

ДЕГРАДАЦИЯ,
ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.417

**ИНДИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ИСТОЧНИКОВ
ПОЛИАРЕНОВ В ПОЧВАХ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ (ТЕРРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ,
ВОЛГОГРАДСКАЯ ОБЛАСТЬ)**

© 2021 г. А. Д. Белик^{а, *}, А. Н. Геннадиев^а, Т. С. Кошовский^а

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

*e-mail: ms.anna.belik@gmail.com

Поступила в редакцию 07.04.2020 г.

После доработки 19.05.2020 г.

Принята к публикации 24.10.2020 г.

Исследован полиареновый комплекс почв и проведена количественная оценка источников ПАУ в почвах на территории с разнородным техногенным воздействием в районе г. Жирновск, Волгоградская область. Объектами явились почвы на водораздельных поверхностях в пределах территории нефтегазового месторождения, в том числе сельскохозяйственных угодий, а также почвы поймы, почвы города и нефтезагрязненные почвы. Концентрации ПАУ варьируют, преобладающими являются легкие ПАУ, гомологи нафталина и фенантрен; тяжелые ПАУ выявлены в количестве до 78.5 нг/г и в основном на городской территории. Для целей индикации и количественной оценки источников использована модель положительного матричного разложения (Positive Matrix Factorization, PMF). Выявлены следующие источники ПАУ: эманационный, нефтеинъекционный старый, нефтеинъекционный свежий, транспортный, коммунальный газово-пирогенный, коммунальный древесно-пирогенный, биогеохимический. Они обуславливают соответственно следующие ассоциации ПАУ в почвах: дифениловую, антрацен-хризеновую, хризен-нафталиновую, флуорен-бенз(ghi)периленовую, тетрафен-бенз(ghi)периленовую, пирен-антрацен-бенз(a)пиреновую, фенантреновую.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, источники загрязнения, рецепторные модели, черноземы текстурно-карбонатные, Calcic Chernozems

DOI: 10.31857/S0032180X21050038

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) распространены практически повсеместно. Они образуются в результате техногенного сжигания топлива для нужд транспорта, отопления и промышленности, природных пожаров, вулканизма, а также разложения органических остатков. Кроме того, ПАУ являются естественным компонентом горных пород и в особенности горючих полезных ископаемых. Состав и количество ПАУ в различных средах варьирует в зависимости от состава исходного вещества и количества энергии, затрачиваемой на превращение его в ПАУ, с чем связаны индикаторные свойства этих соединений [5, 9, 38].

Одной из актуальных эколого-геохимических проблем, связанных с загрязнением почв полиаренами, является установление и оценка источников ПАУ в почвах по составу полиаренов. Существует несколько типовых ситуаций, для которых можно решать эту проблему. Это, во-первых,

целенаправленный поиск, выделение и оценка воздействия на почвы определенного индивидуального источника [5]. Также бывает необходимо выявить и оценить источник, хронологически отдаленный от ситуации, наблюдаемой в настоящее время. В этом случае объектом изучения могут быть полиарены, находящиеся в погребенных почвах, либо в педогенном материале внутри каких-либо природных образований, например, ледяных жил [36].

Актуальной задачей, решаемой в данном исследовании, является выявление пространственной дифференциации и определение количества вклада множества источников в состав ПАУ в почвах.

Эффективный метод индикации источников ПАУ по их составу в почвах — это использование рецепторных моделей. В рецепторные модели вводится информация о соотношении содержания различных поллютантов в природном объекте, после чего с помощью статистического анали-

за дается количественная оценка источников. Эти модели предполагают, что поллютанты со сходной реакцией на воздействие того или иного фактора, могут быть сгруппированы по факторам, каждый из которых связан с источником или типом источника [22, 23]. Данные, на которых основано моделирование, обычно представляют собой результаты анализа образцов, собранных по сетке пробоотбора или по временным рядам [22]. К рецепторным моделям относятся, например, анализ главных компонент, сопряженный с множественной линейной регрессией (PCA-MLR), модель положительного матричного разложения (PMF) [14, 15, 25, 27, 35], модель Unmix [17, 30] и др.

Данная работа посвящена индикации и количественной оценке источников ПАУ по их составу в почвах на территории с разнородным техногенным воздействием, расположенной в Жирновском районе Волгоградской области. Была использована модель PMF, которая позволяет вычислять количественный вклад источников по данным о загрязнении. В районе исследования на ограниченной территории компактно присутствуют такие факторы техногенного воздействия, как нефтедобыча, сельское хозяйство, городская инфраструктура, крупные дороги. Территория также разнообразна по природным условиям и включает водораздельные поверхности и речную долину. Новизна данной работы заключается в комплексном анализе разнообразных идентифицируемых источников полиаренов. Модели опробовались на почвенных данных, что также крайне редко обсуждается в литературе.

Целью исследования является индикация и количественная оценка различных источников полиаренов в почвах по их составу и свойствам методом моделирования PMF на примере относительно небольшой по площади территории с разнородным техногенным воздействием.

В задачи работы входило: провести анализ наиболее распространенных существующих статистических моделей и индикационных характеристик полиаренов для определения их источников в почвах; количественно оценить с использованием статистических методов долевой вклад различных источников в полиареновый комплекс в почвах на примере нефтегазодобывающего района в Волгоградской области.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования. Район исследования располагается на севере Волгоградской области, между г. Жирновск и с. Новая Бахметьевка. В пределах территории расположены два нефтегазовых месторождения – Жирновское и Бахметьевское.

