

УДК 502.65:553.982.2

ПАРАМЕТРЫ НАТИВНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ РАЗЛИЧНЫХ БИОКЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОН

© 2019 г. Ю. И. Пиковский^{а, *}, М. А. Смирнова^а, А. Н. Геннадиев^а, Ю. А. Завгородняя^а,
А. П. Жидкин^а, Р. Г. Ковач^а, Т. С. Кошовский^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lummgu@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 24.04.2019 г.

Для получения характеристик нативной составляющей углеводородного состояния почв в разных биоклиматических зонах изучены репрезентативные почвенные разрезы на территории Восточно-Европейской равнины в пределах средней и южной тайги, лесостепи, полупустыни. Получены данные о содержании гексановых битумоидов, нормальных и *изо*-алканов (C₁₄–C₃₅), индивидуальных полициклических ароматических углеводородах (ПАУ, полиаренов) и удерживаемых почвой углеводородных газов. Установлено, что распределения концентраций параметров нативного углеводородного состояния автоморфных почв разных биоклиматических зон в количественном и качественном отношении во многом сходны между собой. Для фоновых почв, формирующихся на водораздельных поверхностях, установлены следующие содержания характеристик нативных соединений: гексановый битумоид до 25 (часто менее 5) мг/кг, сумма 11 ПАУ, как правило, не выше 60 нг/г, сумма индивидуальных *n*-алканов не более 1 мкг/г. Полиарены представлены, в основном, наиболее легкими двух- и трехъядерными соединениями. Содержание удерживаемых почвой углеводородных газов отличается широкой вариабельностью. В 100% случаев распространен метан (от 1.8 до 3994 ppmv, в среднем без учета экстремума 5.14 ppmv). Несколько реже встречается этилен (0.04–54.5 ppmv, в среднем 4.1 ppmv). Более тяжелые газы-алканы встречаются еще реже и содержатся при их наличии в количестве от 0.02 до 4.09 ppmv (в среднем 0.53 ppmv).

Ключевые слова: битумоиды, полициклические ароматические углеводороды, алканы, удерживаемые углеводородные газы, подзолы (Albic Podzols), дерново-подзолистые почвы (Albic Retisols (Ochric)), серые лесные (Luvic Retic Greyzemic Phaeozems), каштановые почвы (Sodic Cambisols), черноземы (Haplic Chernozems)

DOI: 10.1134/S0032180X1911008X

ВВЕДЕНИЕ

Углеводородное состояние является важной специфической характеристикой почвы, имеющей не меньшее значение для понимания ее сущности, чем гумусовое, карбонатное или солевое состояние почв. Во-первых, это обусловлено тем, что углеводородные соединения, в том числе техногенные, в настоящее время практически повсеместно присутствуют в почвенном покрове. Во-вторых, среди этих веществ находятся весьма токсичные образования, негативно влияющие на среду обитания человека. В-третьих, некоторые из них поступают в почвы из глубоких слоев литосферы, оказываясь маркерами месторождений полезных ископаемых, прежде всего, нефти и газа. И, наконец, углеводородные соединения вовлечены в различные внутрипочвенные процессы, связанные с органическим веществом, и исследование

этих явлений необходимо для понимания особенностей генезиса и функционирования почв.

В научной литературе имеются данные практически обо всех углеводородах (УВ) в почвах. Но в подавляющем большинстве случаев в каждом отдельном исследовании речь идет, как правило, только об одном каком-либо их классе (например, о полициклических ароматических углеводородах (ПАУ), газообразных УВ, моноциклических аренах и др.) [11, 28, 30, 31, 34, 35]. В качестве инструмента для интегрального исследования расширенного спектра углеводородных соединений в почвах авторы статьи в течение последнего десятилетия развивают представление об “углеводородном состоянии почв” [10, 20], которое включает в себя следующие характеристики: а) суммарное содержание и качественный состав битумоидов (веществ, экстрагируемых из почв неполярными и слабополярными органическими

растворителями); б) состав и уровни содержания индивидуальных углеводородных соединений – ПАУ, линейных и разветвленных алифатических углеводородов; в) количество и индивидуальный состав удерживаемых почвой (адсорбированных и заземленных) углеводородных газов.

Для правильной интерпретации данных необходимы сведения о *нативных* углеводородных параметрах почв, в которых УВ комплекс имеет преимущественно автохтонное природное происхождение. Данные о таких почвах важны для понимания генезиса всех других углеводородных состояний почв, обусловленных в том числе, воздействием техногенного фактора и присутствием аллохтонных УВ.

Между тем работы, посвященные изучению состава и концентрации углеводородов в фоновых почвах, весьма немногочисленны. Изучено содержание углеводородов в почвах некоторых ненарушенных тундровых и таежных ландшафтов [3–7, 9, 10, 13, 14, 16, 17, 19, 21–23, 25, 26, 29]. В работе [16] выявлены существенные различия в содержании углеводородов в почвах, находящихся в разных ландшафтно-геохимических условиях. В частности, установлено, что в гидроморфных условиях содержание нативных битумоидов может быть достаточно большим и сопоставимым с уровнем, при котором почвы считаются сильнозагрязненными нефтепродуктами. Проведены исследования по определению фоновых концентраций углеводородов в почвах курганов и геоморфологических поверхностях разного возраста [12, 24]. Опубликованы данные о содержании углеводородов в почвах, формирующихся на различных почвообразующих породах [8, 12]. Как правило, при этом в большинстве приведенных работ исследовали содержание и особенности поведения каких-либо отдельных индивидуальных соединений, чаще всего ПАУ. Сравнительные комплексные исследования фоновых параметров углеводородного состояния почв в разных биоклиматических условиях до настоящего времени не проводились.

Цель настоящей работы – выявить особенности параметров нативного (фонового) углеводородного состояния репрезентативных автоморфных почвенных разностей Восточно-Европейской равнины, образующихся в различных биоклиматических условиях. Для исследования выбраны почвы, приуроченные к автономным позициям водораздельных поверхностей без существенных признаков гидроморфизма. Основными критериями выбора ключевых участков были их удаленность от техногенных источников УВ поллутантов и месторождений УВ, а также отсутствие явных признаков хозяйственной деятельности (вырубок, распашки, выпаса скота и др.) на их территории. Некото-

рые почвенные разрезы закладывали на территориях заповедников.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор и подготовка проб. Для лабораторно-химических исследований почвенные образцы отбирали из генетических горизонтов почв в трехкратной повторности в пластиковые пакеты. В лаборатории пробы высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Отбор проб на содержание УВ газов проводили в летние месяцы (со второй половины июня по начало августа) за исключением южно-таежного участка, где опробование проводили в середине октября. Для сохранения удерживаемых почвенных газов образцы из почвенных горизонтов помещали в герметические стеклянные контейнеры. Дегазацию удерживаемого почвенного воздуха проводили термовакуумным методом при температуре 70°C [18].

В лабораторных условиях были выполнены следующие виды анализа: содержание и тип гексанового битумоида, суммарное содержание одиннадцати полиаренов (2-ядерные соединения: дифенил и гомологи нафталина; 3-ядерные соединения: флуорен, фенантрен, антрацен; 4-ядерные соединения: хризен, пирен, тетрафен; 5-ядерные соединения – перилен, бенз(а)пирен; 6-ядерный бенз(ghi)перилен). Определяли содержание индивидуальных *n*-алканов с длиной углеродной цепи 14–35 атомов и разветвленных алканов: пристана и фитана. В составе удерживаемых УВ газов определяли метан, этилен, этан, пропан и *n*-бутан.

Извлечение почвенных битумоидов проводили из воздушно-сухой навески *n*-гексаном (гексановый битумоид) при комнатной температуре методом механического встряхивания. В битумоиде определяли его общее содержание и качественную характеристику, содержание и состав одиннадцати ПАУ, содержание и распределение алканов.

Содержание гексанового битумоида определяли модифицированным методом люминесцентно-битуминологического анализа по В.Н. Флоровской [15]. На флуориметре серии “Флюорат-2М” (“Люмэкс”) измеряли выход люминесценции раствора в ультрафиолетовой и видимой областях спектра при возбуждении УФ-лучами. Чувствительность метода до 10⁻⁶ г/мл. В качестве эталонов для количественного определения использовали базу данных люминесцентных характеристик битумоидов разных типов, из которой подбирали стандарт с наиболее близкими к испытуемому раствору люминесцентными характеристиками. Кроме выхода люминесценции дополнительно определяли параметры капиллярной вытяжки: цвет люминесценции и ширину люминесцирующей зоны битумоида, осажженного на

стандартной полоске хроматографической бумаги. Капиллярная вытяжка позволяет охарактеризовать качественный тип битумоида (легкий, маслянистый, маслянисто-смолистый, смолистый).

