

## ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.42+550.47

# ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ НЕФТЯНЫМИ И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА<sup>1</sup>

© 2022 г. М. Г. Опекунова<sup>а</sup>, \*, А. Ю. Опекунов<sup>а</sup>, С. Ю. Кукушкин<sup>а</sup>, С. А. Лисенков<sup>а</sup>,  
С. В. Власов<sup>б</sup>, В. В. Сомов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,  
10 линия В.О., 33/35, Санкт-Петербург, 199178 Россия

<sup>б</sup>Научно-производственное объединение “Тайфун”, Северо-Западный филиал,  
Центр экологического мониторинга “АРЛЕКС”, ул. Беринга, 38, Санкт-Петербург, 199397 Россия

\*e-mail: m.opekunova@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Дана оценка уровня загрязнения и токсичности почв на территории нефтегазовых месторождений в тундре и северной тайге Западной Сибири. Проведен анализ содержания нефтяных углеводородов (НУ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах на четырех участках разлива шламовых отходов и вдоль трассы зимника. Установлен фракционный состав веществ группы ПАУ и его связь с содержанием НУ, определенных различными методами – инфракрасной спектроскопии (НУ<sub>ИК</sub>) и флуориметрического метода (НУ<sub>ФЛ</sub>). Концентрация НУ<sub>ИК</sub> в несколько раз превышает концентрацию НУ<sub>ФЛ</sub>. Высокая концентрация НУ<sub>ИК</sub> в почвах на территории участков нефтегазодобычи индицирует загрязнение сырой нефтью при строительстве скважин. Увеличение содержания НУ<sub>ФЛ</sub> обусловлено главным образом поступлением пирогенных ПАУ с выбросами большегрузных автомобилей. Суммарная концентрация ПАУ варьирует от 95 до 22 114 мг/кг. Преобладающими веществами группы ПАУ являются низкомолекулярные соединения – нафталин (12%), фенантрен (23%) и флуорантен (16%), что связано с загрязнением легкой нефтью в результате бурения скважин. Миграция загрязняющих веществ по почвенному профилю выражена слабо, в основном они концентрируются в верхней части торфяного горизонта. Латеральная миграция поллютантов от пятна разлива в зависимости от ландшафтно-геохимических условий составляет не более 50–100 м. Для оценки экологических рисков токсичности почв проведен расчет индекса опасности загрязнения с использованием бенз[а]пиренового эквивалента токсичности и предложенной авторами шкалы. Согласно результатам расчета 62% исследованных образцов почвы определены как незагрязненные, 37% отвечают среднему и низкому уровням риска загрязнения окружающей среды, а одна проба (<1%) – высокому уровню.

*Ключевые слова:* нефтегазодобыча, многолетняя мерзлота, буровой шлам, индекс опасности загрязнения, Entic Podzols, Gleysols

DOI: 10.31857/S0032180X22110107

## ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение компонентов окружающей среды сырой нефтью и нефтепродуктами является одним из наиболее распространенных видов антропогенного воздействия. Примерно от 0.4 до 2% добываемой нефти теряется при добыче, транспортировке, переработке и использовании нефти и нефтепродуктов [12, 57]. Таким образом, в настоящее время в окружающую среду поступает

примерно от 18 до 90 млн т нефти в год при годовой добыче около 4500 млн т [46].

Разведка и освоение нефтегазоконденсатных месторождений (НГКМ) на севере Западной Сибири приводит к загрязнению окружающей среды и изменению тундровых экосистем [9]. Одной из актуальных проблем является поступление нефтепродуктов в почву, вызывающее изменение ее физико-химических и биологических свойств, снижение, а в ряде случаев и полную утрату плодородия [2, 19]. На этапе обустройства и эксплуатации НГКМ одним из источников негативного воздействия на состояние компонентов ландшафта

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0032180X22110107 для авторизованных пользователей.

шафта являются аварийные разливы шламовых отходов, содержащих нефтепродукты.

К числу наиболее токсичных соединений, входящих в состав нефтепродуктов, относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые содержатся как в сырой нефти (до 4%), так и в продуктах ее переработки. Особое внимание к накоплению ПАУ в компонентах окружающей среды вызвано их канцерогенными свойствами и воздействием на здоровье человека [14, 21]. К приоритетным поллютантам при оценке загрязнения окружающей среды относятся 16 веществ группы ПАУ [27]. Индикатором антропогенного загрязнения из веществ группы ПАУ чаще всего рассматривается 3,4-бенз(а)пирен (BaP) [7, 25, 47].

Вместе с тем ПАУ широко распространены в природе, источником их поступления в почвы является не только техногенное загрязнение, но и природное органическое вещество [37]. Индикаторные соотношения полиаренов в почве могут отражать как источники антропогенного воздействия, так и природные процессы [15, 49, 55].

Несмотря на большое внимание к загрязнению окружающей среды нефтяными углеводородами (НУ) и ПАУ, миграция и аккумуляция их в почвенных горизонтах и катенарной структуре геосистем изучены недостаточно. Закономерности адсорбции ПАУ как неполярных гидрофобных соединений различными минеральными и органическими частицами полностью не установлены. Попадающие в почву и природные воды полиарены могут мигрировать [42], связываться с взвешьями [45, 48], трансформироваться в другие соединения [17, 31]. Однако известно, что сорбционная способность почв по отношению к ПАУ в значительной степени зависит от уровня их растворимости. Существенное влияние на миграцию и аккумуляцию ПАУ в компонентах окружающей среды оказывают геохимические барьеры [14]. Поэтому механические нарушения, уничтожение естественного почвенного и растительного покрова арктических регионов, сопровождающиеся оттаиванием многолетнемерзлых пород (ММП), являются важными факторами, определяющими уровень накопления загрязняющих веществ в компонентах ландшафтов [8].

Для северных районов Западной Сибири существует опасность устойчивого загрязнения нефтепродуктами, поскольку в кислых, холодных, переувлажненных и малогумусных тундровых почвах деградация НУ происходит крайне медленно. Здесь преобладают физико-химические процессы, включающие их перераспределение по почвенному профилю, испарение, вымывание и ультрафиолетовое облучение [13]. Биохимическая деструкция НУ и ПАУ под влиянием почвенной микрофлоры с образованием сложных гибридных молекул смолисто-асфальтенового ряда и новооб-

разованиями алифатических структур в условиях низких температур занимает десятки лет. Загрязнение почв сохраняется на многие годы [16]. В процессе трансформации НУ возможно образование токсичных соединений, обладающих канцерогенными свойствами и устойчивых к микробиологическому расщеплению [6, 22, 44].

Известно, что в песчаных почвах создается сплошной фронт продвижения нефти по профилю и вынос ее с почвенными и грунтовыми водами [13, 51]. Частичное накопление происходит лишь в гумусовом горизонте за счет сорбции и сополимеризации окисленных нефтяных компонентов. Однако широкое развитие процессов мерзлотного оглеения, тиксотропии, криогенной ретинизации техногенных органических веществ и метаморфизации солевых растворов при высокой способности торфяных горизонтов почв Западной Сибири к поглощению токсических НУ и продуктов их распада способствуют закреплению нефтепродуктов в почвах [13]. Преобладание тяжелых фракций в составе попутной нефти и высокое содержание серы (более 0.5%) усугубляют неблагоприятные природные условия и способствуют тому, что стойкие битуминозные вещества могут длительное время сохраняться и накапливаться в почвах [3]. Сульфатная сера минерализованных промышленных вод способна восстанавливаться до сероводорода, а битуминозные вещества прочно закрепляются в гидроморфных почвах на сероводородном барьере [4].

Актуальным вопросом является изучение поведения в арктической зоне НУ и ПАУ при таянии ММП и увеличении мощности сезонно-талого слоя (СТС) в условиях изменения климата. В настоящее время существуют разные точки зрения на их миграцию и аккумуляцию в окружающей среде. Некоторые считают, что объем органического вещества (ОВ), поступающего в природные воды, увеличится за счет таяния ММП [1, 20, 29]. Есть и другое мнение, в соответствии с которым поступление ОВ в поверхностные воды сократится за счет уменьшения содержания растворенного ОВ в надмерзлотных водах в связи с сокращением времени их контакта с породой [43].

Для управления качеством окружающей среды в северных регионах предусмотрен анализ содержания НУ и бенз(а)пирена. При определении содержания НУ в компонентах окружающей среды на территории нефтегазовых месторождений используют как метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), так и флуориметрический метод [3, 5, 10, 11]. Однако наблюдается существенная разница между результатами измерений, получаемыми этими методами. Тундровые почвы содержат большое количество углеводородов в составе торфа, в том числе лигнина, что предопределяет высокие концентрации НУ,

определяемых методом ИК-спектроскопии. Отмеченный недостаток устраняется применением флуориметрического метода анализа, но не решает полностью вопрос выявления загрязнения почв сырой нефтью.

Цель исследования – определение веществ группы ПАУ как индикаторов загрязнения почв при разработке нефтегазовых месторождений в условиях ММП и их связь с НУ, установленными разными методами – ИК-спектроскопии и флуориметрическим, а также оценка их информативности. Основное внимание уделено изучению особенностей миграции и аккумуляции поллютантов, поступающих при строительстве скважин, разливе буровых отходов, работе автотранспорта, а также влиянию оттаивания многолетнемерзлых пород на вертикальную и горизонтальную миграцию углеводородов в сопряженных экосистемах.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

**Район исследования и отбор проб.** Исследования проводились в сентябре 2019 и 2020 гг. в северной тайге и тундре Западной Сибири в пределах Ямало-Ненецкого автономного округа на четырех участках разливов бурового шлама (профили 1–4) и вдоль зимника (профили 5-1, 5-2), а также на фоновых участках, расположенных в тех же природных условиях, но вне зоны воздействия инфраструктуры месторождений (рис. 1). Разливы шлама приурочены к нескольким буровым площадкам, на которых во время весеннего таяния снега за год до начала исследований прорвало стенки шламовых амбаров. Объем разлитых буровых отходов составил около 300–400 м<sup>3</sup>.

Профили проходили от пятна разлива вниз по рельефу местности с выходом на локальный фон. Две пробные площади находились в пределах пологоволнистой слабодренированной равнины в подзоне северной тайги. Профиль 1 (ПР 1) пересекал березово-лиственничное редколесье с иллювиально-железистыми среднеглинистыми подбурами (Entic Podzols), профиль 2 (ПР 2) располагался в лиственничном редколесье с торфяно-глеевыми тяжелосуглинистыми почвами (Histic Gleysols). Четыре пробные площади были размещены в полигональных тундрах Тазовского полуострова. На двух участках профили проходили от места разлива шламового раствора (площадки разведочных скважин) по тундрам приподнятой наклонной равнины на тяжелосуглинистых (ПР 3) и легкосуглинистых (ПР 4) отложениях.

На участке в районе зарастающего зимника, по которому в 2008–2012 годах осуществлялась сезонная доставка оборудования к разведочной скважине, проложено два профиля (ПР 5-1, ПР 5-2). Первый профиль проходил по ненарушенной

территории с установкой пикетов в различных природных комплексах: кустарничково-лишайниковая тундра – моховая тундра – пятна голого грунта в пятнистой тундре – бугристый торфяник – осоковое болото. Второй профиль пролегал по линии трассы в тех же, но механически нарушенных природных комплексах с выраженным оттаиванием ММП (рис. S1).