Рельеф района исследования преимущественно равнинный, осложненный эрозионными фор-

мами рельефа, оврагами и балками глубиной до 80–100 м. Водораздельные поверхности неширокие, выпуклые с пологими волнистыми склонами. Распространены эрозионные депрессии, асимметричные куэстовые гряды. Почвообразующие породы представлены бурыми карбонатными суглинками.

Климат умеренно континентальный, с холодной зимой и жарким засушливым летом; средне-многолетняя температура января –10.5°C, июля – +21.0°C. Теплый период начинается с конца марта и заканчивается в конце октября–начале ноября. Климат умеренно сухой, среднегодовое количество осадков изменяется в пределах 250–525 мм. Преимущественная часть осадков выпадает летом в виде ливневых дождей [3].

Территория расположена в бассейне р. Дон. Основной водоток на территории – р. Медведица, имеющая несколько крупных притоков – реки Терса, Добринка, Карамыш и др., а также множество мелких водотоков.

Район исследования находится в пределах подзоны разнотравно-типчачково-ковыльных умеренно-засушливых степей. Растительность составляют такие роды, как ковылы (*Stipa*), пырей (*Elytrigia*), мятлик (*Poa*), костер (*Bromus*), а также осоки (*Carex*). К “южному” ксерофитному разнотравью здесь относятся люцерна (*Medicago*), донник (*Melilotus*), чабрец (*Thymus*), подмаренники (*Galium*), шалфей (*Salvia*), зопник (*Phlomis*), синеголовник (*Eryngium*), кермеки (*Limonium*) и др. [2, 3, 12].

На участке исследования распространены каштановые почвы и черноземы. Значительная часть территории задействована в сельском хозяйстве.

Большая часть неосвоенных почв на территориях обоих месторождений относится к типам черноземов текстурно-карбонатных, Calcic Chernozems (содержание карбонатов кальция определялось полевыми методами) без признаков агрогенного воздействия. Значительная доля почв принадлежит к агрочерноземам и агроземам (Hortic Calcic Chernozems). В транзитных позициях и в днищах оврагов описаны серогумусовые, темногоумусовые почвы и стратоземы. На пойме р. Медведица распространены аллювиальные темногоумусовые почвы (Fluvic Chernozems). Аллювиальные почвы занимают большую часть площади г. Жирновск, расположенного вдоль реки. Кроме того, описаны образцы почв с сильным нефтяным загрязнением (отбор проводился в течение нескольких дней после разлива), а также кристаллической субстанции, образующейся на нефтепроводах в местах протечки швов.

Методы полевого и лабораторного исследования. Отбор почвенных проб происходил на трех ключевых участках: в пределах Жирновского месторождения, Бахметьевского месторождения (сетка пробоотбора включала как территорию нефтяного

промысла, так и неразрабатываемую часть месторождения), а также в г. Жирновск.

Образцы почвы взяты послойно с глубин 0–10, 10–40, 40–80 и 80–120 см с помощью ручного бура. Данные глубины были выбраны, поскольку они отражают основные особенности строения почвенного профиля. Всего отобрано 129 образцов из 27 разрезов. Одновременно описывали ландшафтную обстановку и морфологические свойства почвы. Образцы весом 150–200 г помещали в зип-пакеты, сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, затем растирали до размерности 0.25 мм.

В лаборатории углеродистых веществ биосферы кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ образцы были проанализированы на содержание одиннадцати ПАУ: флуорена, дифенила, гомологов нафталина, фенантрена, хризена, пирена, антрацена, бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена, бенз(ghi)перилена, перилена. Анализ проводили в гексановой вытяжке методом спектрофлуориметрии (спектроскопии Шпольского) с криопроставкой на спектрофлуориметрическом комплексе “Флюорат-02-Панорама”.

Применяемый метод относится к так называемым “стационарным”. Согласно работе Моралеса с соавт. [27], спектроскопия Шпольского является отдельным специфическим методом идентификации и количественного определения следовых количеств ПАУ в сложных пробах окружающей среды, включая почвы, отложения, сырую нефть и биоту. Он основан на низкотемпературной флуоресценции или фосфоресценции ПАУ, внедренных в поликристаллическую *n*-алкановую матрицу (например, в гексановую). В таких условиях спектры флуоресценции или фосфоресценции имеют хорошее колебательное разрешение, что позволяет различать даже близкие изомеры. В 1990–2000 гг. спектроскопия Шпольского широко применялась для определения ПАУ в пробах окружающей среды, таких как сырая нефть, отложения и ткани рыб [16, 21], морские отложения [18], речные природные воды и отложения [29] и озерные отложения [20]. Возможность использования данного метода для определения мутагенных amino- и нитрозамещенных ПАУ в пробах окружающей среды также были критически исследованы Козиным с соавт. [21]. Применение спектроскопии Шпольского для рассматриваемых целей имеет определенные преимущества: чувствительность и селективность. Он применим к микроколичествам вещества и практически не вызывает изменений состава исследуемого объекта в процессе анализа [8]. Несмотря на то, что сейчас в науке преобладают так называемые “динамические” методы исследования органических загрязнителей (как, например, высокоэффектив-

ная жидкостная хроматография или хромато-масс-спектрометрия), спектроскопия Шпольского остается достаточно надежным способом определения ПАУ.