Содержание и состав индивидуальных ПАУ определяли методом спектроскопии Шпольского – спектрофлуориметрическим анализом при низкой температуре [1]. Анализ проводили на спектрофлуориметрическом комплексе “Флюорат-Панорама” (“Люмэкс”), дополненном монохроматором “ЛМ-3” и криогенной приставкой “КРИО-1”. Регистрацию спектров флуоресценции отдельных молекул ПАУ проводили при температуре жидкого азота (77 К). Индивидуальные соединения идентифицировали путем сравнения со спектрами эталонного соединения (в качестве эталона использовали международный стандарт SRM 2260a, содержащий 26 ПАУ). Выбор метода исследования диктовался его высокой чувствительностью и селективностью, а также возможностью изучать индивидуальные молекулы, не изменяя их в ходе анализа.

Для идентификации n-алканов и изо-алканов использовали методы газовой хроматографии. Для изучения алканов гексановый экстракт предварительно элюировали через колонку с окисью алюминия.

Определение компонентов УВ газа – метана, этилена, этана, пропана и n-бутана – в удерживаемом почвенном воздухе после дегазации проб выполняли на газовом хроматографе “Кристалл 5000.1” (“Хроматэк”) с пламенно-ионизационным детектором по стандартной методике [18]. Некоторые ранее выполненные исследования, а также полученные в данной работе аналитические данные о распределении тех или иных газов позволили разделить исследованные газы на три группы: метан, этилен, тяжелые УВ газы.

ОБЪЕКТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нативные характеристики фоновых почв были изучены на пяти ключевых участках, относящихся к средней и южной тайге, лесостепи и полупустыне.

Разр. 1 и 1А. Средняя тайга.

Подзол иллювиально-железистый, контактно-осветленный, контактно-элювирированный, постагрогенный на двучленных отложениях (Stagnic Albic Podzol (Abruptic, Epiarenic, Katoloamic)) и подзол иллювиально-железистый, постагрогенный на двучленных отложениях (Albic Podzol (Abruptic, Epiarenic, Katoloamic))

Разрезы заложены в Устьянском районе Архангельской области на водораздельной поверхности бассейнов рек Стругницы и Козловки.

Разр. 1 и 1А заложены на расстоянии 100 м друг от друга. Разр. 1 находился под вторичным сосново-березово-еловым бруснично-черничным лесом, разр. 1А – под вторичным березово-еловым лесом с чернично-сфагновым покровом. Возраст древостоя 50–70 лет. Почвы сформированы на двучленных отложениях: пески, легкие суглинки в нижней части почвенного профиля подстилаются средне-тяжелосуглинистыми наносами, в толще которых встречаются линзы песка. Исследованные почвы находятся на значительном (десятки километров) расстоянии от объектов промышленного производства, что свидетельствует в пользу отсутствия привноса в них техногенных УВ. Ниже приводится краткое морфологическое описание почвенных профилей.

Разр. 1

О, 0–6 см. Среднеразложившиеся остатки хвой и травянистых растений, листьев, в нижней части увеличивается степень разложения органического материала, сырой, встречаются редкие отмытые зерна кварца, переход ясный по цвету, граница ровная.

ау/ра, 6–13 см. Неоднородный: на сером фоне палевые и светло-серые пятна (30% площади стенки разреза), сырой, слабоуплотненный, бесструктурный, песчаный, включения корней разного диаметра, переход ясный по цвету, граница ровная.

Е, 13–17 см. Неоднородный по цвету: на светло-сером фоне (60%) белесые пятна (40%), сырой, слабоуплотненный, бесструктурный, песчаный, редкие включения корней разного диаметра, включения дресвы, переход ясный по цвету, граница ровная.

ВФ, 17–29 см. Неоднородный по цвету: на светло-палево-буром фоне встречаются более темные палево-бурые пятна (20%), мокрый, уплотненный, бесструктурный, песчаный, включения корней разного диаметра, большое количество включений дресвы, переход ясный по цвету, граница ровная.

ек, 29–31 см. Фрагментарный. Светло-серый с палевым оттенком, мокрый, уплотненный, бесструктурный, песчаный, редкие включения корней разного диаметра, большое количество включений дресвы, переход ясный по цвету, граница ровная.

Del, 31–40 см. Неоднородный по цвету: на красновато-буром фоне светло-серые пятна и вертикально-ориентированные полосы (30%), мокрый, плотный, мелкоореховатый с признаками призматичности, тяжелосуглинистый, по граням структурных отдельностей скелетаны и тонкие глинистые кутаны, встречаются единичные железо-марганцевые конкреции, редкие включе-

ния корней разного диаметра, переход ясный по цвету, граница ровная.

D₁, 40–70 см. Неоднородный по цвету: на красновато-буром фоне светло-палевые пятна (20%), мокрый, плотный, ореховатый, тяжелосуглинистый, по граням структурных отдельностей тонкие глинистые кутаны, редкие включения корней разного диаметра, включения обломков карбонатных пород.

Разр. 1А

O, 0–7 см. Подстилка со слабо- и сильноразложившимися остатками корней, листьев, мха; неоднородный по цвету: на темно-буром фоне более темные пятна, мокрый, пронизан корнями диаметром до 2 см диаметром, переход резкий по цвету, граница ровная.

E_{ра}, 7–13(19) см. Светло-палево-серый, сырой, уплотненный, бесструктурный, супесчаный, близкий к песчаному, небольшое количество корней диаметром до 3 мм, включения дресвы, переход постепенный.

B_F, 13(19)–37 см. Неоднородный по цвету: на оливково-светло-коричневом фоне рыжие среднеконтрастные пятна (мало, диаметром до 6 мм), мокрый, уплотненный–плотный, слабовыраженные элементы ореховатой структуры, мелкозернистый песок, встречаются корни диаметром до 2 мм, дресва, переход ясный по структуре и слоению, граница волнистая.

D₁, 37–63(100) см. Неоднородный по цвету: на светло-коричневом фоне оливково-светло-палевые пятна (40%), мокрый, плотный, ореховатый, опесчаненный тяжелый суглинок, встречаются участки среднего суглинка, большое количество глинистых кутан; переход ясный по структуре и гранулометрическому составу, граница волнистая.

D₂, 63(100)–100 см. Однородный, буровато-палевый, мокрый, рыхлый, бесструктурный, песок, сочится вода.

Максимальные содержания гексанового битумоида в почве (разр. 1) наблюдаются в гумусовом горизонте и подстилающей суглинистой породе и составляют 18 и 24 мг/кг соответственно. Разброс значений в средней части почвенного профиля — от 5 до 12 мг/кг. Тип битумоида легкий. Суммарное содержание ПАУ обнаруживает два максимума — в гумусовом горизонте и подстилающей породе (52 нг/г). В средней части почвенного профиля суммарное содержание ПАУ варьирует от 8 до 27 нг/г. Состав ПАУ в почве характеризуется преобладанием гомологов нафталина (15–35 нг/г), в подстилающей породе их — 7–17 нг/г. Остальные ПАУ присутствуют в существенно меньших количествах: фенантрена в гумусовом горизонте — 14 нг/г, в остальных горизонтах подзола от <1 до 2 нг/г. Только в подстилающей суглинке содер-

жание фенантрена достигает 33 нг/г. Четырехъядерные ПАУ в подзоле встречаются в концентрации не более 3 нг/г, а дифенил и флуорен не более 5 нг/г.

В основном *n*-алканы сосредоточены в органогенном горизонте (до 39 мкг/г; разр. 1А), где они представлены преимущественно гомологами с нечетным числом атомов углерода C₂₃–C₃₃ при CPI до 17. Высокое содержание здесь этой группы УВ определяется тем, что слаборазложившиеся растительные остатки с высоким содержанием липидов являются основным источником алифатических УВ в почвах. В остальных горизонтах подзола, включая подстилающую породу, алканов не более 0.7 мкг/г; преобладание нечетных алканов в них менее выражено (CPI 2–3).

Содержание удерживаемых УВ газов в профиле в целом носит поверхностно-аккумулятивный характер. Наибольшее их количество наблюдается в органогенном (до 64 ppmv) и гумусовом (до 11 ppmv) горизонтах. В обоих горизонтах доли метана и этилена в сумме УВ примерно одинаковые — по 41–52%. Доля исследованных гомологов метана составляет 6%. При этом, несмотря на сохранение процентного соотношения, абсолютные количества всех изученных газов в гумусовом горизонте почти на порядок меньше таковых в органогенном. В более глубоких горизонтах содержание всех газов уменьшается. Доля метана постепенно увеличивается до 80–90%, доля этилена постепенно уменьшается до 4–7%, доля более тяжелых УВ снижается с 13% в средней части профиля до 3% в нижней.

