
ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 502.55:622.276.5

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

С.М. Костарев

(Филиал ООО "ЛУКОЙЛ-Инжиниринг" "ПермНИПИнефть" в г. Перми),

Б.А. Бачурин, Т.А. Одинцова

(Горный институт УрО РАН)

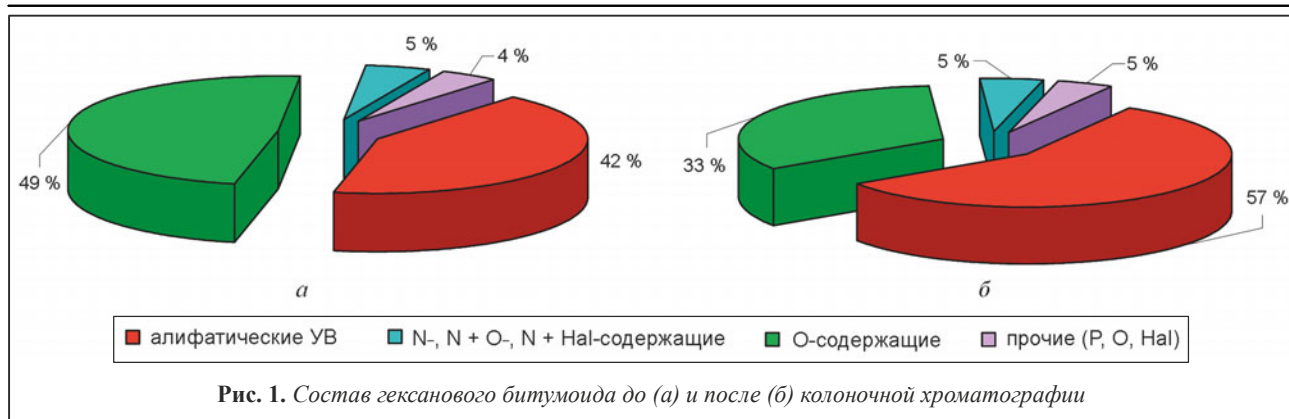
Органическое загрязнение гидросферы – явление довольно распространенное в районах нефтедобычи и связано как с аварийными утечками из поверхностных нефтепромысловых объектов, так и с глубинными источниками (перетоки пластовых флюидов из продуктивной части разреза по затрубному пространству дефектных скважин или зонам повышенной проницаемости осадочного чехла) [2]. Для контроля влияния данных процессов на загрязнение приповерхностной гидросферы (зоны пресных вод) на нефтяных месторождениях Пермского края используются наблюдательные гидрогеологические скважины (нг-скважины), располагаемые вблизи нефтепромысловых объектов (кусты скважин, ДНС, НГСП) [7].

В качестве основного показателя уровня органического загрязнения гидросферы регламентировано определение водорастворенных "нефтепродуктов" (НП). Под этим термином понимают сумму неполярных и малополярных соединений, растворимых в неполярных растворителях [3, 6]. По своей сущности, НП – это интегральный показатель, отражающий суммарное содержание экстрагируемых из воды углеводородов вне зависимости от их генезиса ("углеводородный индекс"). Набор растворителей-экстрагентов достаточно свободен – допускается использование пентана, гексана, петролейного эфира, хлороформа, четыреххлористого углерода и т. д. Данные растворители достаточно резко отличаются своими экстракционными свойствами, что приводит к различию количества и состава извлекаемой органики. Кроме углеводородов (УВ) они извлекают и широкий спектр сложных по составу гетеросоединений, входящих в состав природного органического фона гидросферы. Для отделения углеводородов от полярных органических соединений полученный экстракт пропускают через хроматографическую колонку, заполненную сорбентом (окись алюминия, силикагель, флорисил).

