

# К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ОЦЕНКИ ВЛАЖНОСТИ И ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ

## TO THE ASSESSMENT QUESTION OF METHODS OF MOISTURE AND WATER-HOLDING CAPACITY OIL-CONTAMINATED FINE-GRAINED SOILS

УДК 624.131.37: 624.131.432

DOI 10.25296/1993-5056-2017-5-14-25



### Ключевые слова:

нефтяные углеводороды; дисперсные грунты; влажность; влажностные характеристики; метод равновесного центрифугирования.

### Аннотация

Рассматривается и описывается методика определения влажности дисперсных грунтов, загрязненных нефтяными углеводородами, а также возможность оценки дифференцированного содержания воды в загрязненном грунте на основе модифицированного метода равновесного центрифугирования. На примере модельной смеси — супеси легкой, загрязненной нефтяными углеводородами, демонстрируется применимость предложенной методики для определения различных характеристических показателей влажности грунта.

### Введение

В условиях современного мира одним из наиболее приоритетных загрязнителей окружающей среды является нефть и нефтепродукты. Если еще 10–15 лет тому назад загрязнение нефтью и нефтепродуктами считалось проблемой импактного загрязнения грунтов, то в последние годы в связи с возрастающими масштабами добычи, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов загрязнение нефтяными углеводородами стало острейшей экологической проблемой не только для России, но и для всех развитых стран мира [2].

В связи с этим при решении ряда как инженерно-геологических, так и эколого-геологических задач в качестве объекта исследования выступают дисперсные грунты, загрязненные нефтяными углеводородами (нефтью и про-

### САРКИСОВ Г.А.

Аспирант кафедры инженерной и экологической геологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва, footfint@rambler.ru

### ГРИГОРЬЕВА И.Ю.

Доцент кафедры инженерной и экологической геологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, к.г.-м.н., г. Москва, ikagrigr@inbox.ru

### SARKISOV G.A.

Postgraduate student of the Engineering and Ecological Geology Department, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, footfint@rambler.ru

### GRIGORIEVA I.YU.

Associate professor of the Engineering and Ecological Geology Department, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, PhD (Candidate of Science in Geology and Mineralogy), Moscow, ikagrigr@inbox.ru

### Key words:

petroleum hydrocarbons; dispersed soils; the moisture; humidity properties; equilibrium centrifugation method.

### Abstract

It is also considered a cover of the method of determining the moisture content of fine-grained soils contaminated with petroleum hydrocarbons, as well as the opportunity to evaluate the differential of water content in the polluted soil on the basis of the modified method of equilibrium centrifuging. On the example of model mixtures — light sandy loam contaminated with petroleum hydrocarbons, demonstrates the applicability of the proposed method for the determination of various characteristic parameters of soil moisture.

дуктами ее переработки). С экологической точки зрения опасность нефтяного загрязнения грунтов состоит в нарушении динамического равновесия в сложившихся экосистемах из-за изменения структуры, свойств и водоудерживающей способности грунта, а также из-за прямого токсического действия на растения и микроорганизмы. Актуальным и достаточно дискуссионным на сегодняшний день является вопрос о влиянии углеводородного загрязнения дисперсных грунтов на содержание в них различных категорий влаги. С одной стороны, отмечается исключительная важность знания о дифференцированном содержании воды в загрязненном грунте, однако точных количественных оценок содержания той или иной категории воды в загрязненном грунте крайне мало [1, 8, 12]. Исследованиями ряда авторов [1, 12, 16]

установлено, что для таких грунтов характерны более низкие значения гигроскопической влажности, водопроницаемости и влагоемкости по сравнению с фоновыми (незагрязненными) аналогами. При этом влажность верхних горизонтов уменьшается, а более глубоких — увеличивается, затрудняется транспирация влаги через загрязненные нефтью горизонты грунта.

С другой стороны, совершенно нерешенным остается вопрос методики определения весовой влажности загрязненных нефтью грунтов. Решение этого вопроса позволит перейти к определению характеристических влажностных показателей содержания отдельных категорий влаги в нефтесодержащих дисперсных грунтах, таких как: гигроскопическая влажность, пределы пластичности, максимально-молекулярная влагоемкость и т.д. И, на наш взгляд, центральной проблемой здесь является поиск экспериментальных методик дифференциальной оценки энергии удержания жидкофазных компонентов (углеводородов и воды) в дисперсных пористых средах на основе термодинамического подхода, принятого в теории грунтоведения, а также физики и мелиорации почв [5, 13, 17, 28].

В связи с этим авторами была поставлена цель разработки методики определения влажности и влажностных характеристик дисперсных грунтов, загрязненных нефтяными углеводородами. Для реализации этой цели необходимо было:

- оценить возможность применения термостатно-весового метода для определения весовой влажности нефтесодержащих грунтов;
- выбрать и адаптировать наиболее приемлемый метод для корректного определения характеристических влажностных показателей содержания отдельных категорий влаги в нефтесодержащих грунтах;
- провести экспериментальное определение влажностных характеристик нефтесодержащих грунтов на базе выбранного метода и дать оценку его применимости.

### **Оценка применимости существующих методов определения весовой влажности для нефтесодержащих дисперсных грунтов**

На сегодняшний день не существует теоретически обоснованной методики определения влажности нефтесодержащего грунта. Как уже было сказано ранее, одним из центральных вопросов является оценка общей весовой влажности нефтесодержащего грунта. Успешное решение этого вопроса позволит определить и характеристические влажностные показатели содержания отдельных категорий воды в нефтесодержащих грунтах. Однако, что собой представляют отдельные категории влаги в нефтесодержащем грунте — этот вопрос, с позиции грунтоведения, является достаточно слабо разработанным и, по сути, относится к категории философских. С другой стороны, при существующих масштабах загрязнения и все большей практике работы изыскателей с подобными грунтами возникает необходимость разработки конструктивного методического подхода для получения как показателей влажности, так и отдельных влажностных характеристик в загрязненных грунтах.

Подавляющее большинство исследований по определению общей весовой влажности дисперсных грунтов проводится с помощью термостатно-весового метода, при котором грунт высушивается до постоянной массы в термостате при +105°C. Вполне очевидно, что при этом и вода, и жидкие углеводороды будут совместно удалять-

ся, поэтому разность масс при стандартной сушке грунта даст возможность определить только суммарную массовую долю всех жидкофазных компонентов, испарившихся из дисперсной системы путем нагрева при данной температуре. Следует отметить, что стандартная термообработка не позволяет удалить все фракции углеводородов нефти и нефтепродуктов, имеющих широкий спектр температур кипения в чистом (несвязном с твердой фазой) виде от 30–40 до 400 °C и более. При этом очевидно, что разделить, какая часть массы при испарении принадлежала воде, а какая — загрязняющим углеводородам, без специального анализа фракций загрязнителя также не удастся. В связи с этим в своем неизменном виде термостатно-весовой метод не может быть использован для оценки влажности нефтесодержащих грунтов.

В работе [13] справедливо отмечается, что расчет весовой влажности (1) для грунтов, содержащих в поровом растворе жидкий загрязнитель, не смешивающийся с водой, должен производиться без учета нерастворимой в воде жидкой фазы. Формула для определения влажности в этом случае выглядит следующим образом:

