

УДК 631.618

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВАХ ОТВАЛОВ АНТРАЦИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ¹

© 2021 г. Д. А. Соколов^{а, *}, С. В. Морозов^б, Е. В. Абакумов^с, В. А. Андроханов^а^аИнститут почвоведения и агрохимии СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 Россия^бНовосибирский институт органической химии СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 Россия^сСанкт-Петербургский государственный университет,
16-я линия Васильевского острова, 29, Санкт-Петербург, 199178 Россия

*e-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 24.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Оценены показатели, характеризующие содержание и состав 19-ти приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах (Spolic Technosol) и почвообразующих породах отвалов Горловского антрацитового месторождения (Новосибирская область). Показано, что содержание полиаренов в исследуемых почвах варьирует в широких пределах (от 100 до 74622 нг/г). Отсутствие статистически значимых связей между концентрацией ПАУ и содержанием углерода и физической глины в исследуемых почвах указывает на специфические процессы образования ПАУ при трансформации углей почвообразующих пород. Результатом этих процессов является формирование на поверхности отвалов специфических техногенных образований – “битумных озер”. Содержание полиаренов в них может достигать до 864.4 мг/г. Использование кластерного анализа позволило сгруппировать исследуемые объекты в зависимости от специфики процессов трансформации органического вещества в почвах (при использовании индекса Жаккара метод одиночной связи), а также выделить те из них, в которых происходит хемогенное преобразование углистых частиц (при использовании метода Варда). Результаты анализа главных компонент показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой компонентой имеет фенантрен, а также 5–6-ядерные соединения. Вторая компонента надежно коррелирует с флуорантеном, нафталином, антраценом и пиреном. По результатам анализа главных компонент установлено, что для оценки степени хемогенной преобразованности угля в почвах антрацитовых месторождений наиболее перспективным представляется отношение Phe/(Phe + Chr).

Ключевые слова: почвы техногенных ландшафтов, отвалы угольных месторождений, кластерный анализ, метод главных компонент, эмбриоземы, Spolic Technosol

DOI: 10.31857/S0032180X21060125

ВВЕДЕНИЕ

Принято считать, что полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в почвах техногенных ландшафтов угольных месторождений накапливаются преимущественно в процессе трансформации углистых включений, входящих в состав почвообразующих пород. Этот процесс называется деуглификацией. Наиболее он выражен в почвах при горении отвалов, в результате чего происходит образование значительных количеств ПАУ, которые могут накапливаться и/или мигрировать [5, 6], тем самым осложняя экологическую обстановку как природно-техногенных комплексов, так и прилегающих территорий. Помимо пи-

рогенного преобразования, деуглификация может протекать менее активно и сопровождаться постепенным высвобождением полиаренов.

Трансформация систем органических веществ на поверхности угольных отвалов происходит повсеместно и сопровождается образованием соединений, способных к миграции [3]. Доля таких соединений от общего количества органических веществ в почвах техногенных ландшафтов Кузбасса составляет 24.5%, а общее содержание в пересчете на углерод – 7.3×10^6 т [9]. Безусловно, далеко не все органические соединения, образующиеся при деуглификации, являются ПАУ. Опубликованы также работы по динамике керогенного органического вещества, унаследованного почвами отвалов от пород [34]. Установлено,

¹ К статье имеются дополнительные материалы.

что ПАУ являются важнейшим компонентом антропогенных экосистем [13, 16] и полихимического загрязнения даже в труднодоступных полярных регионах [1, 2]. Несмотря на это, определение ПАУ является перспективным методом для целей оценки качественного состояния систем органических веществ.

Особое место среди угольных месторождений занимают антрацитовые. Антрациты характеризуются аномально высокой степенью метаморфизма, что делает их ценным сырьем не только для энергетической, но и химической промышленности. Это обуславливает высокие темпы роста добычи угля и приводит к непрерывному увеличению площадей, занятых под размещение отходов добычи. Отходами угледобычи, помимо обломков плотных осадочных пород (аргиллитов, алевролитов и песчаников), служат некондиционные угли, а также рыхлые породы, представленные глинами мел-палеогеновой коры выветривания [12].

Цель работы – выявление особенностей в распределении и аккумуляции ПАУ в почвах техногенных ландшафтов, сложенных углесодержащими породами высокой степени метаморфизма.

Задачи исследования: оценить содержание и состав 19-ти приоритетных ПАУ в почвах отвалов Горловского антрацитового месторождения; сопоставить полученные данные с содержанием и составом ПАУ в естественных почвах прилегающих территорий, а также в породах, складываемых в отвалы; выявить механизмы, отвечающие за накопление и распределение ПАУ в почвах; установить отношения позволяющие оценивать процессы внутрипочвенного преобразования ПАУ в исследуемых объектах.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследований. Исследовали почвы внешних транспортных отвалов Горловского антрацитового месторождения одноименного угольного бассейна, расположенного в Новосибирской области. Поскольку добыча на месторождении осуществляется более 40 лет, в пределах исследуемых отвалов встречаются молодые (возрастом до 10 лет), средневозрастные (10–20 лет после отсыпки) и старые участки (возрастом >20 лет). Горно-техническая рекультивация отвалов месторождения проведена менее чем на 30% площади отвалов и ограничивается планировкой (горизонтальным выравниванием) поверхности. Биологическая рекультивация не проводилась. Поэтому формирование растительных сообществ на отвале осуществляется посредством самовосстановления. Ранее нами [11] была отмечена приуроченность древесных сообществ к участкам с бугристым ре-

льефом, травянистых к спланированным поверхностям, а также участкам, отсыпанным глинами.

Различия в породном составе поверхности, ее возрасте и рельефе, а также ботаническом составе обуславливают дифференциацию почвенного покрова отвалов. Согласно коррелятивной системе WRB [23], все почвы объектов исследования относятся к реферативной группе Technosol. В Классификации и диагностике почв России наиболее близкими к описываемым почвам являются литостраты [8]. Однако, как указывают Брагина и Герасимова [4], наличие органогенных горизонтов характеризует более поздние эволюционные стадии существования техногенных объектов, которые называют эмбриоземами. Поэтому более детальная дифференциация исследуемых почв проведена при помощи классификации почв техногенных ландшафтов, разработанной для почв отвалов угольных разрезов сотрудниками ИПА СО РАН [7].

Почвенный покров молодых участков, сложенных плотными осадочными породами, представлен преимущественно эмбриоземами инициальными (ЭИс и ЭИб) (рис. S1, S2). К отличительной особенности данного типа почв относится высокое содержание обломков каменистых отделиностей (>70 мас. %), а также отсутствие морфологически выраженных горизонтов аккумуляции органического вещества биогенного и/или педогенного происхождения [10].

В составе почвенного покрова средневозрастных и участков старой отсыпки преобладают органо-аккумулятивные эмбриоземы. В отличие от инициальных в верхней части профиля этих почв формируются горизонты аккумуляции биогенного органического вещества (подстилки). На спланированных участках подстилки представлены остатками преимущественно травянистой растительности (ЭОАт) (рис. S3), на бугристых участках и откосах – древесной (ЭОАл) (рис. S4). На спланированных участках старой отсыпки под травянистой растительностью формируются также дерновые эмбриоземы (ЭДп). В их профиле наряду с подстилкой присутствует дерновый горизонт (рис. S5).

Кроме спланированных площадок, сложенных плотными породами, дерновые эмбриоземы формируются на средневозрастных и старых участках отсыпки рыхлых осадочных пород (ЭДр) (рис. S6). На таких участках доля дерновых эмбриоземов достигает 80% и более.

