почве. Эти изменения никак нельзя отнести к положительным, т.к. потеря подвижности почвенной влаги будет наступать при гораздо меньшей влажности, чем в незагрязнённых образцах.

3.3.4 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на наименьшую влагоёмкость исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Наименьшая влагоёмкость (НВ) – это максимальное количество влаги, которое может удержать почва после избыточного полива сверху при свободном оттоке избытка влаги, т.е. максимальное количество подвешенной влаги (Растворова, 1983).

Данный показатель определялся в насыпных колонках после определения капиллярной и полной влагоёмкостей (метод С.И. Долгова). Длительность ведения опыта могла привести к некоторому изменению плотности упаковки агрегатов, то есть, к изменению плотности образцов, что могло вызвать занижение результатов.

НВ чистых образцов растёт пропорционально утяжелению гранулометрического состава и увеличению содержания органического вещества.

Загрязнение дизельным топливом и мазутом приводит к изменению наименьшей влагоёмкости (рис. 6, табл.9).

Во всех вариантах опыта отмечается снижение НВ, как правило, пропорционально возрастанию концентрации поллютанта.

При загрязнении образцов дизельным топливом отмечается только одно исключение: НВ кварцевого песка при 15% загрязнении увеличивается.

Наименьшая влагоёмкость

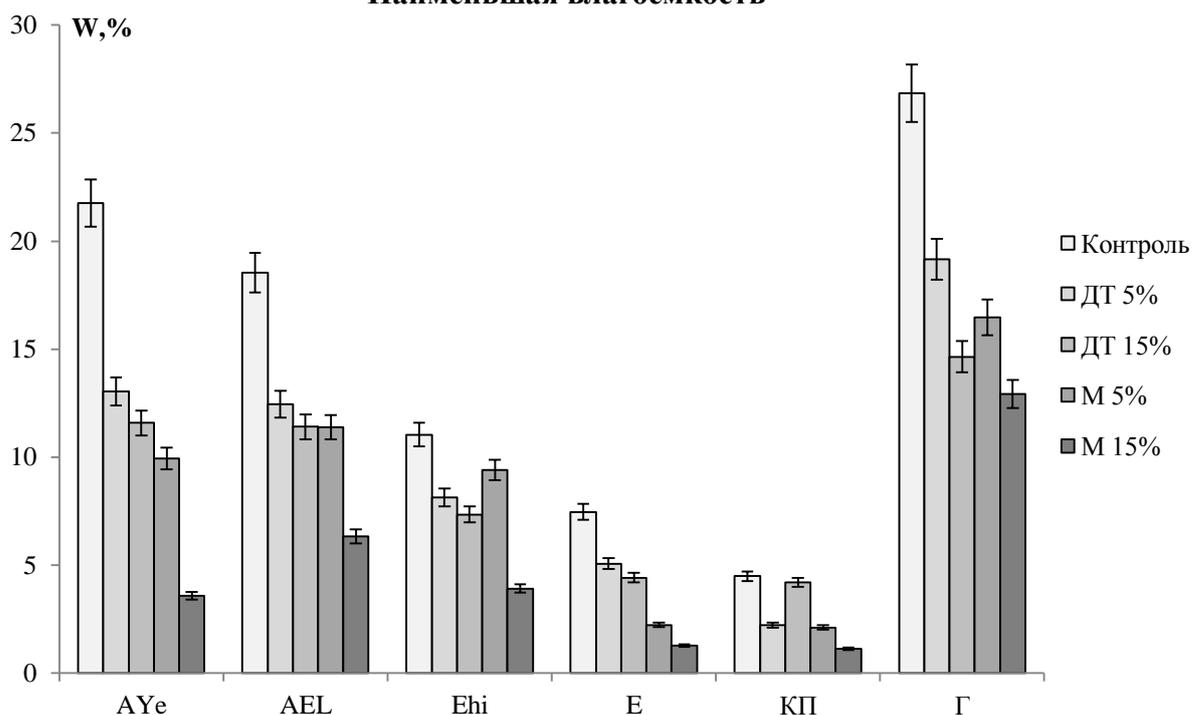


Рис. 6. Изменение наименьшей влагоёмкости под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

Для горизонта AYe наблюдается довольно резкое снижение показателя: на 8,7% при 5% концентрации загрязнителя и на 10,16%, то есть почти в два раза, при 15%. Для AEL горизонта изменения происходят уже менее контрастно: 6,08% и 7,13% соответственно.

Тенденции сохраняются и для торфяно-подзол-элювозёма. По сравнению с контролем (11,04%) в Ehi горизонте НВ уменьшается на 2,9% в варианте опыта с 5% загрязнением и на 3,69% в варианте с 15%. Для горизонта E при 5% концентрации дизельного топлива снижение составляет 2,4%, а при 15% – 3,05%.

При загрязнении кварцевого песка появляется исключение. Наименьшая влагоёмкость по-прежнему снижается, но теперь тем сильнее, чем ниже концентрация. Так, в первом варианте опыта разница между контролем и загрязнённым образцом составляет 2,26% (снижение величины в два раза), а во втором – только 0,29%. Изменения НВ глины также несколько отличаются от уже рассмотренных: при 5% загрязнении показатель снижается на 7,68%, при 15% загрязнении уменьшение снова выражено довольно резко и составляет 12,19%.

Таким образом, снижение наименьшей влагоёмкости сильнее проявляется в почвенных суглинистых образцах и в глине.

При использовании мазута в качестве поллютанта картина меняется не слишком сильно. НВ всё также снижается, но, как и в случае ВРК, разница между 5% и 15% вариантами опыта отмечается достаточно сильная.

В сравнении с контролем (21,75%), НВ в горизонте АУе при 5% концентрации мазута резко падает (на 11,81%), то есть, более чем в два раза, и ещё сильнее изменяется при 15% загрязнении, достигая отметки 3,59%. В АЕЛ горизонте наблюдается менее контрастное снижение показателя: на 7,15% и 12,2% соответственно.

Для Еh1 горизонта при 5% загрязнении уменьшение НВ составляет 1,63%, а при 15% – 7,92%. В элювиальном горизонте наименьшая влагоёмкость резко снижается (на 5,23% в первом варианте опыта и на 6,19% во втором) при контрольном значении 7,47%.

Изменения НВ кварцевого песка и кембрийской глины подчиняются тем же тенденциям. В песке НВ снижается более чем в два раза (на 2,37%) в первом варианте опыта и на 3,35% - во втором. В глине – на 10,37% и 13,92% соответственно.

Изменения наименьшей влагоёмкости также больше проявляются в почвенных суглинистых образцах и в глине, вариант опыта с 15% концентрацией поллютанта демонстрирует более резкое снижение показателя во всех образцах.

Как и в случае изменения влажности разрыва капиллярных связей, наименьшая влагоёмкость сильнее снижается при 5% загрязнении мазутом, чем при 15% загрязнении дизельным топливом. И, также и с ВРК, здесь обнаруживается несколько исключений: потёчно-гумусовый горизонт и кембрийская глина. Однако, в целом мазут оказывает более ощутимое влияние на изменение НВ, чем дизельное топливо.

Величина наименьшей влагоёмкости зависит от множества факторов, включая поровое пространство, относительно которого при загрязнении могут происходить изменения – от перестройки и стабилизации пор до их закупоривания поллютантами.

3.3.5 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на диапазон активной влаги исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Диапазон активной влаги (ДАВ) – это наибольшее количество продуктивной влаги, которое находится в интервале между наименьшей влагоёмкостью и влажностью завядания и рассчитывается по разнице между ними (Растворова, 1983).

По рассчитанным значениям наименьшей влагоёмкости и влажности завядания в данной работе был рассчитан диапазон активной влаги (рис. 7, табл. 9).

Диапазон активной влаги

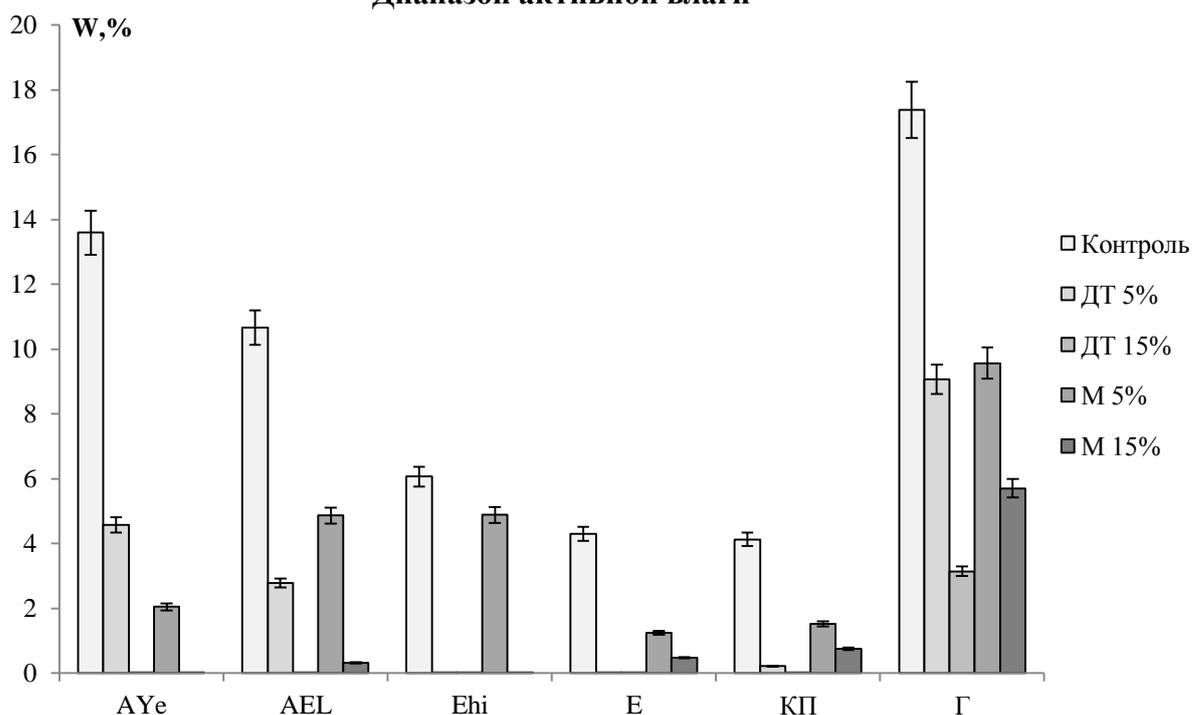


Рис. 7. Изменение диапазона активной влаги под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

Как было рассмотрено ранее, влажность завядания загрязнённых образцов сильно возрастает, а наименьшая влагоёмкость при этом снижается, что приводит к катастрофически резкому сужению диапазона активной влаги, особенно в вариантах опыта с 15% загрязнением, как дизельным топливом, так и мазутом.

Будучи расчётной величиной, ДАВ напрямую зависит от абсолютных значений НВ и ВЗ. В свою очередь, влажность завядания в данной работе также находилась косвенно, расчётным методом, что тоже вносит некоторую погрешность в результаты. Исходя из полученных данных, можно сказать, что подобный способ не слишком хорошо подходит для определения диапазона активной влаги нефтезагрязнённых почв.

Однако даже в этом случае можно сделать несколько выводов.

Загрязнение как дизельным топливом, так и мазутом приводит к резкому снижению ДАВ. Сильнее выражено негативное воздействие дизельного топлива при 15% концентрации поллютанта.

Снижение диапазона активной влаги относится к сугубо негативным последствиям загрязнения почв нефтепродуктами, оказываясь фатальным, губительным в первую очередь для произрастающих на них растений и жизнедеятельности почвенных организмов.

3.3.6 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на капиллярную влагоёмкость исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Капиллярная влагоёмкость (КВ) – это наибольшее количество капиллярно-подпертой влаги, которая может содержаться в почве с естественным сложением. Величина варьирует для каждого горизонта в зависимости от свойств почвы (дисперсного и структурного состояния, порозности и т.д.) и высоты горизонта над уровнем грунтовых вод (Растворова, 1983).

Незагрязнённые образцы характеризуются достаточно высокими значениями капиллярной влагоёмкости, то есть, теоретически, могут удерживать достаточное количество влаги. Максимальное значение обнаруживается в кембрийской глине (27,3%), несколько меньше – в суглинистом горизонте АУе (25,76%), содержащем значительное количество органического вещества и хорошо оструктуренном. Горизонты АЕL и Еh1 показывают схожие результаты – 20,85% и 22,51% соответственно. Минимальные величины демонстрируют образцы лёгкого гранулометрического состава: элювиальный горизонт (17,62%), бедный органическим веществом, и кварцевый песок (14,71%), то есть, объекты, обладающие крупными порами, меньшим количеством капилляров и слабой структурированностью.

Полученные результаты показывают новые тенденции в изменении данного показателя. В целом, они отличаются резким уменьшением КВ при загрязнении, однако, в случае дизельного топлива это снижение носит сложный и неоднозначный характер (рис. 8, табл. 9).

В варианте опыта с дизельным топливом для всех почвенных образцов наблюдается большее снижение капиллярной влагоёмкости при меньшей концентрации загрязнителя. При этом КВ кварцевого песка и глины уменьшается пропорционально росту концентрации поллютанта.

По сравнению с контролем (25,76%), в АУе горизонте при загрязнении дизельным топливом в концентрации 5% от массы происходит снижение капиллярной влагоёмкости на 14,83% (более чем в два раза), при концентрации поллютанта 15% уменьшение показателя выражено слабее и составляет 12,37%. Для АЕL горизонта картина примерно та же: КВ снижается на 8,56% при 5% загрязнении и на 5,63% – при 15%, что составляет чуть больше четверти от исходной величины.

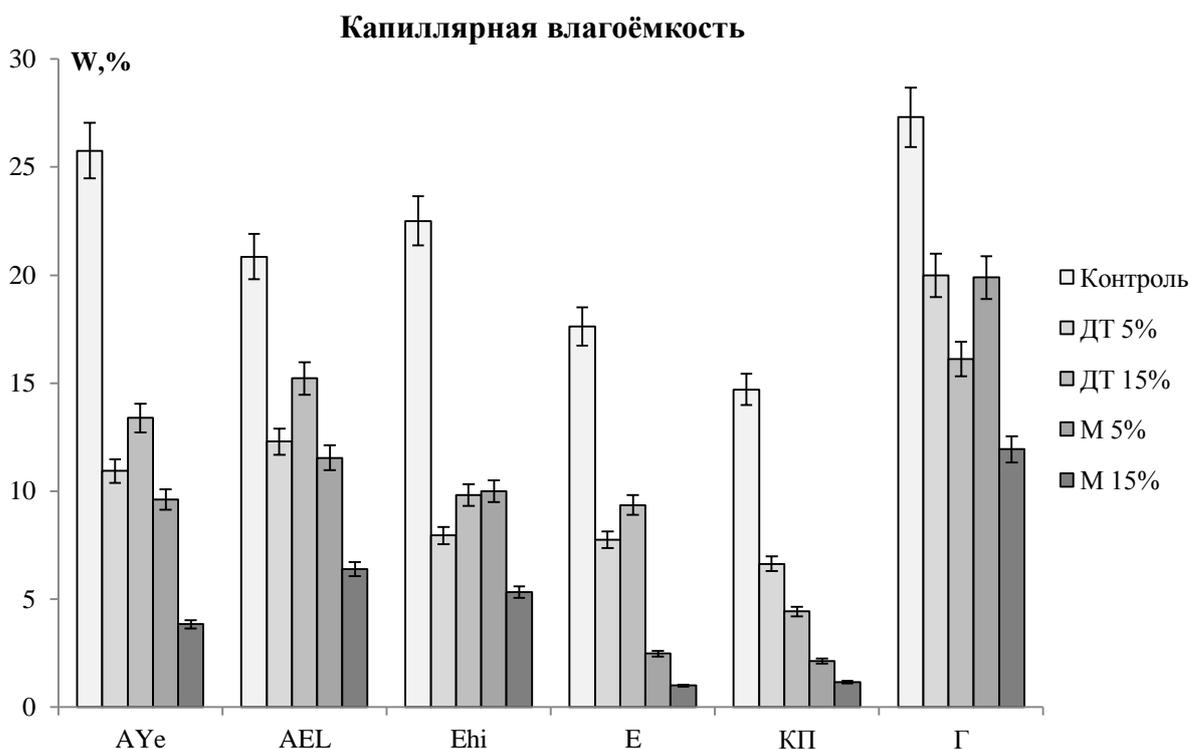


Рис. 8. Изменение капиллярной влагоёмкости под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

В торфяно-подзол-элювозёме изменения выражены ещё контрастнее. Так, в первом варианте опыта в потёчно-гумусовом горизонте КВ падает на 14,56%, почти в три раза, во втором – чуть меньше, на 12,69%, что, в общем-то, также является достаточно катастрофичным. Для Е горизонта при 5% загрязнении показатель уменьшается на 9,87%, то есть, более чем два раза, при 15% – на 8,26%.

Для песка и глины обнаруживаются другие тенденции. Капиллярная влагоёмкость кварцевого песка в первом варианте опыта снижается на 8,07%, более чем в два раза, и во втором падает ещё сильнее – на 10,28%. То же для кембрийской глины: при загрязнении дизельным топливом происходит уменьшение характеристики на 7,41% и 11,18% соответственно.