Статистическое моделирование методом положительного матричного разложения. Метод положительного матричного разложения (Positive Matrix Factorization, PMF) включает в себя множественный анализ матрицы данных. Любой набор данных о поллютантах в окружающей среде можно рассматривать как матрицу данных X из числа образцов i по j измерениям, которая характеризуется числом образцов i и количеством химических веществ j , а также неопределенностью u . Цель модели PMF состоит в том, чтобы прийти к балансу между измеренными концентрациями видов и профилями источников, как показано в уравнении (1), с количеством источников p , профилем видов f каждого источника и вкладом каждого источника g в отдельную выборку, при этом некоторая часть e остается необъясненной (см. уравнение) [19]. Общий принцип работы модели описывается уравнением (1):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}. \quad (1)$$

PMF – это многовариантный инструмент факторного анализа, который разбивает матрицу конкретных данных выборки на две матрицы: вклад факторов (G) и профили факторов (F). Под фактором в данном случае понимается источник загрязнения. В качестве входных данных модель принимает матрицу $N \times M$, где N – количество образцов, M – количество поллютантов, и разбивает ее на произведение двух матриц: матрицы $N \times P$, где P – вклад каждого источника в состав каждого образца, и матрицы $P \times M$, где для каждого источника приводится состав ассоциации, так называемый профиль, формируемый каждым источником. В данной работе профиль источника будет выражаться в долевом соотношении индивидуальных ПАУ [28].

Преимущество модели PMF состоит в том, что ее применение не требует заранее определенных профилей источников; модель основывается только на информации о поллютантах. Эта модель широко применяется при анализе загрязнения атмосферы ПАУ. В то же время количественная оценка источников с помощью модели PMF для территорий с загрязнением полиаренами почв и природных вод в литературе практически не встречается. Модель PMF уместно применять, когда существует конечное число источников и они стационарны. Если количество источников изменяется в пределах исследуемой территории, то применение модели оказывается неэффективным. Однако в данном случае на всех участках набор источников постоянен.

Моделирование проводилось на основе данных о концентрации ПАУ в почвах с учетом степени неточности (U) этих данных в каждой точке, рассчитываемой по формуле (2):

$$U = \sqrt{(a \times C)^2 + (0.5 \times MDL)^2}, \quad (2)$$

где a – погрешность измерения в долях концентрации, C – концентрация поллютанта, нг/г, MDL – предел обнаружения прибора в нг/г [19]. В модели учитывалось семь наиболее значимых для данной территории источников.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика массива данных о содержании и составе ПАУ в почвах данного района. Преобладающими полиаренами являются легкие соединения – гомологи нафталина, фенантрен, в меньшей степени дифенил. Тяжелые ПАУ встречаются в большинстве образцов в количестве до 78.5 нг/г. Наибольшее содержание ПАУ как в поверхностных горизонтах, так и на глубине, приурочено к почвам, расположенным на участках сети нефтяных скважин (в восточной части района исследования).

Для анализа все почвы были разделены на следующие группы: 1) незагрязненные нефтью в пределах территории месторождений (отдельно выделялись почвы сельскохозяйственных угодий); 2) загрязненные нефтью (загрязнение визуально диагностируется); 3) почвы пойм; 4) почвы городской территории.

В почвах, предположительно не затронутых влиянием утечек или разливов нефти, содержание ПАУ в приповерхностных горизонтах составляет 30–90 нг/г для почв, задействованных в сельском хозяйстве, и 40–400 нг/г для почв, расположенных вблизи промысла. Аллювиальные почвы содержат в приповерхностных горизонтах в среднем около 200 нг/г ПАУ.

В почвах, затронутых влиянием нефтяных разливов, концентрация ПАУ значительно выше: большая часть величин содержания полиаренов в районе промысла находится в пределах от 100 до 500 нг/г. В черте города в приповерхностных горизонтах средние значения содержания ПАУ составляют 1500 нг/г, медианные – 1200 нг/г.

Разнообразие ПАУ в почвах увеличивается в ряду почвы разрабатываемых участков месторождений – почвы неразрабатываемых участков месторождений и сельскохозяйственные почвы – почвы пойм вне города – почвы в черте города. На разрабатываемых участках месторождений присутствуют в значимых концентрациях только гомологи нафталина, фенантрен, хризен; прочие ПАУ представлены следовыми количествами либо отсутствуют. В почвах на неразрабатываемых

участках месторождения появляются также дифенил, флуорен и пирен. На почвах пойм увеличивается содержание антрацена и других тяжелых ПАУ. В пределах города встречаются в значимых концентрациях все исследуемые полиарены, кроме перилена (рис. 1). В почвах сельскохозяйственных земель наблюдается повышенное содержание дифенила по сравнению с другими участками, а также фенантрена и антрацена.

Во всех почвах с глубиной изменяется соотношение доминирующих ПАУ: если в слое 0–10 см абсолютно преобладают гомологи нафталина, то с глубиной увеличивается роль фенантрена. В верхних горизонтах в более высоких концентрациях обнаруживаются тяжелые ПАУ (наиболее часто встречается хризен).

Изучены следующие индикаторные соотношения ПАУ: фенантрен к антрацену (Phe/An), бенз(а)антрацен к сумме бензантрацена и хризена (BaN/BaN + Chry). В зависимости от величины соотношения, ПАУ были отнесены к петрогенным или пирогенным [11]. Индикаторные соотношения указывают на преимущественно петрогенное происхождение полиаренов (величины Phe/An составляют в среднем 1000, BaN/BaN + Chry – 0.23). Исключения составляют несколько точек в пределах Жирновского нефтегазового промысла, вблизи г. Жирновск, где величины индикаторных соотношений свидетельствуют о пирогенном происхождении, что обеспечивается близостью города и влиянием транспортных потоков. Содержание тяжелых ПАУ (пирена, бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена бенз(ghi)перилена) коррелирует между собой ($r = 0.89$), из чего можно сделать вывод о том, что они поступают из источника одного типа.