Исследования почв отвалов месторождений битумизированных каменных углей Кемеровской области [3, 7] показали, что инициальные, органо-аккумулятивные и дерновые эмбриоземы представляют собой единый эволюционный ряд. Для каждой стадии эволюции эмбриоземов свойственно преобладание определенной группы процессов трансформации органического вещества. Так,

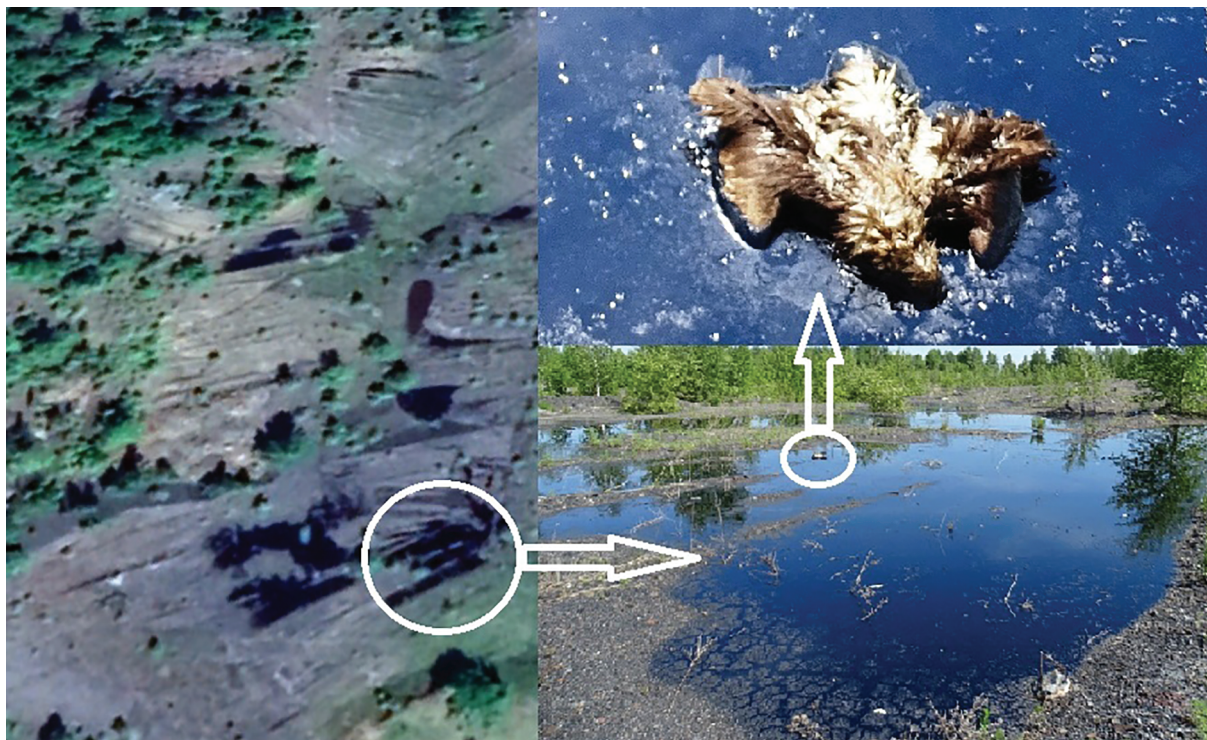


Рис. 1. “Битумные озера” на поверхности Нагорного отвала Горловского антрацитового месторождения.

для инициальной стадии эволюции характерно преобладание абиогенных (хемогенных) процессов окисления органического вещества почвообразующих пород (включений угля). Для органо-аккумулятивной стадии свойственно накопление на поверхности органических веществ биогенной природы. На дерновой стадии в результате активного взаимодействия корневых систем растений и минеральной части субстрата происходит образование специфических органических (педогенных) соединений аналогичных гумусовым веществам естественных почв.

Помимо этого, на поверхности исследуемых отвалов обнаружены специфические поверхностные образования, представленные битумными озерами и ручьями, выклинивающимися по трещинам из тела отвала. Отмеченные образования занимают площади до нескольких сотен квадратных метров и крайне негативно влияют на сообщества обитающих на отвалах животных (рис. 1).

Естественные почвы района исследований сформированы на карбонатных лёссовидных суглинках и представлены черноземами выщелоченными (Чв) и темно-серыми лесными почвами (ТСЛ), которые по международной системе почвенной классификации [23] называются Luvic Chernozems (Pachic, Siltic) и Luvic Greyzemic Phaeozems (Siltic) соответственно. Общим свойством естественных почв является наличие темно-

окрашенного обогащенного гумусом горизонта в верхней части профиля мощностью более 20 см.

Отбор проб. Отбор проб на исследуемых участках проводили в августе 2018 г. Образцы почв отбирали из верхнего 10-сантиметрового слоя почвы, а также из слоя 10–20 см. На участках с каменистыми почвами образцы отбирали послойно. При этом на каждом участке выкапывали полости в форме прямоугольного параллелепипеда и на глубину 10 см. Весь вынимаемый из полости субстрат собирали в специальные полиэтиленовые пакеты. В зависимости от степени каменистости почв вес среднего образца составлял от 3 до 10 кг.

Участки для взятия почвенных образцов выбирали с расчетом чтобы максимально охватить разнообразие почв исследуемых отвалов и избежать влияния внешних источников ПАУ, таких как карьер и автодорога (рис. 2).

Образцы естественных почв отбирали вне пределов месторождения: черноземов в 33 км на юго-запад; темно-серых лесных почв в 7 км к югу от карьера. Такая схема отбора позволяет в случае с черноземами полностью избежать влияния внешних источников ПАУ, в то время как темно-серые лесные почвы находятся в зоне влияния (2,5 км южнее) автодороги, по которой транспортируется уголь, добываемый на Горловском и соседних месторождениях.

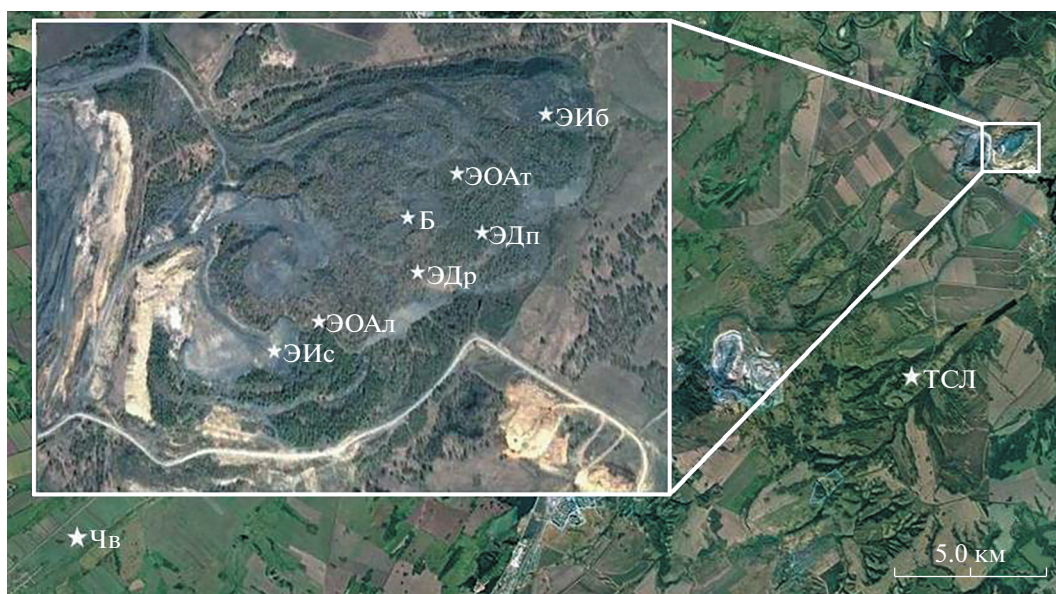


Рис. 2. Карта-схема участков отбора почвенных образцов.

На участках свежей отсыпки (возрастом менее месяца) отбирали образцы антрацита (Ан), рыхлых (РП) и углесодержащих плотных осадочных пород (УП), попадающих в отвалы вместе с отходами добычи, а также каменноугольных смол (См) и образцы из битумных озер (Б).

