

УДК 547.541.2

ПОКАЗАТЕЛИ ИНФИЛЬТРАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ТОРФЯНУЮ ПОЧВУ АРКТИКИ

© 2025 г. Д. В. Федоров^{1,*}, О. В. Серебренникова^{1,**},
Н. А. Красноярова^{1,***}, Е. А. Ельчанинова^{1,****}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: denillett@gmail.com

**e-mail: ovs49@yahoo.com

***e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

****e-mail: helene_tom@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.12.2024 г.

После доработки 24.12.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2025 г.

Рассмотрена инфильтрация дизельного топлива (ДТ) в залежь арктического торфа через 3 месяца после его загрязнения. Выявлено концентрирование (92%) поллютантов в верхних 0–10 см разреза. Проанализированы качественные и количественные параметры распределения в торфе компонентов ДТ в условиях Арктики, свидетельствующие о гель-фильтрационном механизме дифференциации состава ДТ в торфяной залежи.

Ключевые слова: *Арктика, торф, дизельное топливо, инфильтрация, изменение состава*

DOI: 10.31857/S0023117725010131 EDN: KSWPYX

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное освоение в последние годы Арктической зоны РФ обуславливает возрастающее давление антропогенных факторов на окружающую среду, отличающуюся в арктических регионах высокой уязвимостью и замедленной скоростью восстановления нарушенных природных объектов (естественных экосистем, ландшафтов) [1]. Это диктует необходимость определения особенностей распространения загрязняющих компонентов в различных объектах этой территории для оптимизации ее последующей реабилитации.

В равнинных тундрах часто встречаются интразональные торфяные болотные почвы, способные удерживать многие неорганические и органические поллютанты, в том числе нефтепродукты [2]. При этом их удерживание зависит от сорбционной емкости твердой фазы, зависящей, в свою очередь, от плотности,

дисперсности, пористости и влажности торфа [3]. Низкая степень разложения верхового торфа, сформированного в условиях холодного климата, позволяет ожидать развитой капиллярно-пористой структуры, соответственно, высокой сорбционной емкости к тем загрязнителям, связывание которых протекает за счет физической адсорбции [4].

На ТЭЦ-3 в Норильске из-за внезапного проседания опор резервуара в 2020 г. произошел разлив дизельного топлива (ДТ). В резервуаре на момент аварии находилось около 21 тыс. м³ ДТ. Считается, что наружу вылилось около 20 тыс. м³ (17 тыс. т) ДТ. При этом 6000 т попало в грунт, остальные – в протекающие на территории ручьи и реки [5]. Это позволяет рассматривать загрязненные участки в качестве модели для изучения влияния арктических условий на трансформацию нефтепродуктов на суше и в водной среде. Сведения о распространении компонентов ДТ на этой территории касаются

поверхностных слоев, преимущественно донных отложений водотоков [5–8], и, в меньшей мере, прибрежных почв [7, 8]. При этом отмечено, что во всех образцах состав загрязнений отличается от исходного ДТ отсутствием компонентов меньше C_{11} , связанным с испарением легких фракций из пленки ДТ на поверхности.

Цель исследования заключалась в установлении распределения поллютантов в вертикальном разрезе торфяной почвы, загрязненной ДТ в результате аварии на ТЭЦ-3 в Норильске.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы загрязненных почв были отобраны через 3 месяца после аварийного разлива ДТ с глубины 0–10, 10–20 и 20–30 см. Залежь исследованного торфа расположена на расстоянии менее 0.5 км от точки разлива. С глубины 0–10 см незагрязненного участка был отобран чистый фоновый образец торфа. Экстракцию битуминозных компонентов из высушенных образцов торфа проводили, используя 7%-ный раствор метанола в хлороформе при 60°C. Углеводороды из экстрактов были сконцентрированы методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности, с использованием в качестве элюента гексан. Для исключения влияния эффекта частичного испарения ДТ на поверхности почвы на изменение его состава при миграции внутрь залежи торфа из образца, отобранного из резервуара после аварии, под вакуумом были удалены легкие (до C_{11}) компоненты. Содержание и индивидуальный состав концентратов и адаптированного ДТ определяли методом ГХ-МС с использованием квадрупольного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы “Thermo Scientific” (Германия). Масс-спектры получены методом электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов – 70 eV, температура камеры ионизации 250°C. Для разделения компонентов использовали кварцевую капиллярную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0.25 мкм, неподвижная фаза – DB-5MS. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температура испарителя 250°C, температура интерфейса 250°C; программа термостата – 80°C в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 3°C/мин до 280°C и терmostатирование в течение 25 мин. Индивидуальные соединения идентифицировали с помощью компьютерной библиотеки масс-спектров NIST-5. Количественные