В целом исследованные подзолы характеризуются низким содержанием негазообразных УВ. Песчаные горизонты почвенного профиля, за исключением гумусового горизонта, характеризуются меньшими содержаниями индивидуальных ПАУ и битумоидов, чем подстилающая суглинистая порода. При этом содержание исследованных УВ газов в целом наоборот превышает аналогичные показатели других исследованных почв как по содержанию, так и по частоте встречаемости (в исследованном подзоле все газы и группы газов встречаются по всему почвенному профилю).

Разр. 2. Южная тайга.

Дерново-подзолистая типичная почва (Albic Retisol (Loamic, Cutanic, Differentic, Ochric))

Разрез заложен в пределах южно-таежного ландшафта на территории Сатинской учебно-научной базы географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Боровский район Калужской области). Исследована дерново-подзолистая почва на покровных суглинках под кленово-березово-еловым папоротниково-разнотравным лесом. Описание морфологических свойств почвы:

АУ, 0–6(27) см. Неоднородный по цвету: в верхней части серовато-бурый, к нижней части приобретает буровато-серый и более светлый оттенок, свежий, рыхлый, средне-мелкокомковато-ореховатый, легкосуглинистый, пронизан корнями древесной растительности до 2 см в диаметре, граница ясная, волнистая.

ЕL, 16(27)–33(39) см. Неоднородный по цвету: на светло-сером с палевостью фоне обильные контрастные черно-бурые пятна конкреций и слабоконтрастные серовато-светло-бурые пятна, свежий-влажный, плотный, плитчатый, песок заиленный, большое количество железомарганцевых конкреций, небольшое количество корней, переход постепенный.

BEЛ, 33(39)–50 см. Неоднородный по цвету: чередование полос осветленного материала вышележащего горизонта и рыжевато-бурых нижележащего горизонта, свежий, осветленный материал плитчатый, заиленный песок, нижележащий — среднесуглинистый средне-ореховатый, плотный, встречаются железо-марганцевые конкреции, редкие включения корней, переход постепенный.

BT, 50–146 см. Неоднородный по цвету: на рыжевато-буром фоне встречаются светло-серые пятна и полосы, свежий, плотный, среднореховатый, среднесуглинистый, конкреции до 2 мм буро-черные, по граням глинистые и гумусово-глинистые кутаны, встречаются единичные корни диаметром до 2 мм.

Содержание битумоида в почве распределяется по профилю равномерно со слабовыраженным минимумом в элювиальных горизонтах. Разброс значений составляет от 15 до 23 мг/кг. Для гумусового горизонта характерен маслянисто-смолистый тип битумоида, для нижележащих горизонтов — легкий. Суммарное содержание ПАУ в дерново-подзолистой почве уменьшается с глубиной: от 350 нг/г в гумусовом горизонте до 40–70 нг/г в гор. BT. Локальный минимум приурочен к элювиальному горизонту, где суммарное содержание полиаренов не превышает 15 нг/г. Среди ПАУ преобладают фенантрен, гомологи нафталина и дифенил, в единичных пробах встречаются флуорен, хризен, пирен. Фенантреновая ассоциация (более 80% от суммы ПАУ) наблюдается в гумусовом горизонте и во фрагментах гор. EЛ, BEЛ в которых встречается повышенное содержание железо-марганцевых конкреций. Высокая доля дифенила (42%) отмечена в гор. BEЛ, гомологов нафталина (47%) — в гор. BT.

Максимальное суммарное содержание *n*-алканов (около 1 мкг/г) обнаруживается в гумусовом и текстурном горизонтах. Концентрация *n*-алканов в гор. EЛ и BEЛ не превышает 0.2 мкг/г. Среди индивидуальных *n*-алканов преобладают гомологи с нечетным количеством углерода в цепи: мак-

симальный индекс СРІ в гумусовом горизонте 10, в нижележащих горизонтах 2–3, в гор. BT около 5.

По содержанию удерживаемых УВ газов в дерново-подзолистой почве резко выделяется верхний гумусовый горизонт. Содержание метана в нем в различных повторностях имеет очень большой разброс значений — от 30 до 8000 ppmv. Содержание этилена достигает 2 ppmv, а остальных газов в сумме не более 1 ppmv. Ниже по профилю содержание метана резко сокращается и сохраняется на уровне 1.8–2.4 ppmv. Остальные газы не обнаружены.

Таким образом, для исследованных негазообразных УВ в дерново-подзолистой почве характерен элювиально-иллювиальный тип распределения в пределах профиля. Степень выраженности этого типа различна для разных веществ; наиболее явно он прослеживается для полиаренов и алканов, в меньшей степени — для гексановых битумоидов. Характер УВ газов профиля данной почвы имеет резко выраженный поверхностно-аккумулятивный характер.

Разр. 3. Лесостепь.

Темно-серая мицелярно-карбонатная почва (Luvic Retic Greyzemc Phaeozem (Loamic, Pachic))

Разрез приурочен к лесостепному ландшафту (Плавский район Тульской области), находится в 12 км к Ю-З от г. Плавска. Исследована темно-серая мицелярно-карбонатная почва на лёссовидных суглинках под березово-липово-дубовым разнотравным лесом. Морфологическое описание исследованного почвенного профиля:

АУ, 0–24(29) см. Однородный, темно-серый, свежий, слабоуплотненный, внизу — уплотненный; в верхней части структура мелкокомковато-ореховатая с порошистостью, в нижней — мелко-среднореховатая, среднесуглинистый, обильно пронизан корнями, переход ясный, местами постепенный, по цвету, плотности и присыпке, граница слабоволнистая.

АUel, 24(29)–66 см. Неоднородный — темно-серый фон с обильной серо-белесоватой присыпкой; бурые пятна в разной степени насыщенности цветом (от светло-бурых до насыщенно-светло-бурых, преимущественно размытые, диаметром 5–20 см); свежий, уплотненный-плотный, среднесуглинистый, мелко-среднореховатый, структура выражена хуже, чем в вышележащем горизонте, обильная светло-серая присыпка, в левой части передней стенке на глубине 52–59 см и на правой стенке на глубине 44–59 см мощностью 7 см кротовина (продольно вытянута), наполненная бурым материалом из нижележащего горизонта; корней среднее количество, значительно меньше, чем в вышележащем; переход очень постепенный по цвету.

ВЕЛ, 66–82 см. Неоднородный: серо-бурый с буро-серые пятнами (40%), обильная присыпка по граням структурных отдельностей, свежий, уплотненный-плотный, средний суглинистый, мелко-, средне-, крупноореховатый с элементами глыбистости; структура заметно хуже, чем в вышележащем; кутаны по граням структурных отдельностей в среднем количестве; корни редкие и мелкие, переход очень постепенный по цвету.

ВТ, 82–133 см. Неоднородный, но более однородный, чем вышележащий: серо-бурый фон с разными оттенками серого цвета, очень размытый и неконтрастный, книзу буреет; кутаны по граням структурных отдельностей в среднем количестве; свежий, плотный, среднесуглинистый, структура в верхней части, как в вышележащем горизонте, в середине горизонта выражена очень слабо с элементами ореховатости и глыбистости. Корни очень редкие, тонкие, переход резкий по цвету, вскипанию, и карбонатным новообразованиям, граница ровная.

ВСАмс, 133–145 см. Однородный, буровато-палевый, заметно светлее вышележащего, свежий, близкий к влажному, ореховато-глыбистый, уплотненный-плотный, рыхлее вышележащего, среднесуглинистый; немного пористый, карбонатный мицелий в среднем количестве; очень бурно вскипает; корни почти отсутствуют, тонкие.

Сса, 145–215 см. Однородный, светлобуро-палевый, свежий, близкий к влажному, глыбистый с ореховатостью, плотный, среднесуглинистый, пористый, карбонатный псевдомицелий единичный.

В связи с большой мощностью гумусового, гумусово-элювиального, и текстурного горизонтов, для анализа было отобрано по два образца с разных глубин каждого из перечисленных горизонтов. Кроме того, отобраны образцы почвообразующей породы с глубины 145–190 и 190–215 см. В результате относительно обогащенная органическим веществом часть почвенного профиля была представлена четырьмя образцами (гор. АU, АUel), элювиальная часть – одним (гор. ВЕЛ), срединная – двумя (гор. ВТ), почвообразующая порода – также двумя образцами (гор. Сса).

Почвы характеризуются очень низким содержанием гексанового битумоида – в основном <5 мг/кг с максимумом в гумусовом горизонте – до 10 мг/кг. Битумоид равномерно распределен по профилю. Для гумусового горизонта характерен его маслянисто-смолистый тип, для нижележащих горизонтов – легкий. Распределение суммы полиаренов по профилю почвы имеет неравномерный характер: максимальные концентрации (до 260 нг/г) наблюдаются в верхнем гумусовом, переходном гор. АUel и в гор. ВТ, в других горизонтах суммарное содержание ПАУ не превышает 70 нг/г. Среди индивидуальных соединений, как правило, преобладает фенантрен,

встречаются дифенил, гомологи нафталина, флуорен, в единичных пробах – хризен, пирен, бенз(ghi)перилен в следовых количествах. При этом с увеличением содержания ПАУ увеличивается доля фенантрена.

