

ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 551.588.2 (3) (7); 57.045

DOI: [10.46698/VNC.2022.19.77.012](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.19.77.012)

Оригинальная статья

Анализ парниковых газов на нефтезагрязненных территориях и разработка методов их биорекультивации (на примере г. Грозный)

М. Ю. Маркарова^{1, 2}, Л. Ш. Махмудова¹, И. А. Керимов^{1, 3},
А. С. Эльжаев¹, Н. А. Мамадиев¹

¹Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад.
М. Д. Миллионщикова, Россия, 364051, Чеченская Республика, г. Грозный, пр-т им.
Х. А. Исаева, д. 100, e-mail: kerimov@ifz.ru;

²Федеральный научный центр овощеводства, Россия, 143080, Московская обл., поселок
ВНИИССОК, ул. Селекционная, д. 14;

³Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта РАН, Россия, 123242, г. Москва, ул.
Б. Грузинская, д. 10, стр. 1

Статья поступила: 31.10.2022, доработана: 24.11.2022, одобрена в печать: 30.11.2022

Резюме: Актуальность работы. Нефтезагрязненные территории являются источниками повышенной эмиссии парниковых газов, что связано с постоянными процессами трансформации нефтеуглеводородов под действием физических, физико-химических и биологических факторов. Исследована интенсивность эмиссии метана и углекислого газа на участке хранения нефтеотходов. Участок относится к объектам накопленного экологического ущерба прошлых лет, расположен в Заводском районе г. Грозный на территории бывшего Новогрозненского НПЗ им. Н. Анисимова. Показано, что после выжигания нефтешлама и образования плотной грунтовой корки, наибольший вклад в эмиссию вносит фактор увлажненности грунта, усиливающий пористость поверхности и выделение парниковых газов. Увеличение температуры окружающей среды приводит к пропорциональному усилению эмиссии парниковых газов в случае нарушения целостности корки из сгоревших нефтепродуктов и грунта. С учетом состава нефтеотходов экспериментального участка разработан биоконсорциум для активизации биологической деструкции углеводородов и заложен полевой опыт. **Целью работы** является изучение эффективности методов биопереработки нефтеотходов с позиции процессов декарбонизации и эмиссии парниковых газов. Одной из задач опыта является разработка приемов трансформации нефтеуглеводородов в почвенное органическое вещество для максимального сохранения углерода нефти в почве и улучшения показателей ее биопродуктивности. **Методы работы.** Лабораторные исследования показали, что обработка почвы экспериментальным биоконсорциумом МБК-А усиливает интенсивность почвенного дыхания, ускоряет очищение грунта от углеводородов на 55-58% за 2 месяца, использование соломы в качестве структуратора наряду с МБК-А стимулирует очищение с еще большей скоростью – до 67% за 2 месяца. Использование укрывного материала замедляет почвенное дыхание и снижает скорость трансформации углеводородов с использованием МБК-А с соломой и без нее. Однако, именно данный прием (применение укрывного материала) может стать наиболее перспективным для улучшения и восстановления почвенного плодородия впоследствии за счет процессов трансформации нефтеуглеводородов в почвенную органику. **Результаты работы.** Полученные данные этого и последующих лет наблюдений позволят обосновать наиболее эффективные методы декарбонизации при переработке нефтесодержащих отходов для ликвидации участков накопленного экологического ущерба прошлых лет в Чеченской Республике.

Ключевые слова: нефтеотходы, парниковые газы, почвенное дыхание, биодеструкция, трансформация.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзаданий № FZNU-2021-0011 «Изучение секвестрационного и эмиссионного потенциала карбонового полигона «ЭкоГрозный» и разработка научно-обоснованных технологий декарбонизации (на примере Чеченской Республики)» №FZNU-2021-0002 «Оценка изменчивости агроклиматических условий Северного Кавказа в связи с глобальными изменениями климата» и №FZNU-2021-0012 «Комплексная интерпретация геофизических и геоэкологических данных для изучения баланса парниковых газов».

Для цитирования: Маркарова М.Ю., Махмудова Л.Ш., Керимов И.А., Эльжаев А.С., Мамадиев Н.А. Анализ парниковых газов на нефтезагрязненных территориях и разработка методов их биорекультивации (на примере г. Грозный). *Геология и геофизика Юга России*. 2022. 12 (4): 153-168. DOI: 10.46698/VNC.2022.19.77.012.

GEOECOLOGY

DOI: [10.46698/VNC.2022.19.77.012](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.19.77.012)

Original paper

Analysis of greenhouse gases in oil-controlled areas and development of methods for their biorecultivation (for example of Grozny)

M. Yu. Markarova^{1, 2}, L. Sh. Makhmudova¹, I. A. Kerimov^{1, 3},
A. S. Elgaev¹, N. A. Mamadiev¹

¹Grozny State Oil Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, 100Kh. A. Isaeva, Grozny 364051, Russian Federation, e-mail: kerimov@ifz.ru;

²Federal Scientific Center for Vegetable Growing, 14 st. Selektionnaya, Moscow region, VNISSOK settlement 143080, Russian Federation;

³Institute of Physics of the Earth RAS, 10/1 B. Gruzinskaya Str., Moscow 123995, Russian Federation

Received: 31.10.2022, revised: 24.11.2022, accepted: 30.11.2022

Abstract: Relevance. Oil-contaminated territories are sources of increased greenhouse gas emissions, which is associated with the constant processes of transformation of petroleum hydrocarbons under the influence of various factors. The intensity of methane and carbon dioxide emission in the area of oil waste storage has been studied. The site refers to the objects of accumulated environmental damage of past years, located in the Zavodskoy district of Grozny on the territory of the former Novogrozny Oil Refinery named after. N. Anisimova. An increase in ambient temperature leads to an increase in greenhouse gas emissions in the event of a violation of the integrity of the crust from burnt oil products and soil. Taking into account the composition of oil waste from the experimental site, a bioconsortium was developed to activate the biological destruction of hydrocarbons and a field experiment was laid. **The aim of the experiment** is to study the effectiveness of oil waste biorefining methods from the standpoint of decarbonization processes and greenhouse gas emissions. One of the objectives of the experiment is to develop methods for the transformation of petroleum hydrocarbons into soil organic matter to maximize the conservation of oil carbon in the soil and improve its bioproductivity. **Methods.** Laboratory studies have shown that tillage with the experimental bioconsortium MBK-A enhances the intensity of soil respiration, accelerates the purification of soil from hydrocarbons by 55-58% in 2 months, the use of straw as a structurant

along with MBK-A stimulates purification at an even faster rate – up to 67% for 2 months. The use of covering material slows down soil respiration and reduces the rate of hydrocarbon transformation using MBK-A with and without straw. **Results.** The obtained data of this and subsequent years of observations will allow to substantiate the most effective methods of decarbonization in the processing of oily waste.