Каждый профиль состоял из пяти пробных площадок (ПП) 20 × 25 м, заложенных на расстоянии 50–75 м друг от друга в разных ландшафтно-геохимических позициях. На каждой ПП проведены детальные геоэкологические описания, дана характеристика растительного сообщества и изучены почвенные разрезы. Пробы почв отбирались с помощью почвенного бура на всю глубину СТС до почвообразующих пород (55–200 см), захватывая верхнюю часть ММП. Таким образом, всего было изучено 33 ПП и на химический анализ было отобрано 123 пробы почв.

**Химический анализ.** Содержание НУ и ПАУ в почвах определяли в лаборатории НПО “Тайфун”. Измерения массовой доли нефтепродуктов проводили методами инфракрасной спектроскопии (ИК, НУ<sub>ИК</sub>) и флуориметрическим методом (ФЛ, НУ<sub>ФЛ</sub>) по стандартным аттестованным методикам.

Подготовка проб для анализа суммы НУ в почвах методом ИК-спектроскопии согласно ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 заключалась в трехкратной ультразвуковой экстракции лиофилизированных проб почв массой 5 г с 10 мл четыреххлористого углерода с последующей очисткой экстрактов методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия. Для количественного анализа использован бездисперсионный ИК-спектрометр (анализатор нефтепродуктов) АН-2, диапазон измерений 50–100000 мг/кг.

Определение малых концентраций НУ в почвах флуориметрическим методом проводили в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.21-98. Лиофилизированные образцы почвы массой 5 г трехкратно экстрагировали 10 мл гексана с ультразвуковой обработкой, затем экстракт очищали колоночной хроматографией на оксиде алюминия от полярных соединений. Для количественного анализа использовали анализатор жидкости “Флюорат-02”.

Концентрации 16 индивидуальных ПАУ определяли согласно ФР. 1.31.2004.01279 методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence производства Shimadzu (Япония) с диодной матрицей и программируемым детектированием флуоресценции в УФ-области. Для определения аценафтилена и индено[1,2,3-с,d]пирена использовали спектрофотометрический детектор (SPD-M20A) (диодная матрица). Образцы экстрагировали гексаном. Экстракты после сушки концентрировали на роторном испарителе, очищали

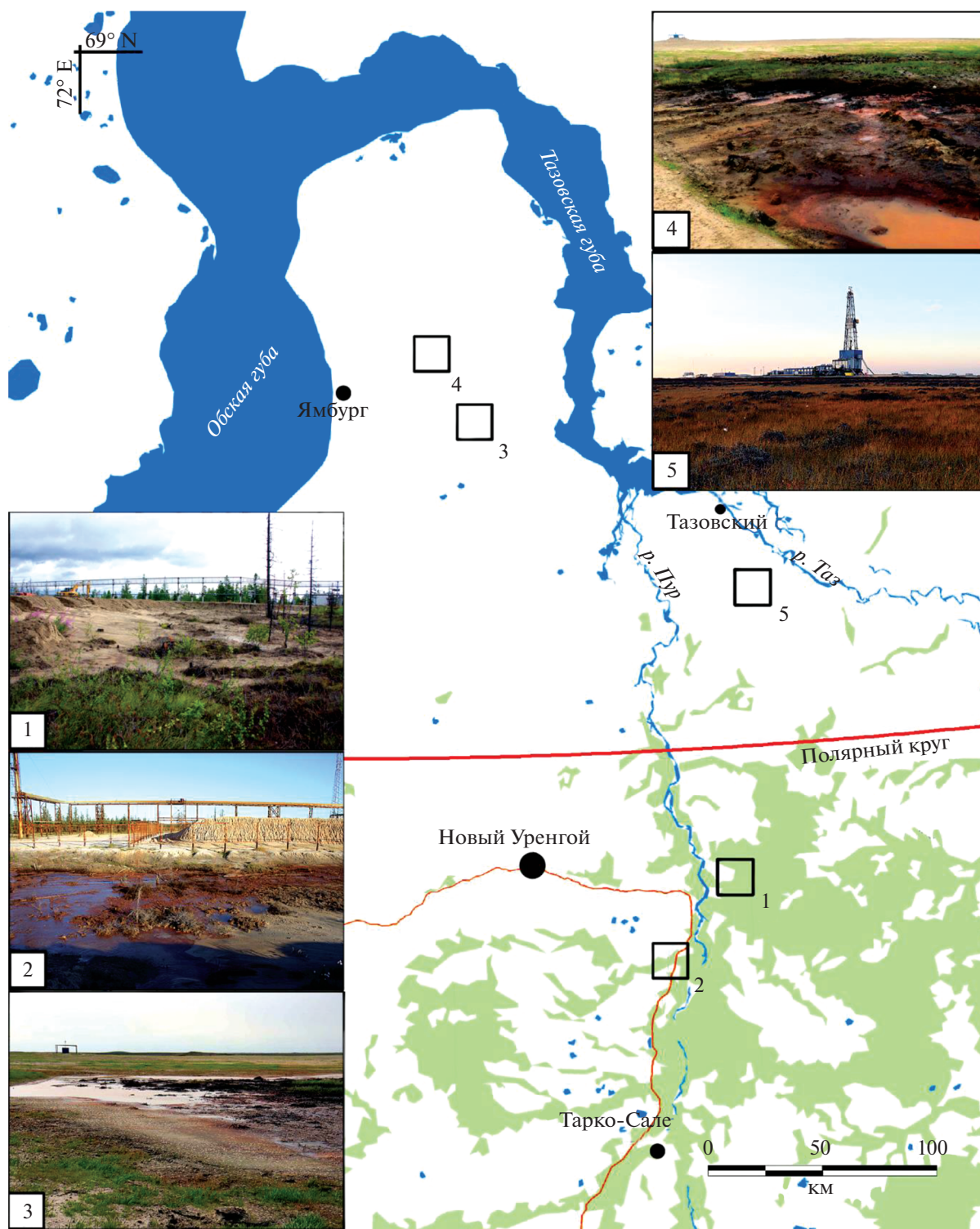


Рис. 1. Карта района исследования.

колоночной хроматографией на силикагеле и повторно концентрировали упариванием на роторном испарителе, с последующим доведением до аналитического объема потоком азота в микропробирках. Диапазон измерения бенз[а]пирена и дру-

гих ПАУ по методике составил 1,2–12000 мкг/кг. При проведении анализа были использованы стандартные образцы производства ООО “Экротеххим” (Россия), Ultra Scientific Analytical Solutions (USA) и Agilent (USA).

Для контроля погрешности при обработке проб после анализа каждой группы образцов ( $n = 5$ ) анализировались холостые пробы. Концентрация аналита в них составляла менее 5% от значений массовой концентрации определяемых ПАУ, что является допустимой величиной при контроле загрязнения и помех, возникающих при экстракции, очистке и процедуре измерения образцов. Один образец из каждых 10 был проанализирован в двухкратной повторности с дополнительным разбавлением. Извлечение 16 индивидуальных ПАУ колебалось от 77 до 110%.

В почвах определялось содержание: 2-ядерных – нафталин (Nap), 3-ядерных – аценафтилен (Acu), аценафтен (Ac), флуорен (Fl), фенантрен (Phen), антрацен (An); 4-ядерных – флуорантен (Fln), пирен (Py), бенз[а]антрацен (BaA), хризен (Chr); 5-ядерных – бенз(б)флуорантена (BbF), бенз[к]флуорантен (BkF), дибензо[а, h]антрацен (DahA), бенз(а)пирен (BaP) и 6-ядерных – бензо[g, h, i]периллен (BghiP) и индено[1, 2, 3-cd]пирен (InP). Рассчитывалось суммарное содержание 16 ПАУ, сумма высокомолекулярных (HMW 5–6-ядерных) и низкомолекулярных (LMW 2–3–4-ядерных) ПАУ, сумма петрогенных (Petg – Nap, Ac, Fl, Phen, Py, Chr, BghiP) и пирогенных ПАУ (Prg – Acu, An, Fln, BaA, BbF, BkF, BaP, DahA, InP).

**Обработка данных и статистический анализ.** Статистический анализ включал описательную статистику, корреляционный, кластерный анализы и факторный анализ методом главных компонент (МГК). Для проведения расчетов использовали STATISTICA 12.0 (StatSoft) и Microsoft Excel версии 16.22 (Microsoft). Нормальность проверяли с помощью тестов на асимметрию и эксцесс. Для непараметрических данных использовался коэффициент корреляции Спирмена. Кластерный анализ выполнен для пяти выборок с 16 веществами группы ПАУ,  $НУ_{ИК}$  и  $НУ_{ФЛ}$ . МГК проведен для четырех статистических выборках с 18 переменными (ПАУ,  $НУ_{ИК}$  и  $НУ_{ФЛ}$ ) для 123 образцов почвы.

Соотношение веществ группы ПАУ является важным показателем для определения основных источников загрязнения в почве. В работе использовали восемь индикаторных соотношений: флуорантен/пирен Fln/Py, бенз[а]пирен/бенз[g, h, i]периллен BaP/BghiP, фенантрен/антрацен (Ph/An), An/(An + Phen) в сравнении с Fln/(Fln + Py), BaA/(BaA + Chr) в сравнении с InP/(InP + BghiP) и LMW/HMW для характеристики первичных источников почвенных ПАУ.

**Оценка экотоксикологического риска.** Уровень загрязнения почв ПАУ определялся с использованием интегрированного индекса загрязнения Немерова (NCPI). Этот индекс является распространенным методом оценки загрязнения, который на основе однофакторных показателей  $P_i$  оценивает не только их среднее значение, но и

учитывает максимальную величину [32]. Для определения NCPI рассчитывался индекс однофакторного загрязнения:

$$P_i = C_i/S_i,$$

где  $P_i$  – индекс однофакторного загрязнения;  $C_i$  (мг/кг) – измеренная концентрация индивидуальных веществ группы ПАУ; и  $S_i$  (мг/кг) – нормативное значение загрязняющих веществ. В качестве стандарта для почв использованы фоновые содержания ПАУ в почвах рассматриваемого региона. Индекс загрязнения Немерова можно рассчитать по формуле:

$$NCPI = \sqrt{\frac{(P_{i\max})^2 + (\bar{P}_i)^2}{2}},$$

где NCPI – индекс загрязнения Немерова;  $P_{i\max}$  – максимальный единичный индекс загрязнения среди загрязняющих веществ, а  $\bar{P}_i$  – среднее значение единичных индексов загрязнения среди всех загрязняющих веществ.

Значение индекса загрязнения Немерова для почв:  $NCPI \leq 0.7$  – безопасное,  $0.7 < NCPI \leq 1.0$  – повышенное внимание,  $1.0 < NCPI \leq 2.0$  – слабое загрязнение,  $2.0 < NCPI \leq 3.0$  – среднее загрязнение,  $NCPI > 3.0$  – сильное загрязнение [23].

Индекс опасности загрязнения (Contamination Severity Index, CSI) был рассчитан для оценки почвенных экологических рисков по формуле, предложенной Rejman et al. [39], но адаптированной для ПАУ:

$$CSI = \sum_{i=1}^n w_i \left( \left( \frac{C_i}{ERL} \right)^2 + \left( \frac{C_i}{ERM} \right)^2 \right),$$

где  $C_i$  – содержание вещества группы ПАУ в конкретной пробе почвы;  $w_i$  – весовой коэффициент токсичности; ERL – содержание, ниже которого биологические эффекты проявляются редко; ERM – величина, выше которой эффекты наблюдаются часто или всегда.

Для оценки экотоксикологического риска был определен эквивалент токсичности (TEQ, нг/г) [50] для каждой пробы:

$$TEQ = \sum_{i=1}^n (TEF_i C_i),$$

где  $TEF_i$  – бензпиреновый эквивалент токсичности  $i$ -го полиарена (табл. 1) [50];  $C_i$  – содержание  $i$ -го полиарена в почве, нг/г.