$$W = m_e / m_m, \quad (1)$$

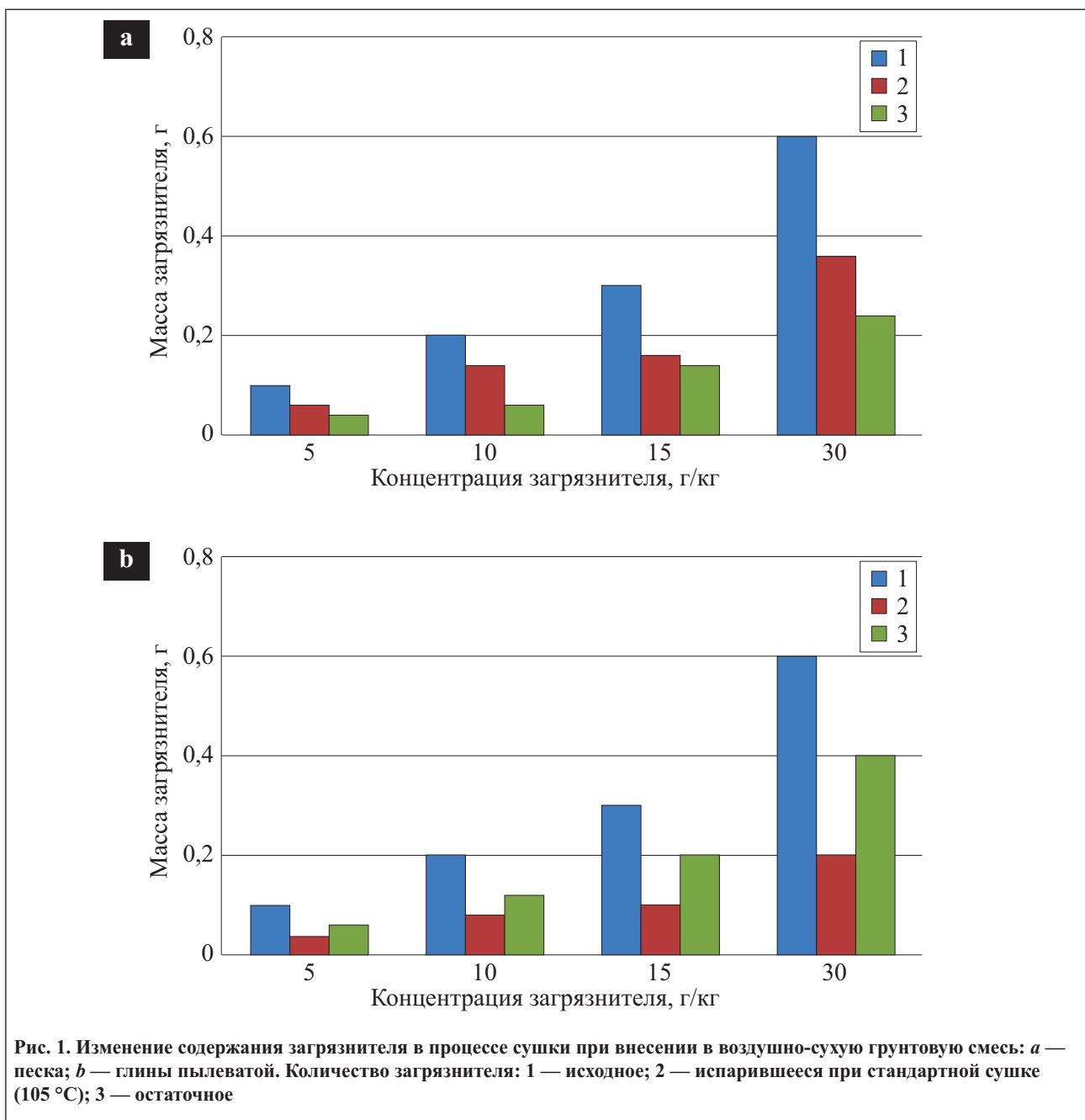
где  $m_e$  — масса чистой воды (то есть масса воды, учитываемой при высушивании грунта),  $m_m$  — масса минералов. Таким образом, для нефтесодержащих грунтов задача сводится к разделению жидкого компонента на воду и жидкий загрязнитель.

В качестве иллюстрации применимости для загрязненных грунтов стандартного термостатно-весового метода приведем результаты выполненных авторами статьи исследований на модельных образцах дисперсных грунтов в ряду «песок — супесь легкая — легкий суглинок — тяжелый суглинок — глина пылеватая» (рис. 1, 2), где для краткости приведены значения лишь для двух крайних гранулометрических разностей. Наименования используемых в модельном эксперименте грунтовых смесей даны исходя из количественного содержания гранулометрических фракций в соответствии с классификацией В.В. Охотина (табл. 1).

Грунтовые смеси были приготовлены путем смешивания мелкозернистого кварцевого песка и глинистой фракции преимущественно каолинового состава (свыше 70% по данным рентгеноструктурного анализа). В данном случае именно использование модельных смесей позволяет избежать влияния иных (зачастую трудно учитываемых) факторов, присущих природным грунтам. В качестве загрязнителя использовалось дизельное топливо летней марки Л-60, которое представляет собой жидкое углеродистое вещество. Оно является сложной смесью парафиновых (10–40%), нафтеновых (20–60%) и ароматических (14–30%) углеводородов и их производных средней молекулярной массы 110–230. По плотности дизельное топливо относится к легкой фракции нефти ( $\rho < 0,9 \text{ г/см}^3$ ). Выбор данного типа загрязнителя определялся, во-первых, отсутствием в нем легколетучих фракций, что сводит к минимуму возможность изменения концентрации загрязняющего вещества в ходе эксперимента за счет испарения. Во-вторых, связан с его относительно низкой вязкостью, а также отсутствием высокомолекулярных фракций, что уменьшает вероятность неравновесных распределений воды и углеводородов в поровом пространстве грунта.

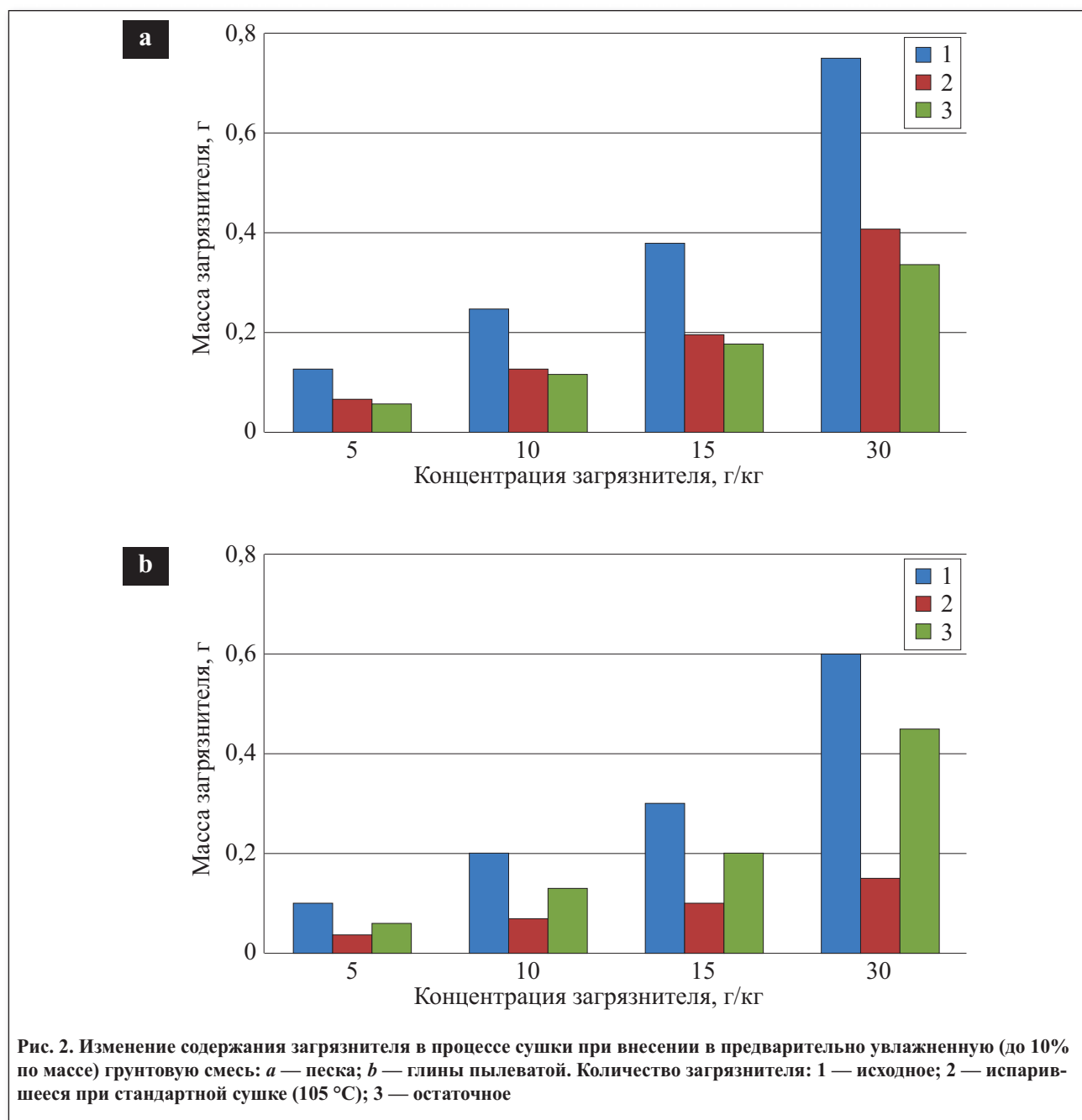
Проведенные экспериментальные исследования показали, что при высушивании загрязненных образцов в тер-

