

УДК 504.054:552.578.2

Т.А. Одинцова, Б.А. Бачурин

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОРГАНИЗАЦИИ МОНИТОРИНГА НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Проведены исследования аварийных разливов нефти и моделирование ее поведения в натуральных и лабораторных экспериментах, позволившие разработать научно-методические подходы к организации мониторинга нефтяных загрязнений, стратегически ориентированного на контроль остаточной нефти и продуктов ее деградации в загрязненном объекте, сопряженных средах и сопредельных территориях. Ключевые слова: нефтяное загрязнение, нефть, нефтепродукты, углеводороды, деградация, мониторинг.

Реализация современных методических подходов к оценке уровня нефтяных загрязнений, регламентированных в Постановлении Правительства РФ № 240 от 15.04.2002 г. и МПР России № 574 от 12.09.2004 г., предусматривает необходимость оценки не только содержания остаточной нефти, но и продуктов ее трансформации. Вместе с тем, проводимые в настоящее время работы по практической реализации данных рекомендаций [6] в большинстве своем сохраняют основной недостаток предыдущих подходов – оценка уровня нефтяного загрязнения проводится только с использованием аналитического понятия «нефтепродукты» (НП), отождествляемого с углеводородными соединениями (ГОСТ 17.1.4.01-80). Остаточная нефть, как и продукты ее трансформации по-прежнему остаются за рамками контроля. Не вдаваясь в обсуждение неоднозначности самого понятия «нефтепродукты», отметим, что сведение нефтяного загрязнения только на углеводородное не позволяет реально оценить качество нефтезагрязненных геосистем и возможность их возврата в хозяйственное

пользование [1]. Кроме того, декларированный принцип обязательного контроля возможной эмиссии нефти и продуктов ее трансформации в сопредельные среды требует обязательного учета характера их перехода в водную среду, являющейся основным транспортом поллютантов, что также остается за рамками исследований.

Совершенно очевидно, что практическая реализация мониторинга нефтяных загрязнений требует разработки таких решений, стратегическая ориентация которых позволяет контролировать весь спектр экологически значимых нефтяных соединений с учетом характера их растворимости, миграционной способности и неизбежных преобразований под действием физико-химических и биохимических факторов окружающей среды.

Одним из таких решений является технология идентификации и мониторинга нефтяных загрязнений (ТИ-МОН), представляющая совокупность химико-аналитических приемов и способов диагностики объектов окружающей среды и включающая разноразрядный комплекс геохимических показателей (рис. 1).



Рис. 1. Схема исследований органического вещества нефтезагрязненных геосистем

Научно-методические подходы, реализованные в технологии, включают:

- знание природных механизмов и направленности физико-химических и биогеохимических процессов трансформации нефти в условиях гипергенеза;

- битуминологический подход, позволяющий выделить из всей совокупности органических соединений наиболее информативные для экогеохимии показатели с отдельной оценкой природной и техногенной составляющих;

- экспериментальное моделирование, позволяющее определить поведение техногенной составляющей в условиях гипергенеза, выделить генетические маркеры и оценить влияние загрязнения на сопредельные среды;

- комплексный способ получения информации о состоянии органического загрязнения современными физико-химическими методами анализа с применением аппаратуры, позволяющей работать на различных концентрационных уровнях (10^{-1} - 10^{-7} %);

- применение информационной базы геохимических данных (БД) для

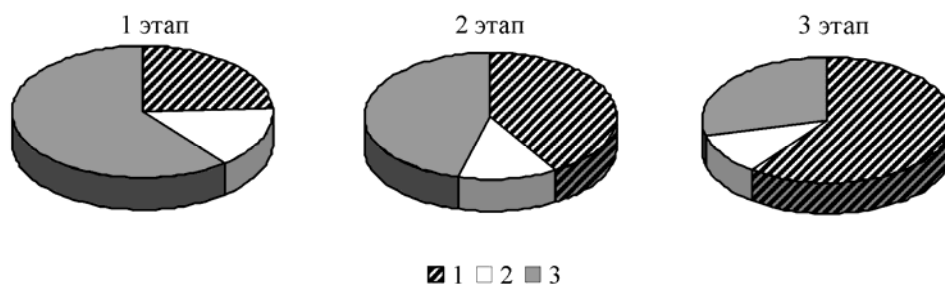


Рис. 2. Характер трансформации структурно-группового состава нефтяных битумоидов

Фракции нефтяных битумоидов: 1- смолисто-асфальтеновая; 2 - нафтено-ароматическая; 3- метано-нафтеновая.

идентификации источника органического загрязнения природных геосистем и мониторинга нефтяных загрязнений.