Расчет весового коэффициента токсичности ( $w_i$ ) выполнялся по формуле:

$$w_i = \frac{TEF_i}{\sum_i TEF}$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Содержание НУ и ПАУ в почвах.** Концентрации НУ, определенные методом ИК-спектроскопии ( $\text{НУ}_{\text{ИК}}$ ), флуориметрическим методом ( $\text{НУ}_{\text{ФЛ}}$ ) и содержание ПАУ в почвах, представлены в табл. 1.

Как показал проведенный анализ, содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в почвах сильно варьирует в зависимости от генетического горизонта и ПП и составляет от <50 до 63000 мг/кг. Медиана содержания  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в почвообразующих породах и иллювиальных (минеральных, срединных) горизонтах почв фоновых участков тундр и северной тайги не превышает 75 мг/кг, а в большинстве образцов – ниже чувствительности метода (<50 мг/кг). В торфяных горизонтах почв тундры в фоновых условиях медиана увеличивается до 1300 мг/кг. Содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в органогенном горизонте почв северной тайги ниже и составляет 300–500 мг/кг.

Максимальное содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  (63000 мг/кг или 6.3%) зафиксировано в нефтесодержащих буровых шламах на песчаной отсыпке буровой скважины на ПР 4. Содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в торфяном горизонте загрязненных почв составляет 2500–17000 мг/кг, достигая максимума вблизи места разлива на ПР 4. Основным фактором, определяющим миграцию НУ в торфе, является глубина залегания многолетней мерзлоты (рис. 2). При удалении от места сброса отработанного бурового раствора содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  резко уменьшается; в 200 м от источника загрязнения в тундре содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  составляет 270–1400 мг/кг, а в северной тайге – 520–1800 мг/кг. Содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в иллювиальных горизонтах тундровых почв в 50 м от места разлива достигает 400–1000 мг/кг, но также резко уменьшается по мере удаления от источника загрязнения. В 200 м от места загрязнения концентрация  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в иллювиальных горизонтах тяжелосуглинистых почв не превышает 200–240 мг/кг, а в легкосуглинистых почвах – <50–68 мг/кг.

Содержание  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в торфяной залежи бугра на зимнике незначительно увеличивается по сравнению с фоновым с 1300 до 1500 мг/кг. Уровень  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в торфе осоково-сфагнового болота на нарушенной территории (1200 мг/кг) сходен с фоновыми показателями. Концентрация  $\text{НУ}_{\text{ИК}}$  в почвах на нарушенных участках тундры, лишенных растительного покрова, под вейниково-осоковыми сообществами ниже чувствительности метода, в то время как в торфяном горизонте ненарушенной почвы тундры, расположенной в том же природном комплексе, она достигает 2200 мг/кг.

Данные о содержании  $\text{НУ}_{\text{ФЛ}}$  флуориметрическим методом весьма неоднородны (табл. 1, рис. 2). Содержание  $\text{НУ}_{\text{ФЛ}}$  в почвообразующих породах не превышает 5 мг/кг. Средние концентрации их в торфяном и иллювиальном горизонтах тундро-

вых почв на фоновых участках составляют 19.5 и 5.6 мг/кг соответственно. В почвах северной тайги фоновые значения немного больше – 34 мг/кг в торфяном и 10.5 мг/кг в иллювиальном горизонтах.

Медианное содержание  $\text{НУ}_{\text{ФЛ}}$  на участках вблизи разлива шламового раствора увеличивается в органогенных горизонтах почвы в северной тайге до 480 мг/кг, при этом в иллювиальных горизонтах оно не превышает 27 мг/кг, в тундре – до 1100 и 31 мг/кг соответственно. В почва зимника содержание  $\text{НУ}_{\text{ФЛ}}$  составляет 79 мг/кг в торфяном горизонте и 20 мг/кг в иллювиальном горизонте.

Содержание  $\Sigma_{16}\text{ПАУ}$  в почвах изменяется в широких пределах (табл. 1). В почвообразующих породах оно варьирует от 9.5 до 52 нг/г при среднем значении 16 нг/г. Фоновое содержание ПАУ в иллювиальных горизонтах близко к этим показателям и составляет от 10 до 70 при среднем 19 нг/г. В торфяных горизонтах тундровых почв оно почти на порядок больше (от 95 до 177 при среднем 135 нг/г). Максимальное содержание  $\Sigma_{16}\text{ПАУ}$  в торфяном горизонте установлено на ПР 4 вблизи пятна загрязнения (22114 нг/г); на остальных участках концентрации изменяются от 2630 до 17550 нг/г (рис. 2). Миграция загрязняющих веществ вглубь почвенного профиля определяется мощностью СТС. В иллювиальных горизонтах техногенно-загрязненных участков тундры  $\Sigma_{16}\text{ПАУ}$  резко уменьшается и составляет от 58 до 810 нг/г при среднем значении 109 нг/г. Максимальное значение отмечено на ПР 4 в 100 м от разлива шламового раствора.

Индивидуальный состав ПАУ в почвах на ПП различается (рис. 3). В целом во всех изученных пробах преобладают низкомолекулярные ПАУ (LMW). На фоновых участках в торфяных горизонтах почв 92–96% представлены 2–4-ядерными ПАУ. При этом доминируют петрогенные полиарены, на долю которых приходится 52–85% от  $\Sigma_{16}\text{ПАНs}$ . На участках разлива бурового шлама доля LMW в торфяном горизонте увеличивается до 99%. Максимальное значение высокомолекулярных ПАУ (HMW) отмечено на ПР 4 (56%) и ПР 3 (48–51%) на ПП, непосредственно прилегающих к площадкам буровых скважин с выраженным влиянием тяжелого автотранспорта. В составе HMW преобладают DahA и InP, вклад которых в общее загрязнение возрастает до 49 и 40–45% соответственно.

Антропогенное загрязнение приводит к увеличению доли HMW в иллювиальных горизонтах почв. На ПР 3 и ПР 4 их доля достигает 28–48%, в индивидуальном составе возрастает роль BbF, а в некоторых образцах – BaP, DahA и BghiP. Однако это характерно не для всех проб и зависит от состава нефтепродуктов, входящих в буровой рас-

**Таблица 1.** Валовое содержание нефтяных углеводородов НУ<sub>ИК</sub>, НУ<sub>ФЛ</sub> (мг/кг) и ПАУ (нг/г) в органогенных и иллювиальных горизонтах почв

Химические вещества и соединения	Количество ядер	ТЭФ	Медиана	Нижний квартиль	Верхний квартиль	Минимум	Максимум
Органогенные горизонты, <i>n</i> = 39							
Нефтяные углеводороды, НУ <sub>ИК</sub>	—	—	1900	1300	3200	170	63000
Нефтяные углеводороды, НУ <sub>ФЛ</sub>	—	—	640	115	2500	27	91000
Нафталин	2	0.001	25	8.9	58	<1.2	210
Аценафтилен	3	0.001	<1.2	<1.2	7.7	<1.2	800
Аценафтен	3	0.001	1.6	<1.2	5.6	<1.2	48
Флуорен	3	0.001	25	8.0	260	1.9	3100
Фенантрен	3	0.001	64	33	365	<1.2	16000
Антрацен	3	0.01	6.5	1.9	26	<1.2	230
Флуорантен	4	0.001	90	25	345	<1.2	5700
Пирен	4	0.001	20	8.0	62	2.5	1100
Бензо[а]антрацен	4	0.1	8.0	2.5	58	<1.2	1900
Хризен	4	0.01	10	5.1	42	<1.2	2200
Бензо[б]флуорантен	5	0.1	6.3	3.0	16	<1.2	670
Бензо[к]флуорантен	5	0.1	1.3	<1.2	3.6	<1.2	62
Бензо[а]пирен	5	1.0	1.5	<1.2	7.4	<1.2	250
Дибензо[а, h]антрацен	5	1.0	<1.2	<1.2	3.5	<1.2	140
Бензо[g, h, i]перилен	6	0.01	1.9	<1.2	6.1	<1.2	90
Индено[1,2,3-сd]пирен	6	0.1	4.2	<1.2	16	<1.2	1700
Σ <sub>16</sub> ПАУ			562	146	1709	91	22114
Иллювиальные горизонты, <i>n</i> = 84							
Нефтяные углеводороды, НУ <sub>ИК</sub>	—	—	84	25	240	<50	7400
Нефтяные углеводороды, НУ <sub>ФЛ</sub>	—	—	25	9.0	51	<5	2100
Нафталин	2	0.001	1.9	<1.2	8.7	<1.2	67
Аценафтилен	3	0.001	<1.2	<1.2	1.4	<1.2	15
Аценафтен	3	0.001	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	9.0
Флуорен	3	0.001	<1.2	<1.2	3.5	<1.2	350
Фенантрен	3	0.001	5.4	3.2	12	<1.2	650
Антрацен	3	0.01	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	33
Флуорантен	4	0.001	3.0	1.7	6.8	<1.2	270
Пирен	4	0.001	<1.2	<1.2	1.9	<1.2	180
Бензо[а]антрацен	4	0.1	<1.2	<1.2	0.8	<1.2	900
Хризен	4	0.01	<1.2	<1.2	2.1	<1.2	1300
Бензо[б]флуорантен	5	0.1	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	140
Бензо[к]флуорантен	5	0.1	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	14
Бензо[а]пирен	5	1.0	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	53
Дибензо[а, h]антрацен	5	1.0	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	90
Бензо[g, h, i]перилен	6	0.01	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	46
Индено[1,2,3-сd]пирен	6	0.1	<1.2	<1.2	2.4	<1.2	61
Σ <sub>16</sub> ПАУ			17	18	53	<1.2	2855