Гранулометрический состав модельных смесей									
Кол-во вносимых глинистых частиц, %	Содержание фракций в %								Наименование по классификации В.В. Охотина
	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001	
0	4	31	59	0	6	0	0	0	Песок
10	2	42	29	15	6	0	0	6	Супесь легкая
20	1	61	8	6	0	7	8	9	Суглинок легкий
70	1	5	5	7	22	12	16	32	Глина пылеватая



мостате при +105 °С не удается достичь полного удаления нефтепродукта. Соответственно, возникающее при высушивании остаточное содержание загрязнителя более ощутимо сказывается на результатах определения истинного содержания жидкого компонента при высушивании тяжелых по гранулометрическому составу дисперсных грунтов (рис. 1, *b*; 2, *b*).

При применении метода высушивания загрязненных грунтов до постоянной массы важное значение имеет последовательность попадания загрязнителя в грунт. Так, в случае, когда загрязнитель попадает в воздушно-сухой грунт (см. рис. 1), последующее его высушивание приводит к более интенсивному испарению загрязнителя. Однако следует заметить, что такой вариант попадания



загрязнителя встречается в природных условиях крайне редко. Обычным является попадание загрязнителя в грунт, содержащий то или иное количество жидкого компонента (см. рис. 2). В таком случае испарение сложного по составу жидкого компонента грунта существенно затрудняется: тяжелые жидкости медленнее испаряются и задерживают испарение более легких.

Аналогичная ситуация наблюдается и достаточно остро стоит сейчас при решении вопросов утилизации нефтешламов [9]. При разделении не удастся достичь желаемых уровней осушки кека — твердых отходов установок утилизации нефтешламов, представляющих собой многофазную и поликомпонентную систему «минеральный компонент грунта — вода — нефть». Так, например, уровень остаточного содержания воды в таких системах составляет 50–70%.

Говоря об оценке влажности нефтезагрязненных грунтов, необходимо также проанализировать существующие методы определения остаточной воды в коллекторах нефти и газа, так как в этом случае стоит аналогичная задача определения количества воды в присутствии жидких уг-

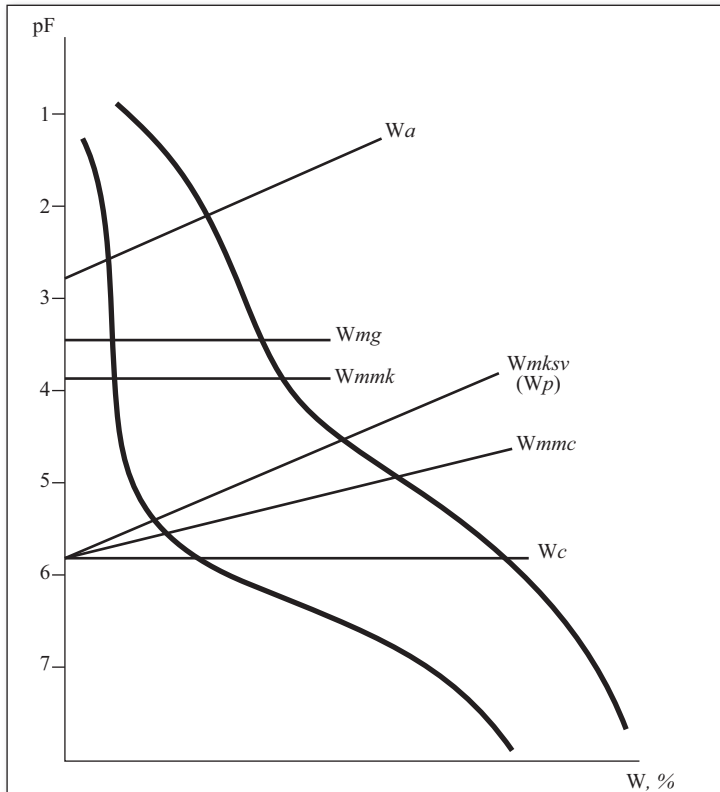
леводородов — несмешивающейся с водой жидкости. Остаточная водонасыщенность определяется в лабораторных условиях прямыми и косвенными методами. К прямым относятся методы [11, 20, 29]:

- дистилляционные — основанные на непосредственном измерении количества воды в образцах с естественной насыщенностью флюидами;
- хлоридный — основанный на определении содержания хлоридов в породе и его пересчете на остаточную водонасыщенность по данным о минерализации остаточной воды;
- критической температуры растворения и т.д.

Косвенные методы основаны на моделировании остаточной водонасыщенности путем вытеснения воды тем или иным способом из предварительно насыщенного образца породы, к ним относятся метод: капиллярных давлений; центрифугирования; испарения и т.д.

В научной литературе [11, 29], а также в ГОСТ 39-204-86 [20] предлагаются три наиболее распространенных метода: дистилляционно-экстракционный; капиллярных давлений; центрифугирования. Сущность этих методов заключается





**Рис. 3. Определение влажностных характеристик по ОГХ с помощью метода секущих по А.Д. Воронину:**  $W_a$  — влажность монослойной адсорбции (или в теории физики почв максимальная адсорбционная влагоемкость);  $W_{mg}$  — максимальная гигроскопическая влажность;  $W_{mmsv}$  — влажность максимально-адсорбированная и капиллярно-конденсированная;  $W_{mksv}(W_p)$  — максимально капиллярно-сорбционная влагоемкость, или нижний предел пластичности;  $W_{mmc}$  — максимально-молекулярная влагоемкость;  $W_c$  — капиллярная влагоемкость

в том, что с помощью соответствующих приборов определяется содержание воды в образце и общая потеря веса образца после экстрагирования и высушивания. Однако недостатком является то, что определяется остаточная водонасыщенность грунта (естественная влажность), тогда как для инженерно-геологических и эколого-геологических целей важно знать количественное содержание различных категорий воды в грунте и соответствующие влажностные показатели. Также в методах капиллярных давлений и центрифугирования нефть экстрагируют из образца до начала испытания, что неправомерно с инженерно-геологических и эколого-геологических позиций.

Таким образом, в целом высушивание нефтезагрязненного грунта представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку испарение жидкости из подобной системы весьма затруднено. При оценке значений влажности нефтезагрязненных грунтов термостатно-весовым методом при стандартных температурах обязательна последующая экстракция жидкофазных флюидов (воды и нефтепродуктов) органическими растворителями и дальнейшее количественное разделение доли воды и нефтепродукта в грунте.

**Оценка применимости существующих методов определения характеристических влажностных показателей для нефтезагрязненных дисперсных грунтов**

Вторым важным и до сих пор нерешенным аспектом является поиск экспериментальных методик корректного

и экспрессного определения содержания различных категорий воды в грунте, загрязненном жидкими углеводородами.

Для определения отдельных показателей влажности, характеризующих наличие различных категорий воды в грунте, в практике грунтоведения и физики почв используют ряд методов:

- раскатывания в шнур для определения влажности нижнего предела пластичности ( $W_p$ );
- балансирного конуса для определения влажности верхнего предела пластичности ( $W_p$ );
- влагоемких сред для определения влажности максимальной молекулярной влагоемкости ( $W_{mmc}$ );
- определения полной влагоемкости ( $W_{sat}$ ) песчаных грунтов насыщением и т.д.

Стоит подчеркнуть, что это далеко не все характеристики, определяемые в полевых и лабораторных условиях, применяется множество других показателей влажности и методов их определения, описанных в специальной литературе [4, 17, 30]. Однако в большинстве своем эти методы не применимы к нефтезагрязненным грунтам, поскольку подобные грунты полностью теряют пластичность и не могут быть, например, раскатаны в шнур.