На каждом из участков взято не менее трех образцов почв. Их упаковывали в полиэтиленовые стерильные пакеты и доставляли в лабораторию. В лаборатории образцы диспергировали и сушили на воздухе при комнатной температуре. После этого каждый из них очищали от органических остатков (корней, ветоши) и при помощи сит калибровали по фракциям <math><0.25, <1, 1-3, 3-5, 5-10</math> и >10 мм.

Методы исследований. Из полученных образцов почв и пород отбирали по 1 г проб, которые дважды экстрагировали 15 мл хлористым метилом при комнатной температуре в течение 30 мин на ультразвуковой бане УЗВ-2.8 ТТЦ «Сапфир» (рабочая частота 35 кГц, мощность 100 Вт) [13]. Экстракты декантировали после обработки на центрифуге, объединяли, пропускали через слой окиси алюминия и упаривали. Остаток растворяли в 1 мл ацетона и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии в соответствии с методикой [33]. Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies AT 6890N с масс-селективным детектором AT 5975N и авто-сэмплером AT 7683B) в режиме детектирования по индивидуальному характеристическому иону определяемых соединений (SIM) и в режиме детектирования по полному ионному току (SKAN). Анализируемые компоненты разделяли на капиллярной кварцевой колонке HP-5MS длиной

30 м, диаметром 0.25 мм и толщиной покрытия 0.25 мкм. Условия газохроматографического определения: температура детектора 280°C, температура источника ионов 230°C, температура квадруполя 150°C, газ-носитель – гелий. Температура термостата колонки увеличивалась от 50 (время выдержки 2 мин) до 280°C (время выдержки 20 мин) со скоростью 10 град/мин, энергия электронов – 70 эВ.

В экстрактах определяли 19 индивидуальных ПАУ, входящих в список Европейского союза и Агентства по охране окружающей среды США [29], включая нафталин (Nar), аценафтилен (Acy), аценафтен (Ace), флуорен (Fly), фенантрен (Phe), антрацен (Ant), флуорантен (Flt), пирен (Pyr), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(ж)флуорантен (BjF), бенз(е)пирен (BeP), бенз(а)пирен (BaP), перилен (Prl), индено(1,2,3-сд)пирен (IcP), дибенз(аh)антрацен (DhA), бензо(gh,i)перилен (BghiP). Для количественного определения использовали стандартный образец смеси ПАУ (АТ № 8500-6035), в качестве суррогатных стандартов (свидетель) применяли 9.10-ди(тридейтерометил)фенантрен и 4.4'-дибромбифенил; погрешность определения не превышала 20%, предел обнаружения 0.2 нг/г. Пробоподготовку и все измерения проводили в двух повторениях в лаборатории аккредитованного Испытательного аналитического центра Новосибирского института органической химии СО РАН.

СНН-анализ проб почв осуществляли методом сухого сжигания с использованием анализатора 2400 Series II (Perkin Elmer, США). Гранулометрической состав фракции <math><1</math> мм определяли

методом лазерной дифракции при помощи анализатора Fritsch analysette 22 MicroTec. Для установления рН водной суспензии почв использовали кондуктометр Hanna-213 в комплекте с электродом ЭСК 1060/7.

Статистическую обработку данных проводили при помощи пакетов программ PAST V2.17. Поскольку суммарное, а также содержание отдельных ПАУ в исследуемых образцах отличается до нескольких порядков, методы многомерного анализа данных использовали применительно к процентному соотношению ПАУ. Для кластерного анализа использовали коэффициент сходства Жаккара [24], который по наличию или отсутствию определенных полиаренов позволяет разделить объекты на группы. При этом применяли алгоритм одиночной связи (метод ближайшего соседа). Более детальную группировку объектов

проводили при помощи дисперсионного анализа. Для этого при проведении кластерного анализа использовали метод Варда [37].

С целью выявления приоритетных ПАУ, а также их соотношений, способных отражать качественное состояние систем органических веществ исследуемых объектов, использовали метод главных компонент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физические и химические свойства почв. Результаты оценки свойств исследуемых почв и пород приведены в табл. 1. Полученные данные показывают, что в основном почвы отвалов является сильнокаменистыми. Высокое содержание каменных фракций наследуется от почвообразующих пород (в УП доля фракции >3 мм около 85.2%). По

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых объектов

Наименование (возраст, лет)	Название (по WRB, 2015)	Глубина, см	Содержание, %*			Доля фракции, %			рН _{вод}
			С _{общ}	С _{орг**}	N _{общ}	>3 мм	<1 мм	<0.01 мм	
ЭИс*** (10–15)	Hyperskeletal Spolic	0–10	3.73	2.88	0.30	79.8	7.4	1.8	8.02
	Technosol (Eutric)	10–20	2.97	2.43	0.28	86.7	5.2	1.5	8.28
ЭИб (10–15)	Hyperskeletal Spolic	0–10	6.29	2.94	0.31	54.6	7.4	2.8	6.53
	Technosol (Eutric)	10–20	5.30	1.25	0.23	68.2	9.6	4.0	6.69
ЭОАт (20–25)	Hyperskeletal Spolic	0–10	6.71	2.37	0.35	59.7	24.8	7.5	7.32
	Technosol (Eutric, Protofollic)	10–20	8.73	3.10	0.36	74.1	15.7	5.1	7.81
ЭОАл (20–25)	Hyperskeletal Spolic	0–10	34.62	5.12	0.45	48.0	29.8	6.4	6.39
	Technosol (Carbonic, Eutric, Protofollic)	10–20	9.42	4.63	0.31	82.2	11.3	3.6	6.86
ЭДп (20–25)	Hyperskeletal Spolic	0–10	5.36	2.11	0.31	53.0	24.7	9.5	7.11
	Technosol (Eutric, Humic)	10–20	4.72	1.59	0.25	62.8	18.3	8.4	7.59
ЭДр (20–25)	Spolic Technosol (Clayic, Eutric, Humic)	0–10	1.56	0.67	0.14	0.0	100.0	59.6	7.37
		10–20	0.46	0.46	0.04	0.0	100.0	61.0	7.94
РП (<1)	Spolic Technosol (Clayic, Eutric)	–	0.36	0.24	0.06	0.0	100.0	62.8	7.83
УП (<1)	Hyperskeletal Spolic Technosol (Eutric)	–	4.7	2.20	0.11	85.2	14.4	2.0	7.17
Ан (<1)	–	–	80.6	5.44	1.06	–	–	–	7.35
Чв	Luvic Protocalcic Chernozems (Pachic, Siltic)	0–10	4.18	3.51	0.34	0.0	100.0	42.0	6.35
		10–20	4.11	3.33	0.30	0.0	100.0	43.3	6.50
ТСЛ	Luvic Greyzemic Phaeozems (Siltic)	0–10	4.65	3.43	0.36	0.0	100.0	47.5	6.52
		10–20	3.69	3.75	0.28	0.0	100.0	47.1	6.51

* Содержание С и N приводится для фракции <1 мм.

** С_{орг} – содержание углерода, окисляемого бихроматом калия в 50%-ном растворе серной кислоты.

*** Здесь и далее. ЭИс – эмбриозем инициальный спланированный участок; ЭИб – эмбриозем инициальный бугристый участок; ЭОАт – эмбриозем органо-аккумулятивный под травянистой растительностью; ЭОАл – эмбриозем органо-аккумулятивный под лесной растительностью; ЭДп – эмбриозем дерновый на плотных породах; ЭДр – эмбриозем дерновый на глинах; РП – участки отсыпки рыхлых пород; УП – участки отсыпки плотных осадочных пород; Ан – антрацит; Чв – чернозем выщелоченный; ТСЛ – темно-серая лесная почва.

