

<https://doi.org/10.53278/2306-9139-2022-2-19-27-39>

УДК 624.131.1; 504.064

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА ПРИ ВНЕСЕНИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ, И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ФИТОТЕСТИРОВАНИЯ

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OCCURRING ON THE SURFACE OF QUARTZ SAND DURING CONTAMINATION AND THEIR IMPACT ON THE PHYTOTESTING RESULTS

© 2022 г. И. Ю. Григорьева¹, А. В. Морозов², М. А. Гладченко³

© 2022 Iya Yu. Grigorieva¹, Andrey V. Morozov², Marina A. Gladchenko³

^{1,2} Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, геологический факультет,
кафедра инженерной и экологической геологии, Ленинские горы, д.1, Москва, 119991, Россия

^{1,2} Department of Engineering and Ecological Geology, Geological Faculty,

Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, bld. 1, Moscow, 119992 Russia

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
кафедра химической энзимологии, Ленинские горы, д.11б, Москва, 119992, Россия

³ Department of Chemical Enzymology, Chemical Faculty, Lomonosov Moscow State University,
Leninskie gory, bld. 11b, Moscow, 119992, Russia

ikagrig@inbox.ru¹, morozov8pro@yandex.ru², gladmarina@yandex.ru³

Аннотация: Загрязнение жидкими углеводородами (нефтью и продуктами её переработки) песчаных грунтов, наряду с засолением, является характерным процессом, развитым на обширных территориях, связанных с нефтедобычей. На примере модельных экспериментов с использованием природного кварцевого песка рассмотрено влияние физико-химических процессов, происходящих при попадании в грунт жидких углеводородов и солевого загрязнения, на рост и развитие высших растений при проведении фитотестирования. Показана разнонаправленность влияния нескольких комбинаций загрязняющих веществ и их количества на биологические показатели тест-культуры горчицы белой (*Sinapis alba* L.). На основе анализа теоретических представлений описан возможный механизм процессов, происходящих на границе раздела фаз, представленной в данном случае поверхностью кварцевого песка, при попадании используемых комбинаций загрязняющих веществ в исследуемую грунтовую систему. Высказано предположение, что основной вклад в развитие физико-химических процессов в исследуемой песчаной системе будет вносить наличие аморфного кремнезёма.

Abstract: Contamination of sandy soils with liquid hydrocarbons (oil and products of its processing), along with salinization, is a characteristic process developed in vast territories associated with oil production. On the example of model experiments using natural quartz sand, the influence of physic-chemical processes on the growth and development of higher plants during fitotesting is considered. The observed physico-chemical processes occur when liquid hydrocarbon and salt pollution enter the soil. We have shown the multidirectional influence of several combinations of pollutants and their amount on the biological parameters of the test culture of white mustard (*Sinapis alba* L.). Based on the analysis of theoretical concepts, a possible mechanism for regulating the processes occurring at the phase interface when the used combinations of pollutants enter the studied soil system is described. It is suggested that the main contribution to the development of physic-chemical processes in the investigated sand system will be made by the presence of amorphous silica.

Ключевые слова: кварцевый песок, аморфный кремнезём, углеводородное загрязнение, засоление, фитотестирование

Keywords: quartz sand, amorphous silica, hydrocarbon pollution, salinization, phytotesting

Введение

При современном уровне техногенного воздействия на все компоненты природной среды исследователям различных областей знаний, в том числе и наук о Земле, всё чаще приходится сталкиваться с так называемыми загрязнёнными средами. Следует иметь в виду, что в общем виде загрязнение — это поступление в окружающую природную среду любых твердых, жидких и газообразных веществ, микроорганизмов или энергий в количествах, вредных для здоровья человека, животных, состояния растений и экосистем [16]. Иными словами, наличие загрязнения в анализируемой среде следует оценивать по уровню его биологической значимости. К сожалению, до сих пор оценка биологической значимости загрязнения в исследовательской и изыскательской практике, по сложившейся традиции, ведётся преимущественно на основе химико-аналитических исследований с применением нормированных показателей ПДК, ПДС, расчётом Z_c и т. д. Однако необходимо твёрдо понимать, что нормировать и привести в соответствие все возможные комбинации и виды потенциально загрязняющих веществ невозможно. Так, по оценочным данным, в настоящее время нормировано лишь 0,01% потенциально токсичных веществ [23].

Подобная ситуация диктует необходимость разработки методических подходов к оценке биологической значимости уровня и состава загрязнения в том числе и для дисперсных грунтов. Познавание механизма поведения загрязняющих веществ в грунтовой системе даёт ключ к пониманию той биологической значимости, которое то или иное загрязнение способно оказывать на живые организмы. При этом немаловажное значение имеют процессы, происходящие на поверхности минеральных частиц грунта.

Одним из сложных с позиций познания природы происходящих взаимодействий является углеводородное загрязнение. Это связано как с разнообразием, непостоянством его состава, так и с наличием сопутствующих загрязняющих веществ. Так, по данным Ю. И. Пиковского [20] и Н. П. Солнцевой [24], на территории нефтепромыслов углеводородному загрязнению предшествует хлоридно-натриевое.

В большей степени углеводородному загрязнению, в силу своих свойств и значительной распространённости, подвергаются песчаные грунты. Это связано, в первую очередь, с широким их развитием на территории нефтепромыслов и активным использованием при технологическом обустройстве кустовых площадок, нефтедобывающих скважин [4, 13, 18]. Кроме того, большинство нефтешламов

представлено, как правило, песчаными грунтами. В пределах населённых пунктов пески подвергаются наибольшему загрязнению из-за высокой проницаемости, так как в геологическом разрезе территории именно толщи песчаных грунтов являются основными каналами миграции линз жидких углеводородов, образовавшихся при авариях или систематических утечках [8, 9].

Вопросам изучения особенностей углеводородного загрязнения посвящено достаточно большое количество работ, среди которых можно отметить исследования Ю. И. Пиковского [20], Н. П. Солнцевой [24], В. Ж. Аренса [2], А. З. Саушкина [22], Р. Г. Мотенко [17], А. А. Зубайдуллина [11], К. И. Лопатина [14], В. И. Толстого [26] и ряда других авторов. Несмотря на особую актуальность проблемы, ввиду исключительной её многоаспектности, многие вопросы, связанные с оценкой опасности углеводородного загрязнения дисперсных грунтов вообще, и песчаных грунтов в частности, до сих пор остаются слабо изученными, в то время как достаточно много публикаций посвящено изучению загрязнения жидкими углеводородами водных сред и почвенных горизонтов.

Целью настоящей работы было выявление на основе создаваемых физических моделей механизма взаимодействия жидких углеводородов и раствора хлорида натрия с поверхностью песчаных частиц и последующая оценка биологической значимости вносимого в исследуемый песчаный грунт загрязнения.

Физико-химические особенности взаимодействия поверхности кварцевых зерен с водой

Поверхность является одним из самых загадочных и сложных объектов живой и неживой природы [27]. Исследование поверхностных явлений требует междисциплинарного подхода, в то же время изучение поверхности имеет собственную специфику в каждой из естественных наук.

Природные грунты представляют собой гетерогенную физически и химически активную динамичную систему с постоянно изменяющимся термодинамическим равновесием [25]. На межфазной поверхности грунта идут различные химические и физико-химические процессы, такие как гидролиз, адсорбция, осмос, ионный обмен. Развитие их зависит от дисперсности твердой фазы и заметно возрастает с увеличением суммарной удельной поверхности грунтовой системы. Суммарная удельная поверхность грунтовой системы, в свою очередь, определяет величину поверхностной энергии грунта, которая будет во многом зависеть от

содержания в нём частиц коллоидной размерности. Широко известным является факт, установленный К. К. Гедройцем [25]. Так, согласно выполненным им расчётам, удельная поверхность 1% (по весу) коллоидных частиц (размером менее 0,1 мкм) равна удельной поверхности всех остальных 99% гранулометрических элементов.