Однако существует другой подход, предполагающий построение так называемых кривых водоудерживающей способности грунтов — зависимости между капиллярно-сорбционным давлением влаги ( $P_b$ ) и влажностью ( $W$ )  $P_b = f(W)$ . В научной литературе по вопросам почвоведения эта зависимость получила название «основная гидроразлическая характеристика» (ОГХ). Она является своеобразным водно-физическим «паспортом» грунта (рис. 3) и зависит от его состава, свойств и структуры. Обычно данная зависимость представляется в координатах влажности ( $W$ ) и десятичного логарифма абсолютной величины капиллярно-сорбционного давления влаги, выраженного в сантиметрах водного столба ( $pF$ ). Известно [30], что на кривой водоудерживающей способности грунтов можно выделить ряд критических значений, отвечающих определенным влажностным характеристикам. На рис. 3 приведен пример определения характеристических показателей влажности для двух кривых ОГХ, где показано получение соответствующих значений по методу секущих, предложенному А.Д. Ворониным [5].

В специальной литературе предлагается целый ряд методов получения кривой водоудерживающей способности [4, 11, 14]. К наиболее распространенным относятся методы: мембранного или гидравлического пресса; тензиометрический; равновесного центрифугирования; психрометрический, криоскопический, гигроскопический, контактные методы и т.д. Наиболее часто в лабораторной практике используются первые три метода определения. Рассматривая возможность их применения для нефтезагрязненных дисперсных грунтов, стоит отметить, что эти методы требуют значительных по времени периодов исследования, испытания могут длиться месяцами. Применение же пористых мембран для отделения жидкой фазы от твердого компонента грунта под воздействием разряжения или давления (тензиометрия, мембранные прессы), не подходит для вязких жидкостей и дисперсных систем типа «минеральный компонент грунта – вода — нефть» [6, 27]. Нефть и нефтепродукты, обладая повышенной вязкостью по сравнению с водой (для нефти вязкость варьирует от 25 до 150 сСт и более, для воды около 1 сСт), начинают заполнять собой поры мембраны (коагулировать), препятствуя пе-

редвижению воды из грунта под действием приложенных сил, что ведет к искажению результатов. Используемые в грунтоведении методы выдавливания жидкостей на гидравлических прессах с получением так называемых компрессионных кривых, неправомерно применять для рассматриваемых грунтов по той же причине. Подобные методы в большей степени подходят для пластичных высокодисперсных сред [7]. В то время как дисперсные грунты, как уже было сказано, теряют пластичность при попадании в них нефти и продуктов ее переработки.

При использовании вышеназванных методов зачастую абсолютно игнорируется тот факт, что при выдавливании жидкостей на прессах потерю веса образца считают как потерю воды. Вполне очевидно, что на начальной стадии процесса дренируется также и нефтепродукт. В дальнейшем он затрудняет отток жидкости из грунта через закольцованные поры мембраны (либо пресса). Все это вносит существенную ошибку в конечный результат. И если с инженерно-геологической точки зрения данное обстоятельство в некоторых случаях не имеет принципиального значения, то с эколого-геологических позиций оно весьма значимо [15]. Так, зачастую в инженерно-геологической практике достаточно определения суммарного содержания жидкого компонента в грунтовой системе. Однако состав жидкого компонента, представляющего собой сложную многокомпонентную смесь, будет оказывать влияние и на свойства грунтов. К сожалению, данный вопрос крайне слабо рассмотрен как в теории грунтоведения [10], так и в теории нефтяной петрофизики [11]. Основной упор в нефтяной петрофизической литературе [3] делается лишь на фильтрационные свойства пород коллекторов.

### **Особенности применения модифицированного метода равновесного центрифугирования для определения влажностных показателей нефтезагрязненных дисперсных грунтов**

Наиболее перспективным направлением для оценки содержания отдельных категорий влаги в нефтесодержащих грунтах является получение кривых водоудерживающей способности. На соответствующих кривых согласно термодинамической концепции водоудерживания (по ранее разработанным алгоритмам) можно выделить ряд критических состояний, характеризующихся определенными влажностными показателями.

В отношении нефтезагрязненных дисперсных грунтов для получения кривой водоудерживающей способности с позиций временных затрат и воспроизводимости результатов, на наш взгляд, наиболее целесообразно использовать метод центрифугирования. Этот метод применяется в лабораторной практике грунтоведения и физики почв для получения так называемых жидкофазных эквивалентов или категорий влаги [18, 22]. Кроме того, центрифугирование применяется для оценки водоудерживания дисперсных систем [5, 6, 31]. Наибольшее развитие в отечественной физике почв этот метод получил в работах авторского коллектива под руководством А.В. Смагина [23–27].

Взятый за основу метод центрифугирования был доработан авторами статьи с учетом особенностей нефтезагрязненных грунтов и апробирован на соответствующих моделях грунтовых смесей (см. табл. 1).

Особенность определения весовой влажности, как было показано, заключается в наличии жидких углеводородов в дисперсной системе, что вынуждает не только конт-



**Рис. 4. Внешний вид центрифужных пробирок, используемых для оценки влажностных характеристик нефтезагрязненных дисперсных грунтов**

ролировать общую потерю массы образца на каждой стадии центрифугирования и высушивания, но с помощью дополнительных экспериментов определять массу жидких углеводородов, для точной оценки массы воды (истинной влажности образца).

Физическая основа метода равновесного центрифугирования заключается в удалении влаги из предварительно насыщенного грунта в перфорированных центрифужных пробирках (рис. 4) при разных скоростях вращения центрифуги. В экспериментах были использованы следующие величины угловой скорости (об/мин): 100, 200, 500, 1000, 2000, 4000, 5000 и 6000. Следует также отметить, что устройство современных центрифуг позволяет загружать в камеру центрифуги до 32 образцов грунта одновременно, при этом удается испытывать широкий спектр грунтовых разностей и получать статистически достоверные результаты.

Каждой скорости вращения центрифуги будет соответствовать определенное давление влаги ( $P$ ), которая удерживается в грунте различными силами: осмотическими, капиллярными, адсорбционными. Модуль этого давления или численно равное ему абсолютное значение капиллярно-сорбционного потенциала влаги ( $\psi_m$ ) определяется по формуле [23, 24]:

$$P[\text{кПа}] = \psi_m [\text{Дж/кг}] = (0,0055n^2(R^2_2 - R^2_1)\cos\alpha + ghs\sin\alpha), \quad (3)$$

где  $R_{1,2}$  — расстояния от оси вращения центрифуги до начала образца и до свободной поверхности удаляемой жидкости соответственно;  $\alpha$  — угол между горизонталью и центральной осью симметрии образца;  $g = 9,8 \text{ м/с}^2$  — ускорение свободного падения;  $h$  — высота образца;  $n$  — скорость вращения ротора центрифуги. Размерности:  $n$  — [об/мин],  $R, h$  — [м].

Масса образца на каждой стадии центрифугирования за вычетом постоянной массы абсолютно сухого грунта и центрифужной пробирки дает количество удерживаемой воды. Разделив эту величину на массу абсолютно сухого грунта, получаем значение влажности ( $W$ ) — массовой доли влаги, выраженной в процентах от массы абсолютно сухого грунта. В целях контроля количества и состава дренированной влаги на дно держателя пробирок (отмеченного цифрой 8 на рис. 4)

помещали инертный адсорбционный материал для сбора всей жидкости. При этом корректное определение содержания воды предполагает точную оценку количества нефтепродукта в адсорбционном материале. Это достигается путем извлечения (экстрагирования) содержимого адсорбционного материала органическим растворителем. Для экстракции обычно используется хлороформ, который является лучшим растворителем нейтральной части битумоида. Следует отметить, что хлороформом из грунта извлекается 82–97% свободных углеводородов при холодной экстракции и 95–97% при горячей.

В данном случае экстракция осуществлялась холодным методом (в целях исключения улетучивания нефтепродуктов). Дальнейшее количественное определение велось гравиметрическим методом по испарению хлороформа при комнатной температуре. Для этого адсорбционный материал помещался в бюксы емкостью 50 мл, заливался хлороформом. Затем несколько раз проводилась экстракция путем добавления 10–15 мл хлороформа до получения в последней порции бесцветного экстракта. Полученная хлороформная вытяжка высушивалась в вытяжном шкафу при лабораторных условиях до стабилизации массы экстракта. Далее проводилось взвешивание на аналитических весах до третьего знака после запятой.