В целом, достаточно сильным изменениям величины КВ подвержены все образцы, однако, наиболее ярко это проявляется в более гумусированных почвенных горизонтах АYe и Ehi и в кварцевом песке. В отношении почв более выражено влияние 5% загрязнения дизельным топливом, в отношении кварцевого песка и кембрийской глины – 15%.

Для мазута складывается иная ситуация: капиллярная влагоёмкость закономерно снижается с ростом концентрации загрязнителя.

В АУе горизонте происходит резкое падение показателя на 16,14% при 5% загрязнении мазутом и, практически фатально, на 21,91% – при 15%. Для горизонта АЕL уменьшение составляет 9,31% и 14,46% соответственно.

Еh1 и Е горизонты торфяно-подзол-элювозёма подчиняются тем же тенденциям, однако, в них изменения выражены ещё более сильно. Так, в потёчно-гумусовом горизонте по сравнению с контролем (22,51%) КВ резко снижается (на 12,5%) при 5% загрязнении и на 17,19% – при 15%. В Е горизонте этот показатель критически падает (на 15,14%) при 5% концентрации поллютанта и достигает значения 1,01% – при 15% концентрации.

Кварцевый песок и кембрийская глина также не являются исключениями. Для песка наблюдается схожее с элювиальным горизонтом резкое снижение величины с контрольного значения 14,71% до 2,14% в первом варианте опыта и до 1,16% – во втором. Для глины обнаруживается снижение на 7,41% и 15,36% соответственно.

Судить о зависимости уменьшения КВ от гранулометрического состава довольно сложно, но всё же более контрастные результаты наблюдаются в песчаном и супесчаных образцах, а также более гумусированных горизонтах АУе и Еh1. Изменения показателя заметнее при 15% загрязнении.

Как правило, варианты опыта с мазутом в качестве поллютанта показывают большее снижение исследуемой величины. Незначительными исключениями здесь являются горизонт Еh1 и кембрийская глина.

В литературе отмечается снижение капиллярной влагоёмкости почв при загрязнении нефтепродуктами и, в частности, дизельным топливом (Коновалова, 2009), однако, не было найдено упоминаний о том, какое влияние оказывает разная концентрация поллютанта.

Другой важный фактор формирования КВ, кроме действия сил капиллярного поднятия – это строение порового пространства, на которое, вероятно, дизельное топливо и мазут влияют по-разному. При высоких дозах, возможно, дизельное топливо выступает в роли клеящего агента, некоего структурообразователя, формирующего и стабилизирующего поровое пространство почвенных образцов. В малых концентрациях, как и мазут, скорее всего, просто забивает поры, оказывает большее влияние на гидрофобизацию поверхности.

Отнести снижение КВ к положительным явлениям невозможно, так как данные изменения свидетельствуют о нарушении капиллярного поднятия влаги в почве.

3.3.7 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на полную влагоёмкость исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Полная влагоёмкость (ПВ) характеризует максимальное количество воды, которое может удержать почва с естественным сложением при полном заполнении всех пустот и пор с учётом того, что 5–10% обычно занимает зацементированный воздух (Растворова, 1983).

Влага, соответствующая КВ и ПВ, находится под действием одних и тех же капиллярных сил. Следовательно, изменение полной влагоёмкости при загрязнении дизельным топливом и мазутом в основном будет иметь те же тенденции, что и изменение КВ (рис. 9, табл.9).

При загрязнении дизельным топливом снова наблюдается большее снижение ПВ при меньшей концентрации загрязнителя почти для всех образцов (кроме кварцевого песка). Для мазута уменьшение происходит пропорционально росту концентрации. Однако теперь почти во всех образцах 5% загрязнение мазутом показывает меньшее снижение ПВ, чем 5% загрязнение дизельным топливом.

Влияние дизельного топлива приблизительно одинаково для всех образцов.

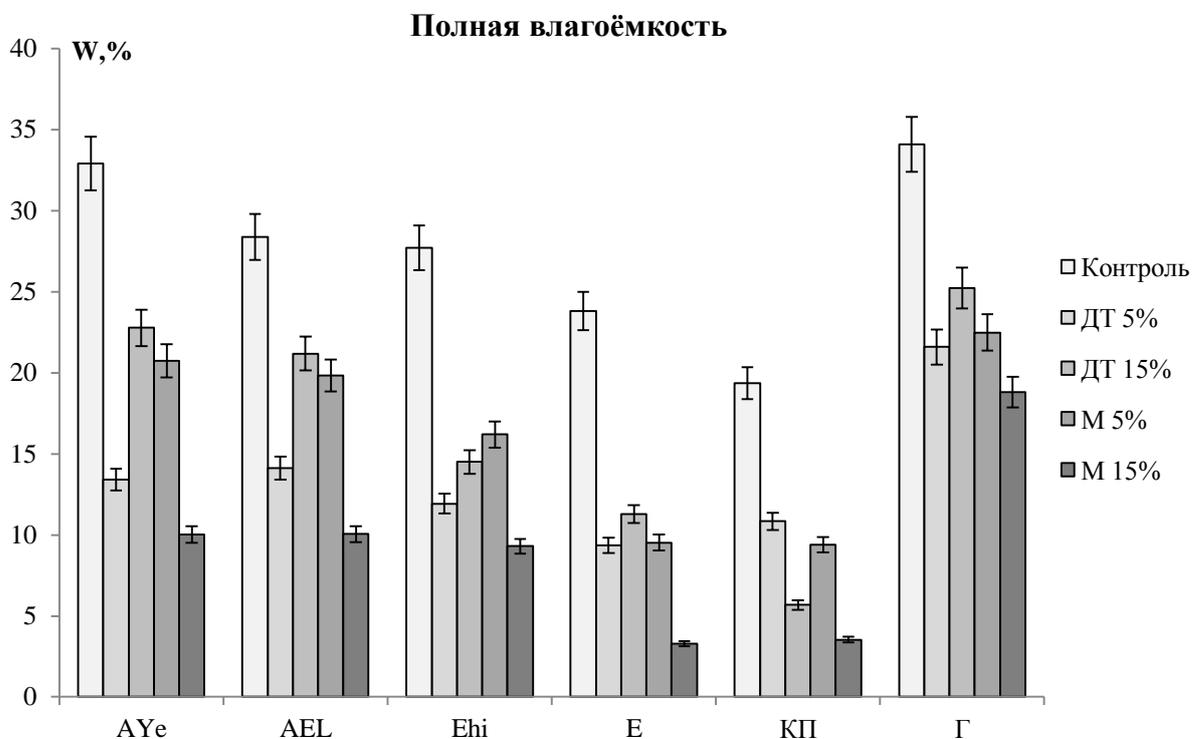


Рис. 9. Изменение полной влагоёмкости под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

В серогумусовом горизонте дерново-подзолистой почвы наблюдается резкое снижение полной влагоёмкости при 5% загрязнении – на 19,51%, более чем в два раза, и при 15% – на 10,14%. В горизонте AEL снижение происходит также: более резко, на 14,25% (более чем в два раза) при 5% концентрации поллютанта и на 7,18% – при 15%.

В торяфно-подзол-элювозёме изменения менее контрастные. В горизонте E_{h1} полная влагоемкость всё также резко, почти в три раза (на 15,79%) снижается в первом варианте опыта, и уже чуть меньше (на 13,22%) – во втором. Для E горизонта изменения составляют 14,47% и 12,52% соответственно.

ПВ кварцевого песка изменяется так же, как и КВ: при 5% загрязнении – уменьшается на 8,52%, а при 15% сильнее – на 13,69% (почти в три раза). ПВ кембрийской глины подвержена иным изменениям. Так, в первом варианте опыта полная влагоёмкость снижается заметнее, на 12,5% по сравнению с контролем (34,10%), во втором – на 8,86%.

Изменения показателя сильнее проявляются при 5% загрязнении, за исключением кварцевого песка. Интенсивной трансформации подвержены все образцы, но наиболее катастрофическое снижение наблюдается в горизонтах A_{Уе}, E_{h1}, E, то есть, в гумусированных образцах и в образцах лёгкого гранулометрического состава.

При загрязнении мазутом наблюдаются однотипные изменения ПВ.

Так, для A_{Уе} горизонта снижение полной влагоёмкости составляет 12,17% для 5% загрязнения и 22,89% (почти в три раза) – для 15%. Похожая тенденция наблюдается и в горизонте AEL: в первом варианте опыта ПВ уменьшается на 8,54% и во втором – на 18,32%, снова почти в три раза, по сравнению с контролем (28,37%).

В горизонте E_{h1} ПВ так же снижается на 11,52% при 5% концентрации мазута, и на 18,42%, почти в три раза, – при 15%. Для E горизонта уменьшение составляет 14,28% в варианте опыта с 5% загрязнением, при 15% величина опускается до 3,29%.

Закономерные изменения происходят и в образцах кварцевого песка и кембрийской глины. Для кварцевого песка, по сравнению с контролем (19,36%), ПВ снижается более чем в два раза, на 9,98% в первом варианте опыта и достигает отметки 3,54% – во втором. Для глины изменения составляют, соответственно, 11,62% и 15,29% соответственно.

Изменение полной влагоёмкости при загрязнении мазутом более выражено при 15% загрязнении. О зависимости от гранулометрического состава говорить непросто, но, более катастрофическое снижение показателя наблюдается всё же в песчаном и супесчаных образцах, а также в горизонте A_{Уе}.

Формирование как капиллярной, так и полной влагоёмкостей является результатом совокупного многофазного взаимодействия твёрдой, жидкой и газообразной составляющих. Поллютанты так или иначе влияют на каждый фактор, изменяя его действие. Почва в целом становится более гидрофобной, изменяется характер поверхности твёрдой фазы, что оказывает влияние на развитие капиллярных явлений. Как и в случае КВ, здесь дизельное топливо в высоких дозах частично выполняет функцию структурообразователя, трансформируя имеющееся поровое пространство. Более устойчивыми к изменениям ПВ оказываются гумусированные образцы и образцы суглинисто-глинистого гранулометрического состава. Это, вероятно, связано с тем, что они изначально обладают лучшим агрегатным состоянием. Для образцов лёгкого гранулометрического состава изменения носят ярко выраженный негативный характер. Вероятно, совместно с гидрофобизацией поверхности здесь происходит закупорка ряда пор поллютантом.

Уменьшение полной влагоёмкости свидетельствует об ухудшении водоудерживающей способности, так что подобные изменения крайне отрицательно влияют на почву.

3.3.8 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на воздухоносную порозность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Дополнительно, по имеющимся данным о полной и наименьшей влагоёмкостях были рассчитаны значения воздухоносной порозности (ВП) для всех образцов (рис. 10).

Воздухоносная порозность, она же порозность аэрации, представляет собой объём пор, занятых воздухом. Для незагрязнённых объектов данный показатель выше в образцах лёгкого гранулометрического состава за счёт большего размера пор и меньшего содержания влаги. Наименьшим значением обладает кембрийская глина (7,26%). Суглинистые горизонты дерново-мелкоподзолистой почвы характеризуются максимальной величиной ВП в связи с лучшей оструктуренностью за счёт присутствия клеящего органического вещества.

Практически для всех образцов во всех вариантах при загрязнении дизельным топливом и мазутом отмечается снижение порового пространства.

В основном наиболее сильно изменения выражены при использовании в качестве поллютанта дизельного топлива в концентрации 5%. Исключением в данном

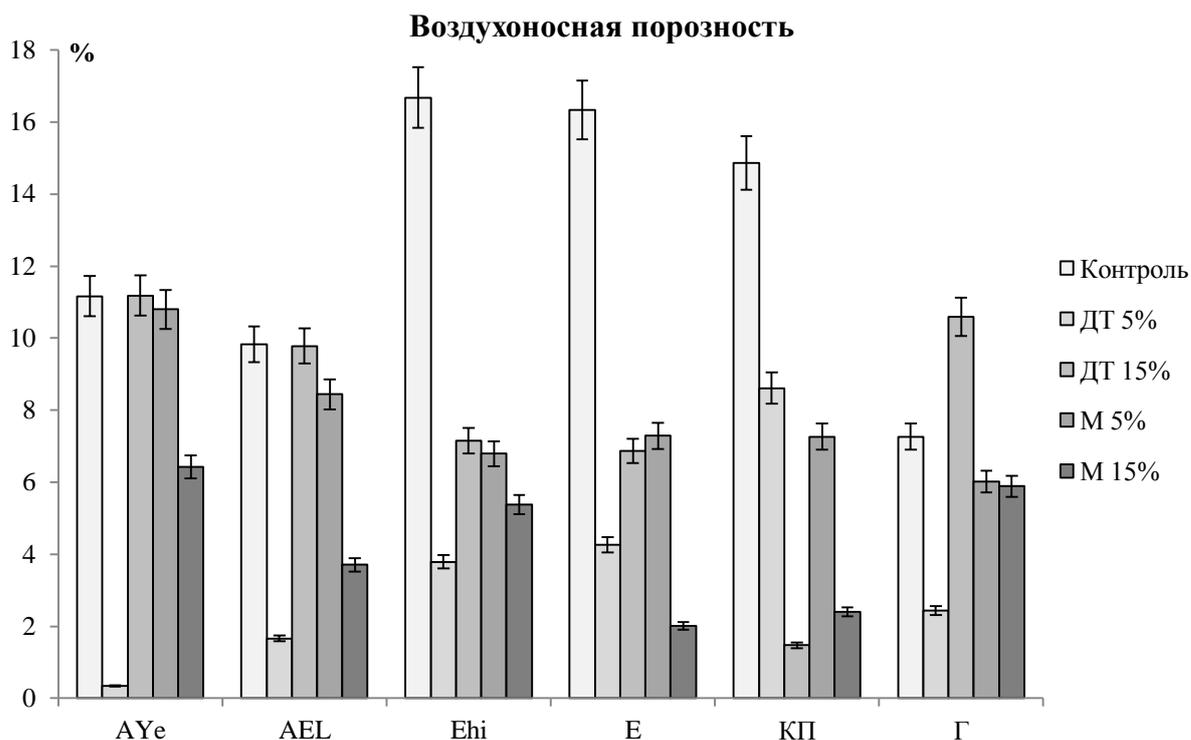


Рис. 10. Изменение воздухоносной порозности под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

случае является лишь кварцевый песок, в котором воздухоносная порозность максимально уменьшается при загрязнении в концентрации 15%. Также достаточно сильное снижение ВП обнаруживается при 15% загрязнении мазутом.

Интересные данные показывает изменение воздухоносной порозности при 15% загрязнении дизельным топливом. В образцах лёгкого гранулометрического состава она снижается, причём довольно сильно, в два раза и более. Но в легкосуглинистых горизонтах АYe и AEL воздухоносная порозность практически не меняется, а в кембрийской глине и вовсе возрастает.

Вероятно, такие изменения можно связать с перестройкой порового пространства изученных образцов: со стабилизацией пор и формированием новых капилляров с одной стороны, и закупориванием крупных пор – с другой.

Снижение общей порозности при нефтяном загрязнении отмечается в достаточном количестве работ (Гилязов, 2002; Габбасова, 2003; Пермитина, Димеева, 2003), а также в исследованиях, проведённых в Нигерии (Abosedede, 2013), что, в целом, подтверждает сделанные выводы.

3.3.9 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на смачиваемость исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

В качестве дополнительной характеристики, которая могла бы показать изменение гидрофильности поверхности при загрязнении дизельным топливом и мазутом, была определена смачиваемость изученных почв, кварцевого песка и кембрийской глины. Данный показатель оценивался по скорости впитывания капли воды просушенным неуплотнённым образцом.

По результатам исследования, образцы были условно поделены на три группы:

- Смачиваемые (капля воды впитывается примерно за секунду);
- Слабосмачиваемые (для впитывания капли воды требуется от нескольких минут до часа);
- Несмачиваемые (для впитывания капли воды требуется от нескольких часов до нескольких суток).

Результаты исследования приведены в таблице 10.

Таблица 10.

Смачиваемость исследуемых образцов

Образец	Время	Группа
Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене		
AУе	0,9 сек	Смачиваемые
AУе ДТ 5%	~10 мин	Слабосмачиваемые
AУе ДТ 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
AУе М 5%	~15 мин	Слабосмачиваемые
AУе М 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
AЕL	0,8 сек	Смачиваемые
AЕL ДТ 5%	~10 мин	Слабосмачиваемые
AЕL ДТ 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
AЕL М 5%	~15 мин	Слабосмачиваемые
AЕL М 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
Торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый		
Ehi	0,8 сек	Смачиваемые
Ehi ДТ 5%	~10 мин	Слабосмачиваемые
Ehi ДТ 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
Ehi М 5%	~10 мин	Слабосмачиваемые
Ehi М 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
E	0,7 сек	Смачиваемые
E ДТ 5%	~10 мин	Слабосмачиваемые
E ДТ 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
E М 5%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
E М 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые

Прокалённый кварцевый песок		
КП	0,6 сек	Смачиваемые
КП ДТ 5%	~10 мин	Слабосмачиваемые
КП ДТ 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
КП М 5%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
КП М 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
Кембрийская глина		
Г	1,1 сек	Смачиваемые
Г ДТ 5%	~15 мин	Слабосмачиваемые
Г ДТ 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые
Г М 5%	~20 мин	Слабосмачиваемые
Г М 15%	2 ч – 1 сутки	Несмачиваемые

Таким образом, все контрольные образцы относятся к смачиваемым. Они обладают ярко выраженной гидрофильностью и быстро впитывают влагу.