Суммарное содержание *n*-алканов максимально в гумусовом горизонте (2 мкг/г). В нижележащих горизонтах происходит резкое снижение их содержания до 0.3–0.4 мкг/г. При этом заметно преобладают гомологи с нечетным количеством углерода в цепи: индекс СРІ в верхней части гумусового горизонта 8–10, в нижней части профиля 4–6, в почвообразующей породе 7–8.

Суммарное содержание в почве удерживаемых УВ газов в целом невысокое: от 10 ppmv в верхнем гумусовом горизонте, оно резко снижается до 3 ppmv в нижележащих. При этом в верхнем горизонте, как и в подзоле, доля метана составляет всего 42% (4.2 ppmv). Примерно на таком же уровне находится и содержание этилена (5.3 ppmv, 53%). Более тяжелые УВ газы в сумме дают всего 0.5 ppmv, что составляет около 5% от общей суммы. Ниже по профилю сокращается содержание как этилена (0.3–0.1 ppmv или 10–3%), так и тяжелых алканов, которые здесь представлены только этаном в следовых количествах. Содержание метана почти не меняется, но на фоне сокращения содержания остальных УВ газов его доля возрастает до 90–97%.

Таким образом, особенностью исследованной темно-серой почвы является неравномерное распределение индивидуальных негазообразных углеводородных соединений в пределах почвенного профиля на фоне очень низкого (на уровне предела обнаружения) содержания гексанового битумоида. В почвенном профиле наблюдается несколько локальных максимумов и минимумов суммарного содержания ПАУ и *n*-алканов. Как правило, при этом для каждого индивидуального соединения характерна своя глубина локализации максимума и минимума. Такой неравномерный характер распределения углеводородных соединений может быть вызван сложной историей формирования почвенного профиля и особенностями его литологического состава. Распределение различных УВ газов при этом имеет в разной степени выраженный поверхностно-аккумулятивный характер.

Разр. 4. Лесостепь.

Чернозем мицелярно-карбонатный (Haplic Chernozem (Loamic, Pachic))

Разрез заложен в пределах лесостепной зоны на территории Центрально-черноземного заповедника (Курская область) под злаково-разнотравной степью. Исследован чернозем мицелярно-карбонатный на лёссовидных суглинках. Морфологическое описание почвенного профиля:

AU, 0–60 см. Темно-серый, влажный, рыхлый-уплотненный, с 14 см становится уплотненным, мелкокомковато-зернистый, с 45 см становится комковатым с порошистостью, среднесуглинистый, при высыхании местами – с седоватостью, с глубины 45 см встречаются многочисленные капилиты и слепышины, большое количество тонких корней травянистых растений, многочисленные “бусы” по корням в верхней части горизонта (0–14 см), переход заметный по цвету и окраске, граница сильноволнистая.

AB, 60–74 см. Неоднородный: фон буро-темно-серый с темно-серыми пятнами, свежий, уплотненный–плотный, структура комковато-мелкоореховато-мелкопризматическая, слабоуплотненный, средне-тяжелосуглинистый, несколько седеет при высыхании, многочисленные ходы слепышей различного возраста, занимают около 30–40% площади стенки, многочисленные вертикальные ходы червей, заполненные копролитами, много тонких корней травянистых растений, переход заметный по цвету, граница слабоволнистая.

BA, 74–97 см. Неоднородный: преобладает серовато-желто-бурый цвет, пятна темно-серые, буро-серые, желтовато-бурые, свежий, уплотненный–плотный, ореховато-призматическая структура, многопорядковая, средне-тяжелосуглинистый, слепышин – около 80% площади, обильные ходы червей вертикальной направленности с темно-серым материалом; корней – малое количество, переход ясный по вскипанию;

BCAmc, 97–125 см. Палево-светло-бурый, влажный, уплотненный–плотный, неясно и непрочо крупноореховато-глыбистый, среднесуглинистый, пористый; псевдомицелий в количестве до 6 шт. на см², белый, с четкими гранями, единичные корни, редкие ходы червей, изнутри прогумусированные.

Общее содержание гексанового битумоида в почвах не превышает 10 мг/кг; в гумусовом горизонте наблюдается его маслянисто-смолистый тип, в нижележащих горизонтах – легкий. Суммарное содержание ПАУ не превышает 60 нг/г, максимум приурочен к верхнему гумусовому горизонту, в нижележащих горизонтах содержание полиаренов варьирует от 26 до 40 нг/г. Преобладающими соединениями являются дифенил, гомологи нафталина, фенантрен, в некоторых пробах встречаются флуорен, хризен, пирен.

Суммарное содержание *n*-алканов обнаруживает максимум в верхнем гумусовом и мицелярно-карбонатном горизонтах (0.9–0.95 мкг/г). В средней части почвенного профиля их содержание варьирует от 0.4 до 0.5 мкг/г. Во всех горизонтах преобладают гомологи с нечетным количеством углерода в цепи: индекс CPI изменяется от 3.5 до 7 в верхнем горизонте.

Сумма удерживаемых УВ газов в черноземах в отличие от всех описанных выше почв практически не изменяется с глубиной и находится в пределах 3–5 ppmv. При этом слабо изменяется вниз по профилю не только общее количество УВ газов, но и содержание и процентное соотношение индивидуальных УВ газов. Содержание метана составляет 3.8–6.1 ppmv (91–98%), этилена – 0.04–0.33 ppmv (1–6%), более тяжелых УВ газов – 0.02–0.5 ppmv (1–7%).

Таким образом, чернозем выделяется на фоне других исследованных почв более равномерным распределением всех УВ в почвенном профиле и меньшим разбросом значений. Разница между наименьшей и наибольшей концентрациями для гексанового битумоида составляет 3 мкг/г, для суммы ПАУ – 31 нг/г, для *n*-алканов – 0.5 мкг/г, для суммы УВ газов – 1.4 ppmv. Данная особенность может быть вызвана большей гомогенизирующей активностью беспозвоночных и землероев (до 80% слепышин) в почвенном профиле.

Разр. 5. Полупустыня.

Каштановая солонцеватая сегрегационно-карбонатная почва (Sodic Cambisol (Loamic, Protocalcic, Ochric, Bathyprotosalic))

Разрез приурочен к полупустынному ландшафту на территории Богдинско-Баскунчакского заповедника. Исследована каштановая солонцеватая сегрегационно-карбонатная почва на морских суглинках под типчаково-ковыльно-полынной степью. Морфологическое описание почвы:

AJ, 0–12 см. Очень светлый буровато-серый, сухой, рыхлый, в верхних 4–5 см очень рыхлый, из-за пронизанности корнями, слабо оструктурен – комковато-порошистый по корням, с признаками горизонтальной делимости, легкосуглинистый, не вскипает при реакции с 10%-ной HCl, переход ясный по улучшению степени оструктуренности.

ВМК, 12–22(25) см. По цвету как вышележащий, сухой, плотный, хорошо выражена карандашевидная с глыбистостью структура, пористый, пронизан тонкими корнями, легкосуглинистый, по граням – тонкие гумусовые пленки, не вскипает при реакции с HCl переход постепенный по изменению цвета.

ВМsn, 22(25)–38 см. Палево-бурый, темнее вышележащего, сухой, свежий, очень плотный, почти слитой, очень хорошо выраженная призматически-ореховатая структура, очень пористый (пор больше, чем в вышележащем), тяжелосуглинистый, все грани покрыты глинистыми пленками, небольшое количество корней, вскипает при реакции с HCl, но видимые новообразования отсутствуют, переход ясный по цвету и новообразованиям.

Битумоиды

САТnc, 38–65 см. Палево-бурый с белесыми карбонатными новообразованиями, свежий, очень плотный (слитой), хорошо выраженная ореховато-призматическая структура, пористый, тяжелосуглинистый, покрыт темными матовыми “шоколадными” пленками, обильные сегрегационные новообразования – трубочки и белоглазка, переход ясный по цвету и уменьшению пористости.

BCAmc, 65–125 см. Буровато-палевый, светлее вышележащего, сухой, свежий, очень плотный (слитой), в нижней части плотность увеличивается, ореховатый, призмы плохо выражены, но многопорядковые, глинистый, есть единичные тонкие поры, которые часто заполнены карбонатами.

В разрезе из каждого генетического горизонта было отобрано по одному образцу: один образец характеризовал насыщенную гумусом часть почвенного профиля (AJ) и 4 образца – срединную часть (BMK, BMsn, САТnc, BCAmc).