Полученное значение вычиталось из общей потери жидкости. Таким образом, получали точное количество дренированной воды на каждой ступени центрифугирования:

$$m_{\text{вх}} = (m_a - m_b - c), \quad (4)$$

где  $x$  — стадия центрифугирования (скорость вращения центрифуги, [об/мин]);  $m_a$  — масса адсорбционного материала с жидкостью (вода + нефтепродукт), [г];  $m_b$  — масса адсорбционного материала в сухом состоянии, [г];  $c$  — масса нефтепродукта, [г].

После последней стадии центрифугирования для точного определения количества нефтепродукта образец взвешивался и экстрагировался в течение 72 ч хлороформом в аппарате Сокслета. При этом применялся метод горячей экстракции для полного извлечения углеводородов. Прозэкстрагированный образец высушивался в термостате при температуре +105 °С для достижения грунтом абсолютно сухого состояния. В этом случае формула для определения влажности нефтезагрязненных грунтов будет выглядеть следующим образом:

$$W_{\text{рп}} = (m_1 - m_2 - m_3) / m_2 * 100\%, \quad (5)$$

где  $m_1$  — масса грунта с водой и нефтепродуктом,  $m_2$  — масса абсолютного сухого грунта (после экстракции),  $m_3$  — масса нефтепродукта.

Наряду с влажностью метод центрифугирования позволяет определить термодинамический потенциал влаги (энергию водоудерживания, или работу, которую надо затратить, чтобы извлечь влагу из грунта в присутствии в нем загрязнителя). Эта величина рассчитывается по данным об угловой скорости вращения ротора, его геометрии и высоте образца согласно предложенным в [25] простым формулам. Поскольку метод позволяет оценивать потенциал в широком диапазоне от 0 до 600 Дж/кг и более (по модулю), удобно использовать не абсолютные значения, а их логарифмы или так называемые  $pF$ -единицы, свя-

занные с абсолютным значением потенциала ( $\Psi$ ) следующим уравнением:

$$pF = 1 + \lg(\Psi), \quad (6)$$

где  $\Psi$  [Дж/кг].

Для оценки термодинамического потенциала влаги по окончании эксперимента строились графики зависимости термодинамического потенциала в  $pF$ -единицах от массовой доли влаги (влажности в %), представляющие собой кривые водоудерживающей способности исследуемых грунтов. Для дифференциальной оценки влажностных характеристик применялась термодинамическая концепция с проведением секущих, предложенная в свое время А.Д. Ворониным. Сущность подхода А.Д. Воронина и др. [5] заключается в использовании базовых характеристик, оценивающих термодинамическое равновесие между жидкой, твердой и газовой фазами в грунте, которому соответствует определенное физическое состояние влаги. Согласно термодинамической концепции каждой влажностной характеристике, которая выделяет определенную форму воды, должно соответствовать конкретное капиллярно-сорбционное давление влаги.

Так, величина максимальной молекулярной влагоемкости ( $W_{\text{mmc}}$ ) характеризует количество всей связанной воды и часть воды переходного типа, а именно часть «осмотически» поглощенной и капиллярно-«стыковой» влаги. Этой влажности соответствует потенциал, при котором происходит слияние пленочных менисков и заполнение пор между грунтовыми частицами. Широко используемая в теории физики почв характеристика максимальная капиллярно-сорбционная влагоемкость ( $W_{\text{mksv}}$ ) — влажность грунта, при которой происходит смена капиллярно-сорбционного механизма удерживания влаги на капиллярный, согласно [3] полностью соответствует влажности нижнего предела пластичности ( $W_p$ ), что также согласуется с представлениями, развиваемыми в современной теории грунтоведения. Согласно [10] величина  $W_p$  несколько выше  $W_{\text{mmc}}$  и соответствует  $W_{\text{mksv}}$  (см. рис. 3). А.Д. Ворониным было показано, что по мере утяжеления гранулометрического состава (уменьшения размера частиц) повышается кривизна поверхности пленок, что приводит к уменьшению толщины пленок, вызывающему снижение (с учетом знака) потенциала влаги в этих пленках. Кроме того, при утяжелении гранулометрического состава уменьшается и размер пор между отдельными частицами, что также ведет к заполнению этих пор жидким компонентом при более низких потенциалах. Это приводит к тому, что по мере утяжеления гранулометрического состава потенциал влаги при соответствующей константе будет уменьшаться, поэтому А.Д. Ворониным и были предложены так называемые секущие в отличие от прямых параллельных оси абсцисс, которые использовались в предложенных ранее подходах. Секущие расположены под углом к оси абсцисс («влажностей») и отделяют различные состояния влаги.

Для каждой кривой водоудерживающей способности в координатах ( $pF$  —  $W\%$ ) проводились прямые линии («секущие»), которые определялись следующими уравнениями:

$$pF_{W_{\text{vz}}(W_{\text{mmk}})} = 4,17,$$

$$pF_{W_{\text{mmc}}} = 2,17 + 0,03W, \quad (7)$$

$$pF_{W_{\text{mksv}}(W_p)} = 2,17 + 0,01W.$$

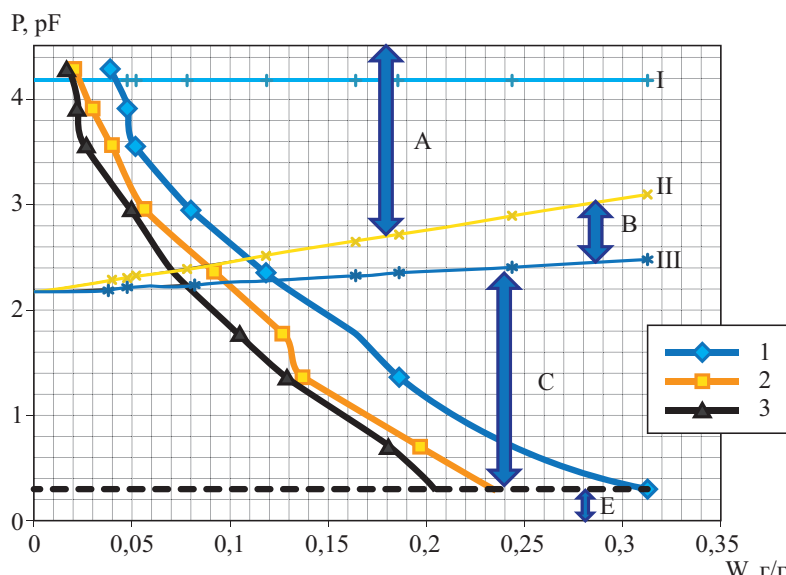


Рис. 5. Зависимость давления влаги ( $P$ ) от весовой влажности ( $W$ ) супеси легкой при разном уровне загрязнения (ОГХ супеси): 1 — контроль (без загрязнения); 2 — 30 г/кг (дизельное топливо); 3 — 30 г/кг (товарная нефть). Наклонные линии — секущие по А.Д. Воронину [5]: I —  $W_{vz}$ ; II —  $W_{mmc}$ ; III —  $W_{mksv}$  ( $W_p$ ). Области влаги: A — островной, мономолекулярной, полимолекулярной адсорбции; B — «осмотической» и капиллярно-стыковой влаги; C — капиллярной и механически-захваченной влаги; E — свободной воды

Перпендикуляр из точек их пересечения с кривой водоудерживающей способности грунтов на ось влажности давал искомое значение определенной влажностной характеристики.

Таким образом, схема проведения эксперимента будет выглядеть следующим образом.

1. Отбор пробы исследуемых грунтов (около 10 г).
2. Капиллярное насыщение грунта в перфорированных пробирках до состояния полного водонасыщения.
3. Центрифугирование образцов на разных (заранее определенных) скоростях центрифуги с синхронным сбором отделяемых фильтратов на адсорбционный материал, размещенный на дне держателя пробирок.
4. Контрольное взвешивание пробирок после каждой стадии центрифугирования.
5. Горячая экстракция углеводородов из образцов грунта после последней стадии центрифугирования и его дальнейшее высушивание в термостате при 105 °С. Холодная экстракция углеводородов из адсорбционного материала.
6. Расчет весовой влажности на каждой стадии центрифугирования по формулам (4 и 5).
7. Построение кривой ОГХ, проведение секущих и получение соответствующих значений влажностных показателей грунта.