Кварц является одним из самых распространенных минералов. Размер зерен кварцевого песка не позволяет им вступать в химические и физико-химические взаимодействия самим по себе [6, 25, 27]. Участие поверхности кварцевого песка в данных процессах обеспечивает наличие лабильных соединений кремния, представленных аморфным кремнеземом. Изменение характера поверхности кварцевых зерен может происходить под воздействием самых разных процессов, например, механического разрушения их структуры или в ходе биологического выветривания за счет деятельности микроорганизмов и грибов [1, 15]. Так в работе Н. П. Белкановой, Г. И. Каравайко и З. А. Авакян [5] при оценке влияния микроорганизмов на разрушение силоксанной связи кварца, для чистоты эксперимента и во избежание наличия на поверхности песчаных зерен аморфного кремнезема, прибегали к дроблению монокристалла кварца, многократным промывкам дистиллированной водой и стерилизации сухим жаром при температуре 160–180°C в течение 2 часов. Только подобная подготовка позволила исследователям избежать наличия слоя аморфного кремнезема на поверхности кварцевых зёрен.

Аморфный кремнезем по своим уникальным свойствам схож с водой. Как указывают W. A. Weyl и E. C. Marboe [40], некоторые свойства воды и кремнезема настолько схожи, что наблюдается постепенный переход между гидратированными кремневыми кислотами и матрицей воды. Вода имеет значительно меньшую плотность, чем это следует из представления о плотной упаковке атомов, при этом молекулы воды образуют достаточно открытую кварцеподобную структуру [1]. Многие

исследователи [1, 33] отмечали сходство структуры кремнезема и воды, из этого следует, что между этими веществами возможны различные химические и физико-химические процессы.

При взаимодействии поверхности кремнезема с водой в различных соотношениях могут находиться 5 видов групп (рис. 1):

1. Силанольная (связанная) вода — свободные, отдельно стоящие *ОН*-группы (а);
2. Физически связанная вода — молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами (б);
3. Дегидратированные оксиды — силоксановые группы (в);
4. Блинецовые (геминальные) группы *ОН*, связанные с одним атомом кремния (г);
5. Реакционноспособные вицинальные группы *ОН*, преобладающие в тонкопористых кремнеземах — соседние, близко расположенные *ОН* группы, связанные между собой водородной связью (д) [27, 37].

Молекулы воды адсорбируются только на поверхности, содержащей гидроксильные группы. Адсорбция молекул воды на силоксановой поверхности не происходит. Исследованиями в области химии неоднократно показано, что полностью дегидроксилированная поверхность кремнезема гидрофобна. Превращение же силанольных групп в силоксановые и обратно — полностью обратимый процесс (рис. 2) [1].

Аморфный тонкодисперсный кремнезем обладает максимальной растворимостью среди содержащих кремний минералов (50–60 мг $\text{SiO}_2/\text{л}$). При увлажнении грунтовой системы происходит переход аморфного кремнезема в моно- и поликремниевые кислоты [15]. Монокремниевые кислоты в условиях нейтральной щелочной среды, как в исследуемом грунте, достаточно неустойчивы и в процессе конденсации переходят в полиформы. Цикл соединений кремния в грунтовой системе представляет собой цепочку обратимых процессов гидратации и полимеризации.

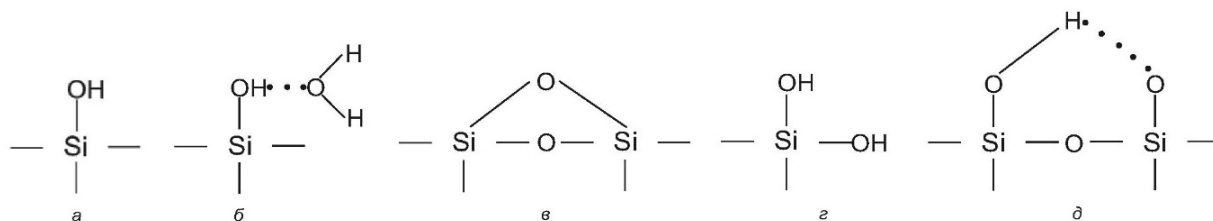


Рис. 1. Виды функциональных групп на поверхности кремнезёма [21, 31] (пояснения в тексте)

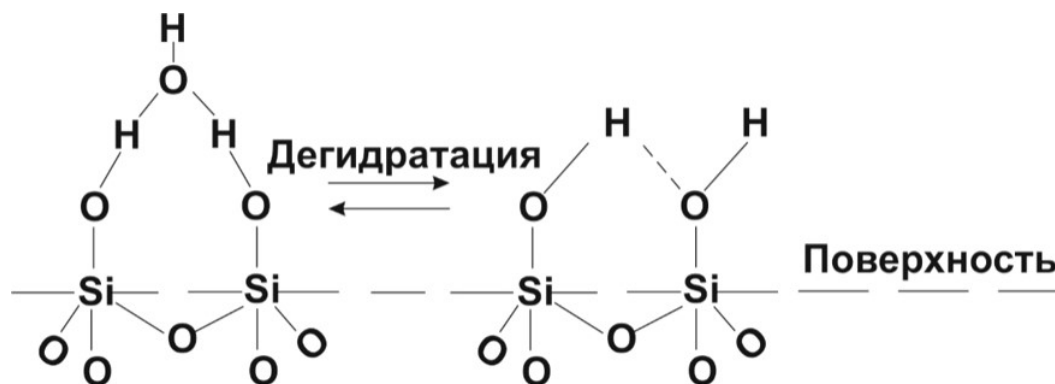


Рис. 2. Обратимый процесс дегидратации реакционноспособных вицинальных групп на поверхности аморфного кремнезёма (по Р. Айлеру) [1]

Объекты и методы исследования

Исследования проводились на образцах чистых хорошо отсортированных мелко-среднезернистых песков (по классификации Е. М. Сергеева) [25], отобранных с глубины 2,0–2,5 м в пределах крупнейшего в стране Люберецкого месторождения высококачественных кварцевых песков. В соответствии с установленными датировками [21], кварцевые пески Подмоскovie образовались в прибрежных зонах древних морей и встречаются в нижнемеловых и верхнеюрских отложениях. Используемые для исследования пески относятся к волжскому ярусу верхнеюрской системы (J3v). В минеральном составе исследуемых песков по данным рентгеноструктурного анализа¹ содержится 98,6% кварца, 1,1% слюдяных минералов и 0,3% каолинита. Содержание подвижной кремнекислоты в исследуемом песчаном грунте определялось экспериментально по методу К. К. Гедройца [6]. Метод основан на образовании растворимого метасиликата и алюмината калия при взаимодействии с 5%-ным раствором щелочи KOH (рис. 3а). Последующее осаждение кремнекислоты осуществлялось солянокислым методом. В ходе эксперимента органические примеси удалялись азотной кислотой и перекисью водорода. Содержание кремнекислоты определялось гравиметрическим методом (рис. 3б), а в полученном фильтрате аммиачным методом определялись полуторные оксиды. За содержание аморфного кремнезёма принималось количество, не связанное с Al_2O_3 , в соотношении, отвечающем формуле каолинита [3].

В качестве загрязняющих веществ были использованы дизельное топливо и водный раствор хлорида натрия (поваренной соли). Выбор углеводородного загрязнителя связан с достаточно широким его производством и использованием (порядка 48% от общего объема нефтепродуктов) [39]. В основном дизельное топливо состоит из трех классов углеводородных соединений: парафиновых (20–30%), нафthenовых (35–40%) и ароматических (25–30%). В экспериментах использовалось зимнее топливо, содержащее порядка 17% ароматических углеводородов. Использование дизельного топлива позволило избежать, в отличие от сырой нефти, присутствия легкокипящих соединений и проявления эффектов частичного испарения [10], что дало возможность считать состав загрязнителя постоянным на протяжении всех исследований. Для исходных (контрольных) песков, а также для выборочных вариантов моделей загрязнённых образцов были проведены электронно-микроскопические исследования².