Выявление пространственной дифференциации и количественная оценка вклада различных источников полиаренов в почвах методом положительного матричного разложения. По результатам использования модели были получены вклады каждого источника в состав ассоциаций ПАУ в почвах, а также профили источников. Так, источник 1 вносит наибольший вклад в содержание дифенила, источник 2 – в содержание флуорена и 5–6-кольчатых ПАУ, источник 3 – в содержание тетрафена и бенз(ghi)перилена, источник 4 влияет на содержание пирена, антрацена и бенз(а)пирена, источник 5 – только на содержание фенантрена, источник 6 – на содержание гомологов нафталина и в незначительной степени хризена, источник 7 – на содержание хризена и антрацена (рис. 2, табл. 1, 2).

Источники были охарактеризованы их встречаемостью, локализацией, профилем и выраженностью влияния.

Наибольшая встречаемость характеризуются источниками 1–4. Они определяют большую часть углеводородного комплекса в большинстве точек. Источники 5–7 встречаются реже и локализова-

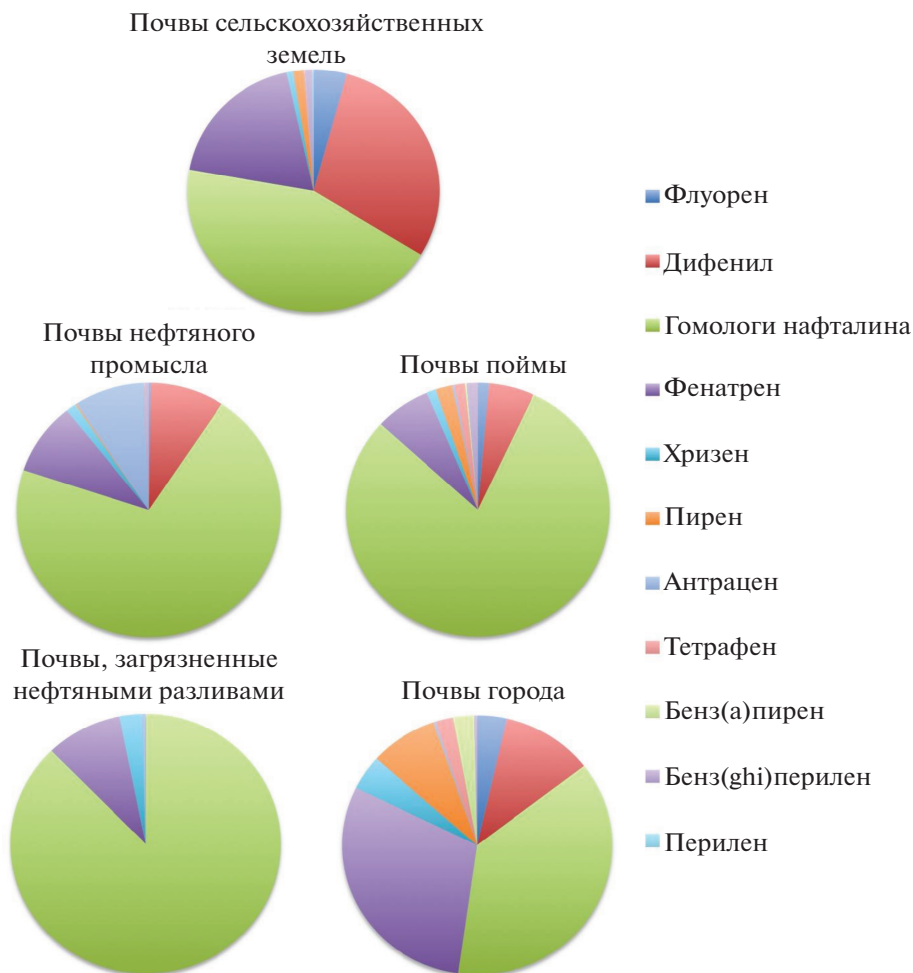


Рис. 1. Ассоциации ПАУ в верхних горизонтах почв.

Таблица 1. Характеристика факторов, полученных путем моделирования

Фактор	Встречаемость фактора	Локализация фактора	Профиль фактора	Выраженность влияния фактора
1	17 из 27	На всех типах участков	Дифенил, гомологи нафталина	Слабая
2	20 из 27	»	Флуорен, антрацен, бенз(ghi)перилен, перилен	Локально сильная
3	9 из 27	На территории города и нефтяного промысла	Тетрафен (бенз(а)антрацен), бенз(ghi)перилен	Средняя
4	24 из 27	На всех типах участков	Пирен, антрацен, бенз(а)пирен	»
5	10 из 27	На территории нефтяного промысла, неразрабатываемой части месторождения, а также на пойме	Фенантрен	Слабая
6	6 из 27	На нефтезагрязненных участках, на пойме	Гомологи нафталина, хризен	Сильная в нефтезагрязненных почвах, слабая в остальных
7	5 из 27	»	Хризен, антрацен	»