Keywords: oil waste, greenhouse gases, soil respiration, biodegradation, transformation.

Acknowledgment: *The work was carried out within the framework of the state task of Academician M.D. Millionshchikov GSOTU: No. FZNU-2021-0011 “Study of sequestration and emission potential of the carbon landfill “EcoGrozny” and development of scientifically based decarbonization technologies (on the example of the Chechen Republic)” and No. FZNU-2021-0012 «Complex interpretation of geophysical and geoeological data for studying the balance of greenhouse gases».*

For citation: Markarova M. Yu., Makhmudova L. Sh., Kerimov I. A., Elgaev A. S., Mamadiev N. A. Analysis of greenhouse gases in oil-controlled areas and development of methods for their biorecultivation (for example of Grozny). *Geologiya i Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South.* (in Russ.). 2022. 12 (4): 153-168. DOI: 10.46698/VNC.2022.19.77.012.

Введение

В мае 2022 года в Чеченской Республике был открыт первый Карбоновый полигон на Северном Кавказе. Одним из направлений работы полигона является изучение эмиссии парниковых газов и процессов декарбонизации, исследование загрязненных углеводородами участков и разработка методов снижения их негативного действия на компоненты природной среды: почву, водоемы, воздух.

На территории Чеченской Республики история разведки и добычи нефти насчитывает около 130 лет. Наибольшими темпами развития нефтегазовая отрасль республики характеризовалась в советские времена, затем объемы добычи значительно упали. Вместе с тем, в силу исторических причин, в первую очередь из-за военных событий 1994-2000 гг., когда была уничтожена значительная часть инфраструктуры, в том числе и грозненские нефтеперерабатывающие заводы, остались объекты накопленного экологического ущерба: заброшенные скважины, амбары, полигоны хранения нефтеотходов, нефтехранилища, загрязненные нефтепродуктами участки.

К нефтесодержащим относятся отходы, образующиеся при хранении, перевозке, использовании нефти и нефтепродуктов, при зачистке оборудования для хранения нефти, при очистке нефтесодержащих сточных вод. Эффективные методы переработки нефтешламов, которые законсервированы в резервуарах, амбарах, нефтешламонакопителях, для условий Северного Кавказа практически не разрабатывались. При длительном хранении нефтешлам претерпевает ряд изменений, расслаивается на фазы, условно это нефтепродукты, вода и грунт [Маркарова и др., 2016]. Хранение нефтешлама имеет свои негативные экологические стороны. Например, грунтовые обваловки шламонакопителей могут разрушиться, тогда подвижная фаза (нефтепродукты и вода с растворенными в ней углеводородами) попадают в сопредельные среды (в почву, водотоки, грунтовые воды). Объекты хранения нефтеотходов являются источниками постоянного притока парниковых газов в атмосферу. Вопрос ликвидации амбаров временного хранения и шламонакопителей в настоящее время решается рядом методов. Утилизация нефтешлама ведется по разным направлениям [Литвинова, 2016; Соколов, 2017; Хуснутдинов и др., 2015; Черных, Садчиков, 2016]:

- При сжигании и инсenerации получают инертный твердый осадок, который в основном захороняют на полигонах ТБО.

- При физическом и физико-химическом разделении фаз нефтесодержащий компонент возвращают в промышленный цикл переработки нефти, грунты обезвреживают, обогащают и возвращают в очищенном виде в природную среду, водную фазу после многократной очистки используют в производственном цикле переработки нефтешлама.

- При биологических подходах применяют специально подобранные комплексы микроорганизмов – деструкторов, которые способны за относительно короткий период времени разрушить нефтепродукты в почвенной и водной фазах нефтешлама, удобрения и биосурфактанты для активизации биологических процессов [Коршунова и др., 2014; Маркарова и др., 2016; Мильман, Гильванова, 2014; Соловьянов, 2012; Bezza et al., 2015; Bhattacharya et al., 2015; Nasreen et al., 2018].

Вопрос выбора технологий зависит от состава нефтеотходов, концентрации в нем нефтепродуктов и стоимости реализации их для конкретных условий.

В рамках работы по Карбоновому полигону обследован ряд нефтезагрязненных участков, в том числе полигоны хранения нефтеотходов [Керимов и др., 2021; Керимов, Эзирбаев, 2022]. Подобраны технологические решения по утилизации нефтешлама, размещенного на экспериментальных участках. В настоящей работе приведены данные по участку, который находится в пределах Заводского района г. Грозный на территории бывшего Новогрозненского НПЗ им. Н. Анисимова.

Методы исследования

В конце августа 2022 года был заложен стационарный опыт на исследуемом экспериментальном участке, загрязненном нефтеуглеводородами. Нефтеотходы представляли собой смесь тяжелых парафинов и масел, отходы Новогрозненского НПЗ имени Н. Анисимова и НПЗ имени А. Шерипова. Участок относится к объектам накопленного экологического ущерба прошлых лет. Вид участка с БПЛА представлен на рисунке 1. Натурное обследование территории шламонакопителей осенью 2022 г. показало следующее. Экспериментальный участок включает четыре площадки – нефтезагрязненные зоны, каждая площадью около 900 м². К настоящему времени произошло зарастание обваловок и сопредельной территории злаково-разнотравной и кустарниковой растительностью. Растения в хорошем состоянии, проективное покрытие до 100%. На исследуемых территориях с краев к центру с разной степенью интенсивности также происходит зарастание участков злаками, площадь проективного покрытия от 5 до 80%. Нефтеотходы внутри площадок ранее подвергались отжигу, о чем свидетельствует тот факт, что на поверхности каждой зоны сформировалась плотная корка, представленная продуктами горения нефтеотходов и минерального грунта, черного и коричневого цвета с характерным запахом гари. Толщина корки до 5-7 см, под ней обнаруживаются слои до 25-50 см серого цвета нефтеотходов, маслянистой консистенции, смешанных с грунтом, ниже находится вода. Поверхность шламонакопителей неустойчива, при движении по поверхности происходит колебание грунта.

Из проб нефтешлама в 2022 г. был выделен экспериментальный консорциум бактерий углеводородокисляющего действия, относящихся к родам *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhodococcus*. Выделенные из нефтешлама бактерии не являются патогенными для растений и теплокровных животных. Рабочее название МБК-А. Для полевого опыта бактерии выращивали на жидких полусинтетических средах, содержащих нефтешлам с экспериментального участка, в условиях интенсивной аз-



Рис. 1. Схема расположения нефтезагрязненных площадок на экспериментальном участке (Заводской район г. Грозный). Условные обозначения: 1 – точки наблюдений; 2 – контуры нефтезагрязненных площадок /

Fig. 1. Layout of oil-contaminated sites at the experimental site (Zavodskoy district of Grozny). Legend: 1 – observation points; 2 – contours of oil-contaminated sites

рации. Титр живых клеток в рабочем растворе составлял не менее $2-4 \times 10^9/1$ мл. Расход 1 литр на 4 м^2 .