Образцы с 15% загрязнением дизельным топливом или мазутом являются несмачиваемыми. Для впитывания капли воды требуется продолжительное время. Образцы становятся настолько гидрофобными, что попавшая влага образует что-то вроде новой фазы, долгое время оставаясь на поверхности. Также к несмачиваемым образцам относятся варианты опыта с 5% загрязнением мазутом кварцевого песка и элювиального горизонта.

Оставшиеся варианты занимают промежуточное место.

Загрязнение дизельным топливом и мазутом приводит к значительной гидрофобизации поверхности и к сильному, катастрофическому снижению смачиваемости образцов.

3.4. Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на сорбционный гистерезис и водоудерживающую способность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Изотермы адсорбции и десорбции водяного пара для построения петель гистерезиса были получены адсорбционно-статическим методом с использованием восьми экспериментальных точек. Примеры изотерм некоторых чистых образцов представлены на рисунке 11.

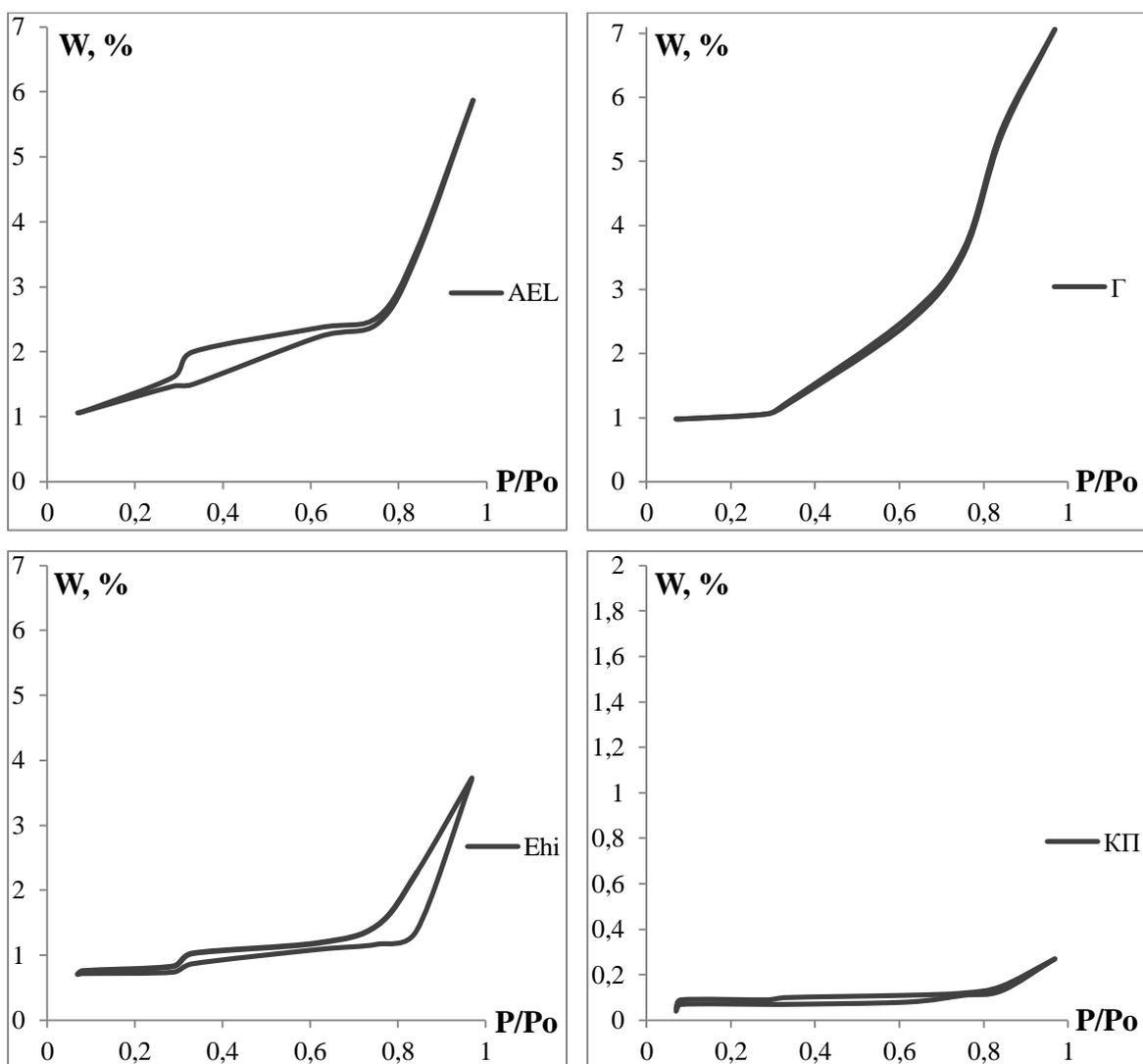


Рис. 11. Изотермы адсорбции и десорбции водяного пара почвами (горизонты АЕЛ и Еhi), кембрийской глиной и кварцевым песком.

Как видно из рисунка 11, изотермы адсорбции чистых образцов индивидуальны для каждого объекта и в целом имеют S-образную форму, то есть, близки ко II типу по классификации БДТГ, вполне характерному для почв (Грег, Синг, 1984). Данные типы изотерм подчиняются уравнению БЭТ.

Наилучшими гидрсорбционными и водоудерживающими свойствами среди представленных образцов обладает кембрийская глина, чуть более худшие результаты показывает суглинистый горизонт АЕЛ. Наименьшие значения демонстрирует кварцевый песок. Это связано с гранулометрическим составом, агрегатным состоянием образцов, а также присутствием в некоторых из них органического вещества.

Загрязнение дизельным топливом и мазутом приводит к изменению изотерм адсорбции и десорбции, а также характера гистерезисной петли. Влияние поллютантов будет подробно рассмотрено на примере горизонта АYe (рис. 12–13).

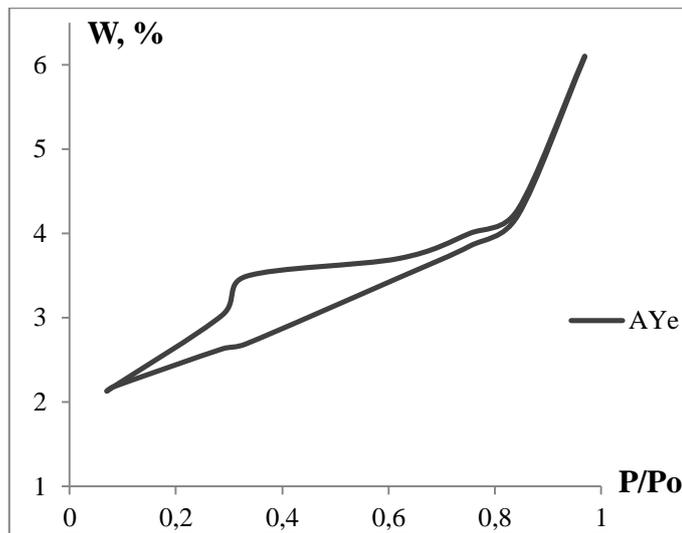


Рис. 12. Изотермы адсорбции и десорбции водяного пара почвой (горизонт АYe).

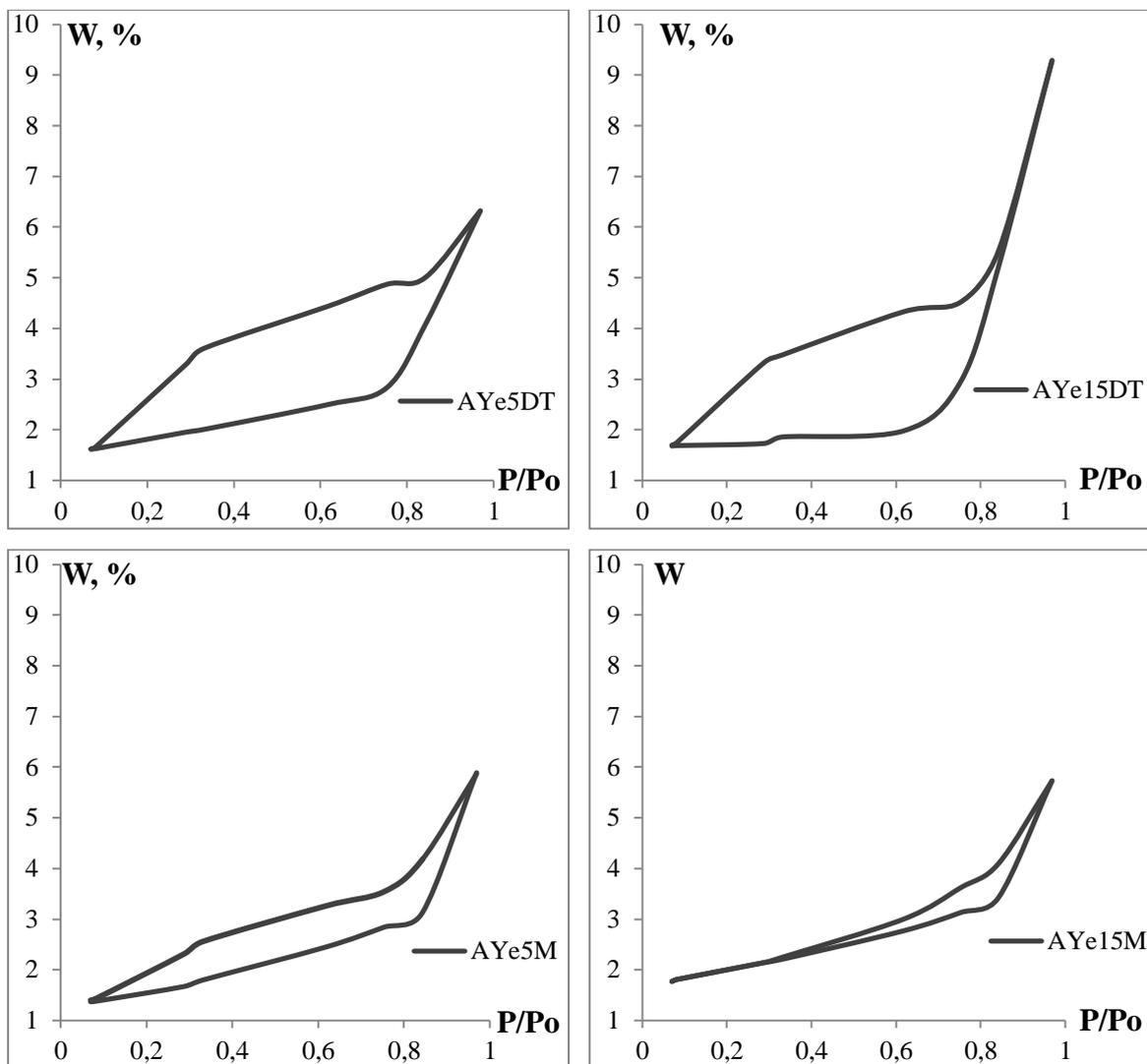


Рис. 13. Изотермы адсорбции и десорбции водяного пара почвой (горизонт АYe), загрязнённой дизельным топливом и мазутом в концентрациях 5% и 15% от массы.

Изотермы адсорбции и десорбции незагрязнённого образца (рис. 12) имеют достаточно отчётливую S-образность, характеризующую физическую – помимо присутствующей в почве хемосорбции – сорбцию воды, характерную для сорбентов, содержащих полярные группы.

Гистерезисная петля начинает расширяться в области формирования мономолекулярного слоя воды (до первого перегиба, приблизительно до 0,3 P/P₀) и максимального размера достигает в диапазоне формирования полимолекулярной водной плёнки (до второго перегиба, приблизительно до 0,8 P/P₀), в дальнейшем сужаясь к области капиллярной конденсации. Для почв такой характер гистерезисной петли вполне типичен (Воронин, 1984).

При загрязнении дизельным топливом и мазутом картина меняется.

При 5% концентрации дизельного топлива наблюдается сильное расширение гистерезисной петли, причём гистерезис заходит и в область мономолекулярного слоя. То есть, при загрязнении начинает происходить более активное взаимодействие сорбента (в данном случае – почвенных частиц) с молекулами воды, наступает более быстрое формирование мономолекулярной водной плёнки. В полимолекулярной области, вероятно, активнее формируются гроздьё молекул воды.

С ростом концентрации происходят некоторые изменения. При 15% загрязнении петля начинает ещё быстрее и сильнее расширяться в области формирования мономолекулярного слоя влаги и достигает своего максимума в полимолекулярной области, а затем резко сужается в области капиллярной конденсации, что может свидетельствовать о закупоривании поллютантом тонких пор образца.

В целом, расширение петли сорбционного гистерезиса говорит об увеличении геометрической и энергетической неоднородностей сорбента, то есть, о перестройке его поверхности и порового пространства, активному формированию большего числа гроздьёв молекул воды на адсорбционных центрах, что подтверждает уже сделанные выводы.

При загрязнении мазутом обнаруживаются новые тенденции. При 5% концентрации происходит некоторое сужение гистерезисной петли, особенно заметное в районе формирования полимолекулярной водной пленки. Области формирования мономолекулярной плёнки и капиллярной конденсации влаги, напротив, по сравнению с чистым образцом несколько расширяются.

При 15% загрязнении мазутом происходит резкое сужение петли гистерезиса. Особенно это заметно в области формирования полимолекулярной водной плёнки, что свидетельствует о том, что поверхность становится более однородной как

геометрически, так и энергетически. Опять же, можно предположить, что мазут в высоких концентрациях забивает поры или даже образует новую гидрофобную фазу.

При загрязнении мазутом более выражено снижение неоднородности твёрдой фазы, сглаживание поверхности, её уменьшение (особенно внутренней), что, опять же, стыкуется с выводами, сделанными на основе изучения изменения при загрязнении характера удельной поверхности.

Остальные изученные объекты, в целом, характеризуются схожими тенденциями.

Некоторое исключение составляет кембрийская глина (рис. 11). Поскольку она является однородно-пористым сорбентом, изотермы адсорбции и десорбции водяного пара практически совпадают, сорбционный гистерезис отсутствует, и при загрязнении, как дизельным топливом, так и мазутом, никаких изменений не наблюдается (рис. 14).

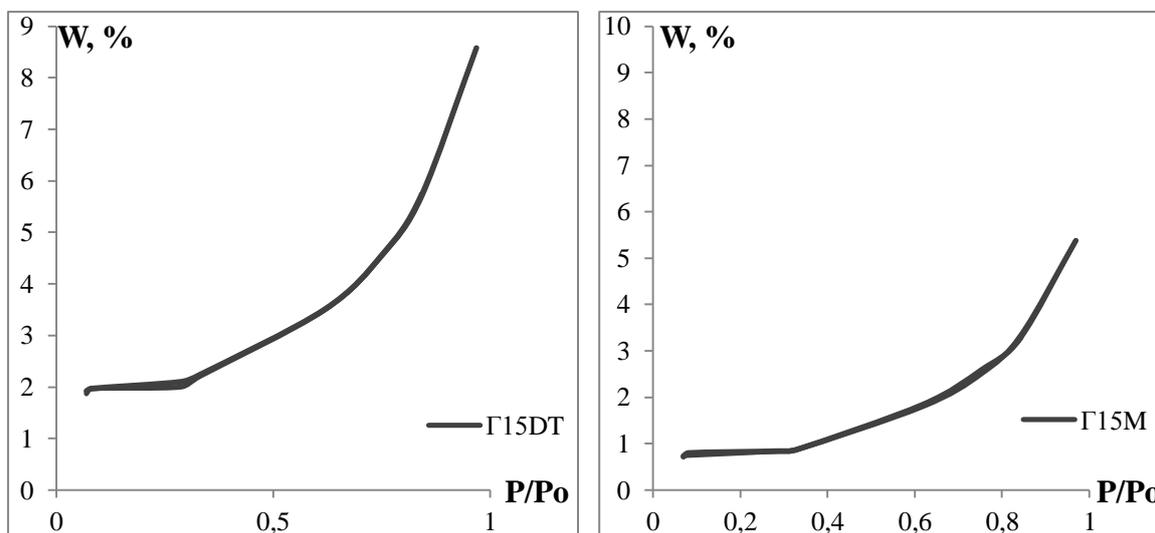


Рис. 14. Изотермы адсорбции и десорбции водяного пара кембрийской глиной, загрязнённой дизельным топливом и мазутом в концентрации 15% от массы.

Однако, что интересно, загрязнение приводит к изменению формы изотерм адсорбции и десорбции водяного пара кембрийской глиной. S-образность становится менее выраженной, и изотермы приобретают схожесть с III типом, характерным для неполярных тел. Впрочем, стоит также отметить, что при загрязнении мазутом гидросорбционные свойства глины резко ухудшаются.