Модели природного загрязнённого грунта создавались путём добавления необходимых навесок загрязнителей в чистый воздушно-сухой грунт. Было приготовлено 15 модельных смесей, включая контрольный вариант (чистый песок без загрязнителя). Схема эксперимента приведена в таблице 1. Варианты углеводородного загрязнения создавались с концентрациями дизельного топлива 1, 3, 5 и 7%. Выбор концентраций вносимого загрязнителя был обусловлен тем, что возможность применения биологического этапа рекультивации

¹ Рентгеноструктурный анализ проведен (методом РДА) и обработан Гараниной С. А. и Закусиным С. В. в лаборатории грунтоведения и технической мелиорации грунтов, кафедры инженерной и экологической геологии, геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова на оборудовании, приобретенном за счёт средств развития Московского университета.

² Электронно-микроскопические исследования выполнены М. С. Черновым в лаборатории грунтоведения и технической мелиорации грунтов, кафедры инженерной и экологической геологии, геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова на оборудовании, приобретенном за счёт средств развития Московского университета.

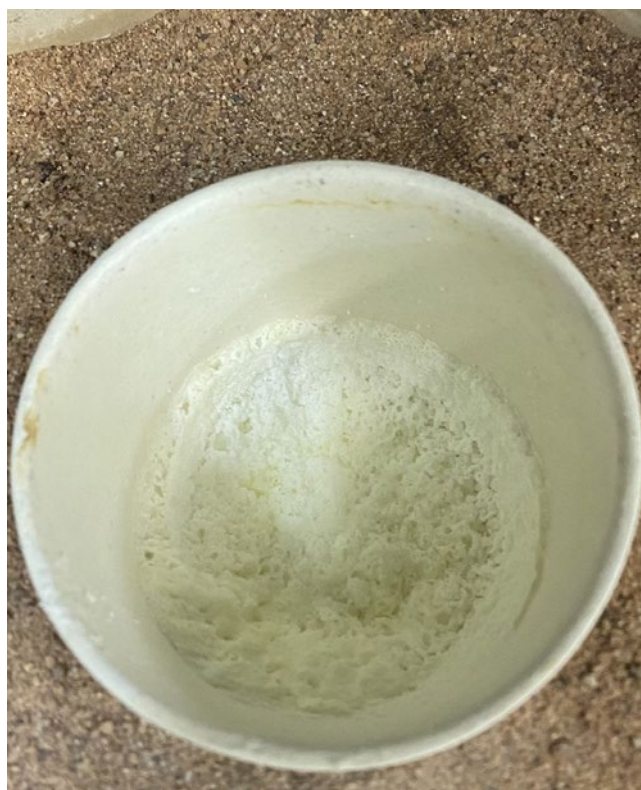


Рис. 3. Характерные этапы определения «аморфных» соединений кремния в исследуемом песчаном грунте по методу К. К. Гедройца: а) выпаренный гель кремниевой кислоты после удаления органических веществ; б) «аморфные» соединения кремния после прокаливания фильтра в муфельной печи.

Таблица 1. Состав и уровень загрязнения приготовленных моделей загрязнённого песчаного грунта

№ пробы	Шифр пробы	Содержание дизельного топлива, % по массе	Содержание NaCl, % по массе
1	Контроль	0	0
2	NaCl 0,1		0,1
3	NaCl 0,5		0,5
4	ДТ 1	1	0
5	ДТ 1 + NaCl 0,1		0,1
6	ДТ 1 + NaCl 0,5		0,5
7	ДТ 3	3	0
8	ДТ 3 + NaCl 0,1		0,1
9	ДТ 3 + NaCl 0,5		0,5
10	ДТ 5	5	0
11	ДТ 5 + NaCl 0,1		0,1
12	ДТ 5 + NaCl 0,5		0,5
13	ДТ 7	7	0
14	ДТ 7 + NaCl 0,1		0,1
15	ДТ 7 + NaCl 0,5		0,5

(с помощью высших растений) ограничена диапазоном, не превышающим 7–10% по массе. Тогда как при более высоких концентрациях (но не превышающих 15% по массе) загрязнённые грунты, согласно существующим нормативам [12], подвергаются термической деструкции. Соль хлорида натрия вносилась в виде водных растворов в концентрации 0,1 и 0,5% по массе. Во всем ряду исследованных концентраций были созданы модельные смеси с комбинированным загрязнением (углеводородным и солевым).

Биологическая значимость уровня и состава загрязнения в исследуемом песке оценивалась согласно ГОСТ Р ИСО 18763–2019 [7]. Исследования велись непосредственно на изучаемом загрязнённом песке аппликатным вариантом планшетного метода (в отличие от элюатного, предполагающего в качестве субстрата для тестирования использование водной вытяжки из грунта) [30, 31]. В качестве тест-культуры использовалась горчица белая (*Sinapis alba* L.), так как она обладает повышенной чувствительностью к острому токсическому воздействию на ранней стадии развития и рекомендована для применения соответствующими нормативами [34, 36, 38]. Оцениваемыми тест-параметрами были показатели всхожести, длины корня и длины



Рис. 4. Пример проведения планшетного фитотестирования с использованием культуры горчицы белой (*Sinapis alba* L.)

ростка [32, 35]. Для каждой модели грунта готовилось не менее трёх планшетов, в каждый из которых высаживалось по 10 семян используемых тест-культур (рис. 4). Всего было высажено более 500 растений. В последующем проводилась соответствующая статистическая обработка данных.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования исходного песчаного грунта позволили оценить характер поверхности зерен кварца (рис. 5), на которой содержится большое количество неровностей и дефектов, а также присутствуют частицы кварца коллоидного размера (рис. 6). Экспериментальная оценка (по методу К. К. Гедройца [6]) содержания лабильных соединений кремния в исследуемом песчаном грунте показала, что количество массовых долей «аморфного» кремния в исследуемой грунтовой системе составляет $0,45 \pm 0,01\%$ по массе³. Данный факт даёт основание полагать, что именно эти соединения обеспечивают реакционную способность и возможность протекания химических и физико-химических процессов в исследуемой песчаной грунтовой системе.

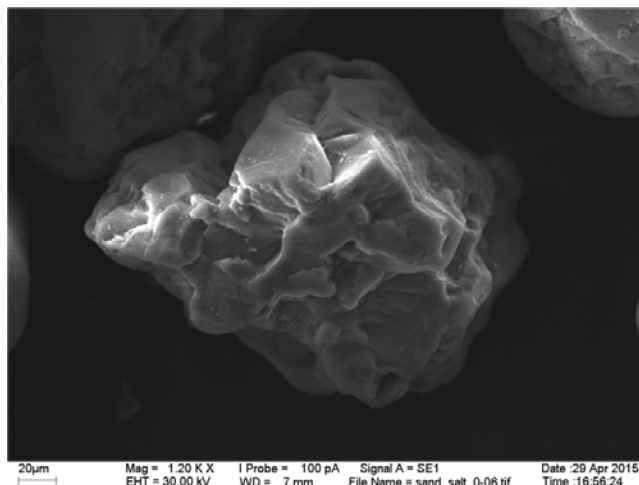


Рис. 5. Морфологические особенности поверхности зерен используемого чистого хорошо отсортированного мелко-среднезернистого кварцевого песка