Гумат в виде 0,01% раствора лигногумата, как и минеральное удобрение азофоска, внесены в соответствующие варианты опыта, как стимуляторы микробиоты.

Опираясь на предшествующие результаты научно-технических работ в Республике Коми [Маркарова и др, 2016], помимо метода обезвреживания нефтеотходов биодеструкцией с использованием нефтеокисляющих бактерий, применили еще два биотехнологических приема:

- использовали солому для улучшения аэрофильности нефтезагрязненного субстрата. Для активизации разрушения целлюлозы в составе соломы ее обрабатывали природным штаммом *Trichoderma lignorum*, выделенным из почвы, прилегающей

щей к полигону территории. Титр спор в рабочем растворе при обработке соломы $10^5/1$ мл. Расход 1 литр на 4 м^2 . Рабочее название БП-Т;

– применили прием активизации процессов нефтеокисления в частично-аэробных условиях для изучения динамики парниковых газов при трансформации смолисто-масляных и гетероциклических компонентов нефтешлама в прогуминовые вещества почвы. Это важно с позиций декарбонизации за счет преобразования углерода нефти в почвенное органическое вещество, а также снижения выбросов парниковых газов в атмосферу в процессе обезвреживания нефтешлама и последующей рекультивации грунтов и почв на территории полигона.

В опыте задействованы две площадки, обозначенные на рисунке 1 под №№ 2 и 3. На каждой из них разбито 25 делянок, площадью $2 \times 2\text{ м}$ (полосы по пять делянок в каждой) (рис. 2, 3). Перед внесением стимуляторов биоразрушения нефтеуглеводородов на опытных делянках сформировали борозды глубиной до 10 см (рис. 2).

Схема опыта следующая:

1-я полоса – контроль;

2-я полоса – обработка экспериментальным биоконсорциумом нефтеокисляющего действия (МБК-А) и гуматом;

3-я полоса – обработка МБК-А, гуматом, внесение соломы и биоконсорциума на основе микровицетов *Trichoderma lignorum* в споровой форме (БП-Т) для ускорения разрушения целлюлозы;

4-я полоса – обработка МБК-А, гуматом, укрывание пленкой;

5-я полоса – обработка МБК-А, гуматом, внесение соломы, БП-Т, укрывание пленкой.

Повторность опыта 5-тикратная. В грунт всех вариантов при закладке опыта внесено минеральное удобрение азофоска $\text{N}_{10}\text{P}_{16}\text{K}_{16}$ из расчета 60 кг действующего вещества на 1 га по каждому из элементов питания. Внесение азофоски предусмотрено двукратное, в момент закладки опыта и через неделю после выпадения



Рис. 2. Формирование борозд на опытном участке /
Fig. 2. Formation of furrows in the experimental area



Рис. 3. Вид опытных деленок 2-й площадки после обработки грунта рекультивантами /
Fig. 3. View of experimental plots of the 2nd site after soil treatment with recultivants

осадков. Это связано с тем, что летний сезон 2022 года в Чеченской Республике был жарким и сухим, в период с июля по сентябрь включительно осадки почти не выпадали. Среднесуточная температура воздуха составляла от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+28^{\circ}\text{C}$. Температура поверхности грунта в летние дневные часы на опытном участке достигала $+55 - +60^{\circ}\text{C}$. Ожидать интенсификации биотрансформации углеводов в таких условиях не приходилось. После выпадения осадков в октябре 2022 года и снижения среднесуточной температуры до $+12 - +18^{\circ}\text{C}$ было проведено повторное внесение минерального удобрения и укрывание полос №№ 4 и 5 пленкой.

Параллельно опыт был заложен в лабораторных условиях в вегетационных сосудах, объем пробы для опыта 1,0 л; вес 1320 г, при нормальных влажности и температуре (55-60% и $+25^{\circ}\text{C}$ соответственно). Исходная концентрация нефтеуглеводородов в опытном субстрате составила 365-390 мг/кг. В опыте отслеживали интенсивность почвенного дыхания по динамике выделения CO_2 и оценивали концентрацию нефти в опытном субстрате в начале опыта и через 2 месяца.

В полевых условиях 2022 года были проведены замеры эмиссии парниковых газов (CO_2 и CH_4) в течение недели после закладки опыта, в лабораторном опыте прослежена динамика интенсивности почвенного дыхания в соответствии с методиками, изложенными в [Паников, 1988; Методы, 1977], по скорости выделения CO_2 и интенсивности трансформации нефтеуглеводородов за 2 месяца опыта.

После закладки опыта в светлое время суток в течение 3-х дней проводили измерения интенсивности эмиссии парниковых газов. Измерения температуры и влажности поверхностного слоя исследуемого участка, интенсивности эмиссии CO_2 и CH_4 проводили при помощи мобильной почвенной камеры для измерения потоков парниковых газов (CO_2 , CH_4), с поверхности почвы на основе анализатора закрытого типа G4301 (Mobile Gas Concentration Analyzer) (Picarro – США).

В лабораторном опыте определяли скорость преобразования нефтеуглеводородов до газообразного состояния по дыхательной активности почвы (по скорости выделения CO_2) [Микроорганизмы, 1989]. Для этого навеску почвы (1 г) с есте-

ственной (опытной) влажностью помещали в пенициллиновые флаконы. Флаконы закрывали герметичными крышками и проводили отбор пробы воздуха из флакона. Объем анализируемой пробы – 1 мл. Пробу закалывали в хроматографическую колонку газового хроматографа (Chrom-5). Закрытую во флаконе пробу инкубировали при 25°C в течение 1 часа, после чего отбирали воздушную пробу и вновь анализировали ее на хроматографе. Расчет интенсивности дыхания почвы проводили по следующей формуле:

$$V = [(C_2 * V_1 / V_1 - V_2) - C_1] V_1 / m * t,$$

где V – интенсивность дыхания почвы, мкг С-СО₂/час, 1 г почвы; C_1 и C_2 – концентрация углекислого газа во флаконе после и до инкубации, ppm; V_1 – объем воздушной фазы флакона, см³; V_2 – объем почвенной пробы, см³; m – масса почвенной навески, г; t – время инкубации флакона в термостате, с.

Определение содержания нефтеуглеводородов в почве осуществляли гравиметрическим методом в соответствии с РД 52.18.647-2003.