Содержание битумоида (5–13 мг/кг) в почве носит равномерный характер с небольшим увеличением с глубиной, тип битумоида – легкий во всех почвенных горизонтах. Суммарное содержание полиаренов в почве достигает 61 нг/г и наблюдается в гор. BMK, минимальные значения приходятся на текстурно-карбонатный горизонт (15 нг/г). Во всех исследованных пробах преобладает фенантрен, встречаются дифенил, гомологи нафталина, флуорен в единичных пробах встретились – хризен, пирен, тетрафен, бенз(ghi)перилен.

Суммарное содержание *n*-алканов обнаруживается максимум в метаморфических и текстурно-карбонатных горизонтах (0.71–0.85 мкг/г). В гумусовом и переходном к почвообразующей породе горизонтах их содержание составляет 0.15–0.30 мкг/г. Значения индекса CPI относительно невелики и варьируют от 1.5 до 2.1. Максимальные концентрации, в целом, приходятся на соединение с 29 атомами углерода в цепи.

Особенности углеводородного состояния исследованной каштановой почвы слабо отличаются от углеводородного состояния исследованного чернозема: все УВ характеризуются низкими концентрациями, но разброс значений в пределах профиля больше в случае каштановой почвы. Разница между наименьшей и наибольшей концентрацией гексанового битумоида в почве составляет 8 мкг/г, для суммы ПАУ – 46.5 нг/г, для *n*-алканов – 6.9 мкг/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше данные позволяют рассмотреть особенности параметров нативного углеводородного состояния изученных фоновых почв.

Фоновое содержание гексанового битумоида в исследованных автоморфных почвах не превышает 25 мг/кг (табл. 1). Максимальные медианные концентрации (20 мг/кг) характерны для дерново-подзолистой почвы.

По направлению от таежных ландшафтов к лесостепным и степным наблюдается уменьшение разброса значений концентраций гексанового битумоида в почвах. Для подзола разброс значений составляет <5–24 мг/кг, для дерново-подзолистой почвы – 20 и 15–25 мг/кг, для серой-лесной и чернозема – <5–9 мг/кг, для каштановой почвы – 8–13 мг/кг. Наблюдаемая тенденция может быть вызвана особенностями органического вещества почв, а именно контрастностью групп гумусовых веществ формирующихся в почвах различных биоклиматических условиях.

Содержание гексанового битумоида в горизонтах исследованных почв слабо дифференцировано по профилю. В гумусовом горизонте, как правило, наблюдается небольшой максимум. Наиболее гомогенным в пределах почвенного профиля по содержанию гексанового битумоида является чернозем, наименее – подзол.

Тип гексанового битумоида гумусовых горизонтов, преимущественно, легкий. В гумусовом горизонте исследованной дерново-подзолистой почвы и в верхних гумусовых горизонтах чернозема (0–14 см) и серой почвы (0–5 см) тип битумоида слегка окисленный – маслянисто-смолистый. Тип битумоида нижележащих горизонтов всех исследованных почв – легкий. Смолистый тип битумоида не обнаружен ни в одном из отобранных почвенных образцов.

Полициклические ароматические углеводороды

Изученные 11 индивидуальных ПАУ были идентифицированы во всех почвенных горизонтах изученных разрезов. Их суммарное содержание изменяется, в основном, от 7 до 60 нг/г, составляя <1% от массы гексанового битумоида. В единичных случаях сумма полиаренов в почвах была больше 100 нг/г. Такое увеличение наблюдалось в гумусовом горизонте дерново-подзолистой почвы (353 нг/г) и в гумусовом и срединных горизонтах темно-серой почвы (244–260 нг/г). В последних случаях ПАУ были на 80–95% представлены фенантеном, который, вероятно, наследовался от породы.

Специфической приуроченности тех или иных индивидуальных ПАУ к каким-либо типам почв или почвенным горизонтам не отмечено. Преобладающими соединениями для всех исследованных почв являются фенантрен, гомологи нафталина, дифенил. В единичных пробах подзолов встречены в следовых количествах флуорен, хри-

Таблица 1. Содержание битумоидов и ПАУ в исследованных почвах

Группы горизонтов	Горизонты	Глубина, см	Гексановый битумоид, мг/кг	Сумма ПАУ, нг/г	Флуорен и дифенил, нг/г	Гомологи нафталина, нг/г	Фенантрен и антрацен, нг/г	Пирен, хризен, тетрафен, нг/г	Бенз(а)пирен Бенз(ghi)-перилен, перилен, нг/г
Средняя тайга. Разр. 1. Подзол иллювиально-железистый, контактно-осветленный, контактно-элювируванный, постагрозный на двухчленных отложениях									
Гумусовые	ау,ра	6–13	18	26.6	0	15.4	0.3	1.1	4.99
Элювиальные	Е	13–17	12	25.9	4.8	21.9	0–2.2	1.8	0
Срединные	ВF, ек	17–31	5–6	7.7–13.1	1.0–4.4	6.7–7.4	0–1.2	0	0
Подстилаящая порода	Del, Di	31–70	6–24	7.3–52.6	0	6.8–17.4	0.6–32.7	0.6–2.5	0
Южная тайга. Разр. 2. Дерново-подзолистая типичная почва									
Гумусовые	АУ	0–27	20	353	22	19.2	284	25.0	10.65
Элювиальные	ЕL, ВЕL	27–100	15–23	15–56	0–23	4.16–10.78	9–53	0–3	0–4
Срединные	ВТ	100–180	20	37–72	11–27	7–18	8–38	0	0–3.78
Лесостепь. Разр. 3. Темно-серая мицелярно-карбонатная									
Гумусовые	АU, АUel	0–66	6–9	51–244	11–32	6–11	18–224	0–8	0–5.3
Элювиальные	ВЕL	66–82	<5	38	16	5	17	1	
Срединные	ВТ, ВСАms	82–145	<5–6	38–260	1–5	6–9	30–249	0–1	
Подстилаящая порода	Сса	145–215	<5	23–27	0–2	5–7		1–2	0–4.6
Лесостепь. Разр. 4. Чернозем мицелярно-карбонатный									
Гумусовые	АU	0–60	6–9	29–57	7–30	6–20	1–16	0–5	0
Срединные	АВ, ВСАms	74–125	6–9	26–40	1–2	7–13	17–23	1	0
Полупустыня. Разр. 5. Каштановая солонцеватая сегрегационно-карбонатная									
Гумусовые	АJ	0–12	8	46	3	7	34	0	2.6
Срединные	ВМК, ВМsn, САТnc	12–65	<5–13	15–61	7–10	3–9	10–41	0–1	0–4.1

зен и пирен. Практически во всех почвенных горизонтах дерново-подзолистой, серой, чернозема и каштановой почв встречается флуорен (от 2 до 14% от суммы ПАУ); дополнительно в следовых количествах в черноземе были обнаружены хризен и пирен, в серой и каштановой почвах — пирен, в дерново-подзолистой — бенз(а)пирен. Двухъядерные соединения дифенил и флуорен в сумме составляли от <1 до 5 нг/г в подзоле, до 30 нг/г в дерново-подзолистой, темно-серой почвах и черноземе и до 10 нг/г в каштановой почве. Суммарное содержание гомологов нафталина изменялось от 7 до 35 нг/г в подзоле, от 4–6 до 11–20 нг/г в дерново-подзолистой, темно-серой почве и черноземе, от 3 до 9 нг/г в каштановой почве. Трехъядерные ПАУ всюду представлены исключительно фенантrenom, уровни концентраций которого составляли от <1 до 14 нг/г в подзоле, от 8–17 до 284 нг/г в дерново-подзолистой и темно-серой почве, 1–23 нг/г в черноземе и 10–41 нг/г в каштановой почве. Четырехъядерные ПАУ (пирен, хризен и тетрафен) суммарно присутствовали во всех почвах в количестве от <1 до 3 нг/г, и только в гумусовом горизонте дерново-подзолистой почвы — до 25 нг/г. Пяти-, шестиядерные ПАУ в почвах практически отсутствовали. Следы бенз(а)пирена (от <1 до 9 нг/г) встречались только в гумусовых горизонтах дерново-подзолистой почвы. Бенз(ghi)перилен в количестве от <1 до 3–7 нг/г был зафиксирован в единичных пробах гумусовых горизонтов подзола средней тайги, а также в гумусовом горизонте и подстиляющей породе темно-серой почвы.

Алканы

Разброс уровней концентрации алканов в минеральных горизонтах почв разных типов примерно одинаков (мкг/г): в подзолах 0.4–0.7; в дерново-подзолистой почве 0.2–1.0; в темно-серой почве 0.4–2.1; в черноземе 0.5–1.0; в каштановой почве 0.3–0.9 (табл. 2, рис. 1). Высокое содержание этой группы УВ в верхнем органогенном горизонте подзола (38 мкг/г, разр. 1) определяется тем, что горизонт состоит из слаборазложившихся растительных остатков с высоким содержанием липидов, являющихся основным источником алифатических УВ в почвах.