Таблица 2. Содержание ПАУ в исследуемых образцах

Наименование	Глубина, см	Сумма ПАУ, нг/г*				ПАУ, нг/г **
		среднее	стандартное отклонение	max	min	
ЭИс	0–10	1577	48	1611	1543	517
	10–20	769	5	772	765	227
ЭИб	0–10	292	1	292	291	23
	10–20	311	1	311	310	1
ЭОАт	0–10	476	7	481	471	134
	10–20	100	0	100	100	9
ЭОАл	0–10	74622	957	75299	73945	34930
	10–20	3646	122	3732	3559	1498
ЭДп	0–10	1434	24	1451	1417	589
	10–20	1016	32	1038	993	267
ЭДр	0–10	1073	3	1075	1071	44
	10–20	780	6	784	775	23
РП	–	189	1	189	188	107
УП	–	286	6	290	282	37
Ан	–	376	4	379	373	4
Чв	0–10	172	4	174	169	18
ТСЛ	0–10	278	8	284	272	6
Б	–	864.4	18.4	877.4	851.4	377.2
См	–	702.1	2.5	703.8	700.2	357.8

* Для образцов Б и См, мг/г.

** Канцерогенные ПАУ – бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(ј)флуорантен (BjF), бенз(а)пирен (BaP), индено(1,2,3-сд)пирен (IcP), дибенз(аh)антрацен (DhA).

мере освоения поверхности участков почвенными и биологическими процессами происходит выветривание исходных пород, в результате которых доля крупнообломочного материала снижается до 53.0%. Эти же процессы приводят к накоплению в почвах глинистых частиц [38]. Однако их доля остается менее 10%.

Другой особенностью почв исследуемых отвалов является высокое содержание общего углерода (до 34.62%) обусловленное присутствием в почвах углистых включений. На факт ископаемого происхождения основной части углерода в эмбриоземах указывают относительно небольшие значения доли органического углерода. Ранее на подобные факты в Котбусском угольном бассейне обращали внимание [34].

Исключением в ряду исследуемых почв являются эмбриоземы участков отсыпки рыхлых осадочных пород. Эти почвы характеризуются отсутствием каменистых обломков в почвенном профиле, высокой долей частиц физической глины (до 60% и более) и низким содержанием углерода (не более 2%).

Несмотря на то, что наибольшая концентрация ПАУ наблюдается в почвах отвалов с максимальным содержанием общего углерода (табл. 1, 2), неоднократно отмечаемая другими исследователями [36, 38] корреляционная зависимость этих показателей не выявлена. Статистический анализ продемонстрировал отсутствие взаимосвязи и с другими свойствами почв (коэффициенты ранговой корреляции Спирмена от –0.20 до 0.27 при $n = 26$). В ряде работ [25, 27, 35, 40, 42] сообщалось, что слабая корреляция свойственна почвам, испытывающим поступление ПАУ из вне. Однако, учитывая то, что в ряду объектов исследования выбирали участки, изолированные от внешних источников, становится очевидным автохтонное происхождение ПАУ.

Концентрация ПАУ в исследуемых объектах. На особые механизмы накопления ПАУ указывает их содержание в почвах и породах. Содержание полиаренов в эмбриоземах составляет от 100 до 1577 нг/г. В почвах, обогащенных углистыми включениями, их уровень достигает 74622 нг/г. При этом в почвообразующих породах (УП, РП и Ан) сумма

Таблица 3. Состав и соотношение групп ПАУ

Наименование	Глубина, см	Содержание групп ПАУ по количеству ядер, %					Преобладающие ПАУ	ТПАУ/ЛПАУ*
		2	3	4	5	6		
ЭИс	0–10	0.3	10.8	65.0	21.4	2.5	FLT	8.0
	10–20	0.6	16.8	64.5	16.5	1.6	FLT	4.7
ЭИБ	0–10	3.9	34.7	58.0	3.1	0.3	FLT	1.6
	10–20	4.9	71.8	22.8	0.4	0.1	PHE	0.3
ЭОАт	0–10	0.8	15.8	64.0	17.9	1.5	FLT	5.0
	10–20	2.9	38.4	54.6	3.4	0.7	PHE	1.4
ЭОАл	0–10	0.1	10.4	41.2	36.0	12.4	FLT	8.6
	10–20	0.2	11.0	49.3	31.4	8.0	FLT	7.9
ЭДп	0–10	0.8	14.1	50.1	28.1	6.9	FLT	5.7
	10–20	1.8	20.4	59.7	16.4	1.7	FLT	3.5
ЭДр	0–10	0.6	44.4	51.8	2.7	0.5	PHE	1.2
	10–20	0.5	24.3	73.3	1.6	0.2	FLT	3.0
РП	–	1.7	45.8	46.2	5.2	1.0	PHE	1.1
УП	–	7.0	49.5	41.9	1.1	0.5	PHE	0.8
Ан	–	24.9	49.3	25.4	0.4	0.0	PHE	0.3
Чв	0–10	17.8	28.3	33.6	15.8	4.5	PHE	1.2
ТСЛ	0–10	5.2	13.7	44.1	30.7	6.4	FLT	4.3
Б	–	0.0	6.2	66.0	25.6	2.2	FLT	15.2
См	–	0.0	7.5	41.8	37.9	12.8	FLT	12.3

* ТПАУ – сумма тяжеломолекулярных (4–6-ядерных) ПАУ; ЛПАУ – сумма легкомолекулярных (2–3-ядерных) ПАУ.

ПАУ находится в интервале от 189 до 376 нг/г и не превышает значения, свойственные для естественных почв (Чв и ТСЛ). Максимальные концентрации ПАУ были зафиксированы в образцах смол (См) и битумных озер (Б), в составе которых на полиарены приходится от 70.2 до 86.4% (или от 702.1 до 864.4 мг/г).

Данные, полученные по внутрипрофильному распределению, демонстрируют уменьшение содержания ПАУ с глубиной, за исключением почв, сформированных на участках с бугристым рельефом (ЭИБ).

Состав ПАУ. В составе полиаренов исследуемых образцов преобладают тяжелые, преимущественно 4-ядерные, соединения (табл. 3). Доля этой группы находится в интервале от 22.8 до 73.3%. Преобладание легких ПАУ отмечается только в образцах антрацита (Ан), свежееотсыпанных углесодержащих пород (УП) и инициальных эмбриоземов бугристого участка (ЭИБ). В тех образцах, где доля легких ПАУ больше или сопоставима с долей тяжелых в составе преобладает фенантрен (табл. 4). Высокие значения доли фенантрена фиксируются в образцах пород входящих в состав почвообразующих (РП, УП, Ан) и черноземов (Чв). Доминирование тяжелых соединений, в составе которых преобладает флуорантен,

отмечается в эмбриоземах, темно-серых лесных почвах (ТСЛ), а также в образцах из битумных озер (Б) и смол (См). При этом в последних двух доля тяжелых ПАУ превышает 90%.

Очевидно, что применительно к исследуемым объектам диагностическое значение имеет не только группа соединений с большей долей в составе ПАУ, но и следующая за ней. Так, доля 3-ядерных ПАУ либо превышает, либо сопоставима с таковой 4-ядерных в образцах отсыпаемых отвал пород (РП, УП, Ан), почв, не испытывающих поступление полиаренов из внешних источников (Чв). В то же время в таких техногенных образованиях, как битумные озера (Б) и смолы (См), а также в темно-серых лесных почвах в составе групп ПАУ на второе место выходят 5-ядерные соединения. В их составе преобладают бенз(b,k)флуорантен, бенз(a,e)пирен, реже индено (1,2,3-cd)пирен. Преобладание 5-ядерных полиаренов над 3-ядерными в эмбриоземах отмечается, как правило, в верхних горизонтах углесодержащих почв.

Видимо, наряду с известной летучестью легких ПАУ [21, 26, 39], в исследуемых почвах происходит высвобождение из углистых частиц высокомолекулярных полиаренов, их миграция и аккумуляция.