Обзор геофизических методов при исследовании характеристики структуры почвы приведен в работе [Romero-Ruizand et al., 2018]. Авторы рассмотрели возможности использования геофизических методов при изучении характеристик структуры почвы напрямую (через влияние пор почвы, переноса и механических свойств на геофизические сигналы) или косвенно путем измерения суррогатных переменных (влажность, скорость дренажа). В данной работе изучены основные аспекты структуры почвы и проблемы характеристики в пространственном и временном масштабах, а также то, как геофизические методы могут быть использованы для решения этой задачи [Romero-Ruizand et al., 2018].

На нефтезагрязненном участке были выполнены геофизические исследования. Особенность геофизических наблюдений в том, что они, не изменяя геологическую среду, могут многократно повторяться [Огильви, 1990]. Целью исследований ставилось изучение слоя техногенного грунта (нефтеотходов). Для этого на площадке №2 была собрана электроразведочная мини-установка, состоящая из двух питающих и двух измерительных электродов. Зарегистрированные значения удельных электрических сопротивлений при предварительной обработке полевых данных позволили выявить аномалии, характеризующиеся низкоомными значениями, что указывает, вероятнее всего, на наличие жидкой фазы в слое нефтеотходов. В дальнейшем планируется с помощью электротомографии оценить мощность шламового слоя и фильтрационные свойства бортов шламохранилищ на предмет наличия утечек в окружающую среду. Кроме того, задачи, связанные с оценкой во времени состояния геологической среды на ограниченных территориях с целью уточнения степени их экологической опасности, могут решаться с помощью сейсмического мониторинга [Попов, Попова, 2021].

Результаты работы и их обсуждение

Объекты накопления нефтеотходов, как и нефтезагрязненные земли, являются источником повышенной эмиссии парниковых газов, что связано и с испарениями самих углеводородов, поскольку в почве постоянно идут процессы химического, фотохимического превращения углеводородов [Нефтезагрязненные биогеоценозы, 2008], и с почвенным дыханием, обусловленным микробными и растительными взаимодействиями в нарушенной экосистеме в процессе ее самовосстановления и биодеструкции нефтяных соединений [Koshlaf et al., 2017]. Интенсивность всех

этих процессов зависит от ряда факторов. Среди них наиболее значимые – состав и возраст нефтяного загрязнения, активность почвенной микробиоты, температура окружающей среды и влажность, характер и скорость трансформации нефти при использовании разных методов рекультивации земель и переработки нефтеотходов [Маркарова и др., 2016; Sarkar et al., 2005]. Сырая нефть является источником выделения легких углеводородов, в том числе метана, что связано с содержанием в ее составе летучих фракций. На участках возрастных нефтезагрязнений происходит выделение продуктов промежуточного разрушения более сложных углеводородов как результат активизации физико-химических и биологических процессов трансформации нефти и активизации почвенной микробиоты [Оборин и др., 2008; Khan et al., 2004]. На этой стадии очищения почв наблюдается интенсификация выделения углекислого газа, наряду с высокой интенсивностью выделения метана, этана, пропана. На еще более поздних стадиях самовосстановления загрязненных территорий активность микробиоты возрастает и, соответственно, возрастает и интенсивность выделения CO_2 .

Оценка выделения парниковых газов на опытном участке проведена в начале опыта. Площадки №№ 2 и 3 – после разбивания корки на поверхности, площадки №№ 1 и 4 – контрольные. Как видно из рисунка 4, интенсивность почвенного дыхания в целом на площадках низкая. Это связано и с высокой температурой окружающей среды, и с плотностью корки, как итог – с низкой скоростью биологических процессов в таких условиях. Можно заметить, что со снижением суточной температуры воздуха и уменьшением влажности почвы снижается и эмиссия углекислого газа с ее поверхности.

Эмиссия метана, после разрушения поверхностной корки, усилилась на опытных площадках №№ 2 и 4 (рис. 5). Это свидетельствовало о том, что слой горелого грунта и нефтепродуктов на поверхности площадок хранения нефтеотходов тормозил все процессы деструкции нефтепродуктов, в том числе и физические, связанные с испарением легких фракций нефти. После разрушения корки газообразные углеводороды начали высвобождаться из нефтешлама. Наряду с этим усилились и биопроцессы, напрямую связанные с условиями увлажнения. Именно на площадках 2 и 4 увеличение уровня суточного увлажнения коррелировало с величиной выделения метана из почвы.

Оценка полевого опыта по ряду целевых показателей (эмиссия парниковых газов, интенсивность очищения субстрата от углеводородов, биологическая активность почвы) будет выполнена в будущем году. В текущем сезоне была возможность оценить эффективность предлагаемых методов биологической очистки нефтешлама с исследуемого участка только в лабораторном опыте. Представлены данные за 2 месяца наблюдений.

В начале опыта, через месяц и через 2 месяца в почве определили концентрацию нефтеуглеводородов (рис. 6). Их деструкция прошла в зависимости от вида обработки и условий опыта по-разному. Наиболее высокой скоростью очистки характеризовался грунт, обработанный МБК-А и гуматом с добавлением соломы и БП-Т (полоса 3). Здесь за 2 месяца концентрация загрязнения снизилась в 3 раза с 365 до 120 мг/кг (67%). Тот же вариант, но с укрытием поверхности пленкой показал меньшую скорость очищения субстрата – загрязнение снизилось за 2 месяца на 47%. Без соломы интенсивность очищения почвы без укрывного материала составила 58%, под пленкой – 41%. Снижение уровня загрязнения почвы в контрольном варианте составило 12% за 2 месяца наблюдений.