С.Грег и К.Синг отмечают, что вода, как адсорбат, ведёт себя крайне сложно (Грег, Синг, 1984). Более того, почва, будучи полиминеральным неоднороднопористым сорбентом, к тому же содержащим поливалентные обменные катионы, смешаннослойные минералы, полуторные оксиды и т.п. изначально характеризуется

сильной геометрической и энергетической неоднородностью, вследствие чего взаимодействие между твёрдой фазой и парообразной влагой довольно неравномерно и не совсем соответствует принятым при выведении уравнения БЭТ допущениям. Однако, исходя из большого массива экспериментальных данных, это уравнение к почвенным образцам применимо (Воронин, 1986).

В целом, полученные результаты подтверждают уже сделанные выводы об изменении характера поверхности твёрдой фазы загрязнённых дизельным топливом и мазутом объектов, о более активном формировании «гроздьев» молекул воды, о закупорке поллютантом пор, сглаживании поверхности и формировании новой фазы, покрывающей почвенные частицы.

3.5 Влияние дизельного топлива и мазута на гидрофизические свойства исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины в диапазоне влажности от адсорбционной влагоёмкости до максимальной гигроскопичности

Результаты исследования сорбции водяного пара контрольными и загрязнёнными дизельным топливом и мазутом образцами были получены адсорбционно-статическим методом (метод БЭТ). Эти результаты использовались, во-первых, для расчёта влажности монослоя и удельной поверхности образцов и, во-вторых, для построения кривых адсорбции и десорбции, петель гистерезиса, а также кривых водоудерживающей способности.

Исследования показали, что дизельное топливо и мазут оказывают влияние на изменение содержания влаги в диапазоне влажности от адсорбционной влагоёмкости до максимальной гигроскопичности. Влияние это неодинаково в зависимости от гранулометрического состава образца, вида поллютанта и его концентрации.

3.5.1 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на влажность монослоя исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Влажность монослоя (ВМ) представляет собой мономолекулярный слой воды, сорбированной почвенными частицами при относительной влажности воздуха 20% (Растворова, 1983). Данный показатель также используется для расчёта общей удельной поверхности.

В естественных почвах, в отличие от модельных экспериментов, не создаётся условий для формирования ровного, покрывающего поверхность частиц полностью,

мономолекулярного слоя влаги. Молекулы воды локализуются на адсорбционных центрах, закрывая сравнительно небольшие площади поверхности и образуя некие «островки» влаги. Также эти области являются зонами формирования гроздьев молекул воды, численно увеличивающих значения некоторых категорий влажности (например, максимальной гигроскопичности).

Для чистых образцов величина влажности монослоя варьирует в зависимости от гранулометрического состава. Максимальное значение обнаруживается в кембрийской глине (2,97%), содержащей наибольшее количество тонкодисперсной фракции. ВМ закономерно уменьшается с облегчением гранулометрического состава и в кварцевом песке достигает минимальных значений (0,06%).

Загрязнение нефтепродуктами оказывает влияние на ВМ (рис. 15).

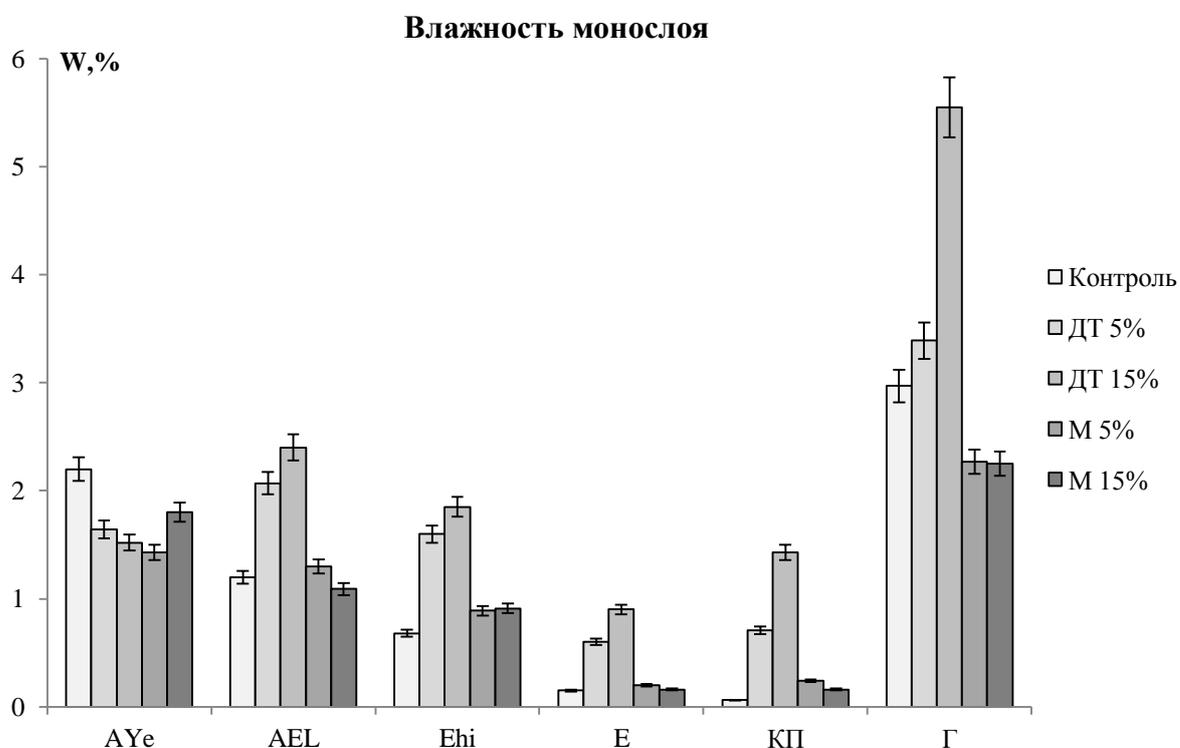


Рис. 15. Изменение влажности монослоя под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

Влияние загрязнения нефтепродуктами на влажность монослоя характеризуется тенденциями, отчасти схожими с изменениями максимальной гигроскопичности: наблюдается значительное увеличение ВМ при загрязнении дизельным топливом. При загрязнении мазутом ВМ меняется весьма незначительно, но тоже, в основном, возрастает. Исключение составляет горизонт АYe, предположительно, благодаря значительному содержанию органического вещества.

Для дизельного топлива (исключая горизонт АУе) в изменении ВМ прослеживаются одинаковые тенденции: наблюдается рост ВМ пропорционально повышению концентрации поллютанта.

Сначала об исключении. По сравнению с контролем (2,2%) при загрязнении дизельным топливом горизонта АУе влажность монослоя снижается на 0,56% при 5% концентрации и на 0,77% при 15%, то есть, весьма значительно, почти на треть. В горизонте АЕЛ, между тем, происходят диаметрально противоположные изменения: ВМ растёт. Практически на процент (0,87%) при 5% загрязнении и на 1,2%, в два раза, при 15%.

В торфяно-подзол-элювозёме наблюдаются те же тенденции. Прирост ВМ для Еh1 горизонта весьма значителен и составляет почти один процент (0,92%) в первом варианте опыта и 1,17% во втором. То же для элювиального горизонта: увеличение на 0,45% (в три раза) и на 0,75% (в 5 раз!) соответственно.

Такие же изменения, только более контрастные, происходят при загрязнении кварцевого песка и кембрийской глины. При 5% загрязнении влажность монослоя песка возрастает с контрольного значения 0,06% до 0,71%, а при 15% – до 1,43%. ВМ глины увеличивается на 0,42% в первом варианте опыта и, очень резко, на 2,58%, почти в два раза, во втором.

Наиболее заметные изменения исследуемого показателя наблюдаются при 15% концентрации дизельного топлива, также, стоит отметить, что сильнее рост ВМ выражен в образцах лёгкого гранулометрического состава.

При загрязнении мазутом изменения имеют иной характер. В основном влажность монослоя немного возрастает, за исключением АУе горизонта и кембрийской глины, где, напротив, наблюдается ее снижение.

Так, для уже упомянутого серогумусового горизонта уменьшение ВМ составляет 0,77% при 5% концентрации мазута и всего 0,4% при 15%, то есть, с ростом уровня загрязнения влияние загрязнителя становится меньше. Для горизонта АЕЛ исследуемый показатель несколько увеличивается при 5% загрязнении (на 0,1%), и несколько снижается (на 0,11%) при 15%. Изменения практически незначительны и находятся в пределах ошибки.

В Еh1 горизонте различия выражены сильнее. По сравнению с контролем (0,68%) ВМ возрастает на 0,21% в первом варианте опыта и на 0,23% во втором. Различия между разными концентрациями поллютанта практически не выявляются. Для Е горизонта прибавка составляет 0,05% и 0,01% соответственно, то есть, можно сказать, что ВМ практически не меняется.

Для кварцевого песка увеличение влажности монослоя выражено чётче. При 5% концентрации поллютанта ВМ увеличивается на 0,18%, в четыре раза по сравнению с контролем (0,06%), и при 15% – на 0,1%. В кембрийской глине, напротив, наблюдается снижение ВМ: на 0,7% в первом варианте опыта и на 0,72% – во втором, то есть, снова примерно одинаково.

В целом, увеличение концентрации мазута почти не влияет на изменение ВМ, однако, 5% загрязнение выражено чуть более сильно, за исключением горизонтов АУе и отчасти Еh1. В горизонте Е и кварцевом песке, то есть, образцах лёгкого гранулометрического состава, уменьшение показателя выражено немного сильнее.

Таким образом, загрязнение дизельным топливом и мазутом ведёт к перестройке поверхности, некоторому увеличению ее неоднородности, а также создаёт условия для формирования «гроздьев» молекул воды на адсорбционных центрах. В то же время в ряде образцов отмечается снижение ВМ, то есть, происходит уменьшение гидрофильной поверхности твёрдой фазы.

Снижение влажности монослоя для общего состояния почвы является сугубо негативным. Увеличение же можно рассматривать как некоторый положительный эффект, особенно для образцов лёгкого гранулометрического состава.

3.5.2 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на общую удельную поверхность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Удельная поверхность (УП) – это суммарная поверхность всех частиц (почвы или грунта), отнесенная к 1 г или 1 см³. Общую поверхность разделяют на внешнюю и внутреннюю. Внешняя («кинетическая») поверхность определяется дисперсностью твердой фазы почвы, внутренняя – особенностями строения частиц: наличием тупиковых микротрещин и пор внутри частиц (Растворова, 1983).

В данной работе УП рассчитывалась по влажности монослоя, помноженной на коэффициент 36,16 (Энергетика... 1990). Результаты представлены на рисунке 16.

Так как удельная поверхность напрямую зависит от величины влажности монослоя, изменение данного показателя под влиянием нефтепродуктов имеет те же тенденции. При загрязнении дизельным топливом наблюдается рост УП, при загрязнении мазутом – снижение. Исключение всё также составляет лишь горизонт АУе. Возможно, это следует связать с тем, что именно в этом горизонте содержится наибольшее количество органического вещества, он изначально хорошо агрегирован, имеет достаточно высокую удельную поверхность.

Общая удельная поверхность

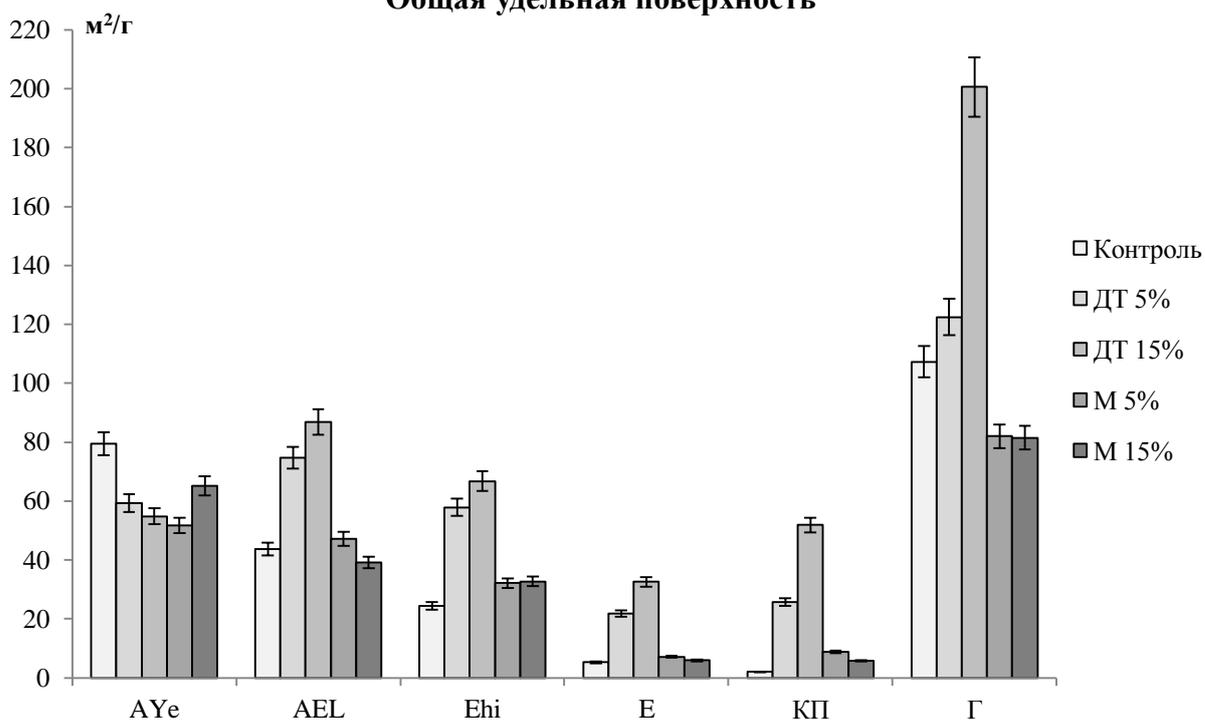


Рис. 16. Изменение общей удельной поверхности под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

В целом, среди незагрязнённых образцов хорошо прослеживается прямо пропорциональная зависимость величины УП от гранулометрического состава почвы. И уже в меньшей – от содержания органического вещества. Максимальное значение УП характерно для кембрийской глины (122,5 м²/г), минимальное – для кварцевого песка (2,07 м²/г). В почвах близкого гранулометрического состава удельная поверхность выше в образцах, богатых органическим веществом. К примеру, для АYe горизонта величина показателя составляет 79,53 м²/г, а для горизонта АЕL – 43,64 м²/г.

Более сильной трансформации при загрязнении нефтепродуктами подвержены образцы лёгкого гранулометрического состава: кварцевый песок и генетические горизонты торфяно-подзол-элювозёма. Изменения, скорее всего, опять же связаны с тем, что поллютанты, и особенно дизельное топливо, выступают в роли структурообразователей, изменяя характер поверхности твёрдой фазы.

Полученные результаты идут вразрез с литературными данными, где, как правило, отмечается снижение удельной поверхности при загрязнении нефтепродуктами (Гилязов, 2002). Однако, это может быть вызвано различиями как в методах исследования, так и в поллютантах и их концентрации, а также связано с генетическими особенностями объектов изучения.

3.5.3 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на внешнюю удельную поверхность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Как уже было отмечено, внешняя удельная поверхность определяется дисперсностью твёрдой фазы. То есть, следует ожидать, что с утяжелением гранулометрического состава внешняя УП будет расти. Полученные результаты это, собственно, и демонстрируют (рис. 17). Наибольшими значениями внешней УП обладает кембрийская глина (45,97 м²/г), минимальными – кварцевый песок (0,42 м²/г).

При загрязнении дизельным топливом и мазутом внешняя удельная поверхность образцов изменяется. Однако, эти изменения весьма сложны и неоднозначны (рис. 17).

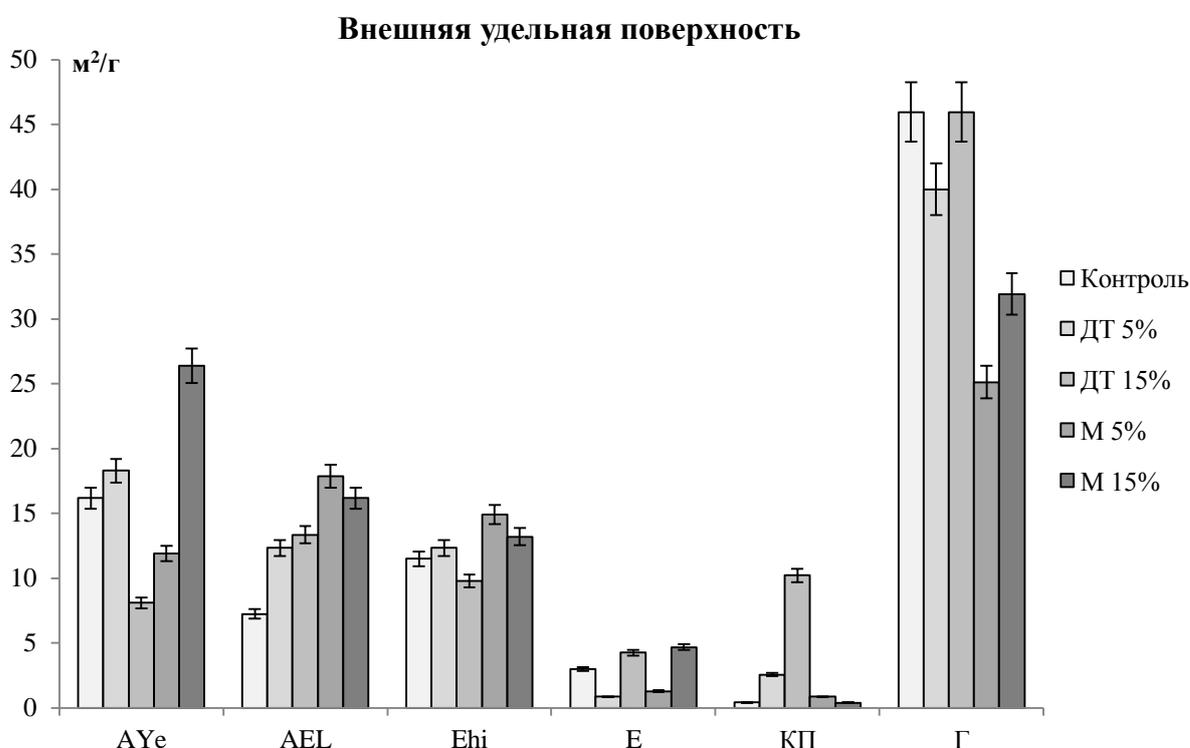


Рис. 17. Изменение внешней удельной поверхности под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

В целом, изменения довольно индивидуальны для каждого образца. Однако, можно выявить некоторое увеличение внешней удельной поверхности при загрязнении, особенно мазутом.