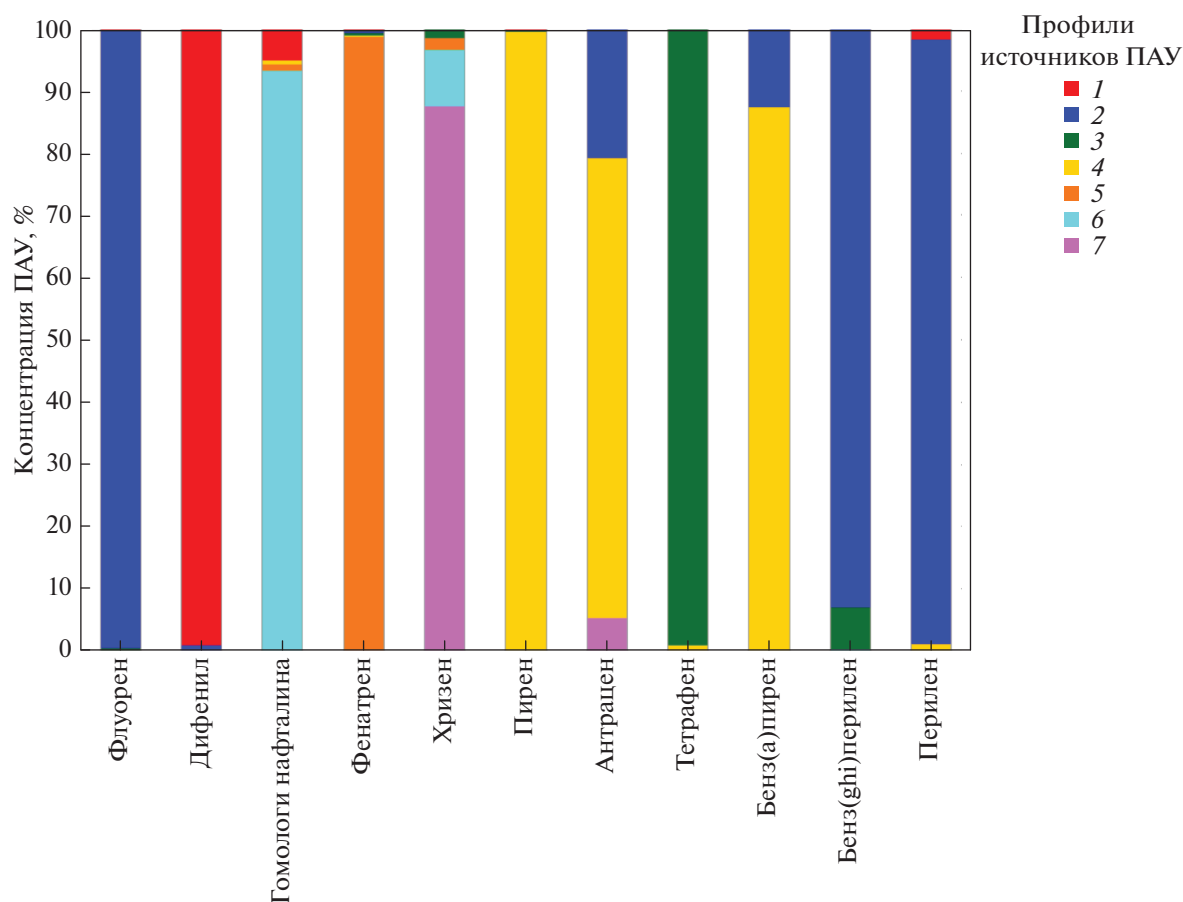


Рис. 2. Вклад различных источников (“профиля источников”) в общее содержание индивидуальных ПАУ. Обозначения: 1 – дифениловый профиль; 2 – флуорен-бенз(ghi)перилен-периленовый профиль; 3 – тетрафен-бенз(ghi)периленовый профиль; 4 – пирен-антрацен-бенз(а)пиреновый профиль; 5 – фенантреновый профиль; 6 – хризен-нафталиновый профиль; 7 – антрацен-хризеновый профиль.

ны на территории нефтяного промысла, а также на пойме р. Медведицы.

На основании состава соединений и процентного вклада каждого источника в сумму поллютантов в каждой точке (рис. 3), а также их терри-

ториальной приуроченности, они были классифицированы следующим образом.

Источник 1 вносит вклад в содержание только дифенила – одного из наиболее легких соединений. Данный источник так или иначе присутству-

Таблица 2. Количественная характеристика профилей источников ПАУ

Источник	Обусловленность источником (профиль источника)
1	99% концентрации дифенила, 5% концентрации гомологов нафталина, 2% концентрации перилена
2	99% концентрации флуорена, 20% концентрации антрацена, 13% концентрации бенз(а)пирена, 93% концентрации бенз(ghi)перилена, 97% концентрации перилена
3	2% концентрации хризена, 98% концентрации тетрафена, 7% концентрации бенз(ghi)перилена
4	99% концентрации пирена, 73% концентрации антрацена, 87% концентрации бенз(а)пирена, 1% концентрации перилена
5	1% концентрации гомологов нафталина, 98% концентрации фенантрена, 2% концентрации хризена
6	93% концентрации гомологов нафталина, 9% концентрации хризена
7	87% концентрации хризена, 5% концентрации антрацена

Примечание. Процент вклада источника рассчитывается от суммарной концентрации ПАУ на территории исследования.