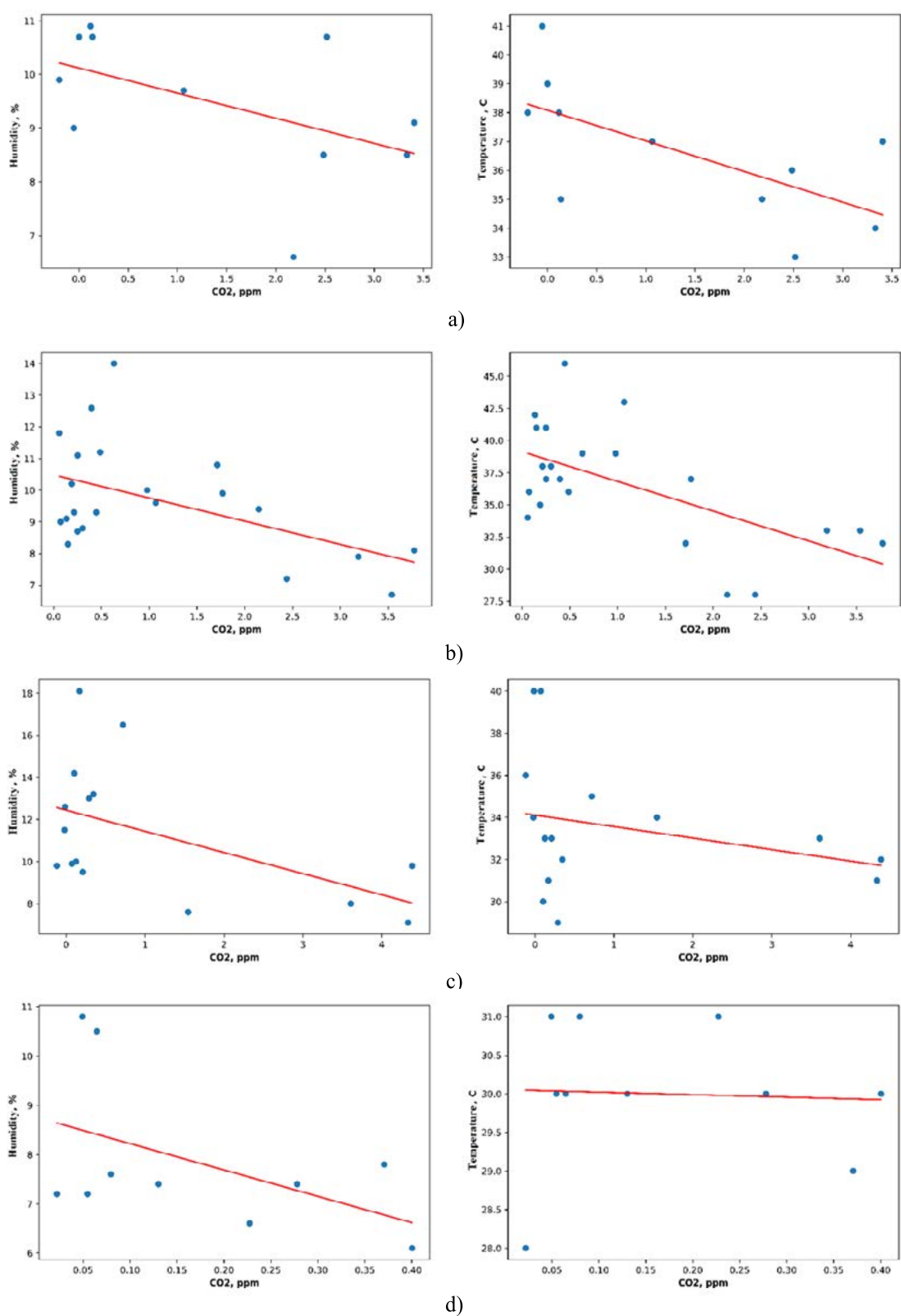


Рис. 4. Зависимость потоков CO_2 от температуры и влажности подстилающей поверхности на участке хранения нефтеотходов: а) площадка № 1; б) площадка № 2; в) площадка № 3; д) площадка № 4 /

Fig. 4. Dependence of CO_2 fluxes on the temperature and humidity of the underlying surface at the oil waste storage area: а) platform No. 1; б) platform No²; в) platform No³; д) platform No4

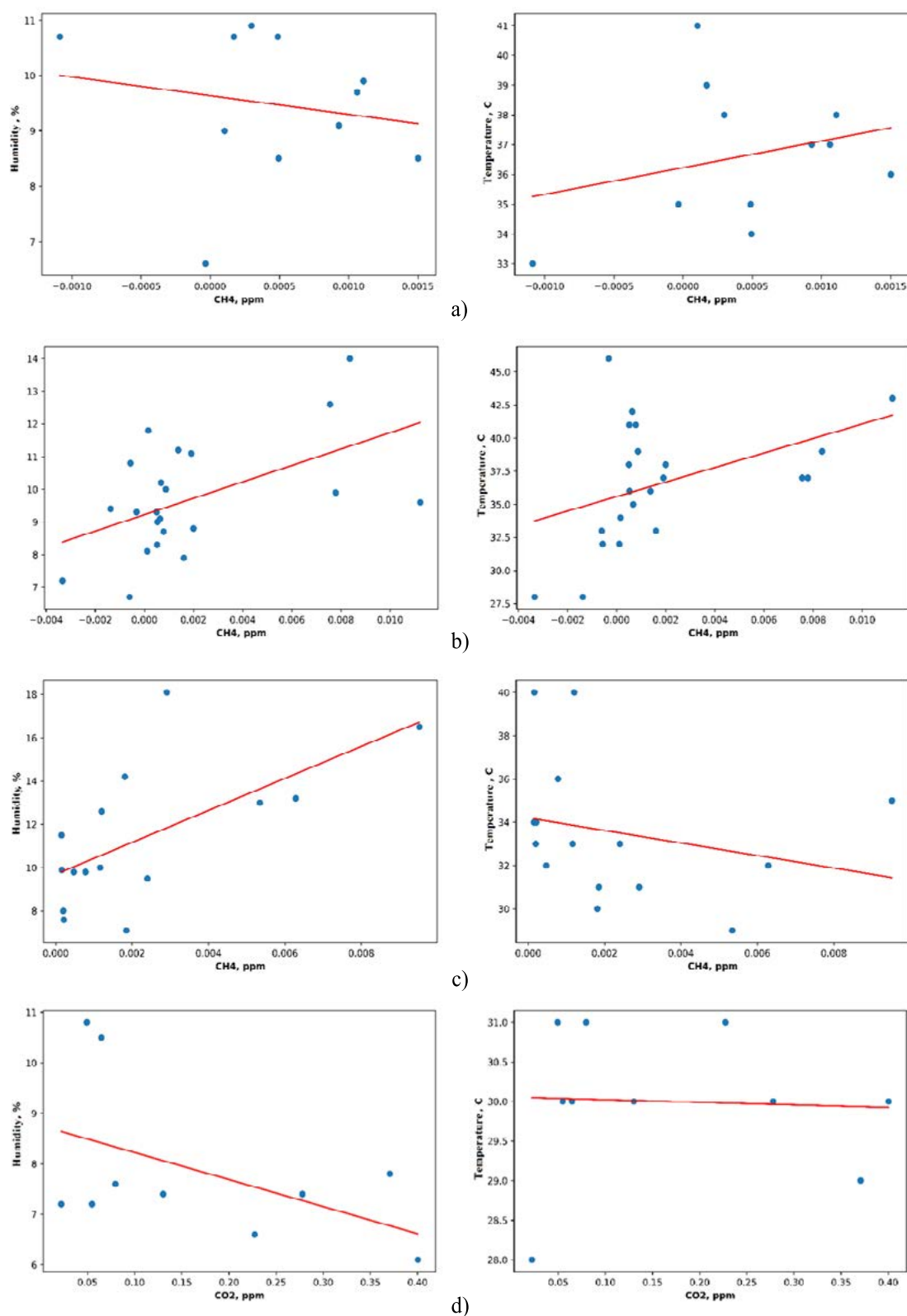


Рис. 5. Зависимость эмиссии метана от температуры и влажности поверхности почвы на участке хранения нефтеотходов: а) площадка №1; б) площадка №2; в) площадка №3; д) площадка №4 /

Fig. 5. Dependence of methane emission on the temperature and humidity of the soil surface at the oil waste storage area: a) platform No1; b) platform No2; c) platform No3; d) platform No4

Вместе с тем, при планировании опыта с позиций декарбонизации и сохранения углерода нефти в почве, предполагалось, что использование укрывного материала позволит направить трансформацию нефтяного углерода в почвенное органическое вещество за счет восстановительных анаэробных процессов. Иными словами, позволит качественно изменить состав загрязнения и накопить в почве органический углерод, потенциально определяющий и последующий синтез гуминовых соединений.