Использование в качестве поллютанта дизельного топлива ведёт к неодинаковым, неоднозначным изменениям исследуемого показателя.

Для AYe горизонта, по сравнению с контролем (16,18 м²/г), при 5% загрязнении дизельным топливом происходит небольшое увеличение внешней удельной

поверхности (на 2,12 м²/г), а при 15% – резкое снижение (в два раза). В горизонте AEL в первом варианте опыта наблюдаются похожие изменения – повышение внешней удельной поверхности на 5,1 м²/г, в полтора раза, во втором варианте она увеличивается ещё сильнее – на 6,1 м²/г.

В Ehi горизонте происходят изменения, схожие с таковыми в горизонте AYe: повышение внешней УП при 5% загрязнении и снижение при 15%. Элювиальный горизонт демонстрирует новые тенденции: при 5% концентрации загрязнителя величина резко падает на 2,13 м²/г, почти в три раза, а при 15% – несколько возрастает, как и в горизонте AEL.

Рост внешней удельной поверхности при 15% загрязнении наблюдается и в кварцевом песке, причём колоссальный: на 9,8 м²/г, почти в двадцать пять (!) раз. При 5% показатель также увеличивается, но уже слабее – на 2,13 м²/г, в шесть раз. В кембрийской глине наблюдается снижение данного показателя в первом варианте опыта (на 5,95 м²/г), во втором внешняя УП не меняется.

В целом, большее влияние дизельное топливо оказывает на изменение внешней удельной поверхности образцов лёгкого гранулометрического состава. Разная концентрация поллютанта показывает различные изменения даже в пределах одного объекта, но больший контраст всё же выражен при 15% загрязнении.

При загрязнении мазутом, как правило, наблюдается увеличение внешней УП.

Так, в AYe горизонте при 5% загрязнении отмечается некоторое снижение внешней удельной поверхности (на 4,26 м²/г, чуть больше четверти), а при 15% – довольно сильное повышение (на 10,21 м²/г по сравнению с контролем). Для горизонта AEL, между тем, обнаруживаются новые тенденции: в первом варианте опыта внешняя УП увеличивается сильнее (на 10,64, более чем в два раза), во втором – на 8,92 м²/г, несколько слабее.

То же для Ehi горизонта торфяно-подзол-элювозёма: увеличение внешней УП на 3,4 м²/г при 5% концентрации мазута и на 1,7 м²/г при 15%. Изменения в элювиальном горизонте больше схожи с таковыми в горизонте AYe: при 5% загрязнении происходит снижение характеристики почти в два раза, а при 15% – повышение на 1,7 м²/г.

Изменения внешней удельной поверхности кварцевого песка напоминают горизонты AEL и Ehi. В первом варианте опыта показатель увеличивается в два раза, во втором – не изменяется. В кембрийской глине отмечается снижение характеристики в обоих случаях: сильное, почти в два раза, при 5% загрязнении и 15% – чуть слабее.

Таким образом, более контрастные изменения обнаруживаются в образцах тяжёлого гранулометрического состава, о влиянии концентрации судить сложно.

Изменения внешней удельной поверхности вызваны качественной трансформацией твёрдой фазы, которая происходит неодинаково в зависимости от объекта, поллютанта и его концентрации.

Можно предположить, что в случае загрязнения дизельным топливом изменения внешней УП связаны с трансформацией поверхности твердой фазы, вызванной неким оструктуривающим эффектом. Влияние мазута на внешнюю УП, возможно, вызвано формированием на поверхности новой фазы, представленной поллютантом.

3.5.4 Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на внутреннюю удельную поверхность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

Внутренняя удельная поверхность напрямую зависит от строения частиц, наличия или отсутствия пор, микротрещин и т.п. В почвах, как неоднороднопористых сорбентах, она обычно превышает внешнюю.

Внутренняя удельная поверхность чистых образцов закономерно меняется в зависимости от гранулометрического состава и структурного состояния. Наименьшими значениями обладают кварцевый песок ($1,65 \text{ м}^2/\text{г}$) и элювиальный горизонт торфяно-подзол-элювозёма ($2,3 \text{ м}^2/\text{г}$). Максимальных величин внутренняя УП достигает в кембрийской глине ($61,36 \text{ м}^2/\text{г}$) и серогумусовом горизонте дерново-подзолистой почвы ($63,35 \text{ м}^2/\text{г}$), причём в последнем, несмотря на более легкий гранулометрический состав, наблюдается ее некоторое превышение. Следовательно, на формирование внутренней УП оказывают влияние также агрегатное состояние, минералогический состав и содержание органического вещества. Данное положение хорошо иллюстрируется различием внутренней УП в генетических горизонтах торфяно-подзол-элювозёма: в содержащем органическое вещество оструктурированном полиминеральном горизонте E_{hi} , по сравнению с элювиальным, внутренняя удельная поверхность в пять раз выше.

Соотношение внутренней и внешней поверхностей незагрязнённых образцов неодинаково. Внутренняя УП суглинистой почвы (горизонты A_{Ye} и A_{EL}) в несколько раз превышает внешнюю. Иная картина наблюдается в супесчаной почве: для E_{hi} горизонта разница между ними незначительна, а внешняя УП элювиального горизонта и вовсе оказывается немного больше внутренней. В модельных объектах, как в песке, так и в глине внутренняя удельная поверхность снова превышает внешнюю.

При загрязнении дизельным топливом и мазутом внутренняя УП изменяется, однако, эти изменения имеют довольно сложный характер (рис. 18).

Внутренняя удельная поверхность

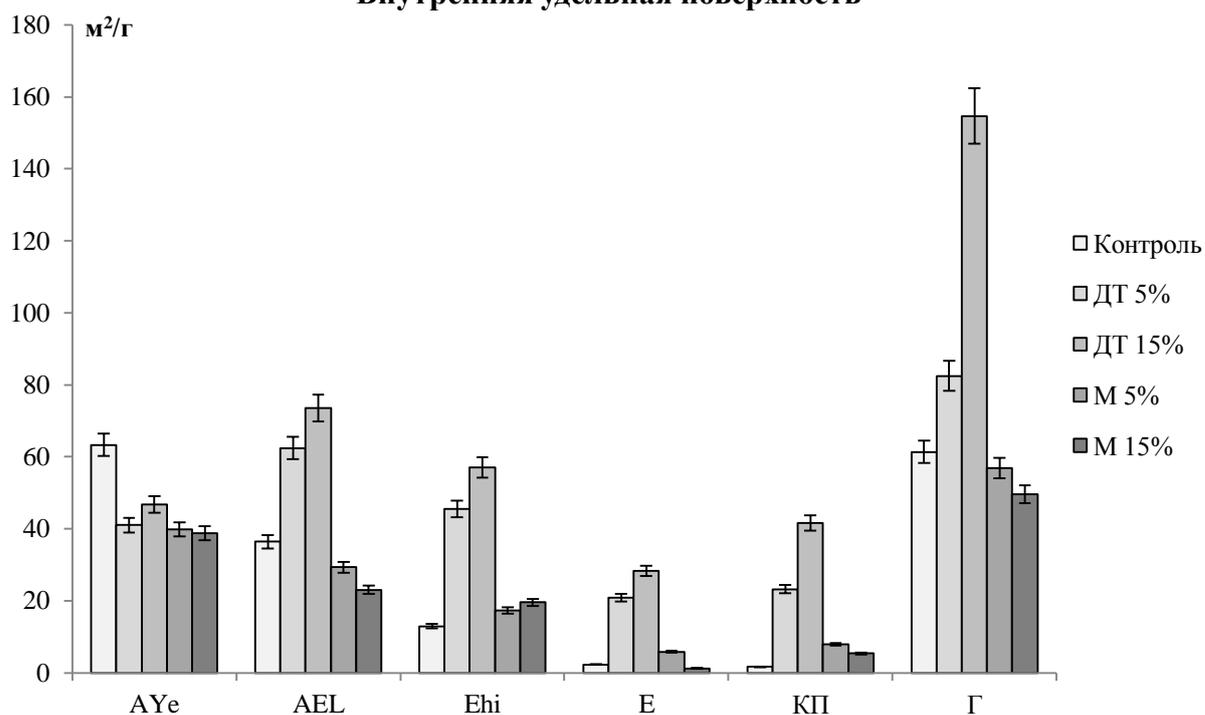


Рис. 18. Изменение внутренней удельной поверхности под влиянием загрязнения дизельным топливом и мазутом.

Изменения внутренней удельной поверхности несколько более закономерны, чем изменения внешней. При загрязнении дизельным топливом, как правило, показатель возрастает пропорционально увеличению концентрации загрязнителя. При загрязнении мазутом – снижается в образцах тяжёлого гранулометрического состава и несколько возрастает в песчаных и супесчаных объектах исследования.

При загрязнении дизельным топливом внутренняя удельная поверхность возрастает, причём тем сильнее, чем выше концентрация загрязнителя. Исключение здесь составляет лишь горизонт AYe.

Так, в серогумусовом горизонте исследуемый показатель снижается. При 5% концентрации дизельного топлива – на 22,33 м²/г, почти на треть, при 15% слабее – на 16,61 м²/г. В горизонте AEL, напротив, отмечается увеличение внутренней УП на 25,84 м²/г в первом варианте опыта и на 37,16 м²/г, в два раза, во втором.

Те же тенденции наблюдаются в торфяно-подзол-элювозёме. В горизонте Ehi внутренняя УП увеличивается на 32,58 м²/г, в три с половиной раза, при 5% загрязнении, и на 44,08%, более чем в четыре раза, при 15%. В элювиальном горизонте показатель повышается, соответственно, в девять и двенадцать раз.

Ещё более колоссальный рост внутренней УП обнаруживается при загрязнении кварцевого песка. При 5% концентрации загрязнителя, по сравнению с контролем (1,65

м²/г), внутренняя удельная поверхность увеличивается на 21,54 м²/г, в 14 раз, при 15% – почти на 40 м²/г, в 25 раз. То же и для кембрийской глины: в первом варианте опыта показатель повышается несильно, на 21,12 м²/г, во втором – резко, более чем в два раза.

Более заметные изменения внутренней удельной поверхности при загрязнении дизельным топливом происходят при 15% концентрации поллютанта (за исключением горизонта АУе). Наиболее подвержены трансформации образцы лёгкого гранулометрического состава.

При использовании в качестве загрязнителя мазута, внутренняя удельная поверхность подвергается несколько более сложным изменениям. В образцах лёгкого гранулометрического состава отмечается рост внутренней УП, в суглинистых и глинах, напротив, снижение.

Так, по сравнению с контролем (63,35 м²/г), в АУе горизонте при 5% концентрации мазута происходит снижение внутренней удельной поверхности почти на треть (на 23,47 м²/г), а при 15% – чуть больше, на 24,54 м²/г. В горизонте АЕL данный показатель также уменьшается: на 7,08 м²/г и 13,34 м²/г соответственно.

В горизонтах торфяно-подзол-элювозёма наблюдается, напротив, рост исследуемого параметра. В горизонте Еh1 при 5% загрязнении происходит увеличение внутренней УП на 4,35 м²/г, а при 15% – на 6,61 м²/г. В элювиальном горизонте показатель растёт в два раза при 5% концентрации поллютанта, но при 15% почти так же снижается.

Внутренняя удельная поверхность кварцевого песка при загрязнении мазутом растёт, причём довольно сильно: почти в пять раз при 5% концентрации поллютанта, и в три при 15%. Для кембрийской глины, напротив, обнаруживается снижение показателя. В первом варианте опыта – на 4,47 м²/г, во втором – на 11,75 м²/г.

Более заметные изменения происходят в образцах лёгкого гранулометрического состава. Также наиболее контрастные значения обнаруживаются при 15% загрязнении.

Как снижение, так и повышение величины внутренней удельной поверхности вызваны качественной трансформацией поверхности твёрдой фазы образца при загрязнении. В данном случае дизельное топливо больше показывает себя в роли структурообразователя, меняя и стабилизируя поровое пространство и способствуя лучшему агрегатообразованию, а также создавая условия для формирования «гроздьев» молекул воды. Влияние мазута выражено слабее и, в ряде случаев, оказывается более негативным. Можно предположить, что данный поллютант забивает поры и при высоких концентрациях образует новую фазу, делая поверхность частиц геометрически более однородной.

Таким образом, загрязнение дизельным топливом и мазутом оказывает влияние на изменение удельной поверхности, как внешней, так и внутренней.

Загрязнение нефтепродуктами неоднозначно проявляется в серогумусовом горизонте дерново-подзолистой почвы. В горизонте А_{Уе}, как при загрязнении дизельным топливом, так и мазутом наблюдается, по сравнению с контролем, снижение общей и внутренней УП при стабилизации или некотором росте внешней УП. Вероятно, это можно связать с содержанием органического вещества и типом гумуса, хорошим агрегатным состоянием самой почвы, а также с возможным клеящим эффектом дизельного топлива, приводящим к укрупнению частиц и, как следствие, снижению УП.

В остальных вариантах опыта загрязнение дизельным топливом и мазутом, как правило, ведёт к увеличению удельной поверхности. Сильнее рост показателя выражен при использовании в качестве поллютанта дизельного топлива.

Внешняя и внутренняя поверхности образцов изменяются по-разному. Внешняя поверхность сильнее возрастает при загрязнении мазутом, внутренняя – при загрязнении дизельным топливом. Более контрастные изменения обнаруживаются при 15% концентрации, как дизельного топлива, так и мазута. Более заметные изменения происходят в супесчаных горизонтах торфяно-подзол-элювозёма и кварцевом песке.

Загрязнение нефтепродуктами приводит к трансформации характера поверхности твёрдой фазы, её качественному и количественному изменению. При использовании дизельного топлива, загрязнитель ведёт себя скорее как клеящий агент, способствуя агрегатообразованию и стабилизации пор, а также создаёт условия для формирования «гроздьев» молекул воды. Мазут, особенно в больших концентрациях, вероятно, забивает часть порового пространства и, возможно, образует новую фазу.

3.6. Влияние загрязнения дизельным топливом и мазутом на водоудерживающую способность исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской глины

На основании полученных экспериментальных данных были построены кривые водоудерживающей способности чистых и загрязнённых дизельным топливом и мазутом объектов.

Собственно, кривые водоудерживания представляют собой изотермическую зависимость между парами равновесных значений давление влаги – влажность, их можно рассматривать как количественную характеристику водоудерживающей

способности почв или других объектов, то есть, способности объекта удерживать влагу капиллярно-сорбционными силами; это влажность при определённом давлении (Шеин, 2005). Чем выше значения влажности при одинаковом давлении, тем выше влагоудерживающая способность.

Вид и форма таких кривых строго индивидуальны для каждого образца, тем более почвенного, и напрямую зависят от строения порового пространства (плотности и дифференциальной порозности), гранулометрического и минералогического состава, содержания органического вещества, наличия солей, температуры.

Представляются кривые водоудерживания, как правило, в графической форме в виде зависимости капиллярно-сорбционного давления от влажности. Давление выражается в виде десятичного логарифма от абсолютной величины давления (pF). На шкале давления выделяют несколько областей: насыщения (pF 0–1,7), капиллярную (pF 1,7–3), пленочную (pF 3–4,5) и сорбционную ($pF > 4,5$), с недоступной для растений влагой ($pF > 4,18$) (Шеин, 2005). Эти кривые обычно имеют S-образную форму.

Кривые водоудерживающей способности исследуемых объектов представлены на рисунке 19.