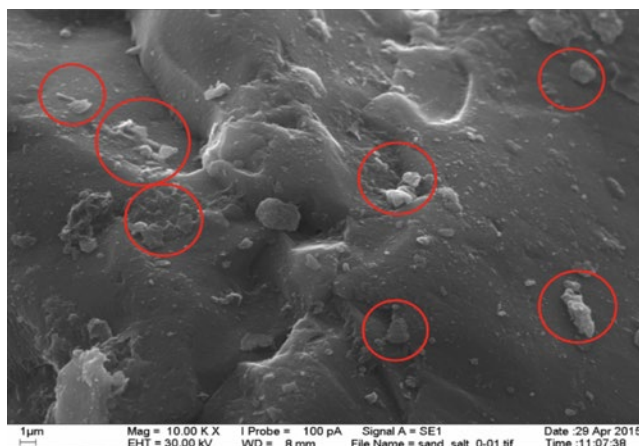


Рис. 6. Частицы коллоидной размерности на поверхности зерна кварцевого песка

Механизм взаимодействия раствора хлорида натрия (NaCl) с поверхностью кварцевых зерен. Процесс растворения кристаллов хлорида натрия (NaCl) в воде происходит за счет гидратации ионов натрия и хлора, молекулы воды окружают ионы и в таком состоянии они находятся в песчаной грунтовой системе. По представлениям Р. Айлера [1], подтверждением факта гидратации иона натрия в водном растворе является то, что при адсорбции иона натрия на поверхности частицы аморфного кремнезема один или несколько атомов кислорода молекул гидратной воды могут замещаться атомами кислорода, принадлежащими поверхностным силанольным группам SiOH , так что последние оказываются непосредственно связанными с атомом натрия.

Данные взаимодействия позволяют полагать, что при определенных концентрациях ионов натрия

³ Для сравнения в работах Е. В.Ариниускиной данная величина для серой лесной почвы составляет 0,33%.

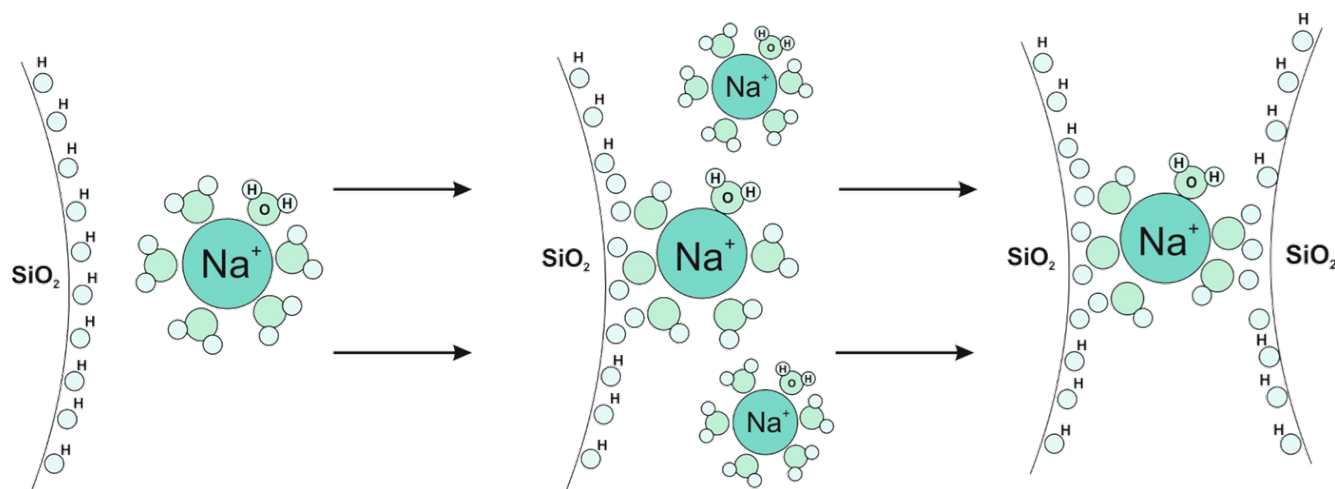


Рис. 7. Схема взаимодействия гидратированного иона натрия с поверхностью аморфного кремнезема

вблизи поверхности частицы возможно замещение одной или более молекул воды, которые до тех пор были связаны с ионом натрия с внешней стороны, а не у поверхности кремнеземной частицы, на поверхностные силанольные группы, принадлежащие второй вступающей в столкновение частицы (рис. 7). Таким образом, ион натрия может способствовать образованию мостиковой связи между двумя частицами, причем контакт двух частиц только в двух точках допускал бы формирование цепочек. Следовательно, с возрастанием числа ионов натрия на поверхности кварцевого зерна, каждая частица может соприкасаться с окружающими ее другими частицами в трех и более точках (вплоть до шести), что может привести к образованию достаточно массивных агрегатов.

По результатам микроструктурных исследований образцов песчаного грунта при внесении раствора хлорида натрия (NaCl) в концентрации 0,5% по массе, наблюдалось изменение характера поверхности кварцевых зерен (рис. 8). Причиной появления подобных структур может являться описанный выше процесс формирования мостиковых связей, детально описанный в классических работах Р. Айлера [1]. Стоит учитывать, что в процессе пробоподготовки для исследования в растровом электронном микроскопе (РЭМ) грунт высушивается, следовательно, в процессе дегидратации амфорный кремнезем, согласно теоретическим представлениям [27], переходит в твердую фазу. Подобные морфологические изменения, а именно изменения характера поверхности кварцевых зерен, вызваны кристаллизацией хлорида натрия из раствора и возможной адгезией мельчайших частиц амфорного кремнезема на поверхности кварцевых зёрен.

Наблюдаемый по результатам фитотестирования острый токсический эффект, оказываемый на биологические показатели (рис. 9) горчицы белой

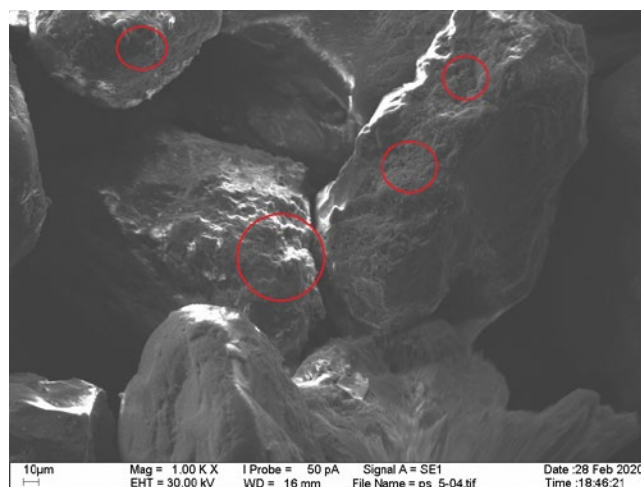


Рис. 8. РЭМ-изображение морфологических особенностей поверхности кварцевых зёрен в модели грунта, загрязненного раствором хлорида натрия (NaCl — 0,5 % по массе)

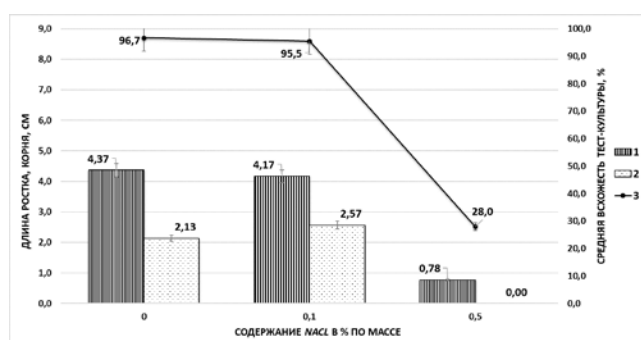


Рис. 9. Зависимость значений исследуемых тест-параметров горчицы белой (*Sinapis alba* L.) от содержания раствора хлорида натрия (NaCl) в песчаном грунте: 1 — длина ростка, 2 — длина корня, 3 — всхожесть семян

(*Sinapis A.*), вероятнее всего, связан с незначительной вовлеченностью гидратированного иона хлора во взаимодействие с поверхностью кварца за счет непосредственного нарушения осмотического тока воды в поровом пространстве из-за увеличения

концентрации соли и, следовательно, снижения доступности воды для семени растения. Кроме того, ион хлора (Cl^-) может выступать в качестве специфического яда для используемого высшего растения. Наличие в системе подвижного иона хлора вызывает нарушение ультраструктур клеток, в первую очередь мембранных, что приводит к увеличению их проницаемости [28]. Набухающие семена горчицы белой (*Sinapis A.*) теряют способность к избирательному накоплению веществ, и в процессе развития растения скорость поглощения хлора будет только увеличиваться, что и приводит к подавлению способности к прорастанию.