В коротком лабораторном опыте сложно ожидать гумификации углеводородов нефти в почвенное органическое вещество, объективно такая возможность будет в полевом опыте в следующие годы наблюдений. Но оценить интенсивность трансформации нефтяных углеводородов в углекислый газ возможность была. На рисунке 7 представлена динамика выделения CO_2 в опытных вариантах за 2 месяца опыта.

В контрольной почве дыхательная активность была слабо выражена и мало отличалась от почвы начала опыта. Это свидетельствует о том, что собственный потенциал самовосстановления субстрата крайне мал. Этого и следовало ожидать после длительного хранения нефтешлама на исследуемых площадках под плотной коркой и после предварительного термического воздействия.

Внесение в опытный субстрат МБК-А, гумата, соломы и БП-Т способствовало довольно быстрой интенсификации биологических процессов, в том числе разрушению углеводородов, что привело к значительному росту выделения CO_2 из почвы. Это было ожидаемо – солома выступила в качестве разрыхлителя и почвоулучшителя, БП-Т – интенсифицировал разрушение целлюлозы в составе соломы

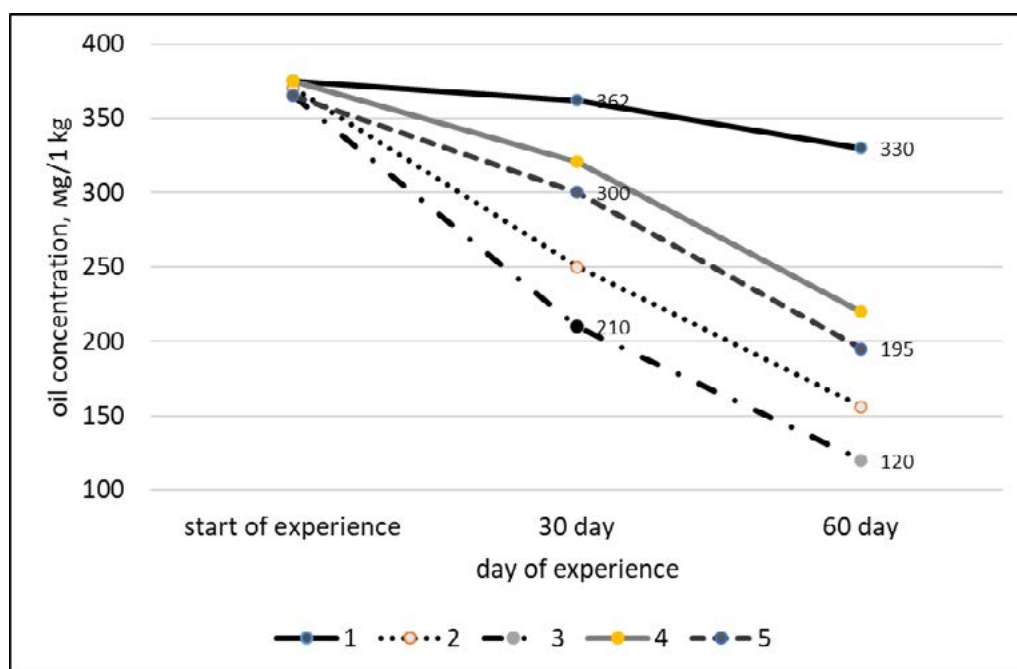


Рис. 6. Динамика концентрации углеводородов (мг/кг) в почве лабораторного опыта: 1 – Контроль, 2 – МБК-А+гумат, 3 – МБК-А+гумат+солома+БП-Т; 4 – МБК-А+гумат (под пленкой), 5 – МБК-А+гумат+солома+БП-Т (под пленкой) /

Fig. 6. Dynamics of hydrocarbon concentration (mg/kg) in the soil of the laboratory experiment: 1 – Control, 2 – MBK-A + humate, 3 – MBK-A + humate + straw + BP-T; 4 – MBK-A + humate (under the film), 5 – MBK-A + humate + straw + BP-T (under the film)

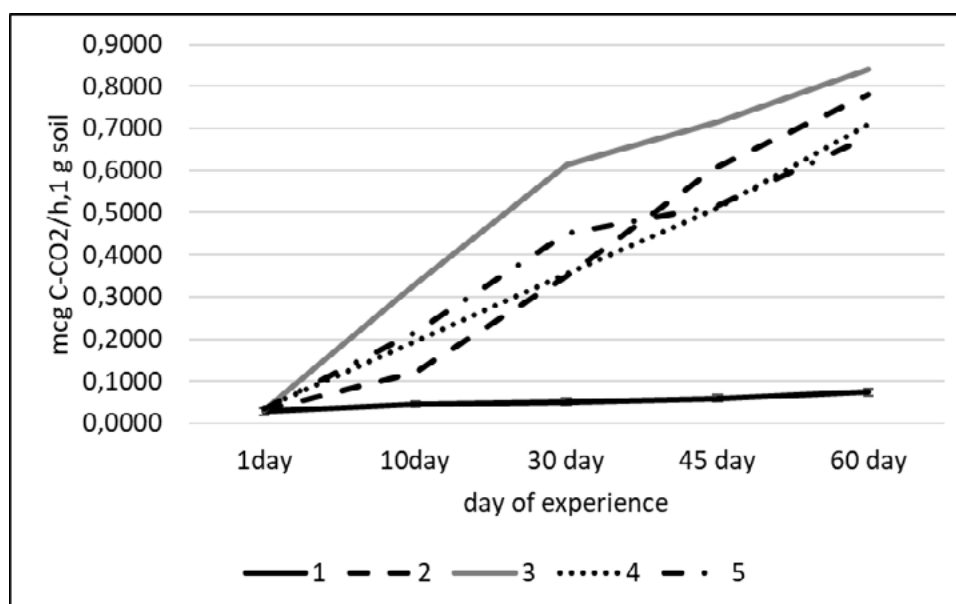


Рис. 7. Интенсивность выделения CO_2 в почве опытных вариантов: 1 – Контроль, 2 – МБК-А+гумат, 3 – МБК-А+гумат+солома+БП-Т; 4 – МБК-А+гумат (под пленкой), 5 – МБК-А+гумат+солома+БП-Т (под пленкой) /

Fig. 7. The intensity of CO_2 release in the soil of experimental variants: 1 – Control, 2 – MBK-A + humate, 3 – MBK-A + humate + straw + BP-T; 4 – MBK-A + humate (under the film), 5 – MBK-A + humate + straw + BP-T (under the film)

и способствовал накоплению простых углеводов в почве. Это в свою очередь дало дополнительный стимул к развитию микробиоты.