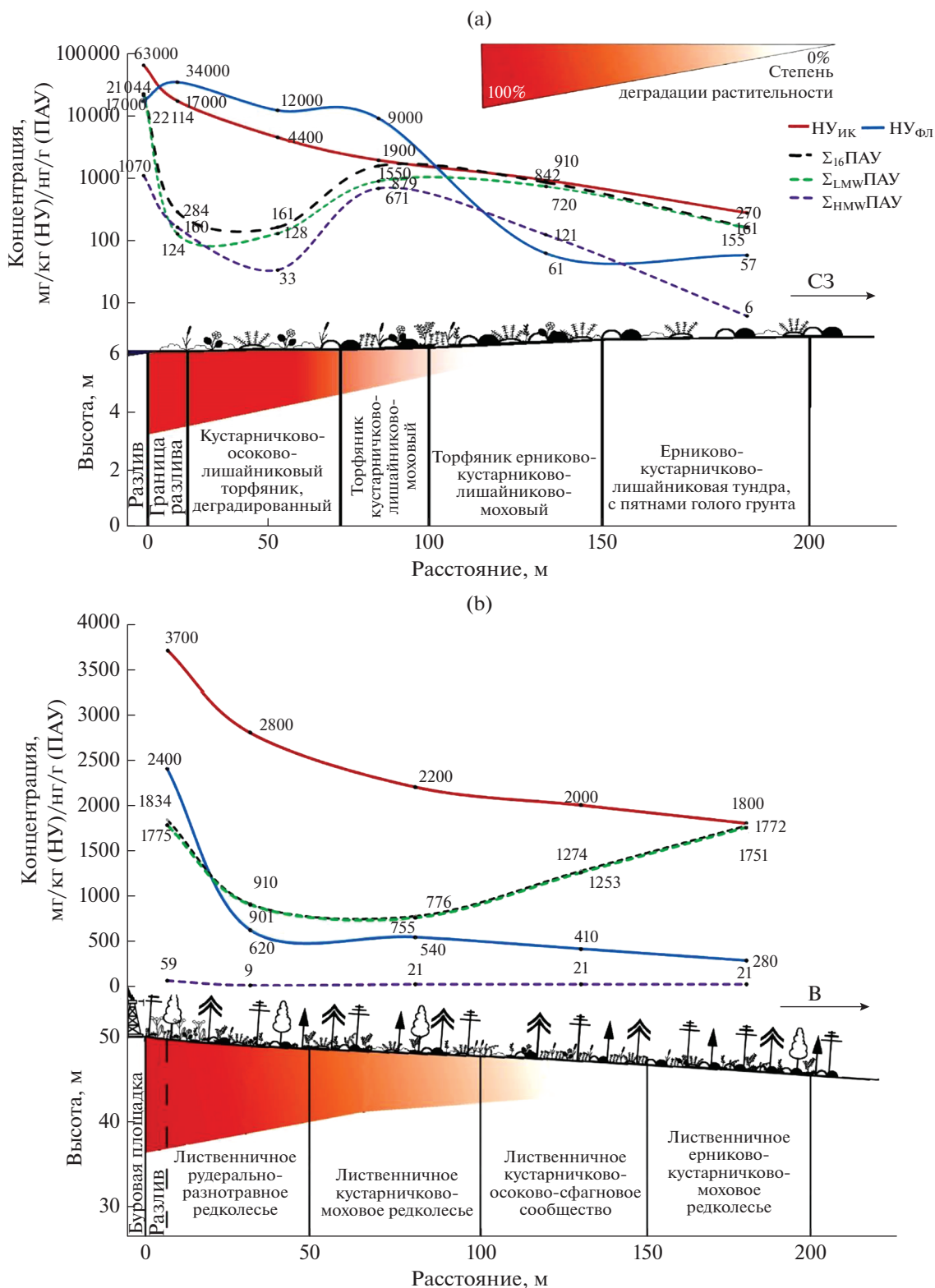


Рис. 2. Изменение содержания нефтяных углеводородов и ПАУ в поверхностных горизонтах почв различных профилей: а – ПР 4, тундра; б – ПР 2, северная тайга.



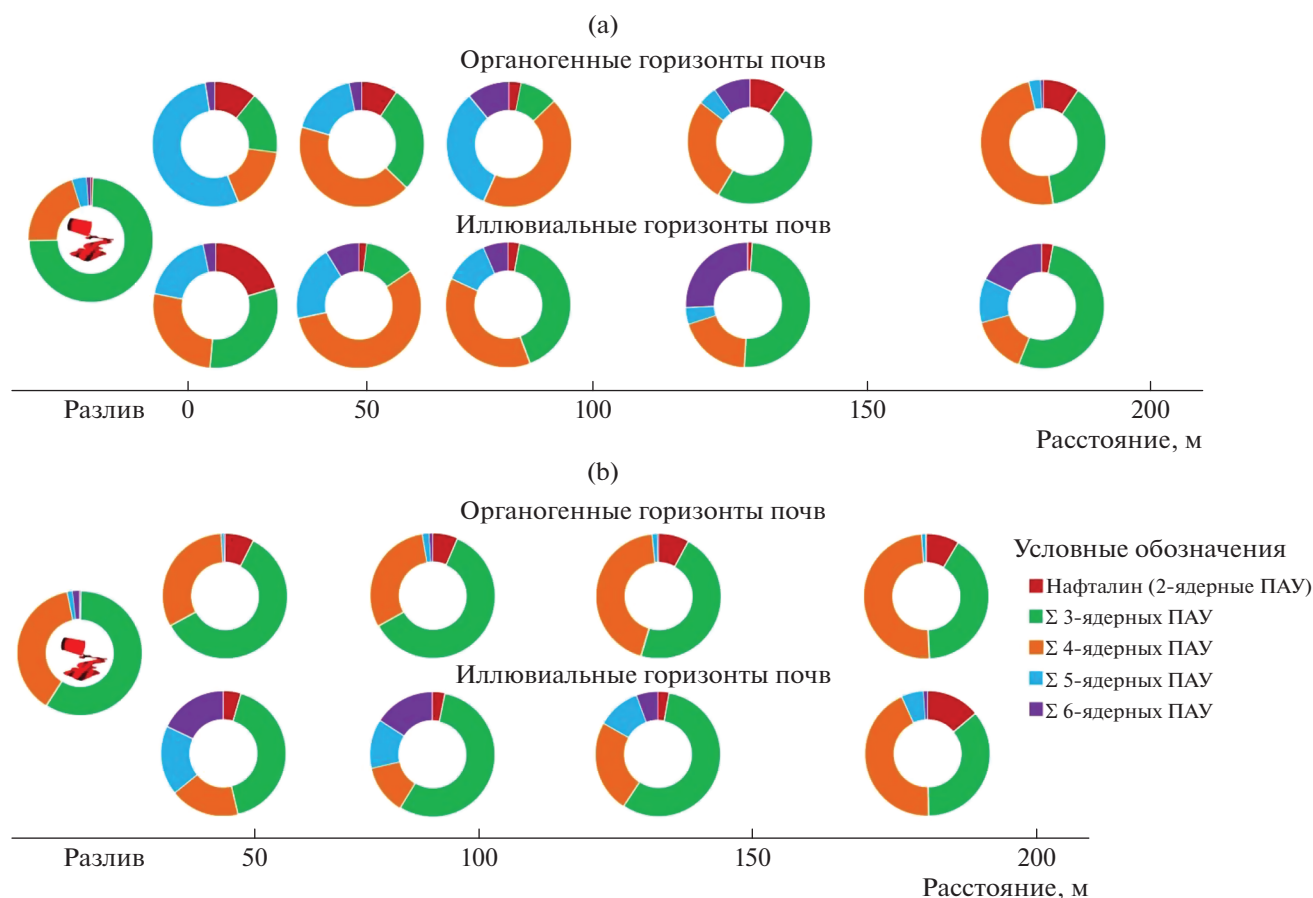


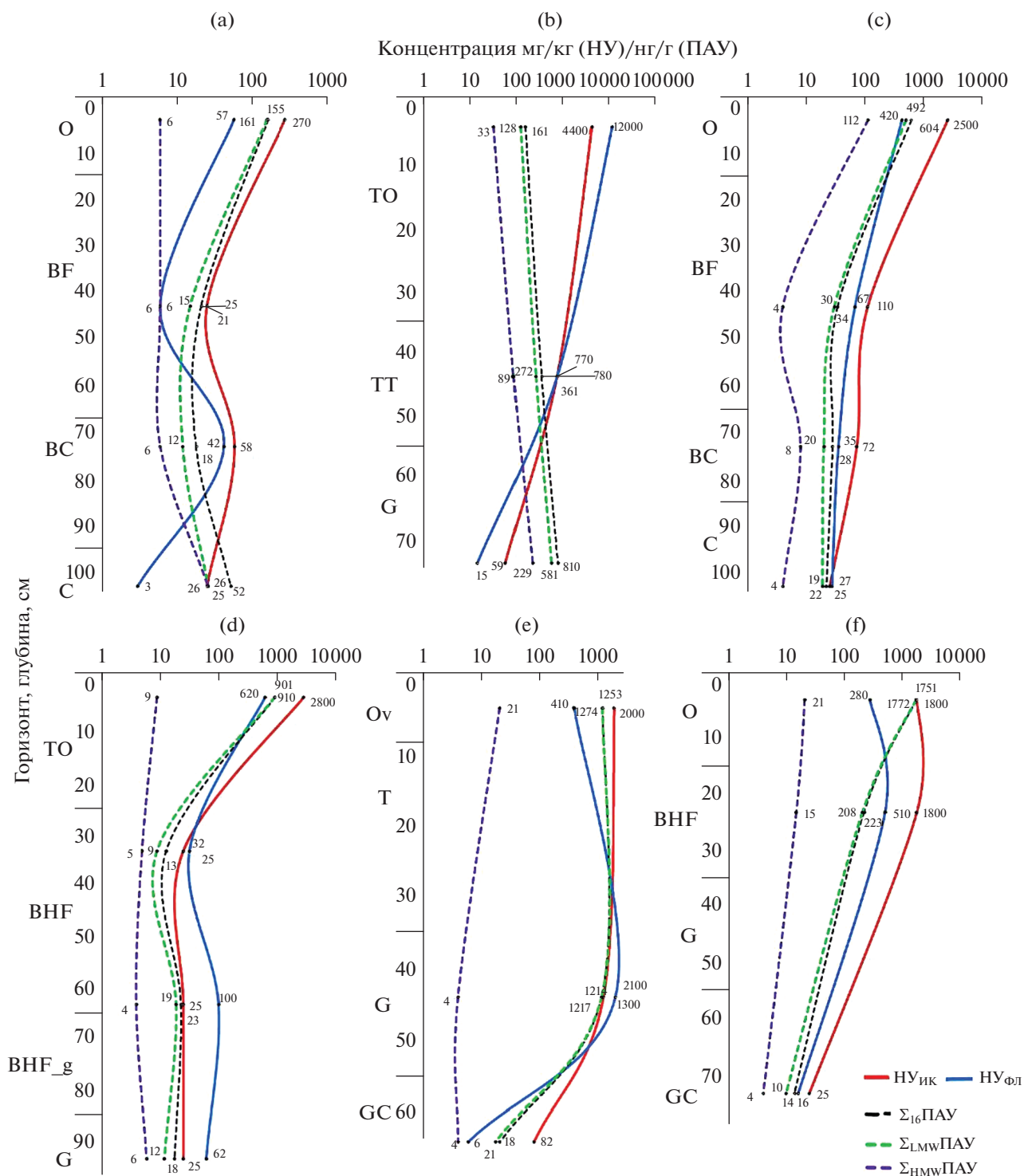
Рис. 3. Индивидуальный состав ПАУ в образцах почв изученной территории: а – ПР 4, тундра; б – ПР 2, северная тайга.

твор и участия в загрязнении выбросов автомобильного транспорта и дизельных генераторов, работавших на площадке буровой скважины. На ПР 1 и ПР 2 в составе ПАУ преобладают LMW, на их долю приходится от 89 до 100%. При этом на ПР 1 преобладают BaA (18%), Phen (17%), Flt и Nap (10%), на ПР 2 доминируют Phen (36%), Flt (33%) и Fl (22%). В составе шламового раствора на ПР 3 возрастает роль BaA (25%), InP (22%) и Chr (18%), а на ПР 4 в общем составе 72% приходится на Phen.

**Анализ распределения НУ и ПАУ.** Миграция НУ и ПАУ по глубине почвенного профиля выражена слабо как на фоновых ПП (рис. 4а), так и на антропогенно-трансформированных участках. Концентрация их в загрязненных почвах резко уменьшается глубже торфяного горизонта. Таким образом, в иллювиальном горизонте большинства исследованных почвенных профилей содержание отдельных ПАУ ниже порога чувствительности метода (рис. 4б, 4д). Однако застойное увлажнение и появление оглеения в почвах с глубоким оттаиванием приводит к увеличению концентрации поллютантов в иллювиально-гумусовом горизонте ВНг (рис. 4с). Здесь, по-ви-

димому, происходит их осаждение на сорбционном барьере при нисходящей миграции веществ из торфяного слоя. Исключение составляет также распределение  $\Sigma_{16}$ РАНs и индивидуальных ПАУ в почве на ПП 2 ПР 2, максимальные концентрации которых отмечены в иллювиальном горизонте (1078 нг/г). Вероятно, это связано с активной миграцией бурового шлама после его разлива в песчаных отложениях на контакте с близко залегающими многолетнемерзлыми породами, характерными для этой ПП. Установлено, что ММП препятствуют миграции слаборастворимых ПАУ вглубь почвенного профиля [26], но являются полупроницаемым барьером для НУ [36]. Это подтверждается результатами наших исследований. Существующий нисходящий поток воды в почвенном разрезе переносит частицы глины и адсорбированные на них НУ и ПАУ к нижней границе СТС (рис. 4г). Лишь небольшая часть растворенных углеводородов попадает в поверхностные воды [26].