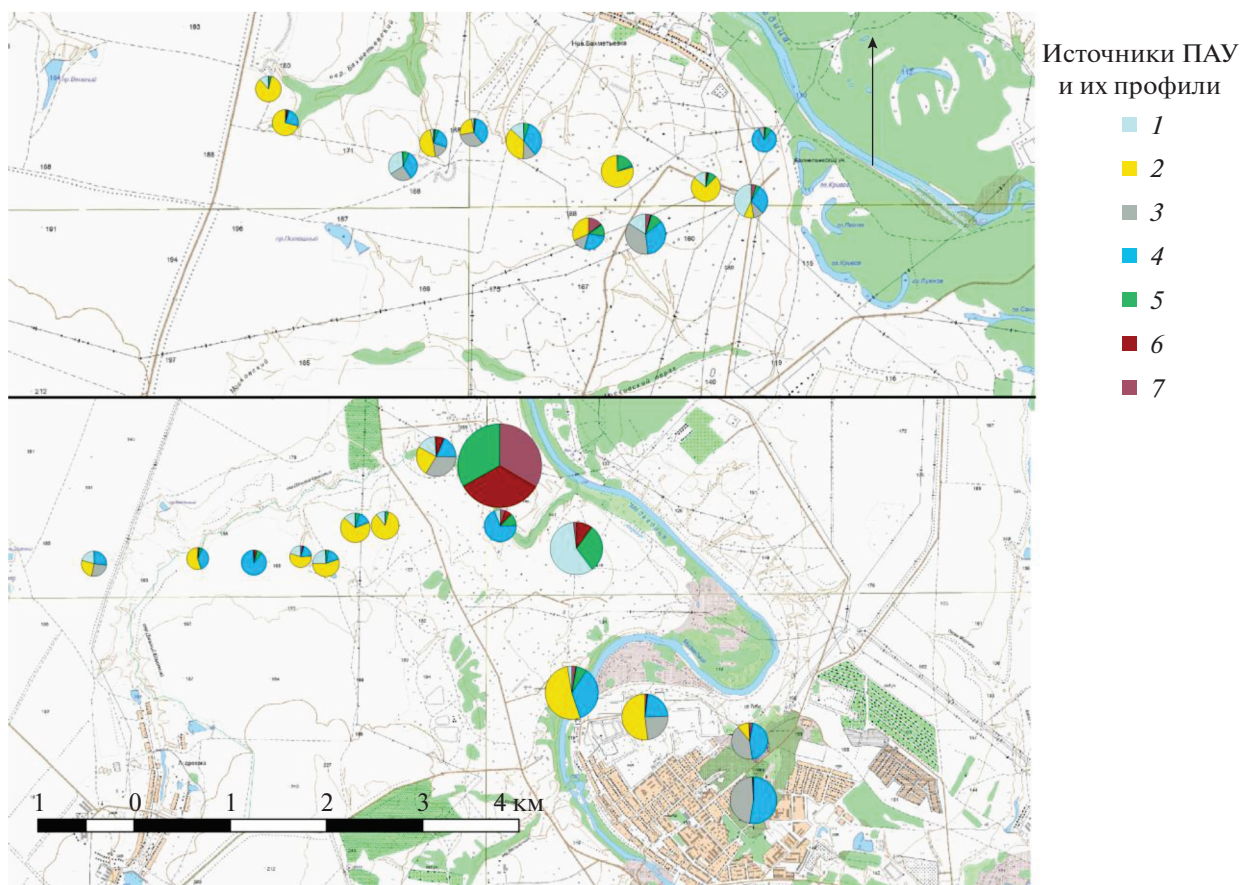


Рис. 3. Долевое участие источников и их профилей в формировании полиаренового комплекса почв: 1 – эманационный источник, дифениловый профиль; 2 – транспортный источник, флуорен-бенз(ghi)перилен-периленовый профиль; 3 – коммунальный газовой-пирогенный источник, тетрафен-бенз(ghi)периленовый профиль; 4 – коммунальный древесно-пирогенный источник, пирен-антрацен-бенз(a)пиреновый профиль; 5 – биогеохимический источник, фенантеновый профиль; 6 – нефтеинъекционный свежий источник, хризен-нафталиновый профиль; 7 – нефтеинъекционный старый источник, антрацен-хризеновый профиль. Размер круговых диаграмм пропорционален суммарной концентрации ПАУ в слое 0–10 см.

ет во всех исследованных точках. Он, скорее всего, соответствует фоновому породному воздействию. Природное происхождение дифенила, обнаруживаемого в почвах месторождений углеводородного сырья, ранее отмечали Пиковский с соавт. [8].

Следующие три источника (2, 3, 4) также действуют во всех точках, но обуславливают большую часть содержания тяжелых ПАУ (бенз(a)пирена, бенз(ghi)перилена, перилена); на этом основании их можно отнести к влиянию антропогенного фактора.

Из указанных трех источников источник 2 в наибольшей степени связан с тяжелыми соединениями (5–6-кольчатые ПАУ – бенз(a)пирен, бенз(ghi)перилен, перилен), которые считаются продуктами неполного сгорания топлива в двигателях и соответствует “транспортному” загрязнению [13, 34, 36]. Данный источник распространен на всей исследуемой территории и может быть отнесен к транспортному воздействию.

Источник 3 вносит основной вклад в содержание тетрафена. Согласно литературным данным, повышенное содержание тетрафена характерно для пирогенных источников в целом [38]. В то же время этот источник имеет меньшее распространение, чем источник 2, и приурочен только к территории города Жирновск и в меньшей степени – с. Новая Бахметьевка. Поскольку в г. Жирновске в качестве топлива используется газ, вероятно, данный источник может быть определен как коммунальный газовой-пирогенный.

Источник 4 вносит основной вклад в продуцирование пирена, антрацена и в меньшей степени бенз(a)пирена. Повышенное содержание этих полиаренов связано с процессом сжигания органического топлива [11, 24, 26]. В частности, согласно Шену с соавт. [33], подобный комплекс может образовываться в результате сгорания древесины. Данный источник присутствует во всех исследованных точках, с легким повыше-

нием его участия вблизи населенных пунктов, что позволяет соотнести его с выбросами от дровяных печей (коммунальный древесно-пирогенный источник).

Оставшиеся источники проявляются реже и выражены в меньшей степени, чем вышеописанные.

Профиль источника 5 состоит в основном из фенантрена. Фенантрен и его производные являются наиболее распространенными ПАУ в природных, фоновых ландшафтах [4, 6, 10]. Влияние данного источника проявляется на всех исследованных точках, но в большинстве случаев незначительно по сравнению с остальными, из чего, вероятно, следует, что он характеризует биогеохимическое почвенно-растительное происхождение полиаренов, и может быть назван биогеохимическим.