МБК-А в свою очередь выступил в качестве эффективного нефтедеструктора. В почве варианта 2 (полоса 2), без соломы, то есть без разрыхлителя, но с нефтедеструктором разгонка почвенного дыхания происходила медленнее, тем не менее к концу второго месяца опыта по скорости выделения CO_2 вариант приблизился к варианту 3 (полоса 3). Укрытие почвы пленкой снижало доступность кислорода воздуха к почве. Это отразилось на скорости выделения углекислого газа, но оба варианта с укрывным материалом, тем не менее, характеризовались постепенным возрастанием интенсивности дыхания почвы.

Выводы

Полевые наблюдения 2022 года и лабораторные исследования нефтешлама на нефтезагрязненном участке территории бывшего Новогрозненского НПЗ им. Н. Анисимова позволяют заключить следующее. В результате выжигания нефтешлама образовалась плотная корка на поверхности шламонакопителей, что способствовало торможению биологических процессов очищения грунтов от нефтепродуктов. Несмотря на это, интенсивность эмиссии парниковых газов (метана и углекислого газа) активизируется при увеличении влажности воздуха, которая в свою очередь увеличивает пористость почвы на исследуемой поверхности. Увеличение температуры окружающей среды приводит к пропорциональному усилению эмиссии парниковых газов в случае нарушения целостности корки из сгоревших нефтепродуктов и грунта. Это определяет объекты хранения нефтеотходов на рассматриваемом участке как потенциально опасные для воздушной среды.

В рамках разработки и обоснования технологий ликвидации участков хранения нефтеотходов разработан экспериментальный биоконсорциум для биологической деструкции углеводородов в составе нефтешлама участка территории бывшего Новогрозненского НПЗ им. Н. Анисимова. Заложен полевой опыт для оценки интенсивности эмиссии парниковых газов при использовании методов биостимулирования нефтеокисления и методов декарбонизации с сохранением и последующей трансформацией нефтеуглеводородов в почвенное органическое вещество. Лабораторные исследования показали, что обработка почвы экспериментальным биоконсорциумом МБК-А усиливает интенсивность почвенного дыхания, ускоряет очищение грунта от углеводородов на 55-58% за 2 месяца, использование соломы в качестве структуратора наряду с МБК-А стимулирует очищение с еще большей скоростью – до 67% за 2 месяца. Использование укрывного материала замедляет почвенное дыхание и снижает скорость трансформации углеводородов с использованием МБК-А с соломой и без нее. Однако, именно данный прием (применение укрывного материала) может стать наиболее перспективным для улучшения и восстановления почвенного плодородия впоследствии за счет процессов трансформации нефтеуглеводородов в почвенную органику. Для подтверждения (или опровержения) полученных в лаборатории результатов необходимы результаты исследований на реальных объектах. Полевые исследования заложенных площадок в соответствии с планом работ активно будут продолжены с весны 2023 года. На основании полученных результатов планируется разработка предложений по биорекультивации нефтезагрязненных почв путем трансформации нефтеуглеводородов в почвенное органическое вещество.

Литература

1. Керимов И. А., Гайрабеков У. Т., Махмудова Л. Ш. Карбоновый полигон Чеченской Республики: I. Ландшафтные особенности и структура. // Грозненский естественнонаучный бюллетень. – 2021. – Т. 6. № 3 (25). – С. 35-47.
2. Керимов И. А., Махмудова Л. Ш., Мячина К. В. Карбоновый полигон Чеченской Республики: Ландшафтные особенности и методы исследований. // В сб.: I International scientific conference, 12-16 september 2022. Landscape dimensions of sustainable development science – car. – Тбилиси: Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, 2022. – С. 113-119.
3. Керимов И. А., Эзирбаев Т. Б. Использование мультиспектральной съемки при наблюдении за состоянием лесного покрова Земли. // Геология и геофизика Юга России. – 2022. – Т. 12 (3). – С. 182-194. DOI: 10.46698/VNC.2022.58.33.001
4. Коршунова Т. Ю., Логинов О. Н. Опыт применения консорциума микроорганизмов деструкторов углеводородов для обезвреживания нефтеотходов. // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. – С. 614.
5. Литвинова Т. А. Современные способы обезвреживания и утилизации нефтесодержащих отходов для ликвидации загрязнения окружающей среды. // Научный журнал КубГАУ. – 2016. – № 123 (09). URL: <http://ej.kubagro.ru/2016/09/pdf/62.pdf>
6. Маркарова М. Ю., Шейнфельд С. А., Надежкин С. М., Анчугова Е. М., Щемелинина Т. Н. Экологические аспекты переработки нефтешламов и рекультивации нефтешламовых амбаров. // Экологический вестник России. – 2016. – № 10. – С. 13-22.
7. Методы стационарного изучения почв. – М.: Наука, 1977. – 296 с.
8. Микроорганизмы и охрана почв. / Под ред. Д. Г. Звягинцева. – М.: МГУ, 1989. – 206 с.
9. Мильман П. Ю., Гильванова Е. А. Paenibacillus himensis IB-739 в биodeградации нефтяных шламов. // Экология и промышленность России. – 2014. – № 11. – С. 54-56.