Механизм взаимодействия углеводородных компонентов дизельного топлива с поверхностью кварцевых зерен. Дизельное топливо представляет собой сложную смесь парафиновых, нафтеновых и сложных ароматических углеводородов. В соответствии с теорией взаимодействия поверхности кремнезема [1], внесение в качестве загрязнителя в песчаную грунтовую систему дизельного топлива инициирует процесс адсорбции за счет физических сил межмолекулярного взаимодействия. Компоненты углеводородного загрязнения образуют водородные связи с поверхностью аморфного кремнезема, однако в случае наличия нескольких точек присоединения молекулы к поверхности, образованные комплексы оказываются настолько стабильными, что их можно рассматривать как хемосорбированные.

Адсорбция полярных молекул или ароматических соединений происходит посредством образования π -связей с поверхностными силанольными группами. Для наиболее стабильного закрепления

полярных молекул поверхность кремнезема не должна содержать адсорбированную воду, так как центрами адсорбции углеводородных компонентов будут группы $SiOH$. Таким образом, при внесении в воздушно-сухой грунт дизельного топлива будет наблюдаться явление физической адсорбции полярных молекул на поверхности кремнезема, дегидратированная поверхность кварцевых зерен будет способствовать образованию водородных связей, и в таком случае данный процесс можно рассматривать как хемосорбцию.

На основании анализа литературных данных [29] можно сделать вывод, что интенсивность процесса сорбции полярных молекул за счет образования водородных связей увеличивается за счет практически полного отсутствия адсорбированной воды на поверхности аморфного кремнезема. Образуются моно- и полислойные покрытия поверхности кварцевых частиц, причем длина углеводородной цепочки определяет расположение молекулы по отношению к поверхности кремнезема. Молекула бензола будет располагаться параллельно поверхности, как и молекулы ароматических соединений. Сила сорбции на поверхностных $SiOH$ группах в данном случае может быть сравнима с поверхностным натяжением между углеводородами и водой, возникающим на границе раздела фаз.

Для получения представления о толщине слоя сорбированных компонентов углеводородного загрязнения был проведен теоретический расчет, по результатам которого можно полагать, что при внесении дизельного топлива в концентрации 1% по массе в воздушно-сухой песчаный грунт, с учетом принятых допущений, может образоваться около 160 мономолекулярных слоев углеводородных компонентов.

При выполнении электронно-микроскопических исследований образца песчаного грунта, загрязненного дизельным топливом в концентрации 5% по массе, было обнаружено, что поверхность кварцевых зерен приобрела более сглаженный характер за счет эффекта своеобразного «обволакивания» углеводородными компонентами загрязнения (рис. 10). Таким образом, даже при минимальной исследуемой концентрации дизельного топлива возможно полное покрытие удельной поверхности песчаного грунта компонентами углеводородного загрязнения, а увеличение концентрации будет приводить к увеличению толщины слоя сорбированных полярных молекул.

Неоднозначная реакция высшего растения горчицы белой (рис. 11) (*Sinapis A.*) на содержание дизельного топлива в песчаной грунтовой системе,

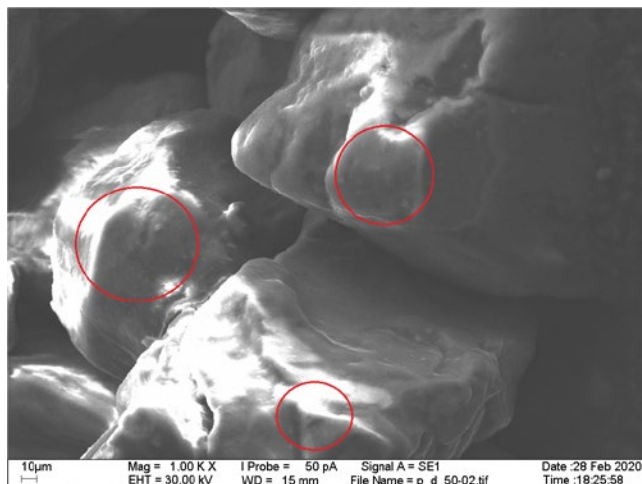


Рис. 10. РЭМ-изображение морфологических особенностей поверхности кварцевых зёрен в модели грунта, загрязненного дизельным топливом (ДТ — 5 % по массе)

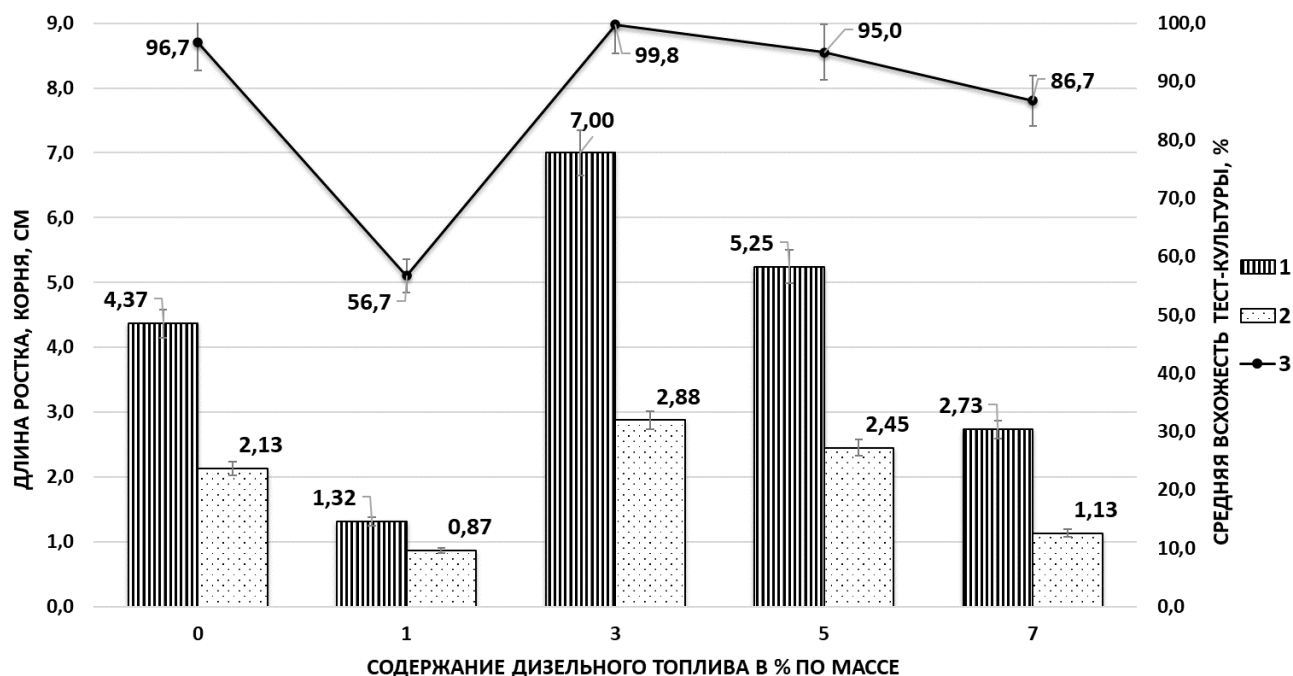


Рис. 11. Зависимость значений исследуемых тест-параметров горчицы белой (*Sinapis A.*) от содержания дизельного топлива в песчаном грунте: 1 — длина ростка, 2 — длина корня, 3 — всхожесть семян

полученная в ходе проведения эксперимента по фитотестированию, может быть описана с базовых позиций концепции пределов толерантности. Стоит отметить, что, в соответствии с представлениями Ю. Одума [19], физиологический подход к оценке влияния факторов среды на условия жизнедеятельности биоты может быть применен к любым живым организмам, а также в отношении любого экологического фактора.