Вниз по профилю исследованных почв происходит повышение доли линейных алканов в составе органического вещества. Для подповерхностных горизонтов лесных почв (начиная с элювиальных) относительное повышение короткоцепочечных и четных *n*-алканов указывает на увеличение вклада микробной биомассы (преимущественно бактериальной) в состав почвенных УВ [2]. Сходная закономерность, хотя и менее выраженная, наблюдается для чернозема. В каштановой почве состав алканов слабо меняется по профилю — начиная с

гумусового горизонта, доля микробных липидов высокая. В глубоких горизонтах доля длинных нечетных *n*-алканов, являющихся биомаркерами высших растений, снова увеличивается, что можно объяснить присутствием реликтовых органических остатков.

Гомологическое распределение индивидуальных алканов в гумусовых горизонтах почв имеет одинаковую особенность (рис. 1). В подзоле, дерново-подзолистой, темно-серой почве и в черноземе алканы представлены метиленовыми цепочками C_{23} – C_{33} с нечетным числом атомов; максимум приходится на соединение C_{27} для подзола, дерново-подзолистой и темно-серой почвы, на соединение C_{31} — для чернозема. Коэффициент CPI составляет от 7 до 17. В гумусовом горизонте каштановой почвы заметную роль играют УВ с более короткими цепочками (C_{14} – C_{22}) и четным числом атомов. Количественно выделяются максимумы C_{18} , C_{27} , C_{29} , C_{31} . Коэффициент CPI снижается до 2. Ниже гумусового горизонта характер распределения алканов во всех типах почв существенно меняется: отчетливо выделяются две совокупности цепочек с C_{14} – C_{24} (максимумы C_{16} и C_{18}), и C_{25} – C_{33} (максимумы C_{27} , C_{29} , C_{31}). Коэффициент CPI от 2–3 до 5–7.

Основными источниками поступления *n*-алкана C_{23} в почвы считаются моховые сообщества, C_{27} – C_{29} — кустарниковые и древесные сообщества, C_{31} — травянистые растения [27, 32, 33, 36, 37]. Вместе с тем показано, что доминирование именно этих соединений в перечисленных типах растительных сообществ не является строгим; могут наблюдаться отклонения в длине углеродной цепи в связи с биodeградацией соединений в почве, с особенностями видовой изменчивости растений и др. Возможно, что в исследованных почвах (подзоле, дерново-подзолистой и серой) преобладание соединений с разным количеством атомов углерода на разных глубинах может свидетельствовать об изменении растительности в разные эпохи почвообразования. В частности, в серых почвах изменение преобладающего алкана C_{27} на C_{31} на глубине 23 см может указывать на большее участие травянистой растительности в составе сообществ в предыдущие эпохи почвообразования.

Удерживаемые углеводородные газы

Все изученные газы (метан, этилен, этан, пропан и *n*-бутан) встречаются в исследованных почвах с разной частотой (табл. 3). Метан в том или ином количестве обнаружен во всех исследованных почвах по всему профилю. Однако следует заметить, что его содержания на уровне первых прртv в общем соответствуют содержанию метана в атмосферном воздухе, определенном нами не-

Таблица 2. Содержание нормальных и *изо*-алканов в исследованных почвах

Группы горизонтов	Горизонт	Глубина, см	ΣC_{14-35} , мкг/г	$C_{1-15} +$ C_{1-16} , мкг/г	Пристан Фитан	$\frac{C_{\Sigma 16-23}}{C_{\Sigma 24-35}}$	СРІ	Преобладающее соединение
Разр. 1А. Подзол иллювиально-железистый, постагрогенный на двучленных отложениях								
Органогенные	О	0–10	38.52	0.13	0.8	0.1	17.0	C27
Элювиальные	Ера	10–13(19)	0.44	0.6	0.4	0.5	3.0	C27
Срединные	BF	13(19)–37	0.64	0.12	0.5	1.4	1.8	<i>i</i> -C16
Подстилаящая порода	D1	37–63(100)...	0.59	0.10	0.5	1.9	2.0	C16
	D2	63(100)–100...	0.69	0.11	0.6	2.4	1.9	C18
Разр. 2. Дерново-подзолистая типичная почва								
Гумусовые	AY	0–16(27)	0.91	0.03	0.4	0.2	10.4	C27
Элювиальные	EL	16(27)–33(39)	0.15	0.02	0.4	1.3	2.1	C18
	BEL	33(39)–50	0.15	0.01	0.5	1.3	1.8	C18
Срединные	BEL	50–100	0.20	0.02	0.4	0.7	3.1	C29
	BT	100–150	0.97	0.08	0.7	1.0	4.9	C27
	BT	150–180	0.63	0.06	0.6	1.0	4.7	C27
Разр. 3. Темно-серая мицелярно-карбонатная								
Гумусовые	AU	0–5	2.08	0.06	0.4	0.1	9.9	C27
	AU	5–24(29)	0.80	0.04	0.3	0.2	7.9	C27
	AUel	24(29)–33	0.41	0.03	0.3	0.4	4.9	C31
	AUel	33–66	0.49	0.06	0.4	0.8	3.6	C31
Элювиальные	BEL	66–82	0.38	0.04	0.4	0.5	3.6	C31
	Срединные	BT	82–100	0.54	0.05	0.6	0.8	3.7
BT		100–133	0.68	0.05	0.6	0.4	5.8	C31
BCAmc		133–145	0.50	0.01	0.2	0.1	7.6	C31
Подстилаящая порода	Cca	145–190	0.87	0.04	0.3	0.4	7.4	C31
	Cca	190–215	0.37	0.01	0.1	0.2	6.8	C31
Разр. 4. Чернозем мицелярно-карбонатный								
Гумусовые	AU	0–14	0.95	0.02	0.3	0.1	7.2	C31
	AU	14–45	0.53	0.02	0.2	0.3	4.5	C31
	AU	45–60	0.51	0.01	0.5	0.3	3.9	C31
Срединные	BA	74–97	0.46	0.03	0.4	0.3	3.6	C31
	BCAmc	97–125	0.89	0.07	0.6	0.5	4.1	C31
Разр. 5. Каштановая солонцеватая сегрегационно-карбонатная								
Гумусовые	AJ	0–12	0.30	0.02	0.3	0.6	2.1	C29
Срединные	BMK	12–22(25)	0.53	0.04	0.6	0.6	2.2	C29
	BMSn	22(25)–38	0.71	0.03	0.6	0.3	2.1	C29
	CATnc	38–65	0.85	0.07	0.7	0.6	1.8	C27
	BCAmc	65–125	0.16	0.01	0.5	0.4	1.6	C29

однократно эмпирически. Поэтому присутствие метана в таких количествах по всему профилю не следует рассматривать как признак какого-либо почвенного или геологического процесса.

Наиболее высокие уровни содержания УВ газов в целом приурочены к органогенным и гумусовым горизонтам. Вероятно, это говорит о том, что все исследованные газы имеют преимущественно автохтонную природу и в целом процессы образования УВ газов преобладают над процессами их редуцирования. Также общим для всех исследованных почв является то, что метан, этилен и тяжелые УВ газы, как правило, распределяются по-разному.

Средние значения содержания УВ газов чаще всего достигают первых единиц ppmv, причем 80–100% из них обычно – метан. Доля метана резко сокращается (до 40–50%) только в верхних горизонтах лесных почв за счет увеличения содержания этилена. Это в целом согласуется с литературными данными и нашими исследованиями, которые показывают, что этилен, являясь фитогормоном, образуется в лесных биоценозах в большом количестве. Исключением в нашем исследовании является дерново-подзолистая почва.

Сравнение параметров нативного углеводородного комплекса в гумусовых горизонтах почв разного типа приведено в табл. 4.