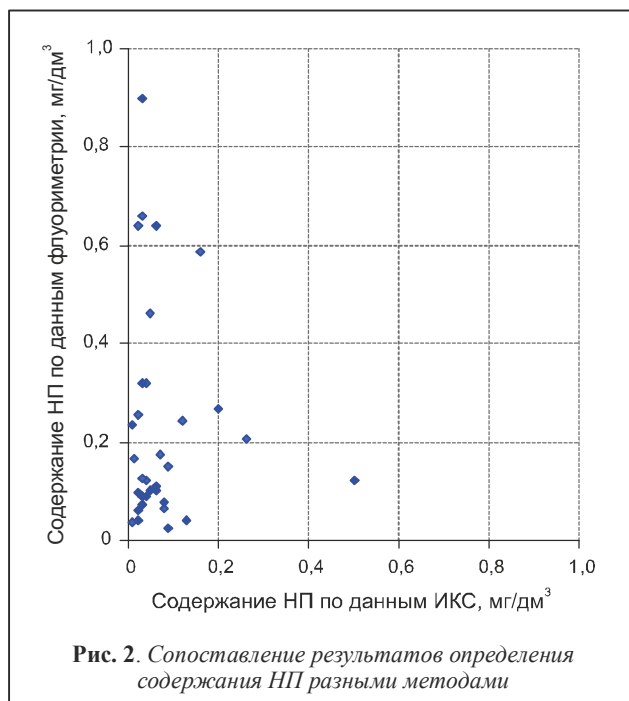
Вместе с тем, как показывают результаты исследований [1, 7], селективное выделение УВ методом колоночной хроматографии часто не достигается – элюат, прошедший через колонку, содержит примеси углеводородного характера (О-, S-, N- и NaI-содержащие соединения), суммарное содержание которых может достигать 10...47 % фракции НП (рис. 1).

В соответствии с "Федеральным перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды" (РД 52.18.595-96) и "Государственным реестром методик количественного химического анализа" (ФГУ "ФЦАО") для определения количественного содержания водорастворенных НП регламентировано использование гравиметрических, спектральных, хроматографических методов и их комбинаций [6]. К числу наиболее часто используемых на практике методов определения содержания НП относятся ИК-спектрометрия и флуориметрия. Последний (анализатор Флюорат 02-2М) используется в последние годы в качестве основного аналитического метода при режимных гидрогеохимических исследованиях нг-скважин.

Не останавливаясь на подробной характеристике недостатков различных методик определения НП, приведенной в литературе [3, 5, 8], отметим, что использование методов измерений, основанных на различных физико-химических принципах, вносит значительные трудности в вопрос о достоверности получаемых результатов и во многих случаях приводит к несопоставимости данных различных аналитических лабораторий. Так, еще в 1976 г. Raymond и другие, сопоставляя данные гравиметрического и спектрометрического определения НП, пришли к неутешительному выводу о полной абсурдности подобных сравнений: разброс данных составил два порядка [9]. За прошедшие годы ситуация не изменилась, многолетние



исследования подтверждают низкое качество регламентированных методик и отсутствие сходимости результатов количественного анализа НП, выполненного разными методами, – расхождение результатов достигает 20...30 % [3]. Это подтверждается проведенным параллельным определением содержания НП в пробах воды из наблюдательных гидрогеологических скважин: концентрации НП, определенные на анализаторе Флюорат 02-2М, значительно превышают данные, полученные на концентратомере ИКН-025, особенно в интервале концентраций ниже $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 2). По-видимому, это обусловлено наличием в их составе органических соединений, содержащих ароматические карбоциклические и гетероциклические структуры, способные к флуоресценции. Отметим, что парафиновые и нафтеновые УВ, являющиеся основными компонентами нефти, практически не способны люминесцировать при возбуждении ультрафиолетовыми лучами, т. е. они практически не фиксируются этим методом. В связи с этим можно согласиться с оценкой флуориметрического метода определения НП как менее надежного, по сравнению с ИК-спектрометрией [5].