Исходя из общей закономерности реакции тест-культуры горчицы белой (*Sinapis A.*), можно определить, что в отношении содержания дизельного топлива как экологического фактора пределом толерантности является 3–5% по массе. Снижение (1% по массе) или увеличение (7% по массе) концентрации приводит к подавлению биологических показателей. В основу выявления данных закономерностей легла оценка биологического отклика тест-культуры, определяемого по полученным значениям морфометрических показателей (длины ростка и корня).

Механизм взаимодействия комбинированного загрязнения песчаной грунтовой системы с поверхностью кварцевых зерен. Внесение в песчаную грунтовую систему раствора хлорида натрия (NaCl) вместе с дизельным топливом приводит к возникновению взаимодействий как между двумя загрязняющими веществами, так и между поверхностью кварцевых зерен и загрязнителями.

Аналогично одиночному загрязнению, внесение углеводородного загрязнения будет сопровождаться процессами физической адсорбции и хемосорбции полярных молекул на поверхности кремнезема. Внесение раствора хлорида натрия (NaCl) провоцирует формирование мостиковых и силоксановых связей с поверхностью в присутствии гидратированных ионов натрия (Na^+). Гидратированные ионы хлора могут находиться в поровом пространстве в подвижной форме.

Наличие в растворе гидратированного катиона натрия, может мешать приближаться к поверхности кремнезема молекулам адсорбируемого вещества. Размер гидратированного иона натрия при своем перемещении над заряженным участком поверхности кремнезема препятствует образованию водородных связей органических молекул с поверхностью (рис. 12). Подобные суждения согласуются с предположениями, высказанными в работе Р. Айлера [1].

Как следовало из результатов фитотестирования, на тест-культуру оказывается максимальный токсический эффект именно при использовании в качестве субстрата для роста семян образцов песчаного грунта, загрязненных одновременно дизельным топливом и раствором хлорида натрия. При этом практически полностью ингибировалась способность развития ростков растения, остальные биологические показатели и исследуемые тест-параметры находились на чрезвычайно низком уровне (рис. 13).

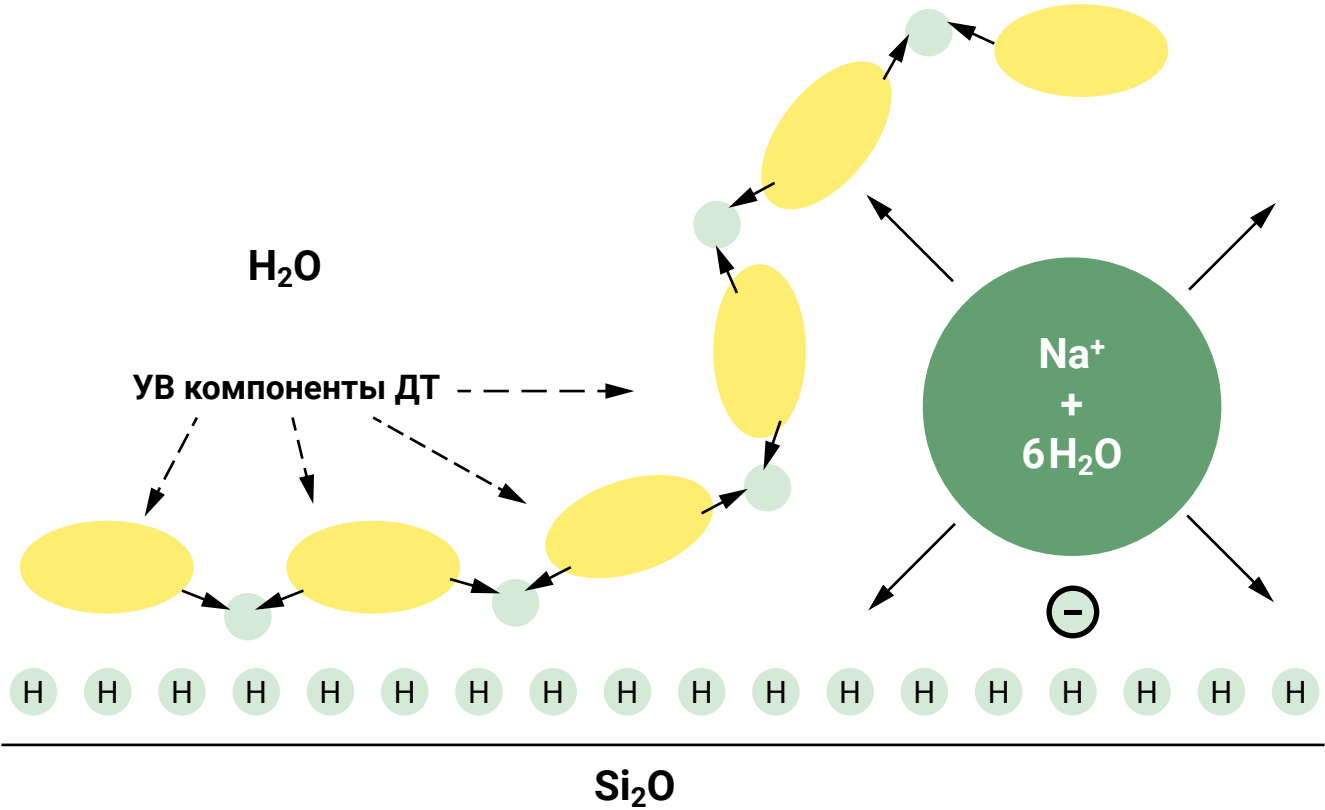


Рис. 12. Схема уменьшения числа водородных связей между молекулой адсорбируемого вещества и поверхностью кремнезема вблизи заряженных участков поверхности