Таблица 4. Средние значения содержания ПАУ в почвах Горловского антрацитового месторождения (нг/г)

Соединение	Углесодержащие почвы и породы* (n = 24)				Безугольные почвы и породы** (n = 10)			
	среднее	стандартное отклонение	max	min	среднее	стандартное отклонение	max	min
Nap	20	26	96	3	12	11	31	3
Acy	2	4	16	0	1	0	1	0
Ace	72	220	794	1	2	1	3	1
Fly	43	116	424	3	4	1	6	3
Phe	575	1479	5393	32	158	171	465	30
Ant	110	325	1176	2	4	1	6	2
Flt	1129	3130	11308	26	178	175	390	27
Pyr	910	2551	9211	21	82	71	170	18
BaA	471	1440	5215	0	6	2	9	4
Chr	511	1446	5214	0	13	9	29	6
BbF	629	1906	6854	0	12	11	33	3
BkF	431	1343	4813	0	6	6	18	2
BjF	86	275	993	0	1	1	1	0
BeP	460	1388	5000	0	9	8	25	3
BaP	576	1832	6797	0	4	3	10	1
Prl	166	533	1909	0	1	1	2	0
IcP	445	1434	5171	0	4	3	9	1
DhA	75	243	941	0	1	0	1	0
BjhiP	363	1162	4183	0	4	3	9	1

* Образцы ЭИс, ЭИб, ЭОАт, ЭОАл, ЭДп, УП, Ан.

** Образцы ЭДр, РП, Чв, ТСЛ.

Статистическая обработка и выявление зависимостей. Для группировки исследуемых образцов по составу полиаренов был проведен кластерный анализ. Кластерный анализ, производимый с использованием индекса Жаккара и применением метода одиночной связи (ближайшего соседа), выделил две группы по принципу почвы/не почвы (рис. 3), обособив при этом образец угля (Ан). В непочвенной группе в самостоятельные подгруппы были объединены образцы, взятые из битумных озер (Б) и смолы (См). Также, вне зависимости от наличия в образцах включений угля, отдельным кластером в нее вошли почвообразующие породы (РП и УП).

В почвенной группе обособились образцы верхних горизонтов инициальных (ЭИс и ЭИб) и подгруппа органо-аккумулятивных эмбриоземов. Еще в одну подгруппу, продемонстрировав выраженную связь, вошли дерновые эмбриоземы и естественные почвы.

Отмечаемая группировка почв отражает специфичность процессов трансформации органических веществ в исследуемых почвах. Возможно, обособление инициальных эмбриоземов обусловлено преобладанием процессов трансформации органиче-

ского вещества, унаследованного от почвообразующих пород. Их различие, вероятно, связано с вымыванием (отчуждением) органического вещества из профиля почв бугристых участков, что помимо состава сказывается и на сумме ПАУ. Очевидно, что процессы преобразования литогенного органического вещества протекают и в органо-аккумулятивных эмбриоземах. Однако наложение процессов аккумуляции и трансформации соединений биогенной природы, способствует их обособлению в отдельную подгруппу. Объединение в один кластер естественных почв и, сформированных на различных породах, дерновых эмбриоземов свидетельствует о преобладании в этих почвах процессов педогенной трансформации органического вещества.

Кластеризация, осуществляемая с помощью дисперсионного анализа, также разделила объекты на две группы (рис. 4). В первую группу вошли образцы, в которых наряду с 4-ядерными в составе ПАУ доминируют 5-ядерные соединения. Более детальная группировка объектов этой группы указала на близкую связь образцов верхних горизонтов почв, сформированных на углесодержащих породах, с образцами битумных озер и смол (ЭИс, ЭОАт с Б и ЭОАл с См). Во вторую группу

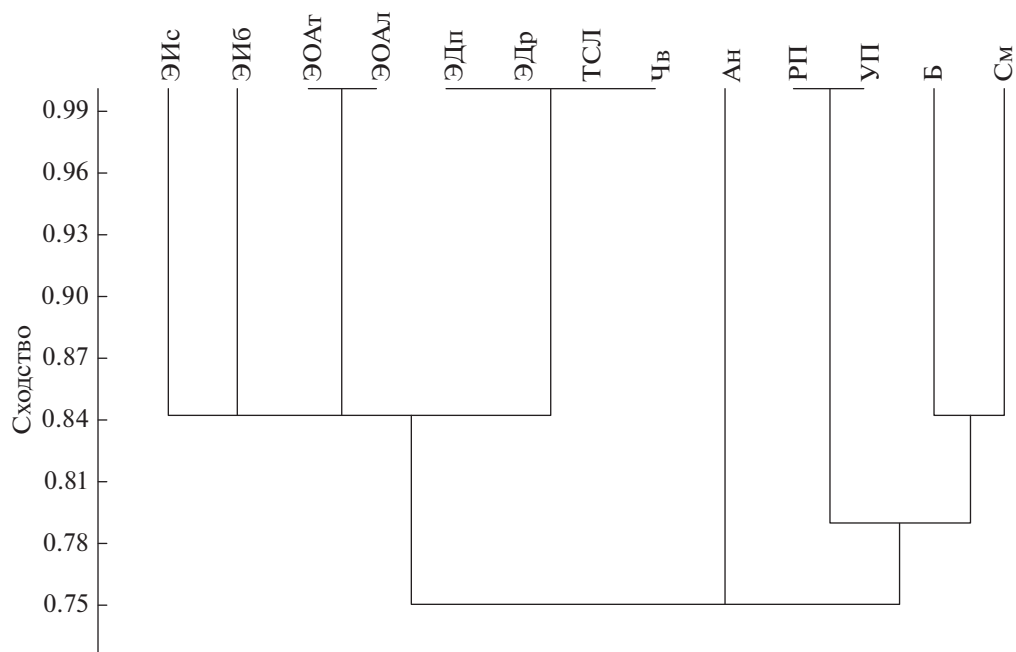


Рис. 3. Дендрограмма иерархической группировки объектов исследований (индекс Жаккара, метод одиночной связи).

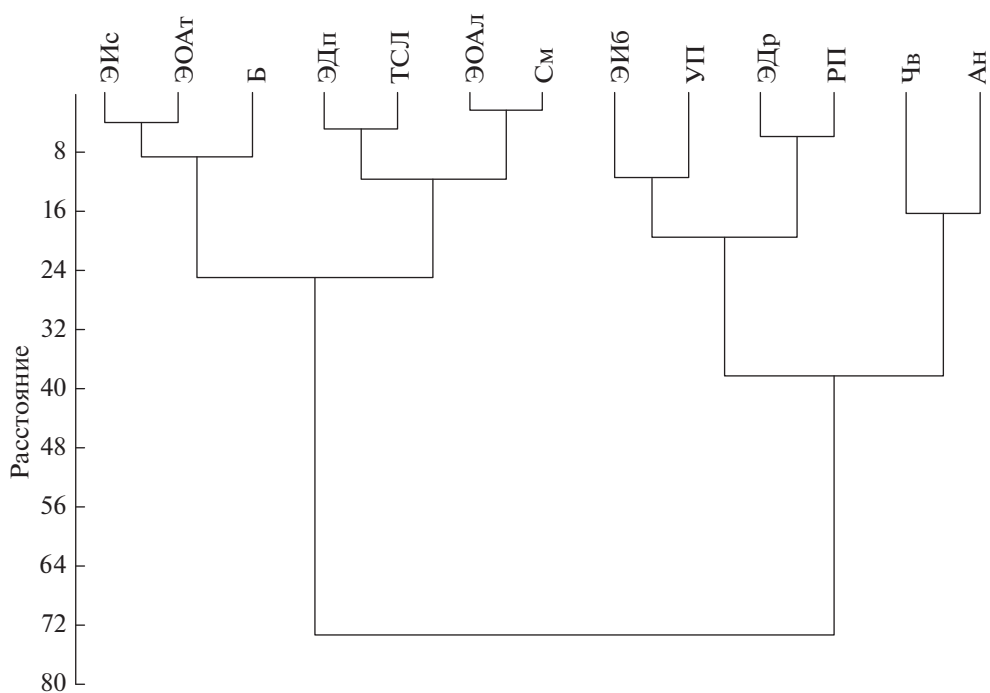


Рис. 4. Дендрограмма иерархической группировки объектов исследований (метод Варда).