В экспериментальных условиях было показано [41], что повторяющиеся циклы замораживания-оттаивания почвенных вод приводят к 2–3-кратному увеличению низкомолекулярной



**Рис. 4.** Распределение НУ и ПАУ в почвенных профилях по глубине: а – подбур иллювиально-железистый Entic Podzol (фон), ПР 4; б – торфяная олиготрофная глеевая почва Histic Gleysol, ПР 4; с – подбур иллювиально-железистый Entic Podzol, ПР 1; д – торфяно-подбур глеевый Histic Gleyic Podzol, ПР 2; е – торфяно-глеезем Histic Gleysol, ПР 2; ф – подбур глеевый Gleyic Podzol; ПР 2. Почвенные горизонты: О – подстильно-торфяной, О<sub>в</sub> – очес мха, Т – торфяной, ТО – олиготрофно-торфяной, ТТ – торфяная залежь, ВФ – иллювиально-железистый, ВНФ – альфегумусовый, ВНФ<sub>г</sub> – альфегумусовый оглееный, ВС – иллювиально-железистый переходный, G – глеевый, С – материнская (почвообразующая) порода.

фракции органического углерода. Наши исследования подтвердили, что важное значение в распределении НУ и ПАУ имеет мощность СТС. В тундровых почвах при близком залегании многолетнемерзлых пород загрязнение НУ фиксируется в поверхностном слое торфяного горизонта, а НМВ частично закрепляются в органогенном слое, а частично мигрируют в иллювиальный горизонт и аккумулируются на границе ММП (рис. 4е). В связи с этим углубление оттаивания многолетней мерзлоты при потеплении может не сказаться на миграции и накоплении НУ в почвенном профиле, тогда как перераспределение ПАУ с глубиной и аккумуляция в разных почвенных горизонтах, вероятно, будет усиливаться. Это согласуется с данными [17, 26], свидетельствующими об увеличении концентрации НМВ в нижней части почвенного профиля при оттаивании многолетнемерзлых пород.

Увеличение мощности деятельного слоя будет способствовать активному водообмену за счет сезонных нисходящих и восходящих потоков грунтовых вод, что может привести к выносу растворенных веществ. Активная динамика будет сопровождаться сокращением времени контакта надмерзлотных вод с твердой фазой почв и снизит вероятность десорбции НУ. Такие закономерности отмечены для многолетнемерзлых почв Западной Сибири [43].

Латеральная миграция НУ и ПАУ в почвенной катене выражена слабо, сильнее она проявляется на легких по гранулометрическому составу почвах (рис. 2). В целом локальное загрязнение распространяется на расстояние до 100–150 м от пятна разлива, так что на удалении 200 м содержание НУ<sub>ИК</sub>, НУ<sub>ФЛ</sub> и ПАУ соответствует фоновому уровню. Наиболее высокие их концентрации отмечаются в торфяно-глеевых почвах. В поверхностном слое подбуров иллювиально-железистых концентрация НУ значительно меньше и характеризуется постепенным уменьшением по мере удаления от места разлива буровых отходов. Так, на ПР 1 уже на расстоянии 50 м содержание НУ достигает фоновых значений. Основные различия в накоплении поллютантов в почвах разных типов обусловлены мощностью СТС, промывным режимом подбуров и высокой аккумулирующей способностью органогенного горизонта торфяно-глеевых почв. Большую роль в распределении загрязняющих веществ играет рельеф. Пологоволнистая равнина определяет равномерное распределение поллютантов. Пятнистый и комплексный микрорельеф тундры способствует смыву НУ в западины и фиксации в торфяной залежи (рис. 2). Роль микрорельефа в распределении химических веществ в тундровых почвах отмечалась ранее [2, 38, 43]. Это необходимо учитывать при проведении исследований в Арктике для получения репрезентативных результатов.

**Сравнительный анализ содержания НУ<sub>ИК</sub>, НУ<sub>ФЛ</sub> и ПАУ.** Тесная корреляционная связь содержания НУ<sub>ИК</sub> и НУ<sub>ФЛ</sub> наблюдается в иллювиальных горизонтах почв ( $r = 0.99$ ). В минеральных отложениях оба метода дают сходные закономерности изменения концентрации НУ. В торфянистых горизонтах зависимость между содержанием НУ<sub>ИК</sub> и НУ<sub>ФЛ</sub> существенно слабее ( $r = 0.42$ ,  $r_{кр} = 0.22$ ,  $p = 0.05$ ). Содержание НУ<sub>ИК</sub> тесно связано с суммой полиаренов, петрогенных и низкомолекулярных ПАУ ( $r = 0.75–0.84$ ). Корреляция НУ<sub>ИК</sub> с суммой НМВ значительно слабее ( $r = 0.43$ ). Отмечается тесная зависимость содержания НУ<sub>ФЛ</sub> от суммы пирогенных и НМВ ( $r = 0.60–0.89$ ), а связь их содержания с  $\Sigma_{16}$ ПАУ и  $\Sigma_{LMW}$ ПАУ очень низкая ( $r = 0.23–0.37$ ).

Характер накопления НУ и ПАУ по генетическим горизонтам различается, что обусловлено большой ролью ОБ в изменении миграции и аккумуляция НУ и ПАУ в почвенной толще. В торфяном горизонте связь содержания НУ<sub>ИК</sub> с общим количеством и фракционным составом ПАУ отсутствует. Концентрация НУ<sub>ИК</sub> коррелирует только с одним полиареном – с DahA ( $r = 0.56$ ,  $r_{кр} = 0.30$ ,  $p = 0.05$ ). Содержание НУ<sub>ФЛ</sub> в торфяных горизонтах почв тесно связано с накоплением всех индивидуальных ПАУ, за исключением Nap. В иллювиальных горизонтах почв отмечается достоверная высокая корреляция содержания НУ<sub>ИК</sub> и НУ<sub>ФЛ</sub> со всеми группами ПАУ ( $r = 0.92–1.00$ ,  $r_{кр} = 0.30$ ,  $p = 0.05$ ). Исключение составляет отсутствие корреляционной связи НУ<sub>ИК</sub> с Ac, Fl и Fln, а также НУ<sub>ФЛ</sub> с Ac, Fl, Phen, Fln и Py.

Контрастное изменение содержания НУ с преобладанием НУ<sub>ИК</sub> или НУ<sub>ФЛ</sub> обусловлено разным качественным составом углеводородов и их происхождением, а также характером загрязнения. Рост концентрации в почвах НУ<sub>ИК</sub> вызван сочетанием высокого содержания растительных остатков, обогащенных лигнином, и загрязнением сырой нефтью с доминированием низкомолекулярных ПАУ в ее составе, что типично для месторождений севера Западной Сибири. Преобладание НУ<sub>ФЛ</sub> над НУ<sub>ИК</sub> отмечается прежде всего в почвах, загрязненных высокомолекулярными ПАУ, образующимися при сжигании топлива. Это хорошо выражено на ПР 4 в тундре, где значительный вклад в загрязнение дает работа дизельной техники (рис. 2а).

Для установления общих закономерностей распределения содержания НУ, проанализированных двумя методами, был проведен регрессионный анализ. Между этими двумя параметрами установлена степенная зависимость:  $y = 0.1288x^{1.1053}$  ( $x$  – содержание НУ<sub>ИК</sub>,  $y$  – содержание НУ<sub>ФЛ</sub>). Величина достоверности аппроксимации зависимости ( $R^2 = 0.66$ ) не очень высока, но большой объем

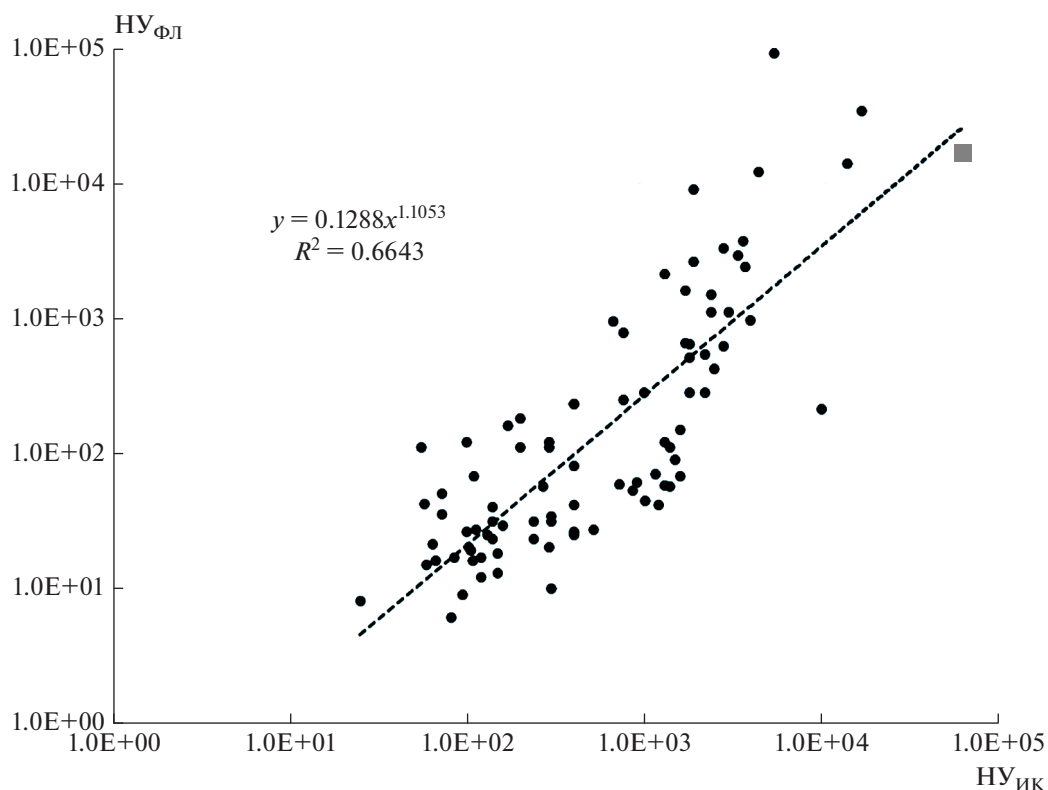


Рис. 5. Регрессионная зависимость между содержанием нефтяных углеводородов, определенным ИК-спектроскопическим ( $НУ_{ИК}$ ) и флуориметрическим ( $НУ_{ФЛ}$ ) методами.

выборки ( $n = 123$ ) и разнообразие эколого-геохимических условий, в которых были отобраны пробы почв, позволяют оценить взаимосвязь между рассматриваемыми переменными. Уравнение аппроксимации со степенью близкой к 1 (1.1053) свидетельствует о том, что доля ароматических углеводородов ( $НУ_{ФЛ}$ ) составляет 13–18% от общего состава ( $НУ_{ИК}$ ), являющегося суммой алифатических, алициклических и ароматических углеводородов. Это хорошо согласуется с тем, что содержание ароматических групп в углеводородном составе нефти редко превышает 15% [24]. Исходя из того, что высокие содержания ароматических углеводородов в компонентах окружающей среды обусловлены антропогенным загрязнением, можно сделать вывод, что образцы, расположенные выше линии регрессии, несут в себе существенную долю загрязнения (рис. 5). Образцы почвы ниже линии имеют высокую долю углеводородов природного происхождения, образовавшихся в результате диагенеза торфа. Образец почвы, отмеченный на рис. 5 квадратом, был отобран в свежем разливе нефти на песчаном грунте. Он характеризуется максимальным содержанием  $НУ_{ИК}$  и лежит практически на линии регрессии. Это позволяет говорить о том, что ИК-метод наиболее полезен для выявления свежих разливов нефти.