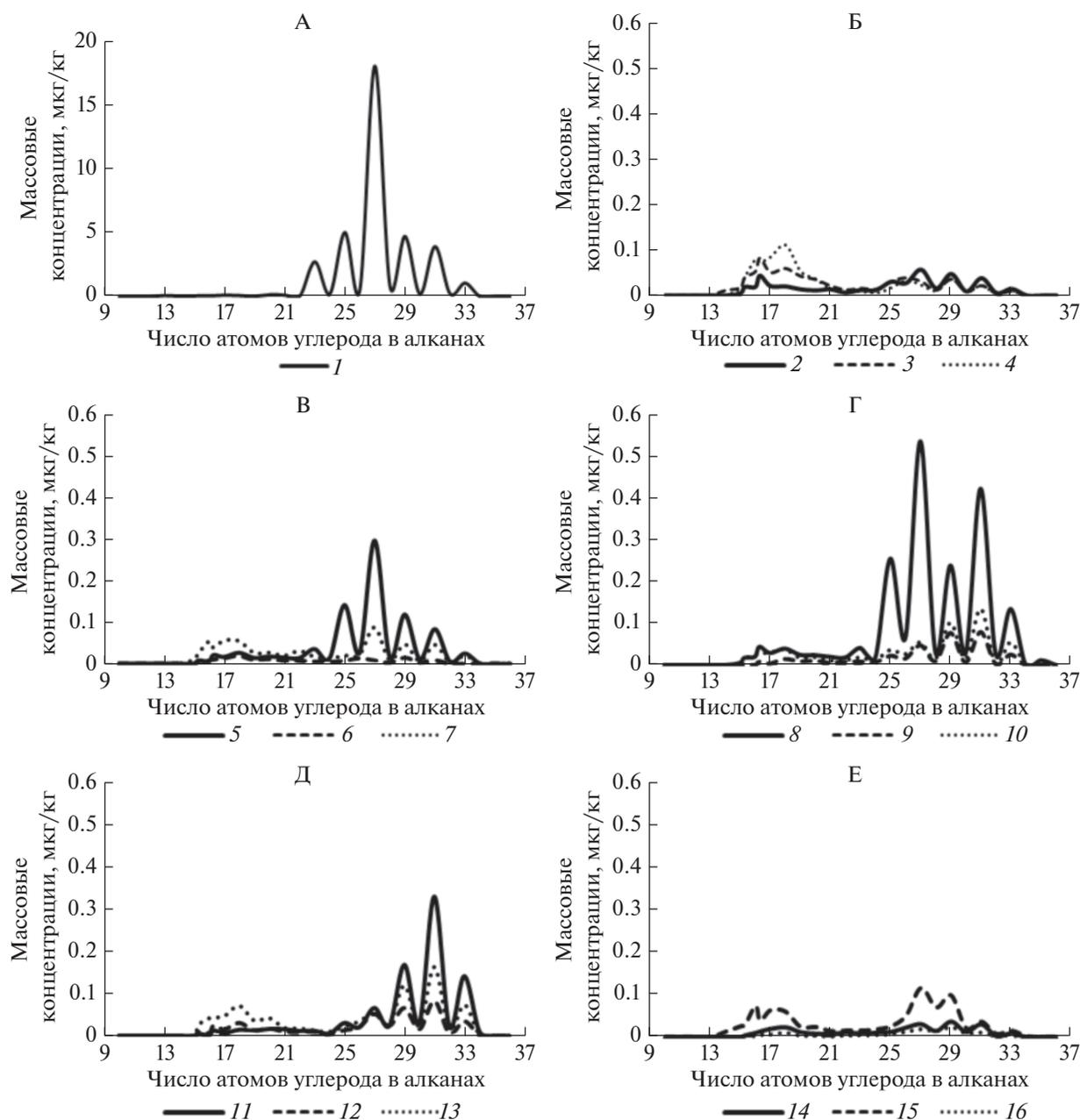


Рис. 1. Распределение массовых концентраций алканов в почвах, формирующихся в различных биоклиматических условиях. Ключевые почвенные разрезы: А, Б – подзол, разр. 1; В – дерново-подзолистая, разр. 2; Г – серая-лесная, разр. 3; Д – чернозем, разр. 4; Е – каштановая, разр. 5. Генетические почвенные горизонты: 1 – О; 2 – Е; 3 – ВF; 4 – D; 5 – АУ; 6 – ВЕL; 7 – ВТ; 8 – АУ; 9 – ВТ; 10 – Сса; 11 – АУ; 12 – АВ; 13 – ВСAmc; 14 – АJ; 15 – САТnc; 16 – ВСAmc.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеводородные комплексы исследованных фоновых почв, приуроченных к различным биоклиматическим условиям, имеют много общих черт. Все они характеризуются очень низким, часто следовым, содержанием всех УВ компонентов. Фоновое содержание битумоида не превышает 25 мг/кг (в большинстве случаев <5 мг/кг) и слабо дифференцировано в пределах почвенного

профиля; в гумусовом горизонте, как правило, наблюдается слабовыраженный максимум. Тип гексанового битумоида верхних гумусовых горизонтов маслянисто-смолистый, нижележащих горизонтов – легкий.

Среди полиаренов в почвах находятся, в основном, легкие двух- и трехъядерные соединения: дифенил, нафталины, фенантрен. Суммарные содержания ПАУ в пределах почвенного профиля обычно не превышают 60 нг/г в единичных

Таблица 3. Содержание углеводородов в удерживаемых газах исследованных почв

Группы горизонтов	Горизонт	Глубина, см	Сумма	Метан	Этилен	Тяжелые газы C ₂ -C ₄
			ppmv (в скобках – доля от суммы УВ, %)			
Разр. 1. Подзол иллювиально-железистый, контактно-осветленный, контактно-элювиированный, постагрогенный на двучленных отложениях						
Органогенные	О	0–6	64	26.2(41)	33.6(52)	4.1(6)
Гумусовые	ay, pa	6–13	11	5.9(52)	4.6(41)	0.8(7)
Элювиальные	Е	13–17	8	6.0(80)	0.5(7)	1.0(14)
Срединные	BF, ek	17–31	8	6.1(82)	0.4(5)	1.0(13)
Подстилаящая порода	Del, Di	31–70	5	4.1(93)	0.2(4)	0.2(3)
Разр. 2. Дерново-подзолистая типичная почва						
Гумусовые	AУ	0–27	3997	3994(99.9)	2(0.1)	0.8(0)
Элювиальные	EL, BEL	27–100	2	2(100)	0(0)	0(0)
Срединные	BT	100–180	2.3	2.4(100)	0(0)	0(0)
Разр. 3. Темно-серая мицелярно-карбонатная						
Гумусовые	AU	0–29	10	4.2(42)	5.3(53)	0.5(5)
Срединные	AUel, BEL, BT	29–66 66–123	2.7 2.9	2.5(90) 3(96)	0.3(10) 0.1(3)	0(0) 0.02(1)
Разр. 4. Чернозем мицелярно-карбонатный						
Гумусовые	AU	0–60	6.7	6.1(91)	0.1(1)	0.5(7)
Срединные	AB BA BCAmc	60–74 74–97 97–125	3.9 5.9 4.2	3.8(98) 5.5(93) 4.1(98)	0.05(1) 0.3(6) 0.04(1)	0.02(1) 0.08(1) 0.04(1)

Таблица 4. Сравнение параметров нативного углеводородного комплекса в гумусовых горизонтах исследованных почв

Параметр	Почва				
	подзол	дерново-подзолистая	темно-серая	чернозем	каштановая
Гексановый битумоид, мг/кг	18	20	6–9	6–9	8
Сумма 11 ПАУ, мг/кг	0.03–0.05	0.35	0.05–0.2	0.03–0.06	0.05
Гомологи нафталина, мг/кг	0.02–0.04	0.02	0.006–0.01	0.006–0.02	0.007
Фенантрен, мг/кг	<0.001–0.01	0.3	0.002–0.2	0.001–0.02	0.03
Пирен, хризен, тетрафен, мг/кг	0.001–0.003	0.03	<0.001–0.008	<0.001–0.005	<0.001
Алканы $\Sigma C_{10}-C_{36}$, мг/кг	39	0.9	2.1	0.95	0.3
Пристан/фитан	0.8	0.4	0.3–0.4	0.2–0.5	0.3
СРІ	17	10	10	7	2
Метан, ppmv	6	3900*	4	6	–
ΣC_2-C_4 , ppmv	1	1	<1	<1	–
Этилен, ppmv	5	2	5	<1	–

* Аномалия неясного происхождения.

случаях до 350 нг/г). Распределение ПАУ в почвенных горизонтах носит аккумулятивный характер, максимальные концентрации приурочены к гумусовым горизонтам.

Разброс уровней концентрации алканов в почвах разного типа примерно одинаков (мкг/г): в подзолах 0.4–0.7, в отдельных случаях (органогенных горизонтах) до 38 мкг/г; в дерново-подзолистой почве 0.2–1.0; темно-серой почве 0.4–2.1; черноземе 0.5–1.0; каштановой почве 0.3–0.9. Распределение концентраций нормальных алканов в почвах разных биоклиматических зон как в

гумусовых, так и нижележащих горизонтах имеет много общего.

Определенные различия в содержании и профильном распределении в зависимости от типа почв демонстрируют в основном УВ газы.

Литобарьерный подзол отличается от всех исследованных почв присутствием почти всех газов по всему профилю. Дерново-подзолистая почва из-за более тяжелого и менее проницаемого профиля характеризуется резким поверхностным максимумом содержания газов, а также минимальным содержанием тяжелых УВ газов. В тем-

но-серой и черноземной почвах часть тяжелых газов (этилен и этан) присутствует практически по всему профилю, но более тяжелые газы — только в поверхностных горизонтах. При этом, если в темно-серой почве поверхностно-аккумулятивный характер распределения очевиден для всех УВ газов, то в черноземе (в отличие от всех рассмотренных почв) все присутствующие по всему профилю газы (метан, этилен, этан) обнаруживают второй максимум в средней части профиля, причем для этилена он абсолютный по профилю.