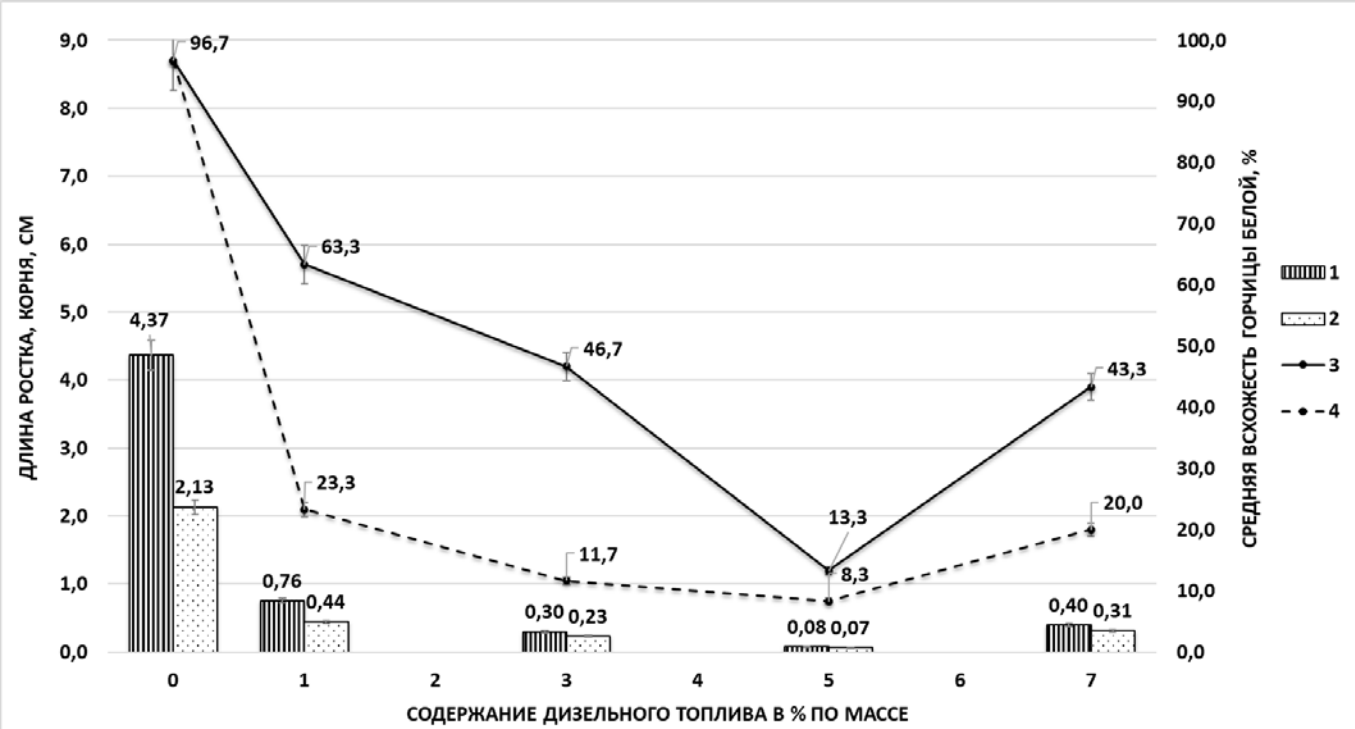


Рис. 13. Зависимость значений исследуемых тест-параметров горчицы белой (*Sinapis A.*) от содержания дизельного топлива и раствора хлорида натрия в исследуемом песчаном грунте: 1 — длина ростка, 2 — длина корня, 3 — всхожесть (в варианте с добавлением NaCl — 0,1% по массе), 4 — всхожесть семян (в варианте с добавлением NaCl — 0,5% по массе)

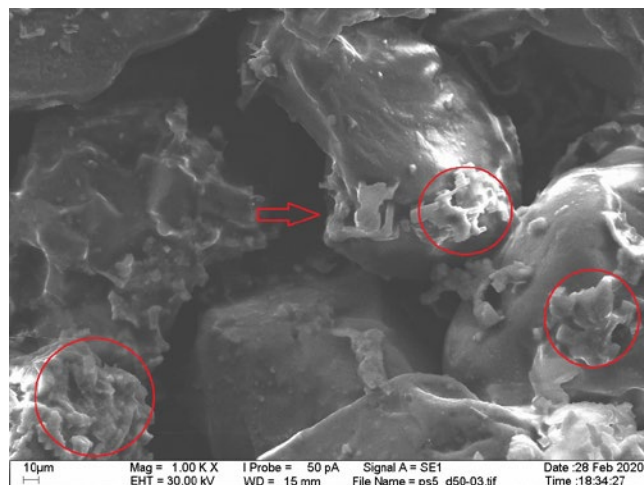


Рис. 14. РЭМ-изображение морфологических особенностей поверхности кварцевых зёрен в модели грунта, загрязненного дизельным топливом (ДТ — 3% по массе) и раствором хлорида натрия (NaCl — 0,5% по массе)

Физическую природу взаимодействия раствора хлорида натрия и дизельного топлива можно рассматривать, в соответствии с базовыми понятиями коллоидной химии [29], как образование эмульсий «соль-дизель» и «дизель-соль», которые при высыхании могут образовывать крупные хлопьевидные кристаллы на поверхности кварцевых зерен. При электронно-микроскопических исследованиях на поверхности кварцевых зерен в высушенном песчаном грунте наблюдались «наросты» с элементами кубических структур, распределенные по отдельным участкам зерен (рис. 14). Форма и размер подобных образований могут подтверждать предположение об образовании хлопьевидных агрегатов в процессе высыхания эмульсий «соль-дизель» и «дизель-соль». Кроме этого, описанный выше процесс, уменьшающий количество образуемых связей, снижающий прочность закрепления компонентов углеводородного загрязнения на поверхности кремнезема, может быть причиной морфологических особенностей поверхности, наблюдаемой на приведенном РЭМ-изображении (рис. 14). Однако химическая и физическая природа возникающих взаимодействий требует дополнительного изучения.

По результатам фитотестирования комбинированное загрязнение песчаной грунтовой системы вызывает острый токсический эффект и сказывается негативно на биологических показателях горчицы белой (*Sinapis A.*) во всем ряду исследуемых концентраций. Подобный сценарий взаимодействия двух загрязнителей, при котором усиливается токсичность каждого из них, называется — синергизм.

Столь острый токсический эффект, даже в случае комбинации отдельно биологически незначимых концентраций дизельного топлива и раствора хлорида натрия, может быть обусловлен влиянием гидратированного иона хлора как специфического яда для исследуемой тест-культуры. Однако химическая и физико-химическая природа возникновения подобного эффекта на данный момент подлежит дополнительному экспериментальному и теоретическому исследованию.

Заключение

Таким образом, взаимодействие поверхности кварцевых зерен с вносимыми в песчаную грунтовую систему загрязнителями в основном обуславливается наличием в системе аморфного кремнезема. Исходя из представлений о форме нахождения «аморфного» кремнезема в воздушно-сухом грунте, можно считать, что его имеющееся содержание (порядка 0,5% по массе), может оказывать влияние на протекание различного рода химических и физико-химических взаимодействий и определять физико-химическую активность веществ-загрязнителей при их внесении в грунтовую систему.

Гидратированные ионы хлора и натрия, образованные в процессе растворения внесенной в песчаную грунтовую систему кристаллической соли (NaCl), участвуют в разных химических и физико-химических процессах. Ион натрия (Na^+) активно взаимодействует с поверхностью аморфных частиц кремнезема, способствуя их сближению и формированию агрегатов. В свою очередь наличие гидратированного иона хлора в растворе порового пространства будет определять токсический эффект, оказываемый на исследуемую тест-культуру горчицы белой (*Sinapis A.*), нарушая способность клеток семени к избирательному накоплению веществ в процессе роста и развития.

Загрязнение песчаной грунтовой системы дизельным топливом приводит к прочной сорбции углеводородных компонентов на поверхности кремнезема, что усиливает ее гидрофобность. Различная реакция горчицы белой (*Sinapis A.*) на концентрацию дизельного топлива обусловлена органической природой компонентов загрязнения и содержанием питательных веществ в диапазоне толерантности данного растения. Характер изменения реакции тест-культуры при увеличении и уменьшении содержания загрязнения может быть описан основными положениями закона толерантности о наличии лимитирующего минимума и максимума.