определения проводили по площадям пиков с использованием дейтероаценафтина $C_{12}D_{10}$ в качестве внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В составе ДТ после удаления легколетучих компонентов идентифицированы n -алканы (n -Алк) состава C_{11} – C_{29} , изопренOIDНЫЕ алканы (i -Алк) состава C_{14} – C_{20} , алкилциклогексаны (ЦГ) C_{11} – C_{25} , бициклические нафтены (БЦН) C_{15} и C_{16} , нафтины (Ns), включающие нафтилин, моно-, ди- и trimетилнафтины, фенантрены (Phs), состоящие из фенантрена, моно- и диметилфенантренов, n -алкилбензолы (n -АБ) C_{12} – C_{25} , а также C_{13} – C_{16} и C_{18} – C_{21} trimетилалкилбензолы с изопренOIDНЫМ заместителем (i -АБ). Относительное содержание в составе углеводородов (УВ) ДТ отдельных групп снижается в ряду: ациклические насыщенные n - и i -алканы (69.4%), ароматические УВ, включающие моно-, би- и трициклические структуры (19.6%) и нафтены, представленные ЦГ и БЦН (11.0%). Основными компонентами являются n -алканы (51.5%). В их составе в максимальной концентрации присутствуют C_{13} – C_{17} (рис. 1,а). Среднечисловое значение количества атомов углерода в их гомологической серии (C_{cp}), рассчитанное по формуле: $C_{cp} = \sum(C_n \times I_n) / \sum I_n$, где C_n – число атомов углерода в молекуле гомолога, I_n – относительная концентрация гомолога, %, составляет 16.6.

Попадая на поверхность торфа, нефтепродукты постепенно просачиваются в нижележащие слои и смешиваются с присутствующими в нем органическими соединениями биологической природы. Особенно высоким содержанием таких соединений характеризуются торфа верхового типа, к которым относятся торфа арктических территорий России [4]. В составе битуминозных компонентов фонового образца торфа, залегающего в районе оз. Лама, в отдалении от исследованного нами загрязненного ДТ участка, идентифицированы отсутствующие в ДТ преимущественно циклические соединения, в молекулах которых присутствует кислород. Это стероиды в концентрации 46.4 мкг/г торфа с преобладанием ситостерола (стигмаст-5-ен-3-ола) и стигмастерола (стигмаста-5,22-диен-3-ола), пентациклические тритерпеноиды (85.6 мкг/г) с резким доминированием тараксерона (D-фриедоолеан-14-ен-3-она). В высокой концентрации (65.1 мкг/г) присутствует 2,5,5-trиметил-3-фенил-циклогексанон, а в максимальной

(95.2 мкг/г) – α -токоферол (витамин Е). По этим показателям исследованный торф существенно отличается от торфов Арктической зоны Европейской части России [9], но близок этим торфам по составу n -алканов, среди которых преобладают нечетные C_{25} – C_{31} гомологи (рис. 1б). Суммарная концентрация идентифицированных в фоновом торфе C_{21} – C_{33} n -алканов составляет 51.1 мкг/г, а C_{cp} – 27.4. Видно, что составы n -алканов, присущих торфу и присутствующих в ДТ, резко различаются (рис. 1, а, б), что позволяет распознавать в составе битуминозных компонентов торфа сорбированные им n -алканы ДТ.