Проведенные исследования аварийных разливов нефти и моделирование ее поведения в природных («нефть-почва») и лабораторных («нефть-вода», «нефть-почва-вода») экспериментах позволили проследить эволюцию загрязнения, понять механизм и направленность преобразований нефтяных структур, оценить экологическую значимость продуктов деградации нефти и обосновать возможность их применения при диагностике и контроле нефтяных загрязнений [1, 4].

Исследования показали, что деградация нефти носит этапный характер, идентифицируемый по ее геохимическим показателям – ИК-спектральным характеристикам, структурно-групповому составу, молекулярно-массовому распределению n-алканов и изопреноидов, индивидуальному составу гексановой фракции и т.д.

Характерной чертой первого этапа («свежее» загрязнение) является определенная стабильность фракционного состава нефтяных битумоидов (НБ) на

фоне снижения их общего содержания (рис. 2). При этом в каждой фракции идут активные изменения, сопровождающиеся деградацией углеводородной основы нефти с образованием ненасыщенных алканов и нафтенов, окисей, спиртов и простых эфиров.

Второй этап («зрелое» загрязнение) отличается интенсивным осмолением НБ: доля углеводородов (УВ) падает, уступая доминирующую позицию полярным соединениям, содержащим атомы кислорода, галогенов, серы, азота.

Темп-контролирующим фактором деградации нефти и характерной чертой третьего этапа («старое» загрязнение) являются полициклические ароматические УВ во главе с бенз(а)пиреном (БП) и их токсичные производные, содержание которых в десятки раз превышает фоновые показатели (рис. 3).

Таким образом, эволюция нефтяного загрязнения в условиях гипергенеза приводит к трансформации углеводородной составляющей в комплекс устойчивых битуминозных гетероатомных соединений, в том числе высокого класса опасности (полиароматические оксихиноны, хлорпарафины, фталаты),

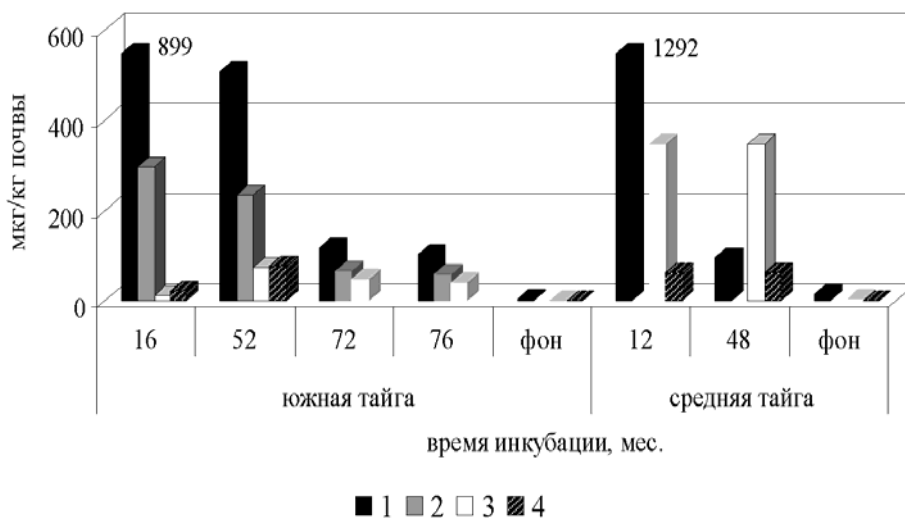


Рис. 3. Динамика содержания бенз(а)пирена в нефтесорбированных почвах
Почвенные горизонты: 1 - A₀; 2 - A₁; 3 - A₂; 4 - A₂B₁ (B)

что требует их учета при контроле допустимого остаточного содержания нефти в почвах и почвенных вытяжках после проведения рекультивационных работ.

Экспериментальное моделирование поведения системы «нефть-вода» показало, что формирование водорастворимого комплекса, идущее за счет взаимосвязанных физико-химических и биохимических процессов, не носит ярко выраженного затухающего характера и сопровождается поступлением в водную фазу широкого спектра соединений. Среди них отметим вещества первого класса опасности – бензол, с пятисоткратным превышением нормативного содержания и БП, характер выщелачивания которого обеспечивает длительное канцерогенное заражение воды. НП обнаруживаются во всех вариантах опыта в концентрациях, превышающих нормативный показатель более чем в 15 раз с тенденцией к снижению (рис. 4).