Профиль источника 6 включает в себя гомологи нафталина и хризен. Эти соединения соответствуют составу ПАУ в нефти, опробованной на данном и других месторождениях [7, 30, 32]; влияние данного источника приурочено к территории разрабатываемой части месторождения (нефтяному промыслу), что позволяет отнести его к свежему нефтяному загрязнению и определить как нефтеинъекционный свежий источник.

Источник 7 формирует ассоциацию, в целом сходную с ассоциацией 6, но обуславливает присутствие в почвах меньшего количества гомологов нафталина, большее количество хризена, в незначительной степени – антрацен; этот источник встречается чаще, чем источник 6, но его влияние обычно меньше, что позволяет соотнести его со старым нефтяным загрязнением и следами нефти в почвах (нефтеинъекционный старый источник), повсеместно распространенными на территории промысла. На основании вышесказанного была построена карта вклада источников ПАУ в полиареновый комплекс почв (рис. 3).

Основываясь на полученных данных, можно утверждать, что модель положительного матричного разложения показала себя достаточно эффективной, с ее помощью были выделены и проинтерпретированы 7 источников ПАУ в почвах: сжигание топлива в двигателях внутреннего сгорания транспорта, сжигание газа, сжигание дров, биохимические процессы в растениях и почвах, фоновое породное воздействие, старое нефтяное загрязнение, свежее нефтяное загрязнение. Наиболее распространенными оказались источники, связанные со сжиганием топлива в транспортных устройствах и в системах отопления. При этом в пределах нефтегазовых промыслов доминируют нефтеинъекционные источники, а также выражены биогеохимический и эманационный источники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован и охарактеризован полиареновый комплекс в почвах территории с разнородным техногенным воздействием на основе использования модели положительного матричного разложения (PMF).

Содержание ПАУ в почвах участков Жирновского и Бахметьевского нефтегазовых месторождений в верхних горизонтах колеблется. Преобладающими являются 2- и 3-кольчатые ПАУ, однако в пределах городских территорий значительную роль играют более тяжелые соединения.

В условиях компактного расположения источников полиаренов на территории исследования эта модель в комплексе с индикационными характеристиками ПАУ позволила пространственно дифференцировать и количественно определить долевое участие источников полиаренов в почвах. Источники были интерпретированы как эманационный, нефтеинъекционный старый, нефтеинъекционный свежий, транспортный, коммунальный газовой-пирогенный, коммунальный древесно-пирогенный, биогеохимический. Выявленные источники поставляют в почвы соответственно дифениловую, антрацен-хризеновую, хризен-нафталиновую, флуорен-бенз(ghi)периленовую, тетрафенбенз(ghi)периленовую, пирен-антрацен-бенз(a)пиреновую, фенантреновую ассоциации ПАУ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Н.И. Хлыниной за проведение лабораторных анализов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-17-00193 “Углеродное состояние почв в ландшафтах”) и в рамках госбюджетной темы “Природные и антропогенные изменения ландшафтно-геохимических и почвенных систем”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брылев В.А., Пряхин С.И.* Ландшафтные исследования нефтегазоносных территорий как фактор устойчивого развития Нижнего Поволжья // Вестник Воронежского гос. ун-та. Сер. География. Геоэкология. 2011. № 1. С. 26–34.
2. *Брылев В.А., Рябинина Н.О.* Развитие сети особо охраняемых природных территорий в Волгоградской области // Проблемы изучения и охраны заповедных природных комплексов. 1995. № 1. С. 150–151.
3. *Брылев В.А., Рябинина Н.О.* Физико-географическое (ландшафтное) районирование Волгоградской