были включены объекты, в которых в составе ПАУ доля 3-ядерных соединений превышает, либо сопоставима с долей 4-ядерных. Здесь, наряду с прочим, относительно высокое сходство продемонстрировали образцы выщелоченных черноземов и антрацита (Чв и Ан).

Таким образом, группировка, произведенная при помощи дисперсионного анализа, дает возможность выделить объекты, в которых происходит хомогенная (внутрипочвенная) трансформация углистых частиц. В то же время полученные результаты еще раз указывают на сходство систем

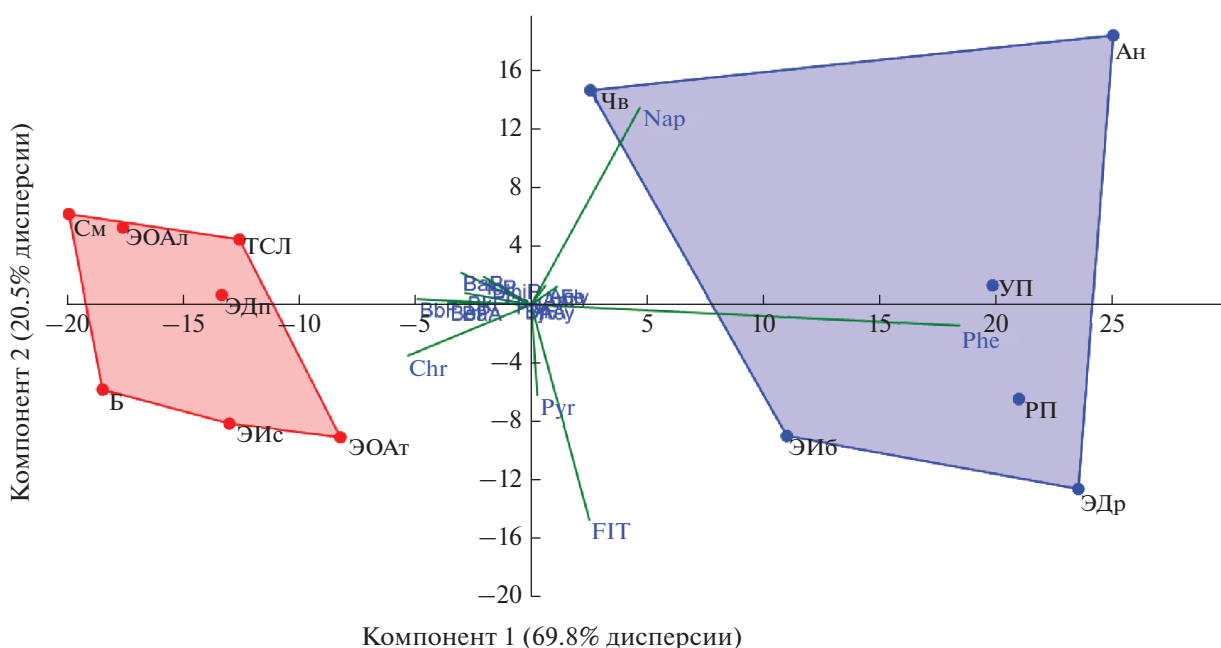


Рис. 5. Распределение объектов исследований в пространстве двух главных компонент.

органических веществ эмбриоземов, битумных озер и смол, а, следовательно, и автохтонность происхождения последних.

Подтверждению вышеизложенному также служат результаты анализа главных компонент. Полученные данные показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеет фенантрен (рис. 5). Весомый вклад в первую главную компоненту вносят 5–6-ядерные соединения, а также хризен и бенз(а)антрацен. Вторая компонента надежно коррелирует с флуорантеном, нафталином и пиреном.

Оценивая расположение объектов исследований в пространстве двух главных компонент, можно сказать, что оно определяется преимущественно соотношением ряда легких фенантрена, нафталина и флуорантена, а также практически всех тяжелых полиаренов. При этом локализацию образцов углесодержащих почв, битумных озер и смол формируют 5–6-ядерные соединения, а также хризен. Расположение объектов, не подвергнутых хемогенной трансформации органического вещества, образцов почв, сформированных на гребнистых участках, определяется долей 2–3-ядерных соединений, а также флуорантена.

Особенности распределения отдельных ПАУ в пространстве главных компонент, а также по отношению к исследуемым объектам, позволяют выбрать соединения, отражающие степень влияния процессов высвобождения ПАУ при хемогенной трансформации угля на системы органических веществ почв. Представляется очевидным, что одним из ключевых показателей, демонстри-

рующих наиболее выраженную связь с первой главной компонентой, является фенантрен. Кроме фенантрена, ярко выраженную связь с первой главной компонентой имеют практически все тяжелые (4–6-ядерные) полиарены. Однако не все они могут быть использованы, так как присутствие ряда соединений не отмечается в антраците и некоторых образцах почв. К ним относятся бенз(k,j)флуорантен, бенз(a)пирен, индено(1,2,3-cd)пирен, дибенз(a,h)антрацен и бенз(g,h,i)периллен. Из оставшихся выделяется хризен, который, во-первых, преобладает среди тяжелых ПАУ, во-вторых, имеет высокий коэффициент ранговой корреляции Спирмена с содержанием других тяжелых ПАУ ($r_s = 0.84–0.99$ при $n = 19$).

Таким образом, коэффициент, отражающий влияние процессов трансформации включений антрацита на системы органических веществ, будет выглядеть $Phe/(Phe + Chr)$. На примере исследуемых объектов сравним его с другими коэффициентами, наиболее часто используемыми для определения природы ПАУ в почвах (табл. 5).

В настоящее время существует множество данных, посвященных идентификации источников полиароматических углеводородов в почвах и установлению отношений в зависимости от их природы. Известны работы, в которых предлагаются коэффициенты для выделения ПАУ ископаемых источников [30, 35, 41, 43], продуктов горения травянистой и древесной растительности, угля, нефти, а также выбросов бензина и дизельного топлива [17, 28, 31, 32]. В целом отмечается, что в составе ПАУ естественного происхождения (включая

Таблица 5. Диагностические соотношения, используемые для идентификации источников ПАУ

Отношение (диапазон значений техногенных ПАУ)	Глубина, см	ЭИс	ЭИБ	ЭОАт	ЭОАл	ЭДп	ЭДр	РП	УП	Ан	Чв	ТСЛ	Б	См
ΣЛПАУ/ΣТПАУ (<1)	0–10	0.13	0.63	0.20	0.12	0.18	0.82	0.91	1.30	2.88	0.85	0.23	0.07	0.08
	10–20	0.21	3.29	0.70	0.13	0.29	0.33							
Flu/(Flu + Pyr) (>0.4)	0–10	0.59	0.59	0.60	0.55	0.57	0.70	0.68	0.46	0.58	0.60	0.58	0.59	0.54
	10–20	0.59	0.56	0.56	0.55	0.56	0.70							
BaA/(BaA + Chr) (>0.2)	0–10	0.28	0.17	0.17	0.50	0.37	0.31	0.38	0.28	0.28	0.40	0.22	0.34	0.47
	10–20	0.21	0.00	0.23	0.46	0.31	0.36							
InP/(InP + BghiP) (>0.2)	0–10	0.51	0.33	0.43	0.55	0.54	0.51	0.47	0.23	–	0.50	0.51	0.47	0.52
	10–20	0.50	0.00	0.43	0.53	0.47	0.50							
Ant/(Ant + Phe) (>0.1)	0–10	0.08	0.04	0.07	0.18	0.14	0.01	0.03	0.07	0.06	0.09	0.08	0.09	0.16
	10–20	0.07	0.05	0.07	0.15	0.09	0.01							
BaP/BghiP (>0.6)	0–10	2.00	0.83	1.76	1.58	1.59	1.07	1.10	0.40	0.00	1.31	1.12	2.37	1.62
	10–20	2.28	0.00	1.00	1.81	1.58	0.75							
Phe/(Phe + Chr) (<0.55–0.80)	0–10	0.42	0.86	0.50	0.51	0.50	0.97	0.93	0.97	0.99	0.82	0.52	0.26	0.40
	10–20	0.51	0.99	0.86	0.52	0.62	0.95							

ПАУ ненарушенных почв и ископаемых источников) преобладают низкомолекулярные (2–3-ядерные) соединения. В составе ПАУ техногенной природы, к которым относятся продукты горения и промышленной переработки различного сырья, доминируют тяжеломолекулярные (4–6-ядерные) соединения [19].