10. Оборин А. А., Хмурчик В. Т., Иларионов С. А., Маркарова М. Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биогеоценозы (процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы. Пермь: Пермский государственный университет, 2008. – 511 с.
11. Огильви А. А. Основы инженерной геофизики. – М.: «Недра», 1990. – 501 с.
12. Паников Н. С. Математическое моделирование роста микроорганизмов в почве. // Науч. докл. высшей школы. Биол. науки. – 1988. – № 2. – С. 58-66.
13. Попов М. Г., Попова О. Г. Возможность комплексного изучения геологической среды при сейсмозоологическом мониторинге в районах повышенной экологической опасности. // Геология и геофизика Юга России. – 2021. – Т. 11 (2). – С. 152-166. DOI: 10.46698/VNC.2021.29.52.011
14. Соколов Л. И. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов. – М.: Инфра-Инженерия, 2017. – 160 с.
15. Соловьянов А. А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 5. – С. 30-39.
16. Хуснутдинов И. Ш., Сафиулина А. Г., Заббаров Р. Р., Хуснутдинов С. И. Методы утилизации нефтяных шламов. // Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. № 10. – С. 3-20.
17. Черных М. С., Садчиков А. В. Нефтедеструкция и биоремедиация. // Современные проблемы науки и образования. – 2016. – № 5. – С. 309.
18. Bezza F.A., Beukes M., Chirwa E.M. N. Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation. // Proc. Biochem. – 2015. – Vol. 50. No. 11. – pp. 1911-1922.
19. Bhattacharya M., Biswas D., Sana S., Datta S. Biodegradation of waste lubricants by a newly isolated *Ochrobactrum* sp. C1. // 3 Biotech. – 2015. – Vol. 5. No. 5. – pp. 807-817.
20. Koshlaf E., Ball A. S. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. // AIMS Microbiol. – 2017. – Vol. 3. No. 1. – pp. 25-49.
21. Nasreen Z., Kalsoom S. Biodegradation of petroleum industry oily sludge and its application in land farming: a review. // Int. J. Environment and Waste Management. – 2018. – Vol. 21. No. 1. – pp. 37-57.
22. Romero-Ruiz A., Linde N., Keller T., Or D. A Review of Geophysical Methods for Soil Structure Characterization. // J. Reviews of Geophysics. – 2018. – Vol. 56. Iss. 4. – pp. 672-696.
23. Sarkar D., Ferguson M., Datta R., Birnbaum S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. // Environ. Pollut. – 2005. – Vol. 136. – pp. 187-195.
24. Khan F. I., Husain T., Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies. // J. Environ. Manage. – 2004. – Vol. 71. – pp. 95-122.

References

1. Kerimov I.A., Gairabekov U.T., Makhmudova L. Sh. Carboniferous polygon of the Chechen Republic: I. Landscape features and structure. Grozny Bulletin of Natural Sciences. 2021. Vol. 6. No. 3 (25). pp. 35-47. (In Russ.)
2. Kerimov I.A., Makhmudova L. Sh., Myachina K. V. Carbon polygon of the Chechen Republic: Landscape features and research methods. II International scientific conference 12-16 september 2022. Landscape dimensions of sustainable development science – car. GIS-planning-governance. Tbilisi. Ivane Javakhishvili Tbilisi State University Press. 2022. pp. 113-119. (In Russ.)
3. Kerimov I.A., Ezirbaev T.B. The use of multispectral imaging in monitoring the state of the Earth's forest cover. Geology and geophysics of the South of Russia. 2022. Vol. 12 (3). pp. 182-194. DOI: 10.46698/VNC.2022.58.33.001 (In Russ.)

4. Korshunova T. Yu., Loginov O. N. Experience in the use of a consortium of microorganisms destructors of hydrocarbons for the disposal of oil waste. Modern problems of science and education. 2014. No. 3. URL: <http://www.science-education.ru/117-13407>. (In Russ.)
5. Litvinova T. A. Modern methods of neutralization and disposal of oily waste to eliminate environmental pollution/ Scientific journal of KubSAU. 2016. No. 123 (09). URL: <http://ej.kubagro.ru/2016/09/pdf/62.pdf>. (In Russ.)
6. Markarova M. Yu., Sheinfeld S. A., Nadezhkin S. M., Anchugova, E. M., Schemelinina T. N. Ecological aspects of oil sludge processing and reclamation of oil sludge pits. Ecological Bulletin of Russia. 2016. No. 10. pp. 13–22. (In Russ.)
7. Methods for stationary study of soils. Moscow. Science. 1977. 296 p. (In Russ.)
8. Microorganisms and soil protection. Ed. D. G. Zvyagintsev. Moscow. Moscow State University. 1989. 206 p. (In Russ.)
9. Milman P. Yu., Gilvanova E. A. *Paenibacillus* IB-739 in the biodegradation of oil sludge. Ecology and Industry of Russia. 2014. No. 11. pp. 54–56. (In Russ.)
10. Oborin A. A., Khmurchik V. T., Ilarionov S. A., Markarova M. Yu., Nazarov A. V. Oil-contaminated biogeocenoses (formation processes, scientific foundations of recovery, medical and environmental problems. Perm. Perm State University. 2008. 511 p. (In Russ.)
11. Ogilvi A. A. Fundamentals of engineering geophysics. Moscow. Nedra. 1990. 501 p. (In Russ.)
12. Panikov N. S. Mathematical modeling of the growth of Microorganisms in the soil. scientific. report higher school. Biol. science. 1988. No. 2. pp. 58–66. (In Russ.)
13. Popov M. G., Popova O. G. The possibility of a comprehensive study of the geological environment during seismo-ecological monitoring in areas of increased environmental hazard. Geology and geophysics of the South of Russia. 2021. Vol. 11 (2). pp. 152–166. DOI: 10.46698/VNC.2021.29.52.011 (In Russ.)
14. Sokolov L. I. Processing and disposal of oily waste. Moscow. InfraEngineering. 2017. 160 p. (In Russ.)
15. Solov'yanov A. A. Processing of oil sludge using chemical and biological methods. Environmental protection in oil and gas complex. 2012. No. 5. pp. 30–39. (In Russ.)
16. Khusnutdinov I. Sh., Safiulina A. G., Zabbarov R. R., Khusnutdinov S. I. Methods for the disposal of oil sludge. Chemistry and chemical technology. 2015. Vol. 58. No. 10. pp. 3–20. (In Russ.)
17. Chernykh M. S., Sadchikov A. V. Oil destruction and bioremediation. Modern problems of science and education. 2016. No. 5. p. 309. (In Russ.)
18. Bezza F. A., Beukes M., Chirwa E. M. N. Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation. Proc. Biochem. – 2015. Vol. 50. No. 11. pp. 1911–1922.
19. Bhattacharya M., Biswas D., Sana S., Datta S. Biodegradation of waste lubricants by a newly isolated *Ochrobactrum* sp. C1.3 Biotech. 2015. Vol. 5. No. 5. pp. 807–817.
20. Koshlaf E., Ball A. S. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. AIMS Microbiol. 2017. Vol. 3. No. 1. pp. 25–49.
21. Nasreen Z., Kalsoom S. Biodegradation of petroleum industry oily sludge and its application in land farming: a review. Int. J. Environment and Waste Management. 2018. Vol. 21. No. 1. pp. 37–57.
22. Romero-Ruiz A., Linde N., Keller T., Or D. A Review of Geophysical Methods for Soil Structure Characterization. J. Reviews of Geophysics. 2018. Vol. 56. Iss. 4. pp. 672–696.
23. Sarkar D., Ferguson M., Datta R., Birnbaum S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. Environ. Pollut. 2005. Vol. 136. pp. 187–195.
24. Khan F. I., Husain T., Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies. J. Environ. Manage. 2004. Vol. 71. pp. 95–122.