**Источники загрязнения. Изомерные отношения.** В настоящее время для идентификации основных источников загрязнения почв ПАУ используются различные индикаторные отношения [52, 54]:  $BaP/BghiP$ ,  $An/(Ph + An)$ ,  $Fln/(Fln + Py)$ ,  $BaA/(BaA + Chr)$ ,  $InP/(InP + BghiP)$ ,  $Petr/Pyrg$  и  $LMW/HMW$ . Они характеризуются значительной изменчивостью в пробах на изученных участках (табл. 2, рис. S2). Результаты подтвердили, что основную роль в загрязнении почв играет поступление сырой нефти. От 77 до 90% случаев загрязнения  $LMW$ , в том числе петрогенными ПАУ, связано с нефтью.

При загрязнении тундровых почв отходами бурения наиболее информативны отношения  $LMW/HMW$ ,  $Phen/An$  и  $Petr/Prg$ ; пластовыми водами —  $LMW/HMW$ ,  $Fl/Py$ ,  $BaP/BghiP$  и  $Fln/(Fln + Py)$ ; воздействие тяжелой дизельной техники —  $BaP/BghiP$  и  $BaA/(BaA + Chr)$ ; комплексное воздействие при буровых работах —  $An/(Ph + An)$ ,  $BaP/BghiP$ ,  $InP/(InP + BghiP)$  и  $BaA/(BaA + Chr)$  (табл. 2). Отношение  $An/(Ph + An) < 0.10$  обычно считается признаком загрязнения сырой нефтью, тогда как отношение  $> 0.10$  указывает на пирогенный фактор [52, 55, 56]. В наших исследованиях в 90% проб это отношение  $< 0.1$ , что свидетельствует о петрогенном ис-

**Таблица 2.** Диагностические отношения ПАУ для проб почвы

Параметр	BaP/ BghiP	An/ (Ph + An)	Fln/ (Fln + Py)	BaA/ (BaA + Chr)	InP/ (InP + BghiP)	Petr/Pyrg	LMW/ HMW
ПР 1							
Среднее	0.93	—*	0.85	0.79	0.69	1.81	6.68
Медиана	0.91	—	1.00	0.69	1.00	1.67	3.84
Максимальное	1.35	0.06	1.00	1.00	1.00	5.61	29.2
ПР 2							
Среднее	1.17	0.10	0.84	0.45	0.58	1.66	27.3
Медиана	0.82	0.01	0.91	0.53	0.64	1.12	8.53
Максимальное	4.00	1.00	1.00	0.73	1.00	7.92	136
ПР 3							
Среднее	1.09	0.10	0.77	0.58	0.89	1.34	43.5
Медиана	1.00	0.02	0.85	0.59	1.00	1.55	11.2
Максимальное	2.56	0.81	1.00	1.00	1.00	2.96	135
ПР 4							
Среднее	1.37	0.10	0.55	1.24	1.50	2.19	36.5
Медиана	1.15	0.04	0.62	0.44	0.96	1.64	8.51
Максимальное	2.90	0.54	1.00	67.0	70.0	8.33	281
ПР 5 фон							
Среднее	0.80	—	0.31	0.26	0.26	3.63	29.3
Медиана	0.92	—	0.33	0.22	—	2.59	25.6
Максимальное	1.68	0.10	0.55	1.00	1.00	8.33	107
Значение источника и коэффициента согласно Kavouras et al. [28]; Larsen and Baker [30]; Wang et al. [52]; Yunker et al. [55], Zhang et al. [56]							
Пирогенный (prg)	—	>0.1	>0.5	—	—	—	<1
Петрогенный (petr)	—	<0.1	<0.4	<0.2	<0.2	—	>1
Сжигание ископаемого топлива	—	—	0.4–0.5	—	<0.5–0.2	—	—
Выбросы при сжигании дизельного топлива	—	—	>0.5	—	—	—	—
Выбросы автомобилей	>0.6	—	—	>0.35	—	—	—
Сжигание угля	—	—	>0.5	0.2–0.35	>0.5	—	—
Сжигание нефти	—	—	—	—	0.2–0.5	—	—
Нефть	—	—	<0.5	—	<0.2	—	—

\* Содержание индивидуальных ПАУ ниже порога чувствительности метода.

точнике загрязнения. От 7 до 10% проб почв на исследованных участках подвержены загрязнению при сжигании топлива (отношение An/(Phen + An) > 0.1). Вклад выбросов большегрузной техники в загрязнение почв ПАУ на участках разездов гусеничного транспорта увеличивается до 40%.

**Кластерный анализ** выявил особенности распределения ПАУ и НУ в почвах вблизи разливов буровых растворов и по трассе зимника (рис. S3). В целом можно выделить четыре группы ПП. Первую образуют ПП, почвы которых характеризуются фоновыми содержаниями НУ и ПАУ. В представленных дендритах в торфяных и иллю-

виальных горизонтах они выделились в ядро, образованное на первых шагах кластеризации. Затем к ним последовательно добавляются ПП по мере нарастания загрязнения шламовыми растворами. Отдельные группы образуют пробные площади, на которых выражено поступление ПАУ от выбросов большегрузных транспортных средств и сжигания ископаемого топлива. В последнюю группу вошли ПП со смешанным загрязнением от продуктов горения и отработанных буровых растворов.

**Метод главных компонент факторного анализа** позволил выделить четыре ведущих парагенети-

**Таблица 3.** Парагенетические ассоциации НУ и ПАУ в обобщенных факторных нагрузках, характеризующих распределение НУ и ПАУ в почвах фоновых и загрязненных территорий севера Западной Сибири

Параметр (фактор)	Парагенетическая ассоциация	Доля фактора, %
Почвы изученной территории, $n = 123$		
Сродство НУ и ПАУ к органическому веществу	$BbF_{96}BaA_{92}Pu_{92}BkF_{89}Chr_{89}An_{74}Hy\phi_{73}InP_{73}Hy_{69}Phen_{69}$ $DahA_{67}BgHiP_{66}Acy_{65}BaP_{58}$	49.4
Антропогенное загрязнение LMW в составе шламовых растворов	$Acy_{55}Hy\phi_{49}InP_{47}$ $Fl_{77}Ac_{73}Fln_{69}Phen_{49}An_{47}$	19.0
Природный фактор	$Ac_{52}Fln_{51}Fl_{49}$ $Hy_{65}Phen_{47}Chr_{30}$	11.6
Антропогенное загрязнение от дизельного автотранспорта	$BaP_{71} BgHiP_{68}$	8.2
Почвы загрязненной территории шламового разлива, $n = 77$		
Сродство НУ и ПАУ к органическому веществу	$BbF_{97}BaA_{94}Chr_{93}Pu_{92}BkF_{88}Hy\phi_{74}An_{73}InP_{73}Hy_{68}Phen_{68}$ $DahA_{65}BgHiP_{62}Acy_{66}BaP_{56}$	49.0
Антропогенное загрязнение LMW в составе шламовых растворов	$Acy_{54}Hy\phi_{49}InP_{46}$ $Fl_{78}Ac_{75}Fln_{70}Phen_{51}An_{49}Nap_{46}$	19.6
Природный фактор	$Ac_{54}Fln_{52}Fl_{50}$ $Hy_{65}Phen_{46}$	12.0
Антропогенное загрязнение от дизельного автотранспорта	$BaP_{72} BgHiP_{71}$	8.6
Загрязнение нафталином	$Nap_{75}$	4.1
Почвы фоновых пробных площадей, $n = 56$		
Сродство НУ и ПАУ к органическому веществу	$Fl_{95}Hy_{92}Fln_{91}BbF_{91}Pu_{90}Phen_{87}Chr_{75}Hy\phi_{60}Nap_{50}InP_{57}$ $BgHiP_{72}BaP_{71}An_{47}BkF_{44}$	45.8
Природный фактор	$BkF_{81}InP_{53}BaP_{64}DahA_{56}$ $Nap_{58}$	19.6

ческих ассоциации (табл. 3). Первая ассоциация (49.4%) объединяет все изученные ПАУ и НУ, указывая на сродство поллютантов с органическим веществом. Максимальные нагрузки этого фактора характерны для торфяных горизонтов почв, прилегающих к разливам шлама. Второй фактор (19%) свидетельствует о преобладании в составе бурового раствора легких фракций ПАУ, в том числе Fl, Ac, Fln, Phen и An. Наиболее ярко этот фактор проявляется в торфяных горизонтах почв на ПР 3 и ПР 4 в районе разлива и на участках в 50–100 м от него. Третий фактор (12%) интерпретирован как природный, отвечающий за аккумуляцию в торфяном горизонте Phen, Ac, Fl и Chr, генетически связанных с высшей наземной растительностью. Четвертый фактор (8%) обусловлен поступлением загрязняющих веществ от дизельных транспортных средств, используемых при строительстве скважин. На выбросы автотранспорта указывает также высокое содержание Acy, InP, DahA и BaP [30].

Распределение в почвах нафталина связано как с природными процессами торфообразования, так и с загрязнением нефтепродуктами [53].

Особенности его накопления в различных природных комплексах отражены в самостоятельной парагенетической ассоциации. Причем вес ее возрастает на фоновой территории по сравнению с антропогенно-нарушенными участками с 4 до 20%. Положительные нагрузки этого фактора приурочены к активным процессам торфообразования и формирования торфяников.

**Оценка токсичности и экологического риска** проведена с помощью анализа абсолютных концентраций, сравнения их с предельно допустимой концентрацией (ПДК) и расчета индексов CSI, NCPI, TEQ. По степени загрязнения почв ПАУ выделяют 4 уровня [35]: незагрязненный (менее 200 нг/г), слабозагрязненный (200–600 нг/г), загрязненный (600–1000 нг/г) и сильнозагрязненный (более 1000 нг/г). Исходя из этих критериев, все образцы почвы на ПР 5 в районе зимника относятся к незагрязненным. Более 30% почв на каждом из участков разливов шламовых растворов загрязнены или сильно загрязнены ПАУ (табл. 4). А в целом 16 из 123 проб относятся к категории сильнозагрязненных при максимальной концентрации 22110 нг/г. Содержание BaP пре-

**Таблица 4.** Уровень загрязнения почв по шкале Maliszewska–Kordybach [35]

Класс загрязнения почвы	ПР 1	ПР 2	ПР 3	ПР 4	ПР 5
	% образцов почвы				
Незагрязненный	70	47	50	54	100
Слабозагрязненный	0	12	19	14	0
Загрязненный	30	17	0	14	0
Сильно загрязненный	0	24	31	18	0

вышает ПДК в почвах (20 нг/г) в девяти пробах (7% от общего количества), отобранных вблизи мест загрязнения. В пробе торфа на границе разлива уровень ВаР превышает ПДК в 2 раза, а на расстоянии 50–100 м – в 2–12 раз, что свидетельствует о латеральной миграции вещества в торфяном горизонте с поверхностными водами. При этом максимальное содержание ВаР в исследованных образцах (250 нг/г) меньше ПДК, установленной в США и Европейском союзе (300 нг/г).

Диапазон NCPI в изученных почвах составил 0.21–116 при среднем значении 5.59. Вдоль трассы зимника на ПР 5, согласно полученным значениям NCPI, почвы не загрязнены ПАУ и соответствуют фоновым показателям (рис. S4). Для всех проб почв, отобранных в пятнах разлива шламовых растворов и на расстоянии 50 м от них, значения NCPI составляют 3–47.5, что указывает на высокий уровень загрязнения.

В настоящее время для оценки индекса опасности загрязнения (CSI) используется формальная шкала с шагом 0.5–1 [39, 40]. Мы предлагаем шкалу пороговых значений CSI для ПАУ, исходя из концентраций индивидуальных веществ, полученных на основе изучения биологических эффектов. Значения низкого, среднего, высокого и очень высокого уровня опасности определены с использованием значений низкого (ERL) и среднего (ERM) диапазонов эффекта по Long et al. [33], пороговые уровни эффекта (TEL) и вероятные уровни эффекта (PEL) взяты по Macdonald et al. [34]. Безопасный уровень (BEL) – региональное фоновое содержание ПАУ в почвах ЯНАО (собственные данные) (табл. 5). Значения CSI изменяются от 0.06 до 1.13 со средним значением 0.13. Согласно шкале, представленной в табл. 5, одна проба почвы характеризуется высоким, а 5 проб – средним уровнем опасности. При этом 62% изученных проб относятся к незагрязненным почвам, 33% имеют низкий уровень загрязнения. По абсолютным величинам показателя опасности торфяно-глеевые почвы и иллювиально-железистые подбуры практически не отличаются друг от друга. Таким образом, наблюдаемая деградация растительности (рис. 2) связана не столько с высоким содержанием нефтяных углеводородов и ПАУ, сколько с действием нейтраль-

ных и щелочных растворов (pH 6.70–8.69) на ацидофильные растения, а также возможным изменением физико-химических свойств субстрата.

Расчитанные величины CSI и TEQ показали очень высокую корреляцию между собой ( $r = 0.93$ ,  $r_{кр} = 0.17$ ,  $p = 0.05$ ). Это дает возможность использования ранее предложенной шкалы CSI, ввиду отсутствия таковой и для эквивалента токсичности. С этой целью выполнен регрессионный анализ, согласно которому установленная зависимость подчиняется степенному типу регрессии и описывается уравнением  $y = 547x^{2.1}$  ( $x$  – CSI,  $y$  – TEQ) с  $R^2 = 0.97$  (рис. S5). С использованием этой зависимости установлена шкала TEQ (табл. 5).

Величина бензпиренового эквивалента токсичности изменяется от 1.46 до 646 нг TEQ/г при средней величине 22.8, что свидетельствует об относительно низком содержании в большинстве проб почв 5–6-ядерных полиаренов, представляющих наибольшую канцерогенную опасность. Полученные результаты близки к значениям, установленным в почвах нефтяного месторождения Аль-Ахдаб в регионе Васет, Ирак [18]. В соответствии с предлагаемой шкалой все значения TEQ лежат в диапазоне от низкого до высокого уровня опасности. К последней градации относятся 6 проб, находящиеся в пределах 50 м от пятен разливов по ПР 3 и 4. По мере удаления от источника значения TEQ закономерно уменьшаются от 2 до 2–4 раз. На ПР 5 и на расстоянии более 150 м от места разлива бурового шлама повсеместно отмечается низкий уровень опасности, по величине граничащий с безопасным уровнем содержания полиаренов.

Расчет индексов CSI, NCPI и TEQ дал в целом сходные результаты. Выше отмечена высокая связь между значениями CSI и TEQ. Корреляция NCPI с CSI ( $r = 0.29$ ,  $r_{кр} = 0.17$ ,  $p = 0.05$ ) и с TEQ ( $r = 0.33$ ) заметно слабее, что указывает на меньшую эффективность применения NCPI при оценке загрязнения почв ПАУ, изначально разработанного для металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что тундровые почвы на севере Западной Сибири локально

**Таблица 5.** Классификация уровня опасности в соответствии с пороговыми значениями CSI и значением TEQ

Уровень опасности	Индекс безопасности загрязнения	Критерий	Пороговые значения CSI	нг TEQ/г
Безопасный фоновый уровень	Фоновый уровень	BEL	$\leq 0.06$	<1.5
Низкий уровень	Уровень порогового эффекта	TEL	$0.06 - < 0.5$	1.5–125
Средний уровень	Низкие значения диапазона эффектов	ERL	$0.5 - < 1.0$	125–550
Высокий уровень	Вероятный уровень эффекта	PEL	$1.0 - < 1.6$	550–1500
Очень высокий уровень	Среднее значение диапазона эффектов	ERM	$1.6 - < 4.3$	1500–12000
Чрезвычайно высокий	Диапазон эффектов – верхние значения	ERM	$\geq 4.3$	12000

загрязнены НУ и ПАУ. Накопление и распределение НУ и ПАУ в почвах связаны как с природными процессами торфообразования, так и с антропогенным воздействием. Загрязнение затрагивает органогенный торфяной горизонт; радиальная миграция поллютантов вниз по разрезу выражена слабо и в основном обусловлена механическими нарушениями почв при прохождении тяжелой техники.

Установлено несколько источников загрязнения почв. Разлив отходов бурения и сброс их на рельеф местности приводит к загрязнению почв НУ и низкомолекулярными ПАУ, включающими флуорен, аценафтен, флуорантен, фенантрен и антрацен. Выбросы большого количества транспортных средств характеризуются поступлением бензо[ghi]пирелена и бенз[a]пирена. Индикаторами сжигания дизельного топлива служат индено[123-cd]пирен и аценафтилен. При комплексном загрязнении почв выхлопными газами и отработанными буровыми растворами наблюдается увеличение концентрации в почвах НУ<sub>ИК</sub>, бензо[a]антрацена, бензо[b]флуоратена, хризена, пирена и фенантрена.

Латеральная миграция загрязняющих веществ обычно не превышает 100 м и более активна на легких по гранулометрическому составу (песчаных) почвах северной тайги с глубоким сезонным оттаиванием. Миграционная активность поллютантов в торфяно-глеевых почвах уменьшается из-за высокой буферной способности торфяного горизонта. Криогенные условия минимизируют нисходящий поток вещества при радиальной дифференциации, провоцируя перенос загрязняющих веществ восходящими водными потоками при сезонном таянии ММП.

Применение инфракрасной спектроскопии и флуориметрического метода для определения содержания НУ в почвах в районах нефте- и газодобычи имеет различную эффективность. Содержание НУ<sub>ИК</sub> в почвах тесно связано с уровнем петрогенных ПАУ и содержанием растительных остатков, обогащенных лигнином. Высокая кон-

центрация в почвах НУ<sub>ИК</sub> на территории лицензионных участков нефтегазодобычи индицирует загрязнение сырой нефтью при строительстве скважин. Увеличение содержания НУ<sub>ФЛ</sub> определяется, главным образом, поступлением пирогенных высокомолекулярных ПАУ при сжигании дизельного топлива.

Таким образом, при оценке загрязнения почв НУ в Арктике следует учитывать, что флуориметрический метод характеризуется узким диапазоном определяемых нефтяных углеводородов, представленных ароматическими соединениями. Когда речь идет о нефтепродуктах (то есть трансформированном составе нефти) для оценки уровня загрязнения целесообразно применять флуориметрический метод, принимая во внимание, прежде всего, не абсолютные, а относительные превышения над фоновым значением. Метод ИК определяет практически весь спектр веществ, входящих в состав НУ, но результат, получаемый этим методом, включает большое количество природных углеводородов, особенно в торфянистых почвах. ИК-метод имеет значение при разливах сырой нефти, пока она сохраняет свой первичный состав, а содержание природных углеводородов на фоне концентрации нефти становится незначимым. Эффективным методом разделения природной и техногенной составляющей НУ может стать установление регрессионной зависимости содержания НУ<sub>ИК</sub> и НУ<sub>ФЛ</sub>.

Полученные результаты изучения экологической опасности содержания ПАУ в почвах районов разлива бурового шлама позволяют сделать вывод, что наблюдаемая деградация растительности связана не столько с высоким содержанием углеводородов, сколько с действием нейтральных и щелочных растворов (рН 6.70–8.69) на ацидофильные растения. В то же время на заброшенном зимнике за 10 лет произошло практически полное самоочищение почв от НУ и ПАУ.



## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-29-05081 “Почвы нефтегазоносных районов севера Западной Сибири: устойчивость к химическому загрязнению и способность к самоочищению в условиях меняющегося климата”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Профили фоновый (5-1) и нарушенный (5-2) вдоль зимника.

Рис. S2. Изменение индикаторных соотношений содержания ПАУ в почвах.

Рис. S3. Дендрограмма иерархического кластерного анализа  $\Sigma 16$ ПАУ и НУ в органогенных (а) и иллювиальных горизонтах (б) почв.

Рис. S4. Распределение индекса Немерова на пробных площадках профилей в местах разливов шламовых растворов и вдоль трассы зимника.

Рис. S5. Регрессионная зависимость между индексом безопасности загрязнения (CSI) и эквивалентом токсичности (TEQ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Василевич Р.С.* Макро- и микроэлементный состав мерзлотных бугристых торфяников лесотундры Европейского Северо-Востока России // *Геохимия*. 2018. № 12. С. 1158–1172.
2. *Водяницкий Ю.Н., Аветов Н.А., Савичев А.Т.* Влияние загрязнения нефтью и пластовыми водами на зольный состав олиготрофных торфяных почв в районе нефтедобычи (Приобье) // *Почвоведение*. 2013. № 10. С. 1253–1262.
3. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А.* Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // *Почвоведение*. 2015. № 10. С. 1195–1209.
4. *Гриценко А.И., Акопова Г.С., Максимова В.М.* Экология. Нефть и газ. М.: Наука, 1997. 598 с.
5. *Московченко Д.В., Бабушкин А.Г.* Нефтезагрязнение поверхностных вод на территории ХМАО-Югры // *Экология и промышленность России*. 2014. № 4. С. 34–38. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2014-4-34-38>
6. *Оборин А.А., Калачникова И.Г., Масливец Т.А., Базенкова Е.И., Плещеева О.В., Оглоблина А.И.* Самоочищение и рекультивация нефтезагрязненных почв Предуралья и Западной Сибири // *Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем*. М., 1988.
7. *Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Спасский В.В., Опекунова М.Г., Шейнерман Н.А., Чернышова А.В.* Химический состав и токсичность донных отложений малых водотоков Санкт-Петербурга // *Водные ресурсы*. 2020. Т. 47. № 2. С. 196–207.
8. *Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю., Арестова И.Ю.* Оценка трансформации природной среды в районах разработки углеводородного сырья на севере Западной Сибири // *Сибирский экологический журн.* 2018. № 1. С. 122–138.
9. *Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю., Ганул А.Г.* Фоновое содержание химических элементов в почвах и донных осадках севера Западной Сибири // *Почвоведение*. 2019. № 4. С. 422–439.
10. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н.* Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // *Почвоведение*. 2003. № 9. С. 1132–1140.
11. *Пиковский Ю.И., Коротков Л.А., Смирнова М.А., Ковач Р.Г.* Лабораторно-аналитические методы при определении углеводородного состояния почв (обзор) // *Почвоведение*. 2017. № 10. С. 1165–1178.
12. *Сальников А.В.* Потери нефти и нефтепродуктов. Ухта: Изд-во УГТУ, 2012. 108 с.
13. *Солнцева Н.П.* Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 376 с.
14. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // *Геохимия*. 2017. № 1. С. 98–107.
15. *Цибарт А.С., Геннадиев А.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // *Почвоведение*. 2013. № 7. С. 788–802.
16. *Штина Э.А., Некрасова К.А.* Водоросли загрязненных нефтью почв // *Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем*. М.: Наука, 1988. С. 57–81.
17. *Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Василевич Р.С.* Формирование состава полициклических ароматических углеводородов бугристых болот в зональном ряду лесотундра–северная тундра // *Почвоведение*. 2022. № 3. С. 296–314. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22030145>
18. *Alawi M.A., Azeez A.L.* Study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples from Al-Ahdab oil field in Wasit Region, Iraq // *Toxin Reviews*. 2016. V. 35. P. 69–76. <https://doi.org/10.1080/15569543.2016.1198379>
19. *Balseiro-Romero M., Monterroso C., Casares J.J.* Environmental fate of petroleum hydrocarbons in soil: review of multiphase transport, mass transfer, and natural attenuation processes // *Pedosphere*. 2018. V. 28. P. 833–847. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60046-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60046-3)
20. *Barker A.J., Douglas T.A., Jacobson A.D., McClelland J.W., Ilgen A.G., Khosh M.S., Lehn G.O., Trainor T.P.* Late season mobilization of trace metals in two small Alaskan arctic watersheds as a proxy for landscape scale permafrost active layer dynamics // *Chemical Geology*. 2014. V. 381. P. 180–193. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.012>
21. *Fu X., Li T., Ji L., Wang L., Zheng L., Wang J., Zhang Q.* Occurrence, sources and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around oil wells in the border regions between oil fields and suburbs // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. V. 157. P. 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.054>

22. *Gao C.* Experiences of microbial enhanced oil recovery in Chinese oil fields // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 166. P. 55–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.037>
23. *Hu B.F., Jia X.L., Hu J., Xu D.Y., Xia F., Li Y.* Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2017. V. 14. P. 1042.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph14091042>
24. *Hunt J.M.* *Petroleum Geochemistry and Geology.* 2nd ed. N.Y.: W.H. Freeman, 1995. 743 p.
25. *Idowu O., Semple K.T., Ramadass K., O'Connor W., Hansbro P., Thavamani P.* Beyond the obvious: environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons // *Environ. Int.* 2019. V. 123. P. 543–557.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.051>
26. *Ji X., Abakumov E., Polyako V., Xie X., Dongyang W.* The ecological impact of mineral exploitation in the Russian Arctic: A field-scale study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in permafrost-affected soils and lichens of the Yamal-Nenets autonomous region // *Environmental Pollution.* 2019. V. 255. P. 113239.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113239>
27. JRC Technical Notes, 2011. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Factsheet. 4th edition. Donata Lerdá, European Union. 2011.  
[https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/Factsheet%20PAH\\_0.pdf](https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/Factsheet%20PAH_0.pdf). дата обращения 4 января 2022.
28. *Kavouras I.G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., Von Baer D., Oyola P.* Source apportionment of urban particulate Aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods // *Environmental Science and Technology.* 2001. V. 35. P. 2288–2294.
29. *Krickov I.V., Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Lim A.G., Shirokova, L.S., Viers, J.* Colloidal transport of carbon and metals by western Siberian rivers during different seasons across a permafrost gradient // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2019. V. 265. P. 221–241.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.041>
30. *Larsen R.K., Baker J.E.* Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods // *Environmental Science and Technology.* 2003. V. 137. P. 1873–1881.
31. *Lawal A.T.* Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review // *Cogent Environmental Science.* 2017. V. 3. Iss. 1. P. 1339841.  
<https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>
32. *Liu Y.R., Yu H.M., Sun Y., Chen J.* Novel assessment method of heavy metal pollution in surface water: A case study of Yangping River in Lingbao City, China // *Environ Eng Res.* 2017. V. 22. Iss. 1. P. 31–39.  
<https://doi.org/10.4491/eer.2016.015>
33. *Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L., Calder F.D.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // *Environmental Management.* 1995. V. 19. P. 81–97.
34. *MacDonald D.D., Carr R.S., Calder F.D., Long E.R., Ingersoll C.G.* Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters // *Ecotoxicology.* 1996. V. 5. P. 253–278.
35. *Maliszewska-Kordybach B.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination // *Appl. Geochem. Environ. Geochem.* 1996. V. 11. P. 121–127.
36. *McCarthy K., Walker L., Vigoren L.* Subsurface fate of spilled petroleum hydrocarbons in continuous permafrost // *Cold Reg. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 43–54.
37. *Olayinka O.O., Adewusi A.A., Olarenwaju O.O., Aladesida A.A.* Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Estimated Human Health Risk of Water Samples Around Atlas Cove, Lagos, Nigeria // *J. Health Pollut.* 2018. V. 8. P. 181210.  
<https://doi.org/10.5696/2156-9614-8.20.181210>
38. *Opekunov A., Opekunova M., Kukushkin S., Lisenkov S.* Impact of drilling waste pollution on land cover in a high subarctic forest-tundra zone // *Pedosphere.* 2022. V. 32. Iss. 3. P. 414–425.  
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(21\)60083-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(21)60083-8)
39. *Pejman A., Gholamrez Nabi B., Saeedi M., Baghvanda A.* A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study // *Ecological Indicators.* 2015. V. 58. P. 365–373.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012>
40. *Peng J., Chen Y., Xia Q., Rong G., Zhang J.* Ecological risk and early warning of soil compound pollutants (HMs, PAHs, PCBs and OCPs) in an industrial city, Changchun, China // *Environmental Pollution.* 2021. V. 272. P. 116038.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116038>
41. *Pokrovsky O.S., Karlsson J., Giesler R.* Freeze-thaw cycles of Arctic thaw ponds remove colloidal metals and generate low-molecular-weight organic matter // *Biogeochemistry.* 2018. V. 137. P. 321–336.  
<https://doi.org/10.1007/s10533-018-0421-6>
42. *Qiu Y.W., Zhang G., Liu G.Q., Guo L.L., Li X.D., Wai O.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China // *Estuar. Coast Shelf Sci.* 2009. V. 83. P. 60–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.03.018>
43. *Raudina T.V., Loiko S.V., Lim A., Manasypov R.M., Istigechev G.I., Kuzmina D.M., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Shirokova L.S., Pokrovsky O.S.* Permafrost thaw and climate warming may decrease the CO<sub>2</sub>, carbon, and metal concentration in peat soil waters of the Western Siberia lowland // *Science of the Total Environment.* 2018. V. 634. P. 1004–1023.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.059>
44. *Ravindra K., Mittal A.K., Van Grieken R.* Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review // *Reviews on Environmental Health.* 2001. V. 16. P. 169–189.
45. *Rhea D.T., Gale R.W., Orazio C.E., Peterman P.H., Harper D.D., Farag A.M.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, and snow, from lakes in Grand Teton National Park, Wyoming. Reston, VA: United States Geological Survey, 2005.
46. Statistical Review of World Energy. BP. 2021. (17.06.2021).  
<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/>

- en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf.
47. *Sushkova S.N., Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Bolotova O.V., Varduni T.V.* New alternative method of benzo[a]pyrene extraction from soils and its approbation in soil under technogenic pressure // *J. Soil and Sediments*. 2016. V. 16. P. 1323–1329. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1104-8>
  48. *Swartz R.C.* Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. V. 18. P. 780–787.
  49. *Tobiszewski M., Namiesnik J.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environmental Pollution*. 2012. V. 162. P. 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
  50. USEPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of PAH. US Environmental Protection Agency, EPA/600/R-93/089. 1993.
  51. *Walker J.D., Petrakis L., Colwell R.R.* Comparison of the biodegradability of crude and fuel oils // *Can. J. Microbiol.* 1976. V. 22. P. 598–602.
  52. *Wang C., Wu S., Zhou S., Wang H., Li B., Chen H., Yu Y., Shi Y.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 527. P. 375–383. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.025>
  53. *Wyszkowski M., Ziółkowska A.* Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils polluted with petrol and diesel oil after remediation with plants and various substances // *Plant Soil Environ.* 2013. V. 59. P. 287–294. <https://doi.org/10.17221/21/2013-PSE>
  54. *Xu Z., Wang C., Li H., Xu S., Du J., Chen Y., Ma C., Tang J.* Concentration, distribution, source apportionment, and risk assessment of surrounding soil PAHs in industrial and rural areas: A comparative study // *Ecological Indicators*. 2021. 125. P. 107513. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107513>
  55. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R., Goyette D., Selvestre S.* PAHs in the Fraser River Basin: a Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition // *Organic Geochemistry*. 2002. V. 33. P. 489–515.
  56. *Zhang S., Zhang W., Wang K., Shen Y., Hu L., Wang X., Tang Y.* Concentration, distribution and source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the southeast suburb of Beijing, China // *Environ. Monit. Assess.* 2009. V. 151. P. 197–207. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0261-2>
  57. *Zhang W., Liu Y., Tan X., Zeng G., Gong J., Lai C., Niu Q., Tang Y.* Enhancement of Detoxification of Petroleum Hydrocarbons and Heavy Metals in Oil-Contaminated Soil by Using Glycine-b-Cyclodextrin // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2019. V. 16. P. 1155. <https://doi.org/10.3390/ijerph16071155>

## Soil Pollution with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Petroleum Hydrocarbons in the North of Western Siberia: Distribution and Ecological Risk Assessment

M. G. Opekunova<sup>1, \*</sup>, A. Yu. Opekunov<sup>1</sup>, S. Yu. Kukushkin<sup>1</sup>, S. A. Lisenkov<sup>1</sup>, S. V. Vlasov<sup>2</sup>, and V. V. Somov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, V.O. 10th Line, 33/35, St. Petersburg, 199178 Russia*

<sup>2</sup>*Research and Production Association “Typhoon”, North-West Branch, Center for Ecological Monitoring “ARLEKS”, Bering str., 38, St. Petersburg, 199397 Russia*

\*e-mail: m.opekunova@mail.ru

An assessment of soils pollution and toxicity on the territory of oil and gas fields in the tundra and northern taiga of Western Siberia is given. The content of petroleum hydrocarbons (HC) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soils was analyzed at four sites of sludge spills and along the winter road. Speciation of PAHs was determined and its relationship with the HC content measured by IR spectroscopy (HC<sub>IR</sub>) and fluorimetric method (HC<sub>FL</sub>) was revealed. The concentration of HC<sub>IR</sub> is several times higher than the concentration of HC<sub>FL</sub>. A high concentration of HC<sub>IR</sub> in soils in oil and gas production areas indicates contamination with crude oil during well construction. The increase in HC<sub>FL</sub> content is mainly due to the input of pyrogenic PAHs during heavy vehicle emissions. The total PAH concentration ranged from 95 to 22 114 µg/kg. The predominant substances of the PAH group are low molecular weight compounds – naphthalene (12%), phenanthrene (23%) and fluoranthene (16%), which is associated with contamination with light oil as a result of well drilling. The migration of pollutants along the depth of the soil profile is weak; they are mainly concentrated in the upper part of the peat horizon. The distance of pollutants lateral migration from the spill does not exceed 50–150 m; it depends on the landscape and geochemical conditions. The soil toxicity ecological risk was assessed with contamination severity index, for which a scale was developed using BaP toxicity equivalence factors and the scale proposed by the authors. According to the calculation results, 62% of the studied soil samples were uncontaminated, 37% soil samples were characterized by an average and low level of environmental pollution risk, and one sample (<1%) – to a high level.

**Keywords:** oil and gas production, permafrost, drilling cuttings spills, Contamination Severity Index, Entic Podzols, Gleysols