Как видно из табл. 5, основная часть используемых сегодня коэффициентов строится либо на отношении двух легких (Ant/(Ant + Phe)) или тяжелых ПАУ (BaA/(BaA + Chr), InP/(InP + BghiP)), либо на отношении их суммы (ΣЛПАУ/ΣТПАУ). Имеются публикации, в которых соотношения ПАУ используются для почвенных образований, как природных, так и антропогенно-трансформированных, в том числе для постпирогенных почв [15, 18, 20, 22]. Применительно к исследуемым объектам использование приведенных соотношений представляется проблематичным. Так, при использовании отношения ΣЛПАУ/ΣТПАУ [43] практически все исследуемые объекты относятся к техногенным источникам. Исключением являются образцы свежедобытых углесодержащих пород (УП) и антрацита (Ан), что, по всей видимости, связано с отмечаемой в литературе летучестью легких ПАУ [21, 26, 39]. Вероятно, это явление определяет то, что использование отношения Ant/(Ant + Phe) [30] относит основную часть исследуемых объектов к природным источникам ПАУ, а при использовании отношения Flu/(Flu + Pyr) [41] к техногенным.

Применение коэффициентов, основанных на отношениях тяжелых ПАУ (BaA/(BaA + Chr), InP/(InP + BghiP)), также относит практически все объекты к техногенным, поскольку их значе-

ния превышают пороговые 0.2 [17, 41] не только в углесодержащих почвах, но и в безугольных образцах (ЭДр, РП и Чв). Значения маркерного отношения индекса BaP/BghiP > 0.6, в равной степени свидетельствуют о техногенном характере источников ПАУ.

На этом фоне для оценки последствий процессов трансформации антрацита на наш взгляд перспективным является использование отношения Phe/(Phe + Chr). При этом, учитывая концентрации ПАУ в исследуемых образцах, а также их распределение в пространстве двух главных компонент, следует отметить, что пороговое отношение, находится в интервале 0.55–0.80. Тем не менее, для более детального его уточнения требуются дополнительные исследования и расширение базы анализируемых объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что почвы (эмбриоземы) отвалов Горловского антрацитового месторождения характеризуются высоким уровнем содержания ПАУ. Содержание полиаренов в почвах варьирует в пределах от 100 до 1577 нг/г, а в почвах, обогащенных углистыми включениями, достигает 74622 нг/г. Сравнительно низкие значения концентраций ПАУ (от 189 до 376 нг/г) в образцах, складываемых в отвалы углей и пород, свидетельствуют о проявлении процессов высвобождения ПАУ из углистых включений в исследуемых почвах. Отсутствие связи в содержании ПАУ и основными показателями, определяющими степень педогенной преобразованности почв отвалов, указывает на хемогенную природу их образования. Образовавшиеся в таких условиях

ПАУ способны к миграции и накоплению в специфических техногенных образованиях — битумных озерах, в составе которых содержание ПАУ достигает 86.4%.

В составе полиаренов почв отвалов антрацитовых месторождений преобладают высокомолекулярные соединения. Кластерный анализ, осуществляемый по наличию 19 индивидуальных ПАУ, входящих в список Европейского сообщества, позволил сгруппировать исследуемые объекты в зависимости от специфики процессов трансформации органического вещества в почвах. При этом обособление инициальных эмбриоземов обусловлено преобладанием процессов трансформации органического вещества, унаследованного от почвообразующих пород. Выделение в отдельный кластер органо-аккумулятивных эмбриоземов связано с наложением на них процессов аккумуляции и трансформации соединений биогенной природы. Объединение в один кластер естественных почв и, сформированных на различных породах, дерновых эмбриоземов свидетельствует о преобладании в этих почвах процессов педогенной трансформации органического вещества.

Кластеризация, осуществляемая с помощью дисперсионного анализа, позволила выделить объекты, в которых происходит хемогенное преобразование углистых частиц. Полученные результаты еще раз указывают на сходство систем органических веществ эмбриоземов, битумных озер и смол, а, следовательно, и автохтонность происхождения последних.

Результаты анализа главных компонент показывают, что наиболее тесную положительную связь с первой главной компонентой имеет фенантрен, а также 5–6-ядерные соединения. Вторая компонента надежно коррелирует с флуорантеном, нафталином, антраценом и пиреном. По результатам анализа главных компонент, а также отношений ПАУ, используемых в литературе, установлено, что для оценки степени хемогенной преобразованности угля в почвах антрацитовых месторождений наиболее перспективным представляется $Phe/(Phe + Chr)$. При этом пороговое отношение формируется следующим образом: техногенные ПАУ $< 0.55–0.80 <$ природные ПАУ. Для уточнения порогового отношения, а также выявления процессов педогенной трансформации органического вещества на содержание и состав ПАУ в почвах отвалов антрацитовых месторождений необходимы дальнейшие исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госбюджетных тем ИПА СО РАН (№ АААА-А17-117030110077-4) и НИОХ СО РАН (АААА-А18-118020290189-9).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Инициальные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах спланированных участков (ЭИс).

Рис. S2. Инициальные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах бугристых участков (ЭИБ).

Рис. S3. Органо-аккумулятивные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах под травянистой растительностью (ЭОАт).

Рис. S4. Органо-аккумулятивные эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах под лесной растительностью (ЭОАл).

Рис. S5. Дерновые эмбриоземы, сформированные на плотных осадочных породах под травянистой растительностью (ЭДп).

Рис. S6. Дерновые эмбриоземы, сформированные на рыхлых осадочных породах (ЭДр).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов Е.В., Парникоза И.Ю., Луначев А.В., Лодыгин Е.Д., Габов Д.Н., Кунах В.А.* Содержание полициклических ароматических углеводородов в почвах окрестностей антарктических станций // Гигиена и санитария. 2015. Т. 94. № 7. С. 20–25.
2. *Абакумов Е.В., Томашунас В.М., Лодыгин Е.Д., Габов Д.Н., Соколов В.Т., Крыленков В.А., Кирицели И.Ю.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах островов и побережий Российского сектора Арктики // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1433–1438.
3. *Андроханов В.А., Соколов Д.А.* Фракционный состав окислительно-восстановительных систем почв отвалов каменноугольных разрезов // Почвоведение. 2012. № 4. С. 453–457.
4. *Брагина П.С., Герасимова М.И.* Техногенные поверхностные образования на отвалах и хвостохранилищах в Кемеровской области: опыт классификации // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2017. № 89. С. 90–103. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2017-89-90-103>
5. *Брагина П.С., Цибарт А.С., Завадская М.П., Шаропова А.В.* Почвы на отвалах вскрышных пород в лесостепной и горно-таежной зонах Кузбасса // Почвоведение. 2014. № 7. С. 878–889.
6. *Геннадиев А.Н., Цибарт А.С.* Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий // Почвоведение. 2013. № 1. С. 32–40.
7. *Курачев В.М., Андроханов В.А.* Классификация почв техногенных ландшафтов // Сибирский экологический журн. 2002. Т. 9. № 3. С. 255–261.
8. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.