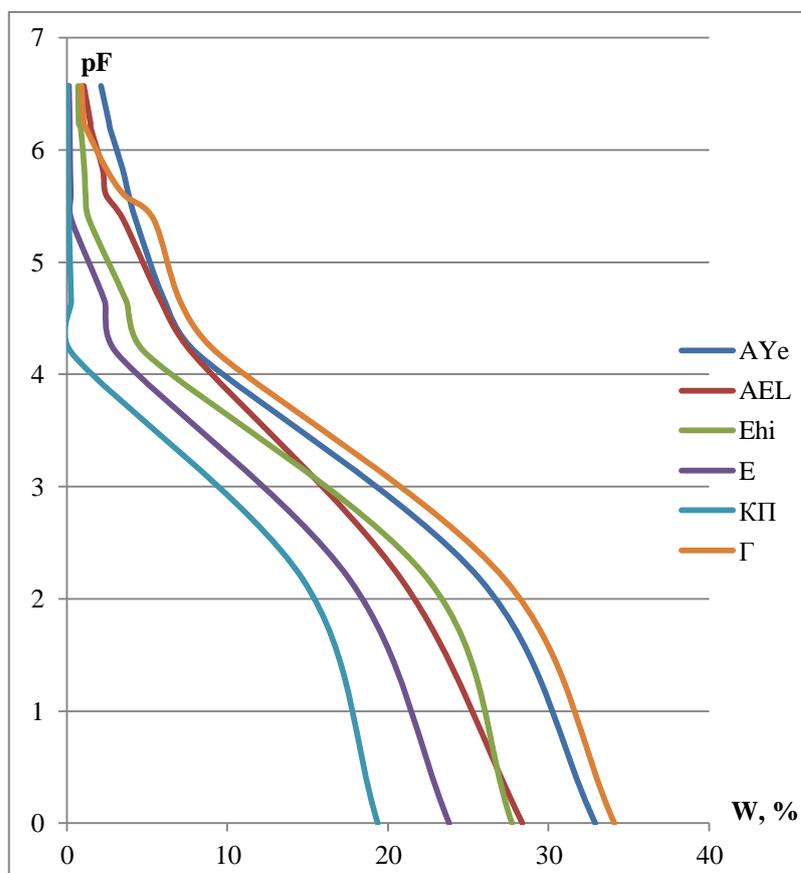


Рис. 19. Кривые водоудерживающей способности почв, кварцевого песка и кембрийской глины.

В начальной области сорбции максимальной является величина влажности горизонта АУе, и чуть меньше – АЕЛ и кембрийской глины. Однако, довольно быстро, ещё в области высоких значений рF, кривая водоудерживающей способности глины резко смещается вправо и в остальных областях уже показывает значения большие, чем у суглинистых образцов. По всей вероятности, это связано с довольно медленным образованием мономолекулярного слоя в самом начале и достаточно быстрой сорбцией влаги впоследствии. Относительно высокое содержание органического вещества в горизонте АУе позволяет кривой водоудерживающей способности сильно смещаться вправо, приближаясь к таковой глины. Оба образца характеризуются достаточно высокой способностью к удержанию влаги.

Водоудерживающая способность торфяно-подзол-элювозёма характеризуется подобными тенденциями: в области сорбции изменений почти не происходит, затем, к плёночной области влажность образцов начинает резко возрастать. В области насыщения горизонт Еh1 показывает сходную с горизонтом АЕЛ влажность. Такие изменения вызваны, с одной стороны, гранулометрическим составом и, как следствие, размером капилляров (меньше тонких, играющих большую роль при высоких давлениях, но больше крупных, важных для низких), с другой – плотностью сложения. Также в потёчно-гумусовом горизонте играет роль присутствие органического вещества.

Кварцевый песок характеризуется наихудшей водоудерживающей способностью. В сорбционной области увеличения влажности почти не происходит, влага начинает накапливаться лишь в плёночной, но всё равно не доходит до значений, близких хотя бы к таковым элювиального горизонта. Впрочем, это вполне типичная картина для подобного образца лёгкого гранулометрического состава.

При загрязнении дизельным топливом и мазутом наблюдаются достаточно однотипные изменения водоудерживающей способности почв, кварцевого песка и кембрийской глины.

Изменения водоудерживающей способности образцов тяжёлого гранулометрического состава представлены на рисунке 20.

Хорошо видно, что по сравнению с контролем в области сорбции водоудерживающая способность загрязнённых дизельным топливом образцов значительно возрастает, особенно при 15% загрязнении. Рост влажности продолжается и в плёночной области, однако, к капиллярной области влажность загрязнённых образцов начинает существенно уступать контрольным значениям, особенно сильно снижается влажность при 5% загрязнении.

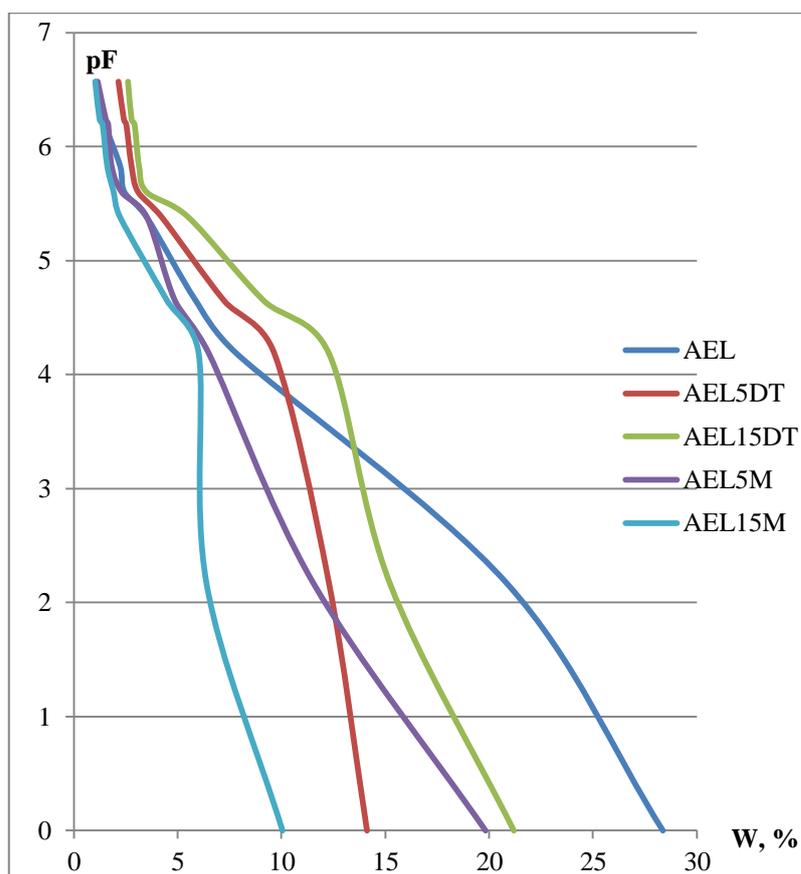


Рис. 20. Кривые водоудерживающей способности почвы (горизонт AEL), загрязнённой дизельным топливом и мазутом в концентрациях 5% и 15% от массы.

Загрязнение мазутом, напротив, показывает снижение водоудерживающей способности, по сравнению с контролем, во всех областях pF. Самые низкие величины влажности наблюдаются при 15% загрязнении мазутом.

Таким образом, в сорбционной области водоудерживающая способность почв усиливается при загрязнении дизельным топливом и снижается при загрязнении мазутом, а в области более низких давлений существенно уменьшается, по сравнению с контролем, во всех вариантах опыта. Такие изменения могут свидетельствовать о перестройке порового пространства образца. Видимо, дизельное топливо оказывает влияние на формирование именно тонких капилляров, при этом забивая крупные поры, подобно мазуту.

Аналогичные изменения водоудерживающей способности, в целом, характерны также для горизонта AEL дерново-подзолистой почвы и кембрийской глины. Разница выражается в небольших колебаниях величин влажности в капиллярной области.

Образцы лёгкого гранулометрического состава обладают схожими тенденциями. В сорбционной области изменения происходят почти также: водоудерживающая способность сильно возрастает при 5% и 15% загрязнении дизельным топливом, и

также несколько увеличивается при загрязнении мазутом. В плёночной области рост водоудерживающей способности продолжается, особенно сильно он заметен на примере чистых образцов. В капиллярной области и области насыщения обнаруживаются некоторые отличия. Наилучшую водоудерживающую способность по-прежнему демонстрируют контрольные образцы, наихудшую – образцы, загрязнённые мазутом в концентрации 15% от массы.

В качестве примера представлены кривые водоудерживающей способности элювиального горизонта (рис. 21).

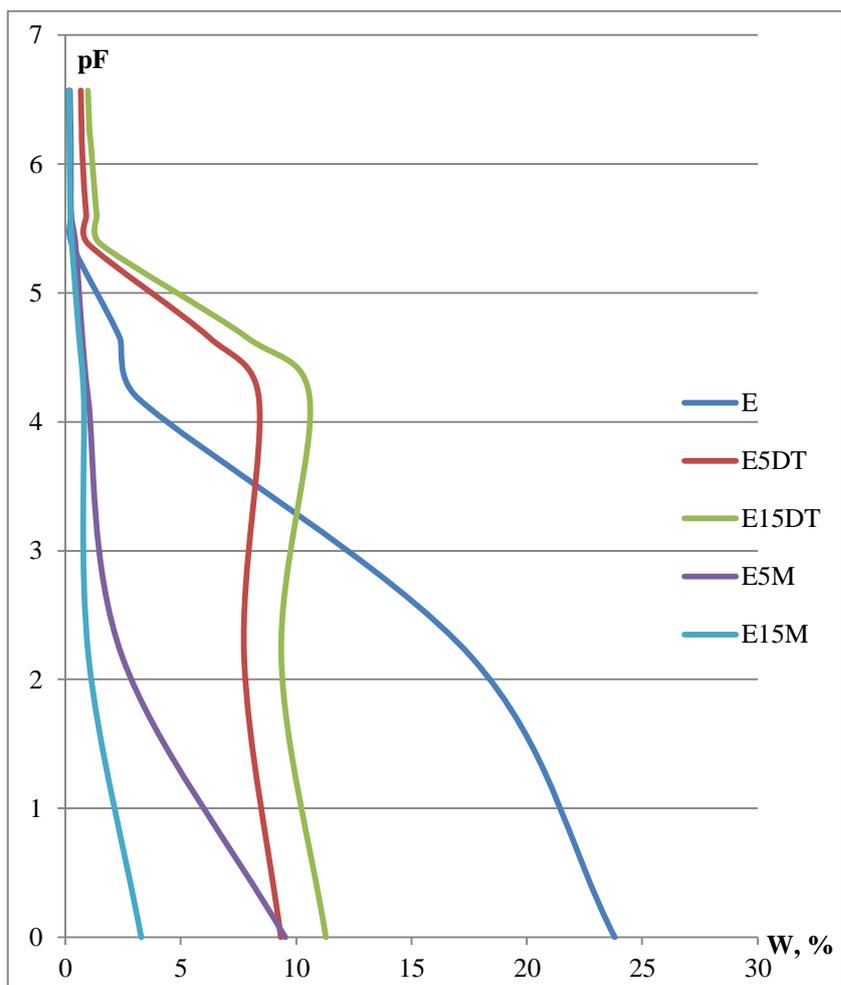


Рис. 21. Кривые водоудерживающей способности горизонта E, загрязнённого дизельным топливом и мазутом в концентрациях 5% и 15% от массы.

В отличие от дерново-подзолистой почвы (рис. 20), влажность элювиального горизонта при 15% загрязнении дизельным топливом ниже сорбционной области практически не изменяется, показывая минимальные значения в области насыщения (рис. 21). Вероятно, это связано с закупоркой большей части крупных пор загрязнителем.

Общий вид кривых водоудерживающей способности даёт недостаточно наглядное представление о процессах, происходящих в сорбционной области, которая представляет наибольший интерес для данной работы. Поэтому эта часть кривой ниже будет рассмотрена более подробно.

В области гидросорбции изменения для всех образцов достаточно однотипные, но в зависимости от гранулометрического состава имеют свои отличия. Они будут рассмотрены на примере кварцевого песка, как образца лёгкого гранулометрического состава, и кембрийской глины, как образца тяжёлого гранулометрического состава (рис. 22).

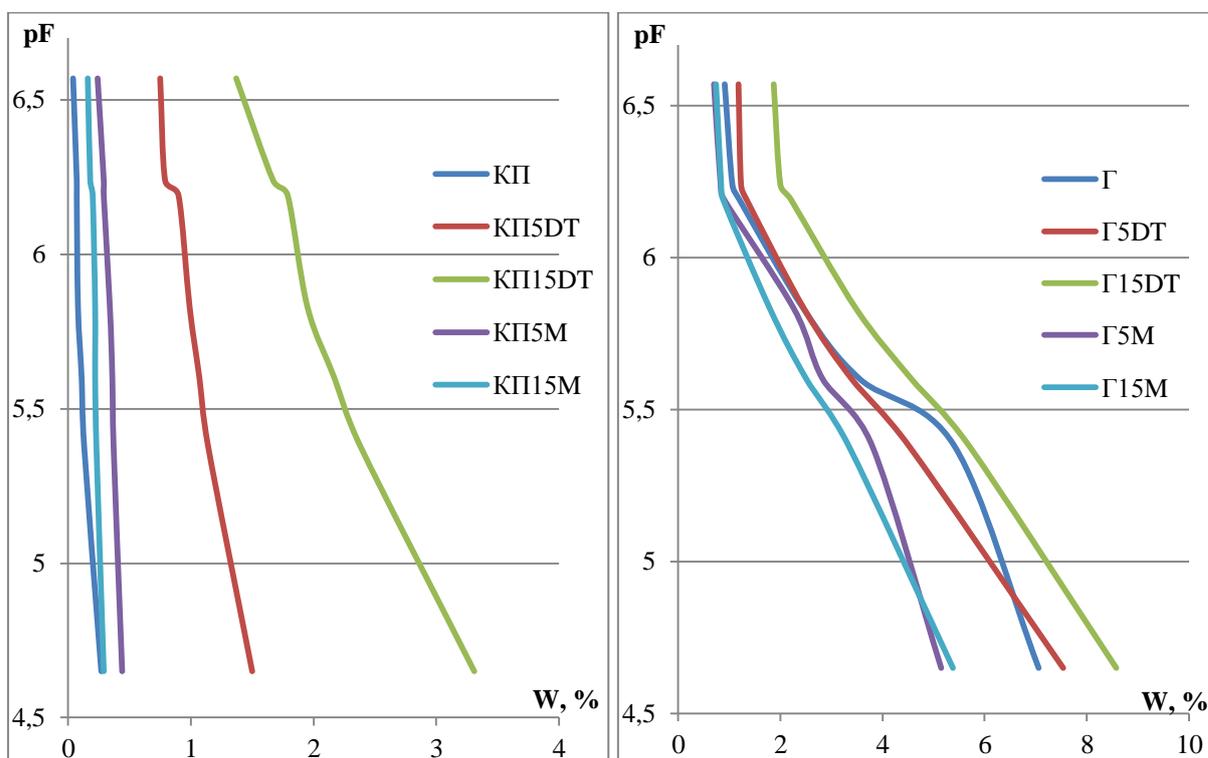


Рис. 22. Кривые водоудерживающей способности кварцевого песка и кембрийской глины, загрязнённых дизельным топливом и мазутом в концентрациях 5% и 15% от массы в области гидросорбции.

Из рисунка 22 видно, что при 15% загрязнении дизельным топливом для кварцевого песка в области гидросорбции идёт сильное, крайне резкое увеличение влажности. Связано это, возможно, с тем, что на данном этапе как раз начинается формирование полимолекулярной водной плёнки. Дизельное топливо, выступая в качестве клеящего агента, изменяет характер поверхности, способствует лучшему агрегированию и быстрому и обильному формированию «гроздьев» молекул воды. В

меньших концентрациях данный поллютант оказывает похожее, пусть и не такое заметное действие.

При загрязнении мазутом также наблюдается некоторое увеличение влажности и, как следствие, водоудерживающей способности кварцевого песка. Однако прирост этот идёт крайне медленно и плавно. Изменений при 15% концентрации практически не наблюдается и ближе к границе с плёночной областью влажность контрольного и загрязненного образцов почти совпадает.

Прирост влажности при 15% загрязнении дизельным топливом наблюдается и в кембрийской глине, правда, не такой резкий, но всё же превышающий контрольные значения. 5% загрязнение действует примерно так же в самом начале области формирования монослоя, но при снижении давления значения в целом выравниваются с контрольными. То есть, структурообразование и более активное формирование «гроздьев» молекул воды в образцах тяжёлого гранулометрического состава проявляется, но гораздо менее заметно.

С мазутом дела обстоят иначе. Оба варианта загрязнения показывают значения хуже контрольных. Водоудерживающая способность в области гидросорбции уменьшается, что снова свидетельствует о том, что мазут оказывает несколько иное влияние на характер поверхности. Сглаживает её, делает более однородной, возможно даже образует новую гидрофобную фазу.

Таким образом, загрязнение нефтепродуктами оказывает влияние на водоудерживающую способность объектов исследования. Как правило, наблюдается увеличение данного показателя в области сорбции, и снижение ближе к области насыщения. Особенно сильно уменьшение водоудерживающей способности заметно при 15% загрязнении мазутом. Наибольший рост водоудерживающей способности почв, кварцевого песка и кембрийской глины в области гидросорбции отмечается при 15% загрязнении дизельным топливом, чуть меньше – при 5%. При загрязнении мазутом водоудерживающая способность в области гидросорбции изменяется в зависимости от гранулометрического состава: для суглинистых и глинистых образцов она снижается, для супесчаных и песчаных – растёт.