Верхний слой (0–10 см) торфа, залегающего в зоне разлива ДТ, характеризуется составом битуминозной части практически аналогичным ДТ (рис. 2).

По сравнению с ДТ, в торфе незначительно выше доля n -алканов и полициклических

ароматических и нафтеновых УВ, и ниже – моноциклических УВ.

Содержание в сухом торфе отдельных классов УВ, слагающих ДТ, приведено в табл. 1.

Вниз по вертикальному разрезу торфа содержание в нем компонентов ДТ резко снижается. Уже в слое 10–20 см оно снижается более чем в 10 раз, а слое 20–30 см – на 99.6%. Сорбционная емкость верхних 30 см торфа составляет 1.4 г/кг торфа. Такое низкое значение по сравнению с результатами экспериментов по сорбции ДТ воздушно-сухим торфом [4] обусловлено, видимо, значительным обводнением залежи в природных условиях Арктики.

По всему исследованному разрезу торфа в составе УВ преобладают n -алканы. В верхних 0–10 см разреза молекулярно-массовое распределение n -алканов во многом близко к ДТ (рис. 3, а). Вклад торфяных n -алканов (доминирование высокомолекулярных нечетных

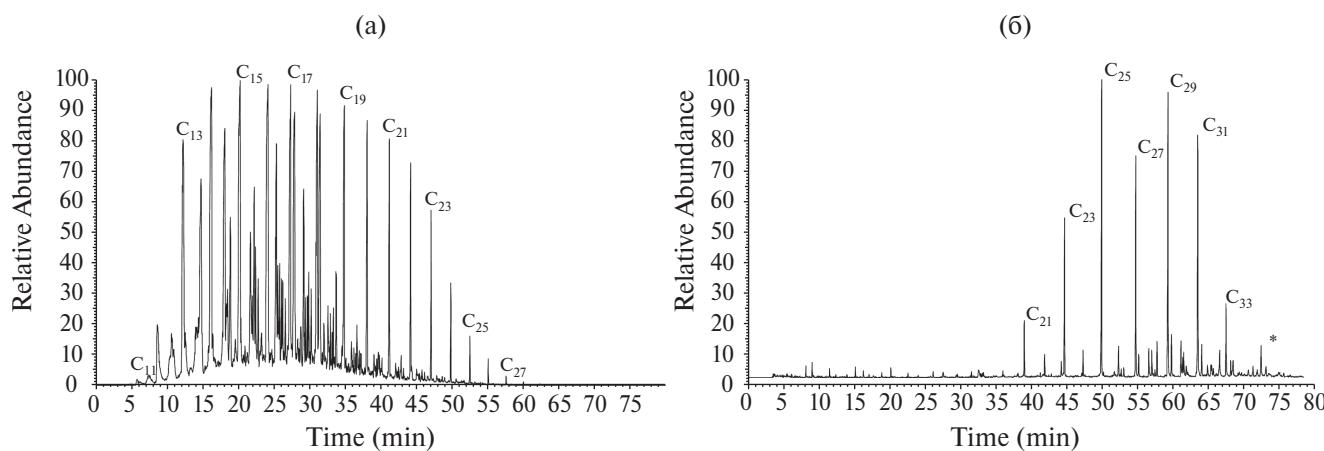


Рис. 1. Масс-фрагментограммы по m/z 85 ДТ (а) и битуминозных компонентов фонового торфа, (б). Звездочкой отмечен ситостерол.