9. Соколов Д.А. Масштабы окислительных процессов в техногенных ландшафтах Кузбасса // Почвы Сибири: прошлое, настоящее, будущее // Мат-лы I Ковалевских молодежных чтений. (Новосибирск, 30 ноября–3 декабря 2010 г.). Новосибирск, 2010. С. 124–126.
10. Соколов Д.А., Андроханов В.А., Кулижский С.П., Доможакова Е.А., Лойко С.В. Морфогенетическая диагностика процессов почвообразования на отвалах каменноугольных разрезов Сибири // Почвоведение. 2015. № 1. С. 106–117.
11. Соколова Н.А., Госсен И.Н., Соколов Д.А. Оценка пригодности вегетационных индексов для выявления почвенно-экологического состояния поверхности отвалов антрацитовых месторождений // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 1. С. 62–68.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-1-62-68>
12. Угольная база России. М.: Геоинформцентр, 2003. Т. II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири. 604 с.
13. Шамилишвили Г.А., Абакумов Е.В., Габов Д.Н., Алексеев И.И. Особенности фракционного состава полициклических ароматических углеводородов и полиэлементного загрязнения почв урбанизированных территорий и их гигиеническая характеристика (на примере почв функциональных зон Санкт-Петербурга) // Гигиена и санитария. 2016. Т. 95. № 9. С. 827–837.
<https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-9-827-837>
14. Шуклина А.Е., Соколова Н.А., Худяков С.Е., Госсен И.Н., Соколов Д.А. Оценка факторов дифференциации гранулометрического состава почв техногенных ландшафтов Горловского антрацитового месторождения // Почвы в биосфере. Томск, 2018. Ч. II. С. 353–358.
15. Abakumov E., Pechkin A., Chebykina (Maksimova) E., Shamilishvili G. Effect of the wildfires on sandy podzol soils of Nadym region, Yamalo-Nenets autonomous district, Russia // Appl. Environ. Soil Sci. 2020. P. 8846005.
<https://doi.org/10.1155/2020/8846005>
16. Abakumov E., Shamilishvili G., Yurtaev A. Soil polychemical contamination on Belyi Island as key background and reference plot for Yamal region // Polish Polar Res. 2017. V. 38. № 3. P. 313–332.
<https://doi.org/10.1515/popore-2017-0020>
17. Akyüz M., Çabuk H. Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey // Sci. Total Environ. 2010. V. 408. № 22. P. 5550–5558.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.063>
18. Bodí M.B., Martín D.A., Balfour V.N., Santín C., Dórr S.H., Pereira P., Cerdà A., Mataix-Solera J. Wildland fire ash: Production, composition and eco-hydrogeomorphic effects // Earth-Sci. Rev. 2014. V. 130. P. 103–127.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.12.007>
19. Budzinski H., Jones I., Bellocq J., PiCrard C., Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary // Marine Chem. 1997. V. 58. P. 85–97.
20. Chen H., Chow A.T., Li X.-W., Ni H.-G., Dahlgren R.A., Zeng H., Wang J.-J. Wildfire burn intensity affects the quantity and speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils // ACS Earth Space. 2018. V. 2. № 12. P. 1262–1270.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00101>
21. Choi H.G., Moon H.B., Choi M., Yu I., Kim S.S. Mussel watch program for organic contaminants along the Korean coast, 2001–2007 // Environ. Monitoring Assessment. 2010. V. 169. P. 473–474.
<https://doi.org/10.1007/s10661-009-1190-4>
22. Choi S.-D. Time trends in the levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pine bark, litter, and soil after a forest fire // Sci. Total Environ. 2014. V. 470–471. P. 1441–1449.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.100>
23. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports № 106. 2014. FAO, Rome. 181 p.
24. Jaccard P. Distribution de la flore alpine dans le Bassin des Dranses et dans quelques regions voisines // Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles. 1901. V. 37. P. 241–272.
25. Jiang Y.-F., Wang X.-T., Wang F., Jia Y., Wu M.-H., Sheng G.-Y., Fu J.-M. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China // Chemosphere. 2009. V. 75. № 8. P. 1112–1118.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.027>
26. Johnsen A.R., Wick L.Y., Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil // Environ. Poll. 2005. V. 133. P. 71–84.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>
27. Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S., Vogt N.B. Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons // Environ. Sci. Technol. 1989. V. 23. P. 540–550.
28. Katsoyiannis A., Terzi E., Cai Q.-Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? // Chemosphere. 2007. V. 69. № 8. P. 1337–1339.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.084>
29. Lawrence H. Keith. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants // Polycyclic Aromatic Compounds. 2015. V. 35. P. 147–160.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2014.892886>
30. Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T.A., Hofmann T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils // Chemosphere. 2008. V. 72. № 10. P. 1594–1601.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021>
31. Ravindra K., Wauters E., Grieken R.V. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses // Sci. Total Environ. 2008. V. 396. P. 100–110.
32. Shamilishvili G., Abakumov E., Gabov D. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soils of an Eastern European megalopolis: distribution, source identification and cancer risk evaluation // Solid Earth. 2018. V. 9.

- № 3. P. 669–682.
<https://doi.org/10.5194/se-9-669-2018>
33. U.S. Environmental Protection Agency, Method 8270d: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 4 (Washington DC, 2007).
34. *Vindušková O., Dvořáček V., Prohasková A., Frouz J.* Distinguishing recent and fossil organic matter – A critical step in evaluation of post-mining soil development – using near infrared spectroscopy // *Ecological Engineering*. 2014. № 73. P. 643–648.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.086>
35. *Wang C., Wu S., Zhou S., Shi Y., Song J.* Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review // *Pedosphere*. 2017. V. 27. № 1. P. 17–26.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60293-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60293-5)
36. *Wang W., Massey Simonich S.L., Xue M., Zhao J., Zhang N., Wang R., Cao J., Tao S.* Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China // *Environ. Poll.* 2010. V. 158. № 5. P. 1245–1251.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.021>
37. *Ward J.H.* Hierarchical grouping to optimize an objective function // *J. Am. Statistical Association*. 1963. V. 58. P. 236–244.
<https://doi.org/10.1080/01621459.1963.10500845>
38. *Wilcke W., Zech W., Kobfa J.* PAH-pools in soils along a PAR-deposition gradient // *Environ. Poll.* 1996. V. 92. P. 307–313.
39. *Wild S.R., Jones K.C.* Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget // *Environ. Poll.* 1995. № 88. P. 91–108.
40. *Yin C.-Q., Jiang X., Yang X.-L., Bian Y.-R., Wang F.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China // *Chemosphere*. 2008. V. 73. № 3. P. 389–394.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.041>
41. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., Sylvestre S.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. P. 489–515.
42. *Zhang H.B., Luo Y.M., Wong M.H., Zhao Q.G., Zhang G.L.* Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils // *Environ. Poll.* 2006. V. 141. № 1. P. 107–114.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.031>
43. *Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y., Wang X.* Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall // *Environ. Poll.* 2008. V. 153. № 3. P. 594–601.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.09.004>

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Dumps of Anthracite Mines in Siberia: Distribution and Dynamics

D. A. Sokolov^{1,*}, S. V. Morozov², E. V. Abakumov³, and V. A. Androkhov¹

¹*Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199178 Russia*

*e-mail: sokolovdenis@issa-siberia.ru

The contents of 19 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils (Spolic Technosols) and parent materials of dumps of the Gorlovskoye anthracite deposit (Novosibirsk region) have been studied. The bulk content of polyarenes in the analyzed soils is highly variable: from 99.7 to 74622 ng/g. The absence of statistically significant relationships between the PAHs concentrations and the contents of carbon and physical clay indicates that the processes of PAHs formation during the transformation of coal in the dump rock are quite specific. These processes result in the formation of bitumen lakes on the surface of technogenic dump rock. The concentration of polyarenes in them can reach up 864.4 mg/g. Cluster analysis with the use of the Jaccard similarity index and single-linkage clustering has made it possible to group the studied objects in dependence on the organic matter characteristics; the groups with chemogenic transformation of coal particles have been identified using Ward's method. The results of the principal component analysis demonstrate that phenanthrene and 5–6-ring compounds have the closest correlation with the first component, whereas the second component is reliably correlated with fluoranthene, anthracene, and pyrene. According to our results, the Phe/(Phe + Chr) ratio is most promising for evaluation of the degree of chemical transformation of coal in soils of anthracite deposits.

Keywords: soil of technogenic landscapes, dump rock of coal mines, cluster analyses, principal component analysis, embryosols, Spolic Technosol