Следует отметить, что для вычисления переменных, входящих в уравнения (7), было использовано программное обеспечение RETC, с помощью которого, имея значения капиллярно-сорбционного потенциала и соответствующих им влажностей, легко получить искомые переменные.

### Результаты определения влажностных показателей дисперсных грунтов, загрязненных нефтяными углеводородами, полученные при применении модифицированного метода равновесного центрифугирования

Отражение описанного выше подхода можно наблюдать на рис. 5, где по кривым водоудерживающей способности грунтов методом секущих по А.Д. Воронину [5]

на примере супеси легкой авторами производилась оценка основных категорий грунтовой влаги:  $W_{mmy}$  — максимальной молекулярной влагоемкости;  $W_{mksv}$  ( $W_p$ ) — максимальной капиллярно-сорбционной влагоемкости (влажности нижнего предела пластичности);  $W_{vz}$  ( $W_{mkk}$ ) — влажности завядания (влажности максимально-адсорбированной и капиллярно-конденсированной). В целях верификации получаемых результатов на более сложном и неоднородном по составу входящих в него компонентов (по сравнению с дизельным топливом) загрязнителя была использована товарная нефть.

В целях достижения достоверности полученных результатов эксперимент был проведен с 10-кратной повторяемостью. Статистическая обработка данных велась по трем основным показателям: дисперсия, стандартное отклонение и коэффициент вариации. Результаты статистической обработки свидетельствуют о достоверности полученных в ходе эксперимента данных. Так, коэффициент вариации для полученных величин не превышает 10%, что свидетельствует о незначительной вариации значений. В данной статье для демонстрации предлагаемого подхода представляются данные лишь при уровне загрязнения 30 г/кг. Результаты, полученные для грунтов, загрязненных в иных исследуемых концентрациях, а также их анализ приведены в ранее опубликованных работах [15, 25].

Полученные при помощи описанного выше подхода влажностные характеристики отражены в табл. 2.

Отметим, что нефтяные углеводороды в высоких концентрациях (выше 3% от массы грунта) смещают кривые водоудерживающей способности исследуемой модельной смеси — супесь, «влево», в сторону меньших значений влажности, что подтверждается количественной оценкой влажностных характеристик [15, 25]. При повышении дозы до 30 г/кг начинает проявляться гидрофобность и заполнение пор гидрофобным агентом, что приводит к снижению энергии водоудерживания во всем диапазоне давлений. Нефть по сравнению с дизельным топливом обладает большим эффектом снижения водоудерживания, по-



**Влажностные характеристики нефтезагрязненных дисперсных грунтов, полученные с помощью секущих**  
**А.Д. Воронина**

Наименование грунта по В.В. Охотину	Тип загрязнителя	Концентрация, г/кг	Характеристические значения влажности, %			
			Полная влагоемкость $W_{sat}$	Максимально-молекулярная влагоемкость $W_{mmc}$	Максимально-сорбционная влагоемкость (нижний предел пластичности) $W_{mksv} (W_p)$	Влажность максимально-адсорбированная и капиллярно-конденсированная (влажность завядания) $W_{mmk} (W_{vz})$
Песок	Отсутствует (контроль)	0	28,5±2,50	9,5±0,07	10,5±0,39	3,5±0,03
	Дизельное топливо	30	22,5±1,61	8,0±0,71	8,5±0,41	1,5±0,04
	Товарная нефть	30	22,0±2,12	6,0±0,65	5,0±1,23	1,0±0,04
Супесь легкая	Отсутствует (контроль)	0	31,5±1,43	11,0±0,13	12,0±0,05	4,5±0,25
	Дизельное топливо	30	23,5±1,76	9,0±0,76	9,5±0,54	3,0±0,03
	Товарная нефть	30	20,0±1,52	7,0±0,05	6,5±0,62	2,6±0,01
Суглинок легкий	Отсутствует (контроль)	0	42,0±0,85	15,0±0,08	19,0±0,81	7±0,08
	Дизельное топливо	30	35,5±1,93	12,0±0,68	14,0±1,04	4,5±0,03
	Товарная нефть	30	31,5±1,87	10,0±0,54	12,5±0,54	3,5±0,2
Глина пылеватая	Отсутствует (контроль)	0	55,5±2,02	26,0±0,74	32,5±1,65	18±0,03
	Дизельное топливо	30	41,5±1,08	19,5±0,76	23,0±0,91	13,5±0,2
	Товарная нефть	30	34,0±0,56	15,5±1,11	19,5±1,08	11,0±0,3


видимому, в связи с наличием более вязких высокомолекулярных компонентов.

Кроме того, дополнительные эксперименты позволили определить кинетику совместного удаления двух несмешивающихся жидкостей (воды и нефтепродукта) из пористой системы. Установлено, что при низких концентрациях загрязнителя (5–15 г/кг) удаление нефтепродукта на всех этапах центрифугирования обнаруживается в третьем знаке после запятой и составляет порядка 0,001–0,005 г на каждой установленной скорости вращения центрифуги. При высоких концентрациях загрязнителя (>30 г/кг) вклад нефтепродукта в общую массу дренированной жидкости возрастает. Отмечается, что на первых (низких) скоростях вращения центрифуги (100–1000 об/с) удаление нефтепродукта незначительно (0,001–0,005 г), при высоких скоростях вращения центрифуги (2000–6000 об/с) нефтепродукты удаляются в большем количестве (0,005–0,1 г). Такая зависимость вполне логична и объяснима, поскольку нефть и нефтепродукты по сравнению с водой представляют собой более вязкую и менее подвижную жидкость.

В подобных концентрациях такой загрязнитель располагается в поровом пространстве в виде мельчайших капель и остается практически не извлекаемым.

### Заключение

Существующие методы определения влажности и влажностных характеристик, принятые в современном грунтоведении, физике почв, а также в нормативных технических документах, в своем неизменном виде с теоретической и практической точек зрения не могут применяться для нефтезагрязненных дисперсных грунтов.

При поиске и решении задачи оценки влажности нефтезагрязненных дисперсных грунтов авторами предлагается адаптировать для этих целей метод равновесного центрифугирования. Предлагаемая модификация метода равновесного центрифугирования с одновременной обработкой результатов в соответствии с термодинамической концепцией А.Д. Воронина позволяет получать количественные значения основных характеристических значений влажности грунта. 

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Амосова Я.М., Трофимов С.Я., Суханова Н.И. Нефтезагрязнения почвы // *Агрохимический вестник*. 1999. № 5. С. 37–38.
- Аренс В.Ж., Саушкин А.З., Гридин О.М., Гридин А.О. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. М.: Интербук, 1999. 371 с.
- Бабаян Г.А. Физико-химические процессы в добыче нефти. М.: Недра, 1974. 200 с.
- Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
- Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: Изд-во МГУ, 1984. 205 с.
- Глобус А.М. Экспериментальная гидрофизика почв. Л., 1969. 352 с.
- Гольдштейн М.Н. Механические свойства грунтов. М., 1973. 368 с.
- Григорьева И.Ю. Нефтяное загрязнение грунтов: инженерно-геологический и эколого-геологический аспекты. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG (Германия), 2010. 198 с.