3.7. Статистическая обработка данных. Шкала желательности

Для более удобной и наглядной экологической оценки загрязнения почв и грунтов нефтепродуктами зачастую удобнее пользоваться единым интегральным показателем. В данном случае в качестве такого показателя была выбрана функция

полезности и желательности (D). Её суть заключается в преобразовании частных показателей (или откликов) в шкалу, устанавливающую соответствие между реально существующими значениями откликов и желательными. Шкала имеет интервал от 0 до 1. Значение $D = 0$ соответствует абсолютно неприемлемому уровню воздействия, $D = 1$ показывает отсутствие какого-либо воздействия. В промежутке лежат допустимые значения факторов (Попов, Игамбердиев, Алексеев, 2009). Более подобная градация откликов представлена в таблице 5 (глава «Объекты и методы»).

В дополнение, для оценки влияния дизельного топлива и мазута на физические свойства почв разного гранулометрического состава, кембрийской глины и кварцевого песка использовалась функция полезности и желательности (шкала Харрингтона). Результаты представлены в таблице 11.

Обработка велась по экспериментально полученным значениям гидрофизических характеристик, а также величинам общей, внешней и внутренней удельных поверхностей. Всего для расчёта было выбрано 10 подходящих показателей: VM , общая УП, внутренняя УП, внешняя УП, МГ, ВЗ, ВРК, НВ, КВ, ПВ.

Как видно из таблицы 11, все контрольные образцы имеют значение обобщённой функции желательности (D), равное 0,84, что условно оценивается, как очень хорошее состояние. При загрязнении дизельным топливом и мазутом, картина меняется.

Для горизонта АУе во всех вариантах опыта наблюдается критическое снижение D , до интервала 0,00–0,06, что оценивается, как очень плохое состояние объекта, характеризует абсолютно неприемлемый уровень воздействия на почву. Иначе говоря, исследуемые варианты загрязнения для серогумусового горизонта более чем критичны и губительны.

Иные изменения демонстрирует горизонт АЕL. Наиболее неприемлемым для него оказался вариант с 15% загрязнением мазутом ($D = 0$), а 5% концентрации обоих видов поллютантов привели к снижению функции до отметок 0,23–0,26, что оценивается, как «плохое» состояние. Интересно, что 15% загрязнение дизельным топливом имеет значение «удовлетворительно». Следовательно, горизонт АЕL оказался достаточно устойчив к высоким концентрациям данного загрязнителя. Вероятно, в нем подобралось такое сочетание гранулометрического состава и содержания органического вещества, которое позволяет снизить негативное влияние дизельного топлива на физические свойства, каким-то образом стабилизировать их. Видимо, именно здесь наиболее выражено действие дизельного топлива, как некоего структурообразователя.

Таблица 11.

Значения обобщённых функций полезности и желательности исследуемых объектов.

Образец	D	Оценка
Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая		
AYe	0,84	Очень хорошее
AYe DT 5%	0,02	Очень плохое
AYe DT 15%	0,06	Очень плохое
AYe M 5%	0,01	Очень плохое
AYe M 15%	0,00	Очень плохое
AEL	0,84	Очень хорошее
AEL DT 5%	0,23	Плохое
AEL DT 15%	0,48	Удовлетворительное
AEL M 5%	0,26	Плохое
AEL M 15%	0,00	Очень плохое
Торфяно-подзол-элювозём глеевый супесчаный		
Ehi	0,84	Очень хорошее
Ehi DT 5%	0,03	Очень плохое
Ehi DT 15%	0,11	Очень плохое
Ehi M 5%	0,19	Очень плохое
Ehi M 15%	0,00	Очень плохое
E	0,84	Очень хорошее
E DT 5%	0,00	Очень плохое
E DT 15%	0,15	Очень плохое
E M 5%	0,00	Очень плохое
E M 15%	0,00	Очень плохое
Кварцевый песок		
КП	0,84	Очень хорошее
КП DT 5%	0,03	Очень плохое
КП DT 15%	0,00	Очень плохое
КП M 5%	0,00	Очень плохое
КП M 15%	0,00	Очень плохое
Кембрийская глина		
Г	0,84	Очень хорошее
Г DT 5%	0,52	Удовлетворительное
Г DT 15%	0,32	Плохое
Г M 5%	0,17	Очень плохое
Г M 15%	0,02	Очень плохое

Для торфяно-подзол-элювозёма, как и для кварцевого песка, однако же, изменения показателя фатальны и в любом варианте опыта демонстрируют крайне неприемлемое воздействие поллютанта на объект. По всей вероятности виной тому лёгкий гранулометрический состав и низкое содержание органического вещества. Впрочем, для 5% загрязнения мазутом Ehi горизонта обобщённая функция желательности принимает значение 0,19, что оказывается практически на границе с оценкой «плохо» вместо «очень плохо». Следовательно, 5% загрязнение оказывает менее негативный эффект на данный объект.

Более позитивные изменения обнаруживаются в кембрийской глине. В варианте опыта с загрязнением мазутом D опускается до значений 0,02–0,17 при 15% и 5% концентрации поллютанта, однако для дизельного топлива оценка состояния принимает значение «плохо» и «удовлетворительно» соответственно. Такая устойчивость, вероятно, вызвана тяжёлым гранулометрическим составом образца.

В целом, данные статистики подтверждают уже сделанные выводы.

- По сравнению с дизельным топливом мазут оказывает более сильное негативное влияние на физические свойства исследованных объектов;
- Физические свойства почв, кембрийской глины и кварцевого песка, в целом, ухудшаются с ростом концентрации (от 5% до 15% от массы);
- Негативные изменения сильнее проявляются в образцах лёгкого гранулометрического состава.

Если говорить о других способах математической обработки данных – для полученных результатов определялись по повторностям арифметическое среднее (представленное в таблицах), ошибка выборочной средней и коэффициент вариации. Ошибка выборочной средней колеблется в пределах от $\pm 0,00$ до $\pm 0,22$, что показывает достаточно небольшую разницу между повторностями и хорошую их сходимость. То же подтверждает коэффициент вариации, для всех образцов находящийся в пределах 10%, что демонстрирует достоверность данных и незначительную изменчивость вариативного ряда.

Заключение

Несмотря на разнообразие исследованных в работе показателей, все они достаточно конкретно позволяют выявить несколько обобщающих закономерностей, подкреплённых сходными, определенными разными методами данными.

Во-первых, на гидрофизические свойства изученных почв и грунтов в первую очередь оказывают влияние гранулометрический состав и содержание органического вещества. На протяжении исследования всех рассмотренных гидрофизических свойств хорошо прослеживалась данная зависимость, особенно в контрольных образцах.

Во-вторых, нефтепродукты по-разному влияют на поведение воды в областях действия сорбционных и капиллярных сил. Эта разница изначально обнаружилась при изучении гидрофизических свойств и подтвердилась при рассмотрении кривых водоудерживающей способности. В зоне действия сорбционных сил при загрязнении нефтепродуктами наблюдался рост водоудерживающей способности изученных почв, кварцевого песка и кембрийской глины, по сравнению с контролем. При приближении к области насыщения водоудерживающая способность загрязнённых образцов существенно снижалась. Эти данные хорошо стыкуются с результатами исследования влияния поллютантов на трансформацию поверхности твёрдой фазы исследованных почв и грунтов, изменению ее отношения к сорбции воды. Дизельное топливо, вероятно, усиливает энергетическую и геометрическую неоднородности поверхности, воздействует на скорость и объем формирования «гроздьев» молекул воды при образовании мономолекулярной водной пленки. Также оно выступает в роли некоего клеящего агента, способствуя слипанию частиц, но действуя лишь на сложение и стабилизацию тонких капилляров, забивая при этом крупные поры, что приводит к снижению водоудерживающей способности в области низких давлений.

Мазут обладает отчасти схожим действием, особенно если рассматривать образцы лёгкого гранулометрического состава. Подобно влиянию почвенного органического вещества, он, возможно, способствует образованию некоего подобия структуры. Вместе с тем в высоких концентрациях это относительно положительное действие сходит на нет. Мазут, наоборот, сглаживает поверхность, снижает ее энергетическую неоднородность, возможно, образуя новую гидрофобную фазу, и, вероятно, заполняет часть порового пространства твердой фазы.

В-третьих, в области действия капиллярных сил при загрязнении нефтепродуктами обнаруживается значительное снижение всех исследуемых гидрофизических показателей и, как следствие, уменьшение содержания свободной

влаги. Во многом это объясняется всё теми же предположениями об изменении порового пространства и, в частности, о стабилизации или закупоривании крупных пор. Трансформация характера поверхности в направлении возможного формирования новой гидрофобной фазы также оказывает влияние на развитие капиллярных явлений. Эти предположения отчасти подтверждаются и при расчёте величины воздухоносной порозности. Для образцов легкого гранулометрического состава наблюдается снижение воздухоносной порозности, что вполне ожидаемо, т.к. в них преобладают крупные поры. В суглинистой дерново-подзолистой почве и глине изменения воздухоносной порозности менее контрастны. Вероятно, в данном случае, наряду с закономерным заполнением нефтепродуктами крупных пор, наблюдается некоторая стабилизация капилляров.

Немаловажное значение в ухудшении гидрофизических свойств изученных почв, кварцевого песка и кембрийской глины принадлежит общей гидрофобизации поверхности твёрдой фазы, обусловленной действием гидрофобных нефтепродуктов. Это положение подтверждает исследование смачиваемости образцов, показавшее, что при загрязнении даже всего одна капля воды впитывается намного медленнее, а при больших концентрациях загрязнителя поверхность изученных почв и грунтов вообще не смачивается.

Изменение характера поверхности твердой фазы и порового пространства при загрязнении нефтепродуктами снова отражается на водоудерживающей способности объектов. В области низких давлений (область насыщения), где водоудерживающая способность определяется наличием крупных пор, наблюдается ее снижение в результате общей гидрофобизации и заполнения нефтепродуктами межагрегатных пор и крупных капилляров. В области действия высоких давлений (область сорбции) водоудерживающая способность возрастает, особенно при загрязнении дизельным топливом. Вероятно, в данном случае дизельное топливо оказывает влияние на скорость и масштабы формирования пленочной влаги, на перестройку порового пространства и стабилизацию тонких капилляров.

В-четвёртых, как правило, сильнее выражается негативное влияние мазута. Именно в вариантах опыта с загрязнением изученных почв и грунтов мазутом наблюдается наибольшее снижение исследуемых гидрофизических параметров. Вероятно, это связано с особенностями данного поллютанта: его химическим составом, большей вязкостью и другими физическими и физико-химическими свойствами. Дизельное топливо, обладая большим, по сравнению с мазутом, содержанием лёгких

фракций, при загрязнении оказывает пусть и ощутимо негативный, но всё же более щадящий эффект.

Менее устойчивы к действию нефтепродуктов кварцевый песок и почва – торфяно-подзол-элювозем – лёгкого гранулометрического состава.

Эти положения подтверждаются данными статистической обработки. Шкала желательности Харрингтона отражает крайне негативное действие поллютантов на изученные почвы и грунты. Особенно ярко выражено пагубное влияние мазута в концентрации 15% от массы. Дизельное топливо в той же концентрации также действует крайне отрицательно. Наиболее устойчивыми к загрязнению нефтепродуктами оказались глина и суглинистая дерново-подзолистая почва.

Таким образом, загрязнение почв и грунтов нефтепродуктами оказывает отрицательное влияние на их гидрофизические свойства. Увеличение содержания связанной, пленочной воды при одновременном снижении капиллярной, свободной приводит к резкому сужению диапазона активной влаги, что губительно отражается на жизнедеятельности растений и почвообитающих организмов. Высокие концентрации дизельного топлива и мазута оказывают крайне разрушительное, негативное воздействие на физические свойства почв, кварцевого песка и кембрийской глины, подтверждая тем самым опасность этих поллютантов для окружающей среды.

Выводы

1. Гидрофизические свойства изученных почв, кварцевого песка и кембрийской глины определяются гранулометрическим составом, агрегатным состоянием и содержанием органического вещества;
2. При загрязнении нефтепродуктами почв разного гранулометрического состава, кварцевого песка и кембрийской глины наблюдается, как правило, значительное снижение величин практически всех гидрофизических параметров, а, следовательно, и ухудшение гидрофизических свойств. Особенно сильно эти негативные изменения заметны в образцах лёгкого гранулометрического состава, а также при увеличении концентрации загрязнителя (15% от массы);
3. Нефтепродукты оказывают неоднозначное влияние на поведение воды в области действия адсорбционных (МГ) и капиллярных (НВ – ПВ) сил, что проявляется в снижении наименьшей, капиллярной и полной влагоемкостей при одновременном росте максимальной гигроскопичности;
4. При загрязнении дизельным топливом и мазутом происходит сильное, практически катастрофическое сужение диапазона активной влаги. Более негативным воздействием на данный показатель обладает дизельное топливо;
5. При загрязнении нефтепродуктами, как правило, наблюдается уменьшение воздухоносной порозности, что может свидетельствовать о закупоривании пор поллютантами. В ряде случаев ВП не изменяется, что может быть вызвано перестройкой и стабилизацией порового пространства под влиянием загрязнителя.
6. Мазут, по сравнению с дизельным топливом, оказывает более сильное негативное воздействие на гидрофизические свойства изученных почв, кварцевого песка и кембрийской глины;
7. При загрязнении нефтепродуктами изменяется общая удельная поверхность твердой фазы изученных почв, кварцевого песка и кембрийской глины, а также соотношение между внешней и внутренней поверхностями. Внешняя поверхность твердой фазы возрастает при загрязнении мазутом, внутренняя – при загрязнении дизельным топливом;
8. Загрязнение нефтепродуктами приводит к трансформации характера поверхности твёрдой фазы, изменению ее отношения к сорбции воды. Дизельное топливо, по всей вероятности, усиливает энергетическую и геометрическую неоднородности поверхности, создаёт условия для формирования «гроздьев» молекул воды при образовании мономолекулярной водной пленки, выступает в роли некоего клеящего

агента, способствуя слипанию частиц и стабилизации пор. Мазут, особенно в больших концентрациях, наоборот, сглаживает поверхность, возможно, образуя новую гидрофобную фазу, и, вероятно, заполняет часть порового пространства твердой фазы.

9. Загрязнение дизельным топливом и мазутом оказывает влияние на водоудерживающую способность изученных почв, кварцевого песка и кембрийской глины, как правило, увеличивая её в области сорбции, но снижая ближе к области насыщения; особенно при 15% загрязнении мазутом;
10. При загрязнении мазутом водоудерживающая способность в области гидросорбции изменяется в зависимости от гранулометрического состава: для суглинистых и глинистых образцов она снижается, для супесчаных и песчаных – возрастает.

Список литературы

1. Абакумов Е. В., Попов А. И. Методические указания по оформлению и выполнению письменных работ и статистической обработке результатов научных исследований, СПб, 2010, 42 с.
2. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. Под ред. М.Ю. Доломатова, Э. Г. Теляшева. М.: Химия, 2002, 608 с.
3. Андреева Т.А. Интегральная оценка воздействия нефтяного загрязнения на параметры химического и биологического состояния почв таежной зоны Западной Сибири: автореф. дис. канд. биол. наук, Томск, 2005, 179 с.
4. Андресон Р.К., Мукатанов А.Х., Бойко Т.Ф. Экологические последствия загрязнения почв нефтью // Экология, 1980. № 6. С. 21–25.
5. Бондалетова Л.И. Промышленная экология. Томск: Изд-во Том политехн. Ун-та, 2002, 168 с.
6. Буланова А.В., Грецкова И.В., Муратова О.В. Исследование сорбционных свойств сорбентов, применяемых для очистки почв от нефтяных загрязнений // Вестник СамГУ –Естественнонаучная серия. 2005. №3(37) С. 150–158.
7. Вершинин А.А., Петров А.М., Игнатъев Ю.А., Шагидуллин Р.Р. Дыхательная активность дерново-карбонатной почвы, загрязненной дизельным топливом // Вестник Казанского технологического университета, 2011. №7. С. 168–174.
8. Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Трофимов С.Я., Шишконокова Е.А. Накопление тяжелых металлов в загрязненных нефтью торфяных почвах // Почвоведение, 2012. №10. С. 1109–1114.
9. Воронин А.Д. Основы физики почв: Учеб. Пособие. М.: Изд-во моск. ун-та, 1986, 244 с.
10. Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984, 204 с.
11. Габбасова И.М., Абдрахманов Р.Ф., Хабиров И.К., Хазиев Ф.Х. Изменение свойств почв и состава грунтовых вод при загрязнении нефтью и нефтепромысловыми сточными водами в Башкирии // Почвоведение, 1997. №11. С. 1362–1372.
12. Габбасова И.М., Ситдииков Р.Н., Сулейманов Р.Р. Агрэкологический подход в системе рекультивации нефтезагрязненных земель // Биологическая рекультивация нарушенных земель: материалы международного совещания. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. С. 52–60.