Добавление в песчаную грунтовую систему комбинации дизельного топлива и раствора

хлорида натрия (NaCl) приводит к инициации химических и физико-химических сценариев взаимодействия этих веществ-загрязнителей с поверхностью кремнезема, наблюдаемых и при раздельном их внесении. Однако наличие в растворе гидратированного иона натрия (Na^+) может препятствовать процессу адсорбции полярных компонентов углеводородного загрязнения, снижая количество потенциально образуемых водородных связей. Физически при взаимодействии двух загрязняющих веществ образуется эмульсия,

которая при высыхании может образовывать масштабные хлопьевидные структуры на поверхности кварцевых зерен. Проявление острого токсического эффекта комбинированного загрязнения в отношении тест-культуры горчицы белой (*Sinapis A.*) во всем ряду исследуемых концентраций связано с синергизмом двух загрязнителей (усиление токсических свойств друг друга). Химическая и физико-химическая природа проявления данного эффекта требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. М. : Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
2. Аренс В. Ж., Гридин О. М., Яншин А. Л. Нефтяные загрязнения: как решить проблему // Экология и промышленность России. 1999. № 9. С. 33–36.
3. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М. : Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
4. Афанасьев С. В., Паис М. А., Носарев Н. С. Нефтешламы как вторичное сырьё // Neftegaz. RU [электронный журнал] № 3, 5, Апрель 2020. URL: <https://magazine.neftgaz.ru/articles/pererabotka/543315-nefteshlamy-kak-vtorichnoe-syrye/> (дата обращения 05.05.2022).
5. Белканова Н. П., Каравайко Г. И., Авакян З. А. Разрушение силаксанной связи кварца *Bacillus tucilaginosus* // Микробиология, 1985. Т. 54. Вып. 1. С. 27–30.
6. Воробьева Л. А. Теория и практика химического анализа почв. М. : ГЕОС, 2006. 400 с.
7. ГОСТ Р ИСО 18763–2019. Качество почвы. Определение токсического воздействия загрязняющих веществ на всхожесть и рост на ранних стадиях развития высших растений // М. : Стандартинформ, 2019. 27 с.
8. Григорьева И. Ю. Эколого-геологические аспекты влияния углеводородного загрязнения на свойства песчаных грунтов // Труды Международной научной конференции «Инженерно-геологическое и эколого-геологическое изучение песков и песчаных массивов». М. : ООО «СамПринт», 2018. С. 218–222.
9. Григорьева И. Ю., Морозов А. В., Садов С. С., Федосеева Е. В. Биодиагностика экологических последствий углеводородного загрязнения песчаных грунтов // Сборник материалов VI Международной научно-практической конференции Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы. Севастополь, 16–18 сентября 2019 г. Т. 1. Воронеж, 2019. С. 187–191.
10. Зильберман М. В., Порошина Е. А., Зырянова Е. В., Биотестирование почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Пермь : ФГУ УралНИИ «Экология», 2005. 111 с.
11. Зубайдуллин А. А. Изучение динамики восстановления растительного покрова на нефтезагрязнённых участках, 2015. URL: <http://www.sibnipirp.ru> (дата обращения — 06.06.2022).
12. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 28–2021. Добыча нефти. М. : Бюро НДТ, 2021. 172 с.
13. Казеннов С. М., Арбузов А. И., Ковалевский Ю. В. Воздействия объектов нефтепродуктообеспечения на геологическую среду // Геоэкология, 1998. № 1. С. 54–74.
14. Лопатин К. И., Каштанова О. А., Монтиле А. И. Оптимизационная модель размещения нефтепромышленных объектов в лесоболотной зоне Западной Сибири // Вестник Нижневартского государственного университета, 2009. № 1. С. 62–67.
15. Матыченков И. В., Хомяков Д. М., Пахненко Е. П., Бочарникова Е. А., Матыченков В. В. Подвижные кремниевые соединения в системе почва-растение и методы их определения // Вестник Московского Университета. Серия 17. Почвоведение, 2016. № 3. С. 37–46.
16. Меньшиков В. Ф., Яблоков А. В. Загрязнение окружающей среды // Большая российская энциклопедия. Т. 10. М., 2008. С. 168–170.
17. Мотенко Р. Г., Кирюхина Т. А., Гераскина Е. В., Натитник И. М., Лазарева Е. В. Оценка влияния нефтяного загрязнения на теплопроводность грунтов на основе результатов комплексных экспериментальных исследований // Материалы Международной конференции «Город и геоло-

- гические опасности». Ч. 2. СПб., 2006. С. 117–120.
18. Нагорнов С. А., Романцова С. В., Черкасова Л. А. Исследование состава нефтяных шламов // Вестник ТГУ, 2001. Т. 6. Вып. 1. С. 26–28.
19. Одум Ю. Основы экологии / Пер. с англ. М. : Мир, 1975. 328 с.
20. Пиковский Ю. И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М. : ИНФРА-М, 2017. 208 с.
21. Рисуя минералы [сайт]. URL: http://mindraw.web.ru/rod20_geo.htm (дата обращения 21.05.2022).
22. Саушкин А. З., Аренс В. Ж., Гридин О. М., Гридина О. А. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. М. : Изд-во «Интербук», 1999. 371 с.
23. Смуров А. В. Основы экологической диагностики. М. : Изд-во «Ойкос», 2003. 188 с.
24. Солнцева Н. П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М. : Изд-во МГУ, 1998. 367 с.
25. Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы / Под ред. акад. Сергеева Е. М. М. : Недра, 1985. 288 с.
26. Толстограй В. И., Панов В. В., Ямпольский А. Л., Лопатин К. И. Торфяные болота: окружающая среда, ресурсы и политика // Вестник Нижегородского государственного университета, 2009. № 1. С. 46–49.
27. Химия привитых поверхностных соединений // Под ред. Г. В. Лисичкина. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
28. Чудинова Л. А., Орлова Н. В. Физиология устойчивости растений: учеб. пособие к спецкурсу / Пермь : Перм. ун-т., 2006. 124 с.
29. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия: учебник для бакалавров. М. : Изд-во Юрайт, 2013. 444 с.
30. Alwan S. W. Bioassay of crude oil toxicity in soil and Vecia Faba L. plant // Plant Archives. 2018. V. 18. No. 2. P. 2573–2579
31. Casseils N. P., Lane C. S., Depala M., Saeed M., Craston D. H. Microtox testing of pentachlorophenol in soil extracts and quantification by capillary electrochromatography (CEC) — A rapid screening approach for contaminated land // Chemosphere. 2000. V. 40. No 6. P. 609–618. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00322-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00322-7)
32. David M., Levente K., Sandor A. P., Zsolt K. Applying Bioassays for Investigation of Soils from Suburban Green Sites // CSEE'20. Virtual Conference. 2020. No. ICEPTP 108. P. 1–6. <https://doi.org/10.11159/iceptp20.108>
33. Ephraim F. Inorganic Chemistry, 4th ed., Norde-mann, New York, 1943. P. 399
34. Marlon E. V., Juan G. F., Francisco P. M. Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.) // Science of The Total Environment. 2007. V. 378. No. 1–2. P. 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.007>
35. Plaza G., Nalęcz-Jawecki G. The application of bioassays as indicators of petroleum-contaminated soil remediation // Chemosphere, 2005. V. 59. No. 2. P. 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.049>
36. Santin-Montanya I., Alonso-Prados J. L., Villarroya M. Bioassay for determining sensitivity to sulfosulfuron on seven plant species // Journal of Environmental science and health. Part B. 2006. V. 41. P. 781–793. <https://doi.org/10.1080/03601230600805782>
37. Snyder L. R., Ward J. W. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 12. P. 3941
38. Susanna S., Laura O., Aldo V. Application of Bio-tests for the Determination of Soil Ecotoxicity after Exposure to Biodegradable Plastics // Frontiers in Environmental Science. 2016. V. 4. Art. 68. P. 1–12. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00068>
39. TebizGroup [сайт]. URL: <https://tebiz.ru/pokazateli-rynka-nefteproduktov-v-2020-godu> (дата обращения 05.06.2022).
40. Weyl W. A., Marboe E. C., The Constitution of Glasses, Vol. 2, Wiley, New York, 1967. P. 1480.