9. *Гридина М.С.* Изучение влияния компонентов нефтесодержащих отходов на качество продуктов гидроочистки углеводородных фракций: автореферат дис... канд. хим. наук. Самара: Самарский государственный технический университет, 2014. 22 с.
10. Грунтоведение / Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.К., Зиангиров Р.С. / под ред. В.Т. Трофимова. М.: Изд-во МГУ, 2005. 1024 с.
11. *Тиаб Дж., Доналдсон Эрл Ч.* Петрофизика: теория и практика изучения коллекторских свойств горных пород и движения пластовых флюидов / пер. с англ. М.Д. Углова; под ред. В.И. Петерсилье, Г.А. Былевского, М.: ООО «Премиум Инжиниринг», 2009. 864 с.
12. *Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф., Азнаурьян Д.К., Жаркова М.Г.* Биодиагностика экологического состояния почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Ростов-на-Дону: Ростиздат, 2007. 231 с.
13. *Королев В.А.* Очистка грунтов от загрязнений. М.: МАИК Наука Интерпериодика, 2001. 365 с.
14. *Королев В.А.* Термодинамика грунтов. М.: ООО «Сам полиграфист», 2016. 258 с.
15. *Королев В.А., Саркисов Г.А., Григорьева И.Ю.* Трансформация экологических функций литосферы под влиянием углеводородного загрязнения и ее оценка с помощью кривой водоудерживания грунтов // Инженерная геология. 2016. № 3. С. 46–55.
16. *Кураков А.В., Ильинский В.В., Котелевцев С.В., Садчиков А.П.* Биоиндикация и реабилитация экосистем при нефтяных загрязнениях. М.: Графикон, 2006. 336 с.
17. Лабораторные работы по грунтоведению: учеб. пособие / В.А. Королев, Е.Н. Самарин, С.К. Николаева и др. / под ред. В.Т. Трофимова и В.А. Королева. М.: Высшая школа, 2008. 519 с.
18. *Лебедев А.Ф.* Почвенные и грунтовые воды / АН СССР, Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 315 с.
19. *Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф.* Нефтехимия и нефтепереработка: учебник для высших учебных заведений. Баку: Баку Университети, 2009. 660 с.
20. ОСТ 39-204-86 Нефть. Метод определения остаточной водонасыщенности коллекторов нефти и газа по зависимости насыщенности от капиллярного давления. М.: Миннефтепром, 1986. 24 с. (по сост. на 30.06.2003).
21. *Пономарев С.В., Золотарева А.С., Сагинова Л.Г., Теренин В.И.* Техника эксперимента в органической химии. М.: МГУ, 1998, 39 с.
22. *Роде А.А.* Почвенная влага. АН СССР, 1952. 459 с.
23. *Смагин А.В.* Колоночно-центрифужный метод определения основной гидрофизической характеристики почв и дисперсных грунтов // Почвоведение. 2012. № 4. С. 470–477.
24. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б.* Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние почв легкого гранулометрического состава. М.: МАКС Пресс, 2009. 209 с.
25. *Смагин А.В., Григорьева И.Ю., Саркисов Г.А.* Влияние углеводородного загрязнения на влажностные характеристики дисперсных грунтов и рост травянистой растительности // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2016. № 5. С. 339–348.
26. *Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Мизури М.Б.-А.* Определение основной гидрофизической характеристики почв методом центрифугирования // Почвоведение. 1998. № 11. С. 1362–1370.
27. *Смагин А.В.* Теория и методы оценки физического состояния почв // Почвоведение. 2003. № 3. С. 328–341.
28. Теории и методы физики почв / Е.В. Шеин, Л.О. Карпачевский, Т.А. Архангельская и др. М.: Гриф и К, 2007. 616 с.
29. *Ханин А.А.* Остаточная вода в коллекторах нефти и газа: М.: Гостоптехиздат, 1963. 207 с.
30. *Шеин Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во МГУ, 2005. 432 с.
31. *Smagin A.V.* Physically based mathematical models of the water vapor sorption by soils // Eurasian Soil Science. 2011. Vol. 44. № 6. P. 659–669.

## Summary

The methods of determining the moisture dispersed soils contaminated with petroleum hydrocarbons has been examined and describe. The relevance of this study is determined by the ever-increasing inflow of oil and oil products into the environment. The presence in the soil system of oil hydrocarbons, changing the composition of the liquid component, and entails changes in the properties of these systems. The question of the influence hydrocarbon contamination dispersed soils on the content of different categories of moisture is relevant and debatable today. On the one hand, there is the exceptional importance knowledge about the differential of water content in the contaminated soil, but the precise quantitative assessments the content of one or another category of water in the contaminated soil is very little. On the other hand, it remains a unresolved the question of methods for

determining moisture content of contaminated soil, including the characteristic exponents.

In this regard, the authors set the goal of developing methods for determining moisture content and humidity characteristics of dispersed soils contaminated with by oil hydrocarbons.

The existing approaches and methods to assess moisture and humidity characteristics of dispersed soils contaminated with by oil hydrocarbons has been detailed description. Advantages and disadvantages of these methods has been showed, proved not a perfect method for the task, which can be summarized essentially as follows:

- traditional methods for determining moisture content and humidity properties by constructing curves of water-holding capacity of soils, involving the use of porous membranes for the separation of the liquid

phase from the solid soil components under the influence of vacuum or pressure (tensiometers membrane presses), are not suitable for viscous fluids and dispersion system such as «mineral systems soil component — water — oil». Oil and petroleum products, having an increased viscosity in comparison with water, begin to fill the membrane pores (colmatation), preventing the movement of water from the soil under the action of the applied forces, which leads to a distortion of the results. Using in pedology the methods of extruding liquids in hydraulic presses to obtain so-called compression curves considered problematic to use soil for the same reason;


- the final stage of determining which is drying the sample in an oven at +105°C so called method of drying to constant weight (thermogravimetric-gravimetric method), does not allow achieving absolutely dry condition of soil, in the presence of liquid hydrocarbons.

The prospects of applying the method of equilibrium centrifugation for the task has been established. The

equilibrium centrifugation method has been modified on the basis of the features of oil-contaminated soils and tested with using models of soil mixtures.

The foundations of the thermodynamic concept of A.D. Voronin and his «cross-sections», as well as the possibility of using them for the implementation of a quantitative description of the characteristics of humidity, has been described. In the model mix «light sandy loam» demonstrate the proposed approach, where curved water-holding capacity soil has been performed assessment of the main categories of soil moisture.

Available methods for the determination of moisture and humidity properties that are used in modern soil science, soil physics, and also in the regulations, in its unchanged form from the theoretical and practical point of view cannot be used to disperse oil-contaminated soil.

For these purposes, an adapted method of equilibrium centrifugation is proposed, which, simultaneously with the thermodynamic concept, makes it possible to make a quantitative assessment of the main moisture indicators for such soils. 

## CAPTIONS TO FIGURES

Fig. 1. Fig. 1. Changes in the content of the contaminant in drying process, when introduced into air-dry soil mix: a-sand; b — silty clay. The amount of the pollutant: 1 — original; 2 — evaporated at standard drying (105 °C); 3 — residual

Fig. 2. Changings in content of contaminant of the drying process after pre-moistened (10% by mass) soil mix: a-sand; b — silty clay. The amount of the pollutant: 1 — original; 2 — evaporated at standard drying (105 °C); 3 — residual

Fig. 3. Determination of moisture characteristics to BHC, using the method of clipping by A.D. Voronin:  $W_a$  ( $W_{max}$ ) — is the moisture content of monolayer adsorption (or in the theory of soil physics maximum adsorption capacity);  $W_{mg}$  — maximum hygroscopic moisture content;  $W_{mmk}$  ( $W_{vz}$ ) - maximum moisture-adsorbed and capillary condensed;  $W_{mksv}$  ( $W_p$ ) — is the maximum capillary-sorption water capacity, or the lower limit of plasticity;  $W_{mmc}$  — the maximum molecular moisture content;  $W_c$  - capillary water capacity

Fig. 4. An appearance of centrifuge tubes, used to measure humidity characteristics of contaminated fine-grained soils

Fig. 5. The dependence of the moisture pressure ( $P$ ) from the gravimetric moisture content ( $W$ ) sandy loam light at different pollution levels (BHC sandy loam): 1 — control (no contamination); 2–30 g/kg (diesel fuel); 3–30 g/kg (commercial oil). The slanted lines — intersecting at A.D. Voronin [5]: I —  $W_{vz}$ ; II —  $W_{mmc}$ ; III —  $W_{mksv}$  ( $W_p$ ). Region moisture: A — island, monomolecular, multi-molecular adsorption; B — «osmotic» and capillary and butt moisture; C — capillary and mechanically-captured moisture; E — free water

## CAPTIONS TO TABLES

Table 1. Granulometric composition of a mixture model

Table 2. Moisture characteristics of contaminated fine-grained soils obtained by intersecting A.D. Voronin