Растворение нефтяных УВ в воде сопровождается их активным осмолением и образованием целой гаммы

полярных соединений, с явным доминированием кислородных, представленных спиртами, оксосоединениями, кислотами и эфирами (табл. 1). Среди последних выделим фталаты, доля которых в водных вытяжках нефтей и нефтяных отходов может достигать 80-90% с концентрацией 0,52-9,34 мг/дм³ при нормативном содержании 0,08-0,2 мг/дм³.

Трансформация нефтяных соединений в водной среде приводит к формированию специфического состава водорастворенной органики, отличительной особенностью которой является не только повышенное содержание углеводородных соединений (НП), но и присутствие широкого спектра устойчивых в водной среде гетеросоединений (спирты, кислоты, эфиры), роль которых со временем становится преобладающей.

Эколого-геохимическая оценка водорастворимых продуктов деградации нефти показала, что многие из них представляют большую экологическую опасность, чем исходные углеводородные соединения, что обу-

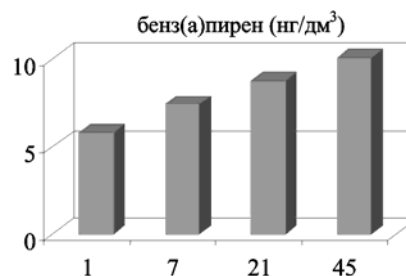
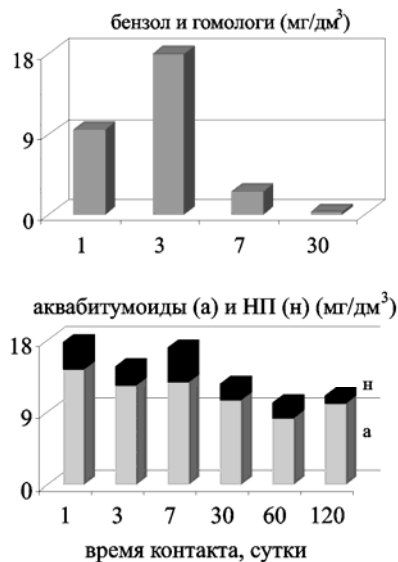


Рис. 4. Характер изменения состава водорастворенного органического вещества в системе «нефть-вода»

славливает необходимость их контроля. Анализ возможностей использования водорастворимых продуктов деградации нефти в качестве контролируемых показателей (в рамках принятых гигиенических нормативов) позволяет рекомендовать включение в систему мониторинга природных геосистем, сопряженных с объектами нефтепромышленного комплекса, вещества первого и второго класса опасности (табл. 2). В перечень обязательных показателей качества воды рекомендуем внести галогенированные УВ и фталаты, относящиеся к стойким органическим загрязнителям, необходимость контроля которых регламентирована Стокгольмской конвенцией 2001 г.

Из совокупности продуктов деградации нефти в условиях гипергенеза представляется возможным выделить геохимические маркеры, отражающие присутствие нефтяных соединений в составе органического вещества нефтезагрязненных сред (почв, грунтов, воды). К их числу относятся: нафтено-

ароматическая фракция аквабитумоидов; изо-алканы, алкилциклопентаны и алкилциклогексаны с «нефтяным» типом замещения; регулярные изопренаны ряда C₉-C₂₀; ненасыщенные n- и изо-алканы с длиной цепи C_{≤20}; стераны и гопаны со структурными и стереохимическими особенностями, присущими геомолекулам; моноароматические УВ (бензол, толуол, ксилолы, стирол, этилбензол); полиароматические УВ (нафталины, антрацены, фенантрены, БП) и их производные; алифатические окиси и спирты, простые алифатические и алициклические эфиры ряда C₆-C₂₄; ненасыщенные алифатические альдегиды ряда C₅-C₁₁ и циклические кетоны ряда C₅-C₁₀; галогенированные алканы и арены ряда C₆-C₁₈; тиолы ряда C₁₀-C₂₂, сульфиды и сульфокислоты, тиофены.

Необходимо отметить, что перечисленные маркеры достаточно селективно отражают эволюцию нефтяного загрязнения, что позволяет их дифференцированное применение.

Таблица 1

Изменение состава аквабитумоидов в системе «нефть – вода»

Время контакта, сутки	Содержание, мг/дм ³		Состав углеводородной фракции, %				
	НБ	НП	УВ	гетеросоединения			
				О-	Н-	Hal-	прочие
1	14,40	3,37	40,72	52,87	0,27	3,69	2,45
7	12,80	4,30	59,42	37,89	0,73	отс.	2,87
30	11,40	2,10	5,85	92,35	0,19	0,85	0,76
120	10,07	0,97	8,42	86,92	0,77	2,91	0,98

Таблица 2

Эколого-геохимические характеристики водорастворимых компонентов нефтей и продуктов их деградации