13. Гайнутдинов М.З., Самосова С.М. Рекультивация нефтезагрязненных земель лесостепной зоны Татарии // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 177–197.
14. Геология СССР. Том I. Ленинградская, Псковская и Новгородская области. Геологическое описание. Северо-Западное территориальное ГУ. М.: Недра, 1971, 504 с.
15. Гилязов М.Ю. Изменение некоторых агрофизических свойств выщелоченного чернозема при загрязнении товарной нефтью в условиях Татарстана // Почвоведение, 2002. №12. С. 1515–1519.
16. ГОСТ 10585-2013. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия.
17. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
18. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия.
19. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: «Мир», 1984, 306 с.
21. Деградация и охрана почв: монография / Под общей ред. Акад. РАН Г.В. Добровольского. М.: Изд-во МГУ, 2002, 654 с.
22. Демиденко А.Я., Демурджан В.М., Шеянова А.Д. Изучение питательного режима почв, загрязненных нефтью // Агрехимия, 1983. № 9. С. – 100–103.
23. Дугов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб: «Анатолия», 2000, 250 с.
24. Елин Е.С. Биогеохимическая трансформация нефти-загрязнителя и болотного биогеоценоза при их взаимодействии // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. Тюмень: Изд-во ИПОС СО РАН, 2002. № 3. С. 153–166.
25. Еременко Н.А. Геология нефти и газа. Под ред. д-ра геол.-минер. Наук, проф. С.П. Максимова. М., «Недра», 1968, 385 с.
26. Исмаилов Н.М. Микробиологическая и ферментативная активность в нефтезагрязненных почвах // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 42–56.
27. Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. Устойчивость почвенного покрова морских террас Финского залива к нефтезагрязнению (район Балтийской нефтеналивной системы, г. Приморск Ленинградской области) // Вестник Томского государственного университета. Материалы международных, всероссийских и региональных

- научных конференций, симпозиумов, школ, проводимых в ТГУ, 2005. №15. С. 199–201.
28. Каюкова Г.П., Гарейшина А.З., Егорова К.В. и др. Нефти и нефтепродукты – загрязнители почвы // Химия и технология топлив и масел, 1999. №5. С. 37–43.
 29. Киреева Н.А., Водопьянов В.В., Мифтахова А.М. Влияние нефтяного загрязнения на целлюлазную активность почв // Почвоведение, 2000. №6. С. 748–753.
 30. Киреева Н.А., Галимзянова Н.Ф. Влияние загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами на численность и видовой состав микромицетов // Почвоведение, 1995. №2. С. 211–216.
 31. Киреева Н.А., Тарасенко Е.М., Шамаева А.А., Новоселова Е.И. Влияние нефти и нефтепродуктов на активность липазы серой лесной почвы // Почвоведение, 2006. №8. С. 1005–1011.
 32. Классификация и диагностика почв России. Авторы и составители: Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Смоленск: Ойкумена, 2004, 342 с.
 33. Колесников С.И., Казеев К.Ш., Татосян М.Л., Вальков В.Ф. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на биологическое состояние чернозема обыкновенного // Почвоведение, 2006. №5. С. 616–620.
 34. Коновалова Е.В. Влияние цеолитов и фитомелиоранта на агроэкологические показатели нефтезагрязненных почв в криоаридных условиях забайкалья. Автореф. дис. канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2009, 149 с.
 35. Матинян Н.Н., Русаков А.В. Почвенный покров южного побережья Финского залива и его экологическая оценка // Вестник Санкт-Петербургского университета, 1995, сер. 3, вып. 3 (№17), С. 104–115.
 36. Методические указания к курсу «Энергетика почвенной влаги» (гигроскопическая область влажности). Составители: Растворова О.Г., Зуев В.С., Федорова Н.Н. Ленинград, 1990, 36 с.
 37. Минебаев В.Г. К вопросу охраны почвенного покрова в нефтедобывающих районах. Казань, 1986, 164 с.
 38. Мязин В.А. Разработка способов повышения эффективности биоремедиации почв Кольского Севера при загрязнении нефтепродуктами (в условиях модельного эксперимента). Автореф. дис. канд. биол. наук, Апатиты, 2014, 159 с.
 39. Орлова Е.Е., Бакина Л.Г. Деградация гумуса почв при нефтезагрязнении // Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения // Тез. докл. Всерос. конф. Почв. ин-т им. Докучаева РАСХН, М., 1998. С. 175–176.

40. Орлова Е.Е., Бакина Л.Г., Соловьева А.В. Органическое вещество нефтезагрязненной дерново-подзолистой почвы в полевом эксперименте // Материалы V Всерос. съезда об-ва почвоведов им. В.В.Докучаева, Ростов-на-Дону, 2008, 389 с.
41. Пермитина В.Н., Димеева Л.А. Трансформация почвенного покрова нефтегазовых месторождений Восточного Прикаспия // Биологическая рекультивация нарушенных земель: материалы международного совещания. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. С. 383–392.
42. Пестряков В.К. Почвы Ленинградской области. Л., «Лениздат», 1973, 344 с.
43. Пиковский Ю.И. Калачникова И.Г. и др. Экспериментальные исследования трансформации нефти в почвах // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С. 191–195.
44. Попов А. И., Игамбердиев В. М., Алексеев Ю. В. Статистическая обработка экспериментальных данных (Методическое пособие) / Под ред. Б. Ф. Апарина. — СПб.: Изд-во С.–Петерб. ун-та, 2009. с.
45. Просьянников Е.В., Смольский Е.В., Гуца А.С. Влияние загрязнения нефтью на почвы Юго-Запада Нечерноземной зоны России // Агрохимия, 2012. № 7. С. 74–86.
46. Растворова О.Г. Физика почв (Практическое руководство). Л.: изд-во Ленингр. ун-та, 1983, 196 с.
47. Салангинас, Л.А. Изменение агрохимических и агрофизических характеристик почвы под влиянием нефтяного загрязнения // Биологическая рекультивация нарушенных земель: материалы международного совещания. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. С. 278–283.
48. Середина В.П. Почвы нефтезагрязненных экосистем южной тайги Западной Сибири: свойства и функционирование // Ноосферные изменения в почвенном покрове: материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 80-лет. юбилею Ивлева Анатолия Михайловича (Владивосток, 14-22 сент. 2007 г.). Владивосток, 2007. С. 326–328.
49. Славнина Т.П. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на свойства почв // Мелиорация земель Сибири. Красноярск, 1984. С. 312–340.
50. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1998, 376 с.
51. Солнцева Н.П. Изменение морфологии дерново-подзолистых почв в районах нефтедобычи // Почвоведение, 1982. № 6. С. 32–45.

52. Солнцева Н.П., Никифорова Е.М. Региональный геохимический анализ загрязнения почв нефтью (на примере Пермского Прикамья) // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем, 1988. С. 122–139.
53. Солнцева, Н.П. Садов А.П. Закономерности миграции нефти и нефтепродуктов в почвах лесотундровых ландшафтов Западной Сибири // Почвоведение, 1998. № 8. С. 996–1008.
54. Химический анализ почв. Учеб. пособие. Растворова О.Г., Андреев Д.П., Гагарина Э.И., Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 1995, 264 с.
55. Химия нефти и газа. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др. Под ред. Проскурякова В.А. Дробкина А.Е. 3-е изд., доп. и испр. СПб, «Химия», 1995, 448 с.
56. Шамарина Е.С. Влияние загрязнения дизельным топливом на физические свойства почв. Выпускная квалификационная работа бакалавра. СПб, СПбГУ, Институт наук о Земле, 2016, 68 с. (Кафедра почвоведения и экологии почвы СПбГУ).
57. Шорина Т.С., Русанов А.М., Сулейманова А.М. Влияние нефти на физические свойства чернозёма обыкновенного степной зоны Урала // Вестник Оренбургского государственного университета, 2010. №6 (112). С. 137–140.
58. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. Изд. 2-е, пер. Л., «Химия», 1977, 424 с.
59. Ewetola E. Abosede. Effect of Crude Oil Pollution on some Soil Physical Properties // IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science (IOSR-JAVS) e-ISSN: 2319-2380, p-ISSN: 2319-2372. Volume 6, Issue 3 (Nov. - Dec. 2013), P. 14–17.
60. Heusemann M.E. Incomplete hydrocarbon biodegradation in contaminated soils: Limitations in bioavailability or inherent recalcitrance bioremediation // 1997. J. 1, P. 27–39.
61. Miertus S., Гречищева Н.Ю. и др. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2001, 185 с.
62. Puustinen J., Jorgensen K.S., Strandberg T., Suortti A.M. Bioremediation of oil contaminated soil from service stations // Environmental Pollution, 1995. 107. P. 245–254.
63. Solntseva N.P., Guseva O.A. Distribution of oil and soil products in soils of tundra landscapes within the European territory of Russian // Proc. Intern. Symp. of physics, chemistry and ecology of seasonally frozen soils. Alaska, 1997. P. 449–455.

Приложения

Приложение 1

Описание почвенного разреза №1.

Пункт заложения (привязка): Ленинградская область, Петергоф, лес рядом с усадьбой Лейхтенбергских (парк Сергиевка).

Название почвы: Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене.

Растительность: Лес, ельник с примесью берёзы и осины; первый ярус: берёза повислая (*Betula pendula*), ель обыкновенная (*Picea abies*); второй ярус: осина обыкновенная (*Populus tremula*), рябина обыкновенная (*Sorbus aucuparia*), крушина ломкая (*Frangula alnus*); подрост дуба (*Quercus rober*); травяно-кустарничковый ярус: майник двулистный (*Maianthemum bifolium*), кислица обыкновенная (*Oxalis acetosella*), папоротник щитовник (*Dryopteris sp*), седмичник европейский (*Trientalis europaéa*), подмаренник (*Galium sp*), мятлик (*Poa sp*) и другие злаки, вейник (*Calamagrostis sp*), пахучка (*Chenopodium sp*), лютик едкий (*Ranunculus acris*), земляника лесная (*Fragaria vesca*), фиалка (*Viola sp*), зелёный мох. ПП~95%.

Рельеф: Макрорельеф: вторая морская терраса Финского залива; мезорельеф: относительно выположенный участок с уклоном на северо-запад, крутизна склона 1-1,5°; микрорельеф: пристволовые повышения и небольшие понижения между ними.

Морфологическое строение и описание почвенного профиля

OT 0–1(3) см	Сухой; слаборазложившиеся остатки коры, травы, веточек, листовых пластинок; рыхлый; переход чёткий, граница волнистая.
AYe 1(3)–11 см	Свежий; светло-серый, белесоватый с отмытыми минеральными зёрнами; легкосуглинистый; комковатый; уплотнённый; включения корней травянистой и мелкой древесной растительности, единичные включения щебня; переход постепенный.
AEL 11–16(19) см	Свежий; серовато-белёсый, светлее предыдущего; легкосуглинистый; комковатый; уплотнённый; включения корней травянистой растительности, единичные включения корней мелкой древесной растительности; переход ясный, граница затёчная.
BT 16(19)–41 см	Свежий; буровато-палевый, желтовато-буроватый; среднесуглинистый; ореховато-плитчатый; плотный; новообразования большого количества железистых конкреций (1-5 мм) и железисто-глинистых кутан, включения мелкого щебня; переход чёткий, граница карманами.
BC 41–63 см	Влажный; красновато-бурый с сизыми пятнами; тяжелосуглинистый; крупновато-ореховатый; плотный, почти слитой; включения щебня и валунчиков, пятна двух- и трёхвалентного железа.

Описание почвенного разреза №2.

Пункт заложения (привязка): Ленинградская область, Петергоф, лес рядом с усадьбой Лейхтенбергских (парк Сергиевка).

Название почвы: Торфяно-подзол-элювозем глеевый потечно-гумусовый супесчаный на двучлене: песок на суглинистой морене.

Растительность: Лес, ельник чернично-сфагновый; первый ярус: ель обыкновенная (*Picea abies*); подрост рябины обыкновенной (*Sorbus aucuparia*); травяно-кустарничковый ярус: майник двулистный (*Maianthemum bifolium*), кислица обыкновенная (*Oxalis acetosella*), седмичник европейский (*Trientalis europaea*), подмаренник (*Galium sp*), черника обыкновенная (*Vaccinium myrtillus*), зелёный мох в напочвенном покрове (*Sphagnum sp u др*). ПП~40%.

Рельеф: Макрорельеф: вторая морская терраса Финского залива; мезорельеф: склон гривки юго-восточной экспозиции, крутизна склона 1-2°; микрорельеф: пристволовые повышения и небольшие понижения между ними.

Морфологическое строение и описание почвенного профиля

О 0-1 см	Сухой; плохо разложившаяся подстилка из коры, веточек, игл; рыхлый; переход постепенный.
Т 1-12 см	Влажный; тёмно-бурый, почти чёрный; слабо-среднеразложившийся; рыхлый; включения корней крупной и мелкой древесной растительности, единичные валунчики; переход постепенный по степени разложения.
Н 12-21 см	Влажный, мажущийся; буровато-чёрный; среднеразложившийся; уплотнённый; включения корней, единичные включения валунчиков; переход постепенный.
Eh1 21-26 см	Свежий; светло-серый, белесоватый с отмытыми минеральными зёрнами кварца; супесчаный; неясно-комковатый; уплотнённый; единичные включения корней и валунчиков; переход чёткий, граница затёчная.
Е 26-40 см	Влажный; серовато-сизовато-белёсый; песчаный; неясно-комковатый, непрочно-ореховатый; уплотнённый; включения дресвы, единичные валунчики; переход чёткий по смене гранулометрического состава, граница карманами.
DG 40-66 см	Влажный; желтовато-бурый с охристыми и сизыми пятнами; тяжелосуглинистый; ореховатый; плотный; включения валунчиков и щебня, новообразования двух- и трёхвалентного железа в виде пятне и стяжений.

Ошибка выборочной средней исследуемых почв, кварцевого песка и кембрийской

глины

Образец	МГ	ВРК	НВ	КВ	ПВ
Дерново-мелкоподзолистая легкосуглинистая на морене					
АУе	6,09±0,02	13,46±0,02	21,75±0,02	25,76±0,11	32,91±0,07
АУе ДТ 5%	6,32±0,02	10,11±0,07	13,05±0,04	10,93±0,10	13,40±0,09
АУе ДТ 15%	9,28±0,02	9,47±0,09	11,59±0,10	13,39±0,03	22,77±0,07
АУе М 5%	5,89±0,03	8,31±0,11	9,94±0,12	9,62±0,02	20,74±0,05
АУе М 15%	5,73±0,04	1,98±0,09	3,59±0,08	3,85±0,06	10,02±0,03
АЕЛ	5,87±0,02	12,00±0,01	18,54±0,11	20,85±0,10	28,37±0,04
АЕЛ ДТ 5%	7,22±0,05	8,87±0,06	12,46±0,01	12,29±0,04	14,12±0,05
АЕЛ ДТ 15%	9,18±0,03	8,33±0,09	11,41±0,09	15,22±0,08	21,19±0,05
АЕЛ М 5%	4,87±0,02	8,54±0,08	11,39±0,03	11,54±0,08	19,83±0,05
АЕЛ М 15%	4,49±0,03	4,31±0,08	6,34±0,04	6,39±0,08	10,05±0,08
Торфяно-подзол-элювозём глеевый потёчно-гумусовый супесчаный					
Еhi	3,71±0,03	6,80±0,08	11,04±0,05	22,51±0,10	27,72±0,07
Еhi ДТ 5%	6,92±0,04	5,75±0,07	8,14±0,05	7,95±0,08	11,93±0,06
Еhi ДТ 15%	8,74±0,06	5,20±0,03	7,35±0,00	9,82±0,09	14,50±0,04
Еhi М 5%	3,38±0,02	7,63±0,04	9,41±0,08	10,01±0,04	16,20±0,12
Еhi М 15%	3,05±0,08	1,24±0,04	3,92±0,02	5,32±0,02	9,3±0,09
Е	2,36±0,03	6,30±0,04	7,47±0,07	17,62±0,06	23,81±0,06
Е ДТ 5%	6,26±0,04	5,68±0,05	5,07±0,05	7,75±0,04	9,34±0,05
Е ДТ 15%	7,90±0,05	5,34±0,04	4,42±0,10	9,36±0,02	11,29±0,03
Е М 5%	0,74±0,05	0,74±0,03	2,24±0,02	2,48±0,01	9,53±0,04
Е М 15%	0,60±0,03	0,24±0,06	1,28±0,01	1,01±0,01	3,29±0,02
Прокалённый кварцевый песок					
КП	0,27±0,02	2,56±0,02	4,49±0,06	14,71±0,05	19,36±0,05
КП ДТ 5%	1,50±0,02	1,12±0,09	2,23±0,03	6,64±0,02	10,84±0,02
КП ДТ 15%	3,31±0,04	0,11±0,02	4,2±0,03	4,43±0,01	5,67±0,01
КП М 5%	0,44±0,02	0,25±0,01	2,12±0,02	2,14±0,02	9,38±0,03
КП М 15%	0,29±0,01	0,11±0,00	1,14±0,01	1,16±0,00	3,54±0,02
Кембрийская глина					
Г	7,06±0,02	15,07±0,03	26,84±0,12	27,30±0,04	34,10±0,11
Г ДТ 5%	7,54±0,03	14,84±0,04	19,16±0,08	19,98±0,03	21,60±0,07
Г ДТ 15%	8,58±0,05	11,95±0,05	14,65±0,09	16,12±0,08	25,24±0,22
Г М 5%	5,15±0,05	11,43±0,05	16,47±0,09	19,89±0,14	22,48±0,11
Г М 15%	5,38±0,01	7,06±0,05	12,92±0,09	11,94±0,08	18,81±0,04