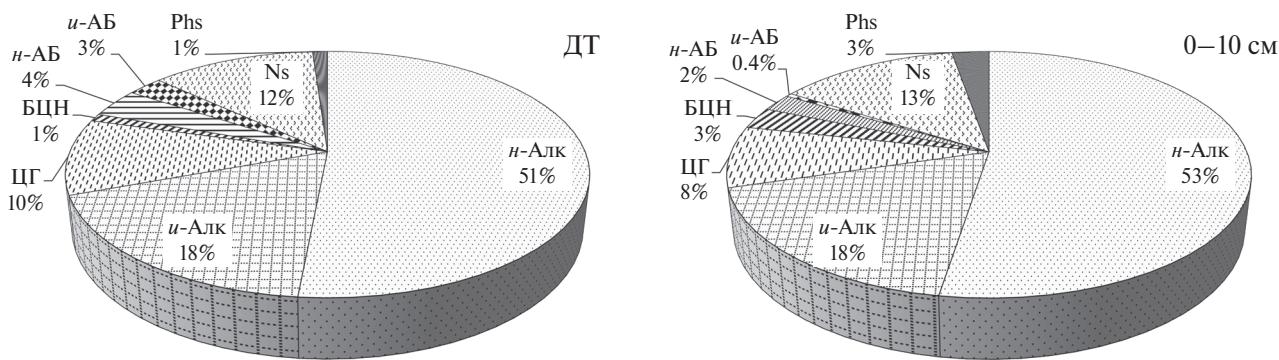


Рис. 2. Состав дизельного топлива (слева) и битуминозных компонентов верхнего слоя загрязненного торфа (справа).

Таблица 1. Содержание (мкг/г) компонентов дизельного топлива в вертикальном разрезе торфа

Глубина, см	0–10	10–20	20–30
н-Алканы*	678.3	51.4	2.80
и-Алканы	230.1	20.9	0.72
Алкилциклогексаны	104.0	9.0	0.33
Бициклические нафтены	36.6	1.8	0.07
н-Алкилбензолы	29.6	2.3	0.06
Триметилалкилбензолы	5.7	1.3	0.03
Нафталины	171.2	18.4	0.61
Фенантрены	35.2	3.6	0.13
Сумма	1290.7	108.7	4.8

*Суммарное содержание гомологов за вычетом торфяных ($>C_{22}$) н-алканов.