Группа соединений	Содержание в экспериментах, мг/дм ³	ПДК идентифицированных соединений, мг/дм ³ (класс опасности)
алифатические насыщенные УВ	0,08 - 2,02	нет
алифатические ненасыщенные УВ	0,01 - 0,49	нет
ароматические УВ	0,01 - 28,72	0,01 – бензол (1), этилбензол (4)
	0,03 - 1,00	0,01 – нафталин (4)
	$(0,01 - 10,1) \times 10^{-6}$	1×10^{-6} – бенз(а)пирен (1)
нафтеновые УВ	0,01 - 0,68	0,1 – циклогексан (2), 0,004 – норборнен (4)
кислоты, сложные эфиры	0,02 - 9,51	1×10^{-5} – додец-8-енилацетат (4) 0,08-0,2 – фталаты (2,3)
окиси, спирты, простые эфиры	0,04 - 0,26	0,01 – метоксиран (2) 0,005 – гептанол (2) 0,003 – буюксизтен (3)
альдегиды, кетоны	0,01 - 0,47	0,02 – проп-2-еналь (1) 0,07 – пентандиаль (2) 0,04 – 3,3-диметилбутан-2-он (4)
галогенсодержащие соединения	0,01 - 0,20	0,003 – 1,1,1,9-тетрахлорнонан (4) 0,007 – 1,1,1,11-тетрахлорундекан (4)
сераорганические соединения	0,001 - 0,002	2×10^{-4} – проп-2-ентиол (3)

Так, моноароматические УВ являются показателями «свежего» нефтяного загрязнения вод. Как показывают результаты лабораторного моделирования, сверхнормативное содержание бензола и толуола фиксируется в течение 10-30 дней с момента загрязнения; содержание стирола и этилбензола спустя даже 2 месяца находится на уровне 3,5-5 ПДК; нафталиновые структуры (с содержанием до 3 ПДК) устойчиво присутствуют и через 4 месяца после внесения нефти в

воду. Полициклические ароматические УВ (на примере БП), накапливаемые в лабораторных и природных экспериментах, рациональнее применять для контроля «старых» загрязнений и в тех случаях, когда проведено выжигание аварийного разлива. Для идентификации углеводородного загрязнения неустановленного генезиса рекомендуется использование более тонких нефтяных маркеров («отпечатков пальцев»). К ним относятся изоалканы, алкилциклопентаны, алкил-

циклогексаны с «нефтяным» типом замещения, геостераны и гопаны. В случае нефтяного загрязнения данные соединения имеют свои геометрические, оптические, конформационные и валентные особенности, что позволяет их отличить от природных соединений.

Геохимические маркеры нефти были применены для идентификации источников органического загрязнения гидросферы на ряде объектов Пермского Прикамья, в т.ч. в условиях «маскирующего» влияния применяемых при борьбе с нефтяными загрязнениями поверхностно-активных веществ [2]. Кроме того, данные показатели были использованы для оценки эффективности таких методов ликвидации аварийных разливов нефти, как выжигание и землевание, а также

некоторых приемов агротехнической и биологической рекультивации нефтезагрязненных почв и почво-грунтов [3].

Научно-методические подходы к организации мониторинга нефтяных загрязнений, реализованные в ТИМОН, позволяют оценивать нефтяное загрязнение по остаточному содержанию нефти и продуктам ее трансформации, что позволяет более обосновано судить о степени их экологической опасности, повысить функциональность экологического мониторинга на нефтяных месторождениях, контролировать качество работ по ликвидации последствий разливов нефти и реабилитации загрязненных объектов с учетом их влияния на сопряженные среды и сопредельные территории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2005, № 9-10. С. 79-82.

2. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Научно-методические аспекты контроля поверхностно-активных веществ в гидросфере // Охрана окружающей среды и промышленная безопасность на объектах нефтегазового комплекса: Тез. докл. конф. – М., 2009. – С. 23-24.

3. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А. Об эффективности мероприятий по рекультивации нефтезагрязненных земель // Геология

и полезные ископаемые Западного Урала: Материалы регион. научно-практ. конф. – Пермь: ПГУ, 2007. – С. 169-172.

4. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А. О характере трансформации нефти в условиях гипергенеза // Минералогия техногенеза-2008. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. – С. 199-210.

5. Трофимов С.Я. Опыт разработки и применения нормативов допустимого остаточного содержания нефти в почвах // Региональная экологическая политика в условиях существующих приоритетов развития нефтегазодобычи. – Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2007. – С. 90-96. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Одинцова Т.А. – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Бачурин Б.А. – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией,
Горный институт УрО РАН, e-mail: bba@mi-perm.ru