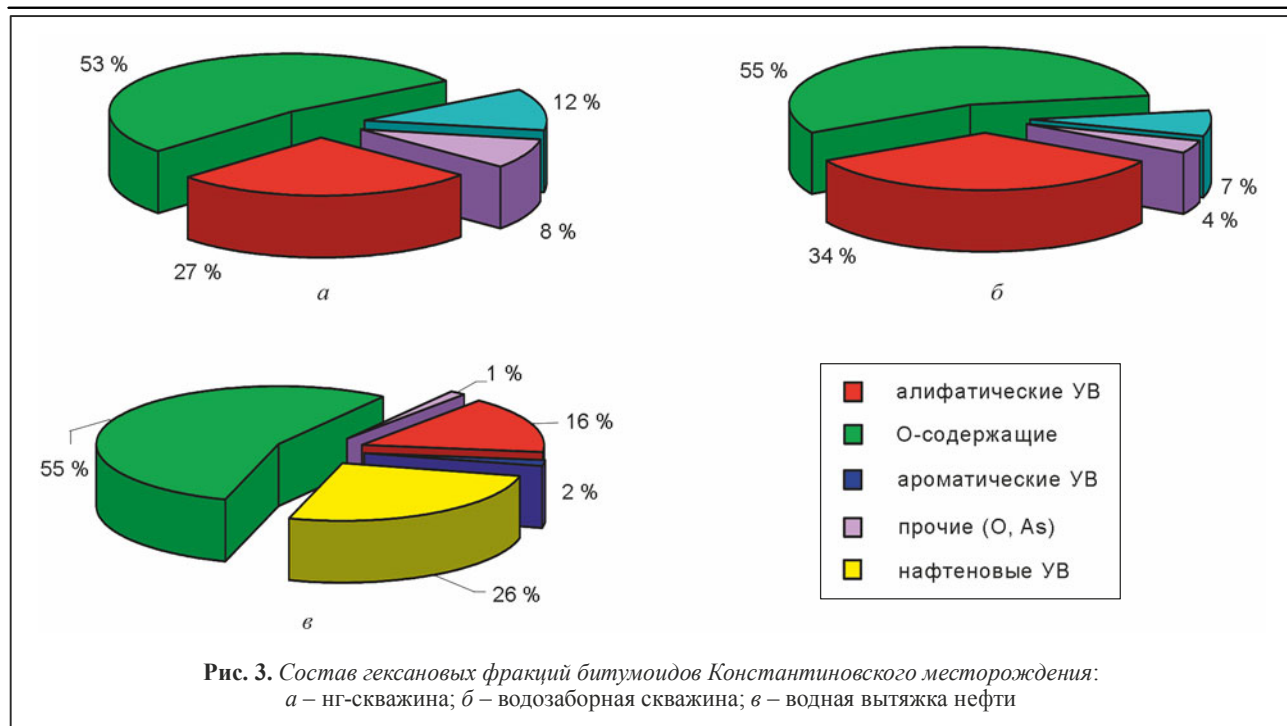


Принципиальным недостатком оценки уровня органического загрязнения гидросферы по "нефтепродуктовому" признаку является отсутствие возможности идентификации источников данного явления. Как показывают результаты исследований, на формирование углеводородного фона гидросферы существенное влияние может оказывать рассеянная органика вмещающих отложений, причем формирующиеся за счет данных факторов концентрации водорастворенных НП могут достигать сверхнормативных значений (до $3,71 \text{ мг/дм}^3$).

Сложный гетерогенный состав водорастворенных НП подтверждается хромато-масс-спектрометрическим анализом (ХМС) гексановых фракций аквабитумоидов наблюдательных гидрогеологических скважин нефтяных месторождений Пермского Прикамья.

Как показали результаты анализов, основной их составляющей являются O-содержащие соединения с содержанием 32,7...91,9 % (рис. 3). Данные структуры представлены спиртами, эфирами, оксосоединениями и кислотами (в основном в сложноэфирной форме), преобладающая часть которых является продуктами разложения растительного и липидного материала. Значительная часть O-содержащих соединений представлена ароматическими структурами. Продукты разложения белкового материала представлены N-, N + O-содержащими соединениями, количество которых в гексановой фракции достигает 23,8...45,1 %. Среди них идентифицированы алифатические и ароматические амины и амиды, производные мочевины и азотистые гетероциклы. Доминируют в этой группе ароматические алкиламины и азотистые гетероциклы (имидазол, индол, пирролидин, пиперидин). Необходимо отметить, что N-, N + O-, а также N + S + O-содержащие соединения присутствуют во всех проанализированных пробах и, по-видимому, отражают специфику природного органического фона приповерхностной гидросферы.

Содержание УВ, которые являются наиболее чувствительным индикатором нефтяного загрязнения вод, колеблется в широких пределах – от 0,6 до 42,3 % гексановой фракции. Однако среди них преобладают алифатические структуры, представленные преимущественно длинноцепочечными n-алканами (C_{25}), присущими растительной органике. Присутствие в отдельных пробах незначительного количества соединений нефтяного генезиса (n-алканы и алкены ряда C_{11} – C_{21} , циклопента-



ны, циклогексаны и изоалканы с нефтяным типом замещений, бензолы и нафталины) отражает, вероятно, проявление в приповерхностной гидросфере природных вертикальных ореолов рассеяния залежей [1].

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что аквабитумоиды и фракция "нефтепродукты" большинства опробованных наблюдательных скважин нефтяных месторождений представлены углеводородными и гетероциклическими соединениями, входящими в природный органический фон гидросферы. Часть из гетероорганических структур обладает способностью к флуоресценции, что, вероятно, и приводит к завышению содержания НП на анализаторе Флюорат 02-2М.

Близкий состав аквабитумоидов характерен для проб, отобранных из водозаборных скважин месторождений (см. рис. 3), это подтверждает природный характер водорастворенной органики в большинстве нг-скважин.

Следует отметить, что выявление признаков поверхностного нефтяного загрязнения гидросферы затрудняется процессами биодеградации нефти под воздействием гипергенных факторов, приводящих к трансформации углеводородного субстрата и появлению продуктов его деградации, многие из