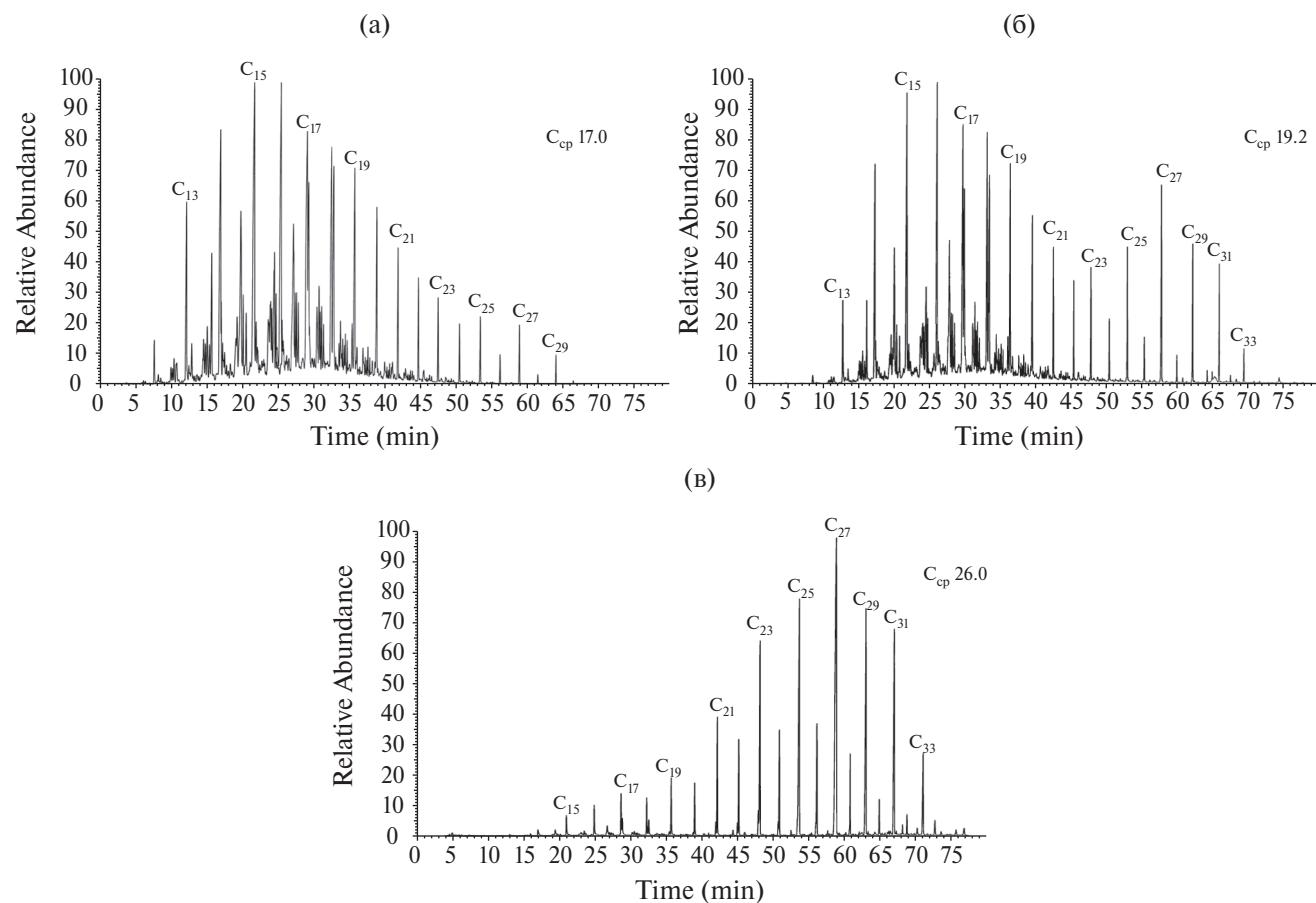


Рис. 3. Масс-фрагментограммы по m/z 85 битуминозных компонентов, присутствующих в слоях вертикального разреза загрязненного торфа: (а) – 0–10 см, (б) – 10–20 см, (в) – 20–30 см.

гомологов) фиксируется от C_{23} и составляет около 7%. Ниже, в слое 10–20 см вклад торфяных *n*-алканов возрастает до 28%, а на глубине 20–30 см они доминируют (90.3%), т.е. в торфе на глубине 20–30 см *n*-алканы ДТ составляют меньше 10% от их общей концентрации.

Распределение отдельных групп соединений в разрезе торфа, загрязненного ДТ, но отсутствующих в нативном торфе, показывает увеличение вниз по разрезу величины средней молекулы в рядах УВ, содержащих длинный алкильный заместитель. Так, в случае изопреноидных алканов C_{cp} возрастает от 17.8 до 18.8, *n*-алкилциклогексанов – от 16.0 до 23.4, *n*-алкилбензолов – от 16.4 до 18.8. Возрастает также доля полиметилзамещенных в составе нафтилинов и фенантренов. Это указывает на дифференциацию ДТ при его инфильтрации в торфянную залежь за счет эффектов гельпроникающей хроматографии, при которой в качестве геля выступает торф.

Как было показано ранее [10], содержание УВ в торфянной почве на одном из нефтяных месторождении Среднего Приобья через 6 лет после ее загрязнения нефтью вниз по разрезу также снижается, но интенсивность этого снижения в верхних 30 см существенно меньше, чем через 3 месяца после загрязнения торфа ДТ. Через 9 и 12 лет после загрязнения нефтью максимальное содержание поллютантов смещается на интервал 10–30 см. Можно предположить, что с увеличением времени после загрязнения торфа нефтепродуктами их распределение в торфянном разрезе не остается постоянным, а меняется за счет вероятного протекания в приповерхностном слое процессов биодеградации, не оказывающих существенного влияния в первые три месяца после загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природный торф, сформированный в Заполярье (вблизи оз. Лама), характеризуется отсутствием органических соединений, характерных для нефтепродуктов, повышенным содержанием α -токферола и тараксерона, преобладанием нечетных гомологов в составе C_{21} – C_{33} *n*-алканов.