## REFERENCES

1. Amosova Ya.M., Trofimov S.Ya., Sukhanova N.I. Neftezagryazneniya pochvy [The contaminated soils] // *Agrokhimicheskii vestnik*. 1999. № 5. S. 37–38 (Rus.).
2. Arens V.Zh., Saushkin A.Z., Gridin O.M., Gridin A.O. Ochistka okruzhayushchey sredy ot uglevodorodnykh zagryazneniy [Purification of the environment from pollution hydrocarbon]. M.: Interbuk, 1999. 371 s. (Rus.).
3. Babalyan G.A. Fiziko-khimicheskie protsessy v dobyche nefiti [Physico-chemical processes in the petroleum extraction]. M.: Nedra, 1974. 200 s. (Rus.).
4. Vadyunina A.F., Korchagina Z.A. Metody issledovaniya fizicheskikh svoystv pochv [Methods of study of the physical properties of soil]. M.: Agropomizdat, 1986. 416 s. (Rus.).
5. Voronin A.D. Strukturno-funktsionalnaia gidrofizika pochv [Structural and functional hydrophysics of soils.]. M.: Izd-vo MGU, 1984. 205 s. (Rus.).
6. Globus A.M. Eksperimental'naya gidrofizika pochv [Experimental hydrophysics of soil]. L., 1969. 352 s. (Rus.).
7. Gol'dshteyn M.N. Mekhanicheskie svoystva gruntov [Mechanical properties of soils]. M., 1973. 368 s. (Rus.).
8. Grigor'eva I.Yu. Neftyanoe zagryaznenie gruntov: inzhenerno-geologicheskii i ekologo-geologicheskii aspekty [Oil pollution of soils: engineering-geological and environmental geological aspects]. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG (Germaniya), 2010. 198 s. (Rus.).

9. *Gridina M.S.* Izuchenie vlianiya komponentov neftesoderzhashchih othodov na kachestvo produktov gidroochistki uglevodorodnykh fraktsiy: avtoreferat dis... kand. him. nauk. Samara: Samarskiy gosudarstvennyy tehnikeskij universitet. 2014. 22 s. (Rus.).
10. *Gruntovedenie [Pedology] / Trofimov V.T., Korolev V.A., Voznesenskii E.A., Golodkovskaia G.A., Vasilchuk Iu.K., Ziangirov R.S.* Pod red. V.T. Trofimova. M.: Izd-vo MGU, 2005. 1024 s. (Rus.).
11. *Dzhebbar Tiab, Erl Ch. Donaldson* Petrofizika: teoriya i praktika izucheniya kollektorskih svoystv gornyykh porod i dvizheniya plastovykh flyuidov [Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties] / per. s angl. M.D. Uglova; pod red. V.I. Petersill'e, G.A. Bylevskogo. M.: OOO «Premium Inzhiniring», 2009. 864 s. (Rus.).
12. *Kolesnikov S.I., Kazeev K.Sh., Val'kov V.F., Aznaur'yan D.K., Zharkova M.G.* Biodiagnostika ekologicheskogo sostoyaniya pochv, zagryaznennykh nef'tyu i nefteproduktami [Biodiagnostics ecological state of soils contaminated with oil and oil products]. Rostov-na-Donu: Rostizdat, 2007. 231 s. (Rus.).
13. *Korolyev V.A.* Ochistka gruntov ot zagriaznenii [Cleaning of soils from pollution.]. M.: MAIK Nauka Interperiodika, 2001. 365 s. (Rus.).
14. *Korolyev V.A.* Termodinamika gruntov [Thermodynamics of soil]. M.: OOO «Sam poligrafist». Moskva, 2016. 258 s. (Rus.).
15. *Korolyev V.A., Sarkisov G.A., Grigor'eva I.Yu.* Transformatsiya ekologicheskikh funktsiy litosfery pod vliyaniem uglevodorodnogo zagryazneniya i eye otsenka s pomoshch'yu krivoy vodouderzhivaniya gruntov [Transformation of the ecological functions of the lithosphere under the influence of hydrocarbon contamination and its evaluation by means of soil water retention curve] // *Inzhenernaya geologiya*. 2016. № 3. S. 46–55. (Rus.).
16. *Kurakov A.V., Il'inskiy V.V., Kotelevtsev S.V., Sadchikov A.P.* Bioindikatsiya i reabilitatsiya ekosistem pri nef'tyanykh zagryazneniyakh [Bioindication and rehabilitation of ecosystems during oil pollution]. M.: Grafikon, 2006. 336 s. (Rus.).
17. *Laboratornye raboty po gruntovedeniyu [Laboratory work on the Soil]: ucheb. posobie / V.A. Korolev, E.N. Samarin, S.K. Nikolaeva i dr. / pod red. V.T. Trofimova i V.A. Koroleva.* M.: Vysshaya shkola, 2008. 519 s. (Rus.).
18. *Lebedev A.F.* Pochvennye i gruntovye vody [Soil and groundwater] / AN SSSR, Pochv. in-t im. V.V. Dokuchaeva. M.-L.: Izd-vo AN SSSR, 1936. 315 s. (Rus.).
19. *Magerramov A.M., Akhmedova R.A., Akhmedova N.F.* Neftekhimiya i neftepererabotka [Petrochemicals and Refining]: uchebnyk dlya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Baku: Baky Universiteti, 2009. 660 s. (Rus.).
20. OST 39-204-86 Nef't. Metod opredeleniya ostatochnoi vodonasyshchennosti kollektorov nef'ti i gaza po zavisimosti nasyshchennosti ot kapillarnogo davleniya. [Oil. Metod opredeleniya ostatochnoi vodonasyshchennosti kollektorov nef'ti i gaza po zavisimosti nasyshchennosti ot kapillarnogo davleniya]. M.: Minnefteprom, 1986. 24 s. (po sost. na 30.06.2003) (Rus.).
21. *Ponomarev S.V., Zolotareva A.S., Saginova L.G., Terenin V.I.* Tekhnika eksperimenta v organicheskoy khimii. [Experimentation in organic chemistry]. M.: MGU, 1998, 39 s (Rus.).
22. *Rode A.A.* Pochvennaya vlaga. [Soil moisture]. AN SSSR, 1952. 459 s. (Rus.).
23. *Smagin A.V.* Kolonochno-tsentrifuzhnyi metod opredeleniya osnovnoi gidrofizicheskoi kharakteristiki pochv i dispersnykh gruntov [Column-centrifugation method for determining water retention curves of soils and disperse sediments] // *Pochvovedenie*. 2012. № 4. S. 470–477 (Rus.).
24. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B.* Vliyanie sil'nonabukhayushchikh polimernykh gidrogelei na fizicheskoe sostoyanie pochv legkogo granulometricheskogo sostava [Influence strongly swelling polymer hydrogels on the physical state of soils of light granulometric composition]. M.: MAKS Press, 2009. 209 s. (Rus.).
25. *Smagin A.V., Grigor'eva I.Yu., Sarkisov G.A.* Vliyanie uglevodorodnogo zagryazneniya na vlazhnostnye kharakteristiki dispersnykh gruntov i rost travyanistoy rastitel'nosti [The impact of hydrocarbon contamination of the humidity properties of dispersed soils and growth of grassy vegetation] // *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya. Hidrogeologiya. Geokriologiya*. 2016. № 5. S. 339–348. (Rus.).
26. *Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Mizuri M.B.-A.* Opredelenie osnovnoy gidrofizicheskoy kharakteristiki pochv metodom tsentrifugirovaniya [Determination of the basic hydrophysical characteristics of soils by centrifugation] // *Pochvovedenie*. 1998. № 11. S. 1362–1370. (Rus.).
27. *Smagin A.V.* Teoriya i metody otsenki fizicheskogo sostoyaniya pochv [Theory and methods for evaluating the physical condition of the soil] // *Pochvovedenie*. 2003. № 3. S. 328–341. (Rus.).
28. *Teorii i metody fiziki pochv [Theories and methods of soil physics] // E.V. Shein, L.O. Karpachevskiy, T.A. Arkhangel'skaya i dr.* M.: Grif i K, 2007. 616 s. (Rus.).
29. *Khanin A.A.* Ostatochnaia voda v kollektorakh nef'ti i gaza [Residual water in the oil and gas reservoirs]. M.: Gostoptekhizdat, 1963. 207 s. (Rus.).
30. *Shein E.V.* Kurs fiziki pochv [Soil Physics Course]. M.: Izd-vo MGU, 2005. 432 s. (Rus.).
31. *Smagin A.V.* Physically based mathematical models of the water vapor sorption by soils // *Eurasian Soil Science*. 2011. Vol. 44. № 6. P. 659–669.