- области // Стрежень: научный ежегодник. 2001. № 2. С. 12–23.
4. *Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М.* Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глееватых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 282–291.
 5. *Геннадиев А.Н., Жидкин А.П., Пиковский Ю.И. и др.* Углеводородное состояние почв в условиях загрязнения атмосферы локализованным промышленным источником // Почвоведение. 2016. № 9. С. 1068–1078.
 6. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Жидкин А.П. и др.* Факторы и модификации углеводородного состояния почв // Почвоведение. 2015. № 11. С. 1314–1329.
 7. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А.* Углеводороды в почвах: источники, состав, поведение (обзор) // Почвоведение. 2015. № 10. С. 1195–1209.
 8. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Ковач Р.Г. и др.* Углеводородное состояние почв территории асфальтового месторождения (Самарская Лука) // Почвоведение. 2017. № 4. С. 427–437.
 9. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Краснопеева А.А., Пузанова Т.А.* Углеводородные геохимические поля в почвах района нефтяного промысла // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2009. № 5. С. 28–35.
 10. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Гидрометеиздат, 1988.
 11. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция. Нефть. Газ. 2014. № 4(36). С. 92–96.
 12. *Шурлаева Н.В., Рябинина Н.О.* Ландшафтно-экологические условия Жирновского района Волгоградской области // Вопросы степеведения. Оренбург: Институт степи УрО РАН, 2013. 150 с.
 13. *Callén M.S., Iturmendi A., López J.M.* Source apportionment of atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health // Environmental pollution. 2014. V. 195. P. 167–177.
 14. *Christensen E.R., Bzdusek P.A.* PAHs in sediments of the Black River and the Ashtabula River, Ohio: source apportionment by factor analysis // Water Research. 2005. V. 39. № 4. P. 511–524.
 15. *Gao P., Xu M., Liu Y., da Silva E.B., Xiang P., Ma L.Q.* Emerging and legacy PAHs in urban soils of four small cities: Concentrations, distribution, and sources // Science of The Total Environment. 2019. V. 685. P. 463–470.
 16. *Gooijer C., Kozin I., Velthorst N.H.* Shpol'skii spectroscopy, a distinct method in environmental analysis // Mikrochim. Acta. 1997. V. 127. P. 149–182.
 17. *Henry R.C.* UNMIX Version 2 Manual // Prepared for the US Environmental Protection Agency. 2000. 23 p.
 18. *Hofstraat J.W., Wild U.P.* Constant-Energy Synchronous Scan and Excitation Emission Matrix Shpol'skii Spectroscopy for Characterization of PAHs // Fluorescence. 1998. V. 8. P. 319–325.
 19. *Hopke P.K.* A guide to positive matrix factorization // Workshop on UNMIX and PMF as Applied to PM_{2.5}. 2000. V. 5. P. 600.
 20. *Kirso U., Irha N., Paalme L., Reznikov S., Matveyev A.* Levels and origin of PAHs in some big lakes // Polycycl. Arom. Comp. 2002. V. 22. P. 715–728.
 21. *Kozin I., Gooijer C., Velthorst N.H.* Shpol'skii spectroscopy as a tool in environmental analysis for amino- and nitro-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons: A critical evaluation // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 333. P. 193–204.
 22. *Larsen R.K., Baker J.E.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods // Environmental science & technology. 2003. V. 37. № 9. P. 1873–1881.
 23. *Lau E.V., Gan S., Ng H.K.* Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // International J. analytical chemistry. 2010. V. 2010. 9 p.
 24. *Lee J.Y., Kim Y.P.* Source apportionment of the particulate PAHs at Seoul, Korea: impact of longrange transport to a megacity // Atmospheric Chemistry and Physics. 2007. V. 7. № 13. P. 3587–3596.
 25. *Li A., Jang J.K., Scheff P.A.* Application of EPA CMB8.2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago // Environmental science & technology. 2003. V. 37. № 13. P. 2958–2965.
 26. *Liu Y., Chen L., Huang Q.H. et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China // Science of the Total Environment. 2009. V. 407. № 8. P. 2931–2938.
 27. *Morales T.V., Esponda S.M., Rodríguez J.J. et al.* Luminescence methods for study and determination of pollutants in the environment // Macedonian J. Chemistry and Chemical Engineering. 2010. V. 29. № 1. P. 1–42.
 28. *Paatero P., Tapper U.* Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values // Environmetrics. 1994. V. 5. № 2. P. 111–126.
 29. *Paturel L., Saber A.-I., Fachinger C., Suptil J., Turnar C.* A data acquisition and processing software for high-resolution Shpol'skii spectrofluorometry // Polycycl. Arom. Comp. 1999. V. 13. P. 151–164.
 30. *Sahib L.Y.* Crude oil and oil brine seeps: sources, detection and environmental effects in soil and water. Munchen: Technische Universität, 2019. 138 p.
 31. *Sahu M., Hu S., Ryan P.H. et al.* Chemical compositions and source identification of PM_{2.5} aerosols for estimation of a diesel source surrogate // Science of the Total Environment. 2011. V. 409. № 13. P. 2642–2651.
 32. *Sarma H., Islam N.F., Borgohain P. et al.* Localization of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in surface soil of Asia's oldest oil and gas drilling site in Assam, north-east India: implications for the bioeconomy // Emerging Contaminants. 2016. V. 2. № 3. P. 119–127.
 33. *Shen G., Preston W., Ebersviller S.M. et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in fine particulate matter emitted from burning kerosene, liquid petroleum gas, and wood fuels in household cookstoves // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 3. P. 3081–3090.
 34. *Shukla V., Patel D.K., Upreti D.K. et al.* Lichens to distinguish urban from industrial PAHs // Environmental chemistry letters. 2012. V. 10. № 2. P. 159–164.
 35. *Stanimirova I., Tauler R., Walczak B.* A comparison of positive matrix factorization and the weighted multivariate curve resolution method. Application to environ-

- mental data // Environmental science & technology. 2011. V. 45. № 23. P. 10102–10110.
36. *Tobiszewski M., Namieśnik J.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // Environmental Pollution. 2012. V. 162. P. 110–119.
37. *Vasil'chuk Y.K., Vasil'chuk J.Y., Budantseva N.A. et al.* Major and trace elements, $\delta^{13}\text{C}$, and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Late Pleistocene ice wedges: A case-study of Batagay yedoma, Central Yakutia // Applied Geochemistry. 2020. V. 120. P. 104669.
38. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic geochemistry. 2002. V. 33. № 4. P. 489–515.

Indication and Source Apportionment of Polyarenes in Soils by the Method of Statistical Modeling (Oil and Gas Deposit Area, Volgograd Region)

A. D. Belik^{1, *}, A. N. Gennadiyev¹, and T. S. Koshovsky¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: ms.anna.belik@gmail.com*

The polyarene complex of soils was investigated, and a quantitative assessment of PAH sources in soils in the territory with heterogeneous technogenic impact near the town of Zhirnovsk, Volgograd oblast, was carried out. The objects studied were soils on watershed surfaces within the territory of an oil and gas field, including soils of agricultural lands, as well as soils of floodplains, urban and oil-contaminated soils. PAH concentrations vary; light PAHs, naphthalene and phenanthrene homologues are predominant; heavy PAHs were detected in amounts up to 78.5 ppb and mainly in urban areas. The Positive Matrix Factorization (PMF) model was used to indicate and quantify sources. The following sources of PAHs were identified: emanation, oil-injection old, oil-injection fresh, transport, communal gas-pyrogenic, communal wood-pyrogenic, biogeochemical. They determine, respectively, the following associations of PAHs in soils: diphenyl, anthracene-chrysene, chrysene-naphthalene, fluorene-benz (ghi) perylene, tetraphene-benz (ghi) perylene, pyrene-anthracene-benz (a) pyrene, phenanthrene associations.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, sources of pollution, receptor models, Calcic Chernozems