Через три месяца после загрязнения торфянной залежи дизельным топливом его компоненты концентрируются в верхнем 0–10 см слое. Содержание поллютантов в подстилающих слоях резко снижается более чем в 10 раз на глубине 10–20 см и в 270 раз в слое 20–30 см.

Сорбционная емкость торфа по отношению к компонентам дизельного топлива в природных арктических условиях составляет около 1.4 г/кг высушенного торфа.

Верхний слой торфа, залегающий в зоне разлива дизельного топлива, характеризуется составом битуминозной части практически аналогичным дизельному топливу. По мере инфильтрации вглубь торфяной залежи возрастает величина средней молекулы в рядах УВ, содержащих длинный алкильный заместитель, и доля полиметилзамещенных в составе би- и трициклических ароматических УВ. Это указывает на дифференциацию ДТ в вертикальном разрезе торфа преимущественно за счет эффектов гельпроникающей хроматографии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИХН СО РАН (НИОКР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Митъко А.В., Минина М.В. // Neftegaz.RU. 2018. Т. 81. № 9. С. 78.
- Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. Мн.: Бел. Наука, 2009. 280 с.
- Испирян С.Р. // Труды Инсторфа. Научный журнал. 2012. Т. 58. №5. С. 39.
- Орлов А.С., Пономарева Т.И., Селянина С.Б., Труфанова М.В., Парфенова Л.Н. // Успехи современного естествознания. 2017. № 1. С. 18–22.
- Глязнецова Ю.С., Немировская И.А., Флинт М.В. // Доклады Российской академии наук. Науки о земле. 2021. Т. 501. № 1. С. 113.
- Таран О.П., Скрипников А.М., Ионин В.А., Кайгородов К.Л., Кривоногов С.К., Добрецов Н.Н., Добрецов В.Н., Лазарева Е.В., Крук Н.Н. // Сибирский экологический журнал. 2021. № 4. С. 423.
- Волкова Н.А., Серебренникова О.В., Русских И.В., Красноярова Н.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. № 2. С. 171.

8. Мухортина Н.А. Особенности состава и распределения нефтяных компонентов в почвах и водных объектах северных районов Красноярского края и Западной Сибири в связи с источниками загрязнения: Автorefерат диссертации ... канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2024. 114 с.
9. Серебренникова О.В., Селянина С.Б., Русских И.В., Стрельникова Е.Б. // Химия твердого топлива. 2021. № 4. С. 51.
10. Федоров Д.В., Серебренникова О.В., Ельчанинова Е.А., Кадычагов П.Б. // Химия твердого топлива. 2024. № 2. С. 61.

Indicators of Diesel Fuel Infiltration into Arctic Peat Soils

D. V. Fedorov^{1,*}, O. V. Serebrennikova^{1,**},
N. A. Krasnoyarova^{1,***}, and E. A. Elchaninova^{1,****}

¹Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy
of Sciences (IPC SB RAS), Tomsk, Russia

*e-mail: denilletti@gmail.com

**e-mail: ovs49@yahoo.com

***e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

****e-mail: helene_tom@rambler.ru

The infiltration of diesel fuel (DF) into an Arctic peat deposit 3 months after its contamination is considered. Concentration of pollutants (92%) in the upper 0–10 cm of the section is revealed. Qualitative and quantitative parameters of the distribution of DF components in peat under Arctic conditions are analyzed, which suggest a gel-filtration mechanism for differentiation of DF composition in a peat deposit.

Keywords: Arctic, peat, diesel fuel, infiltration, composition change