В целом, проведенное исследование показало, что присутствие УВ в почвах — это их имманентное свойство, обусловленное, в том числе, природными факторами почвообразования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00193).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А.* Спектрофлуориметрические методы анализа полициклических ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 215 с.
2. *Анохина Н.А., Демин В.В., Загородняя Ю.А.* Состав *n*-алканов и *n*-метил-кетонов в почвах парковой зоны Москвы // Почвоведение. 2018. № 6. С. 1–6.
3. *Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Габов Д.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах фоновых территорий // Вестник ИБ. 2004. № 8. С. 6–10.
4. *Габов Д.Н., Безносиков В.А.* Полициклические ароматические углеводороды в тундровых почвах республики Коми // Почвоведение. 2014. № 1. С. 30–38.
5. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М.* Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глеватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.
6. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Яковлева Е.В.* Закономерности формирования полициклических ароматических углеводородов в почвах северной и средней тайги // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1334–1343.
7. *Геннадиев А.Н., Дельвиг С., Касимов Н.С., Теплицкая Т.А.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах фоновых территорий и природных педогенез // Мониторинг фоновых загрязнений природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1989. Вып. 5. С. 149–161.
8. *Геннадиев А.Н., Киселева А.Ю., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А.* Влияние геологического фактора на полиарены в почвах // Почвоведение. 2018. № 8. С. 977–984.
9. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Жидкин А.П. и др.* Факторы и модификации углеводородного состояния почв // Почвоведение. 2015. № 11. С. 1314–1329.
10. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Жидкин А.П., Ковач Р.Г.* Углеводородное состояние почв фоновых таежных ландшафтов (Юго-Западная часть Устьянского плато) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2016. № 3. С. 90–97.
11. *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. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15100020>
12. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под ред. Геннадиева А.Н. и Пиковского Ю.И. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996. 188 с.
13. *Жидкин А.П., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С.* Поступление и поведение полициклических ароматических углеводородов в пахотных, залежных и лесных почвах таежной зоны (Тверская область) // Почвоведение. 2017. № 3. С. 311–320. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17030133>
14. *Ильичев Р.Б., Вакуленко М.В., Жариков С.Н., Ильичев Б.А.* Содержание битумоидов в зональных почвах Европейской России // Почвоведение. 2001. № 11. С. 1392–1401.
15. *Краснопеева А.А.* К методике люминесцентного анализа нефтепродуктов в почвах // Сб. мат-лов 2-й междунар. научн. конф. “Современные проблемы загрязнения почв”. М., 2007. Т. 2. С. 200–203.
16. *Краснопеева А.А.* Природные битумоиды в почвах лесной зоны: люминесцентная диагностика и уровни содержания (Сатинский полигон МГУ) // Почвоведение. 2008. № 12. С. 1453–1465.
17. *Краснопеева А.А., Пузанова Т.А.* Геохимический углеводородный фон в почвах южной тайги // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2011. № 3. С. 33–40.
18. *Левит А.М.* Анализ газа и дегазация при разведке нефтяных, газовых и угольных месторождений. М.: Недра, 1974. 223 с.
19. *Никифорова Е.М., Теплицкая Т.А.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах Валдайской возвышенности // Почвоведение. 1979. № 9. С. 89–101.
20. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Оборин А.А., Пузанова Т.А., Краснопеева А.А., Жидкин А.П.* Углеводородное состояние почв на территории нефтедобычи с карстовым рельефом // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1314–1323.
21. *Ровинский Ф.Я., Афанасьев М.И., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Полициклические ароматические углеводороды в природных средах фоновых районов // Мониторинг фоновых загрязнений природных сред. 1990. Вып. 6. С. 3–14.
22. *Солнцева Н.П.* Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 376 с.
23. *Цибарт А.С., Геннадиев А.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в фоновых и пирогенных почвах Приильменской низменности (Полистовский заповедник) // Наука и современность. 2010. С. 32–37.
24. *Шурубор Е.И., Геннадиев А.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в орошаемых почвах

- Черных Земель (Калмыкия) // Почвоведение. 1992. № 2. С. 97–111.
25. Яковлева Е.В., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Габов Д.Н. Закономерности биоаккумуляции полициклических ароматических углеводородов в системе почва–растения биоценозов северной тайги // Почвоведение. 2012. № 3. С. 356–367. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14060124>
 26. Belis C.A., Offenthaler I., Weiss P. Semivolatiles in the forest environment: the case of PAHs // Plant Ecophysiology. Organic Xenobiotics and Plants. 2001. Part 1. P. 47–73. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9852-8_3
 27. Bush R.T., McInerney F.A. Influence of temperature and C4 abundance on *n*-alkane chain length distributions across the central USA // Org. Geochem. 2015. V. 79. P. 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.12.003>
 28. Gocke M., Kuz'yakov Y., Wiesenberger G.L.B. Differentiation of plant derived organic matter in soil, loess and rhizoliths based on *n*-alkane molecular proxies // Biogeochemistry. 2013. V. 112. № 1–3. P. 23–40. <https://doi.org/10.1007/s10533-011-9659-y>
 29. Krauss M., Wilcke W., Zech W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate // Environ. Poll. 2000. V. 110. P. 79–88. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00280-8)
 30. Lai D.Y.F. Methane Dynamics in Northern Peatlands: A Review // Pedosphere. 2009. V. 19. № 4. P. 409–421. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(09\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(09)00003-4)
 31. Li Y., Xiong Y. Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distributions and isotope profiles of long-chain *n*-alkanes // Marine Poll. Bull. 2009. V. 58. P. 1868–1873. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.07.020>
 32. Meyers P.A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes // Org. Geochem. 2003. V. 34. P. 261–289. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7)
 33. Meyers P.A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments // Org. Geochem. 1993. V. 20. P. 867–900. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-P](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-P)
 34. Serrano-silva N., Sarria-guzman Y., Dendooven L., Luna-gudo M. Methanogenesis and Methanotrophy in Soil: A Review // Pedosphere. 2014. V. 24. № 3. P. 291–307. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(14\)60016-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(14)60016-3)
 35. Wilcke W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil – a Review // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2000. V. 163. P. 229–248. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6)
 36. Zech M., Buggle B., Leiber K., Markovic S., Glaser B., Hambach U., Huwe B., Stevens T., Sumegi P., Wiesenberger G., Zoller L. Reconstructing Quaternary vegetation history in the Carpathian Basin, SE Europe, using *n*-alkane biomarkers as molecular fossils: projects and possible solutions, potential and limitations // Quatern. Sci. J. 2009. V. 58. P. 148–155.
 37. Zech M., Krause T., Meszner S., Faust D. Incorrect when uncorrected: Reconstructing vegetation history using *n*-alkane biomarkers in loess-paleosol sequences—A case study from the Saxonian loess region, Germany // Quaternary Int. 2013. V. 296. P. 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.01.023>

Parameters of Native Hydrocarbon Status of Soils of Different Bioclimatic Zones

Yu. I. Pikovskii^{1, #}, M. A. Smirnova¹, A. N. Gennadiev¹, Yu. A. Zavgorodnyaya¹,
A. P. Zhidkin¹, R. G. Kovach¹, and T. S. Koshovskii¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

[#]e-mail: lummg@mail.ru

To obtain the characteristics of the native component of hydrocarbon status of soils in different bioclimatic zones, representative soil pits were studied on the territory of the East European Plain within the middle and southern taiga, forest-steppe, and semi-desert. The samples were analyzed for the content of hexane bitumoids, normal and iso-alkanes (C₁₄–C₃₅), individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs, polyarenes) and soil hydrocarbon gases. It has been found that in different bioclimatic zones the distribution of concentrations of the parameters of the native hydrocarbon status of soils is rather similar. For the background soils forming on watershed surfaces, the following contents of native compounds have been found: up to 25 (often less than 5) ppm of hexane bitumoid, not more than 60 ppb of the sum of 11 PAHs, the amount of individual *n*-alkanes was not more than 1 ppb. Polyarenes are presented mainly by the lightest two and three-ring compounds. The content of hydrocarbon gases retained by the soil varies widely. In 100% of cases, methane is the most common (from 1.8 to 3994 ppmv, 5.14 ppmv on average). Ethylene is less common (0.04–54.5 ppmv, and 4.1 ppmv on average). Heavier alkane gases are even less common and are present in amounts ranging from 0.02 to 4.09 ppmv (on average 0.53 ppmv).

Keywords: bitumoids, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkanes, retained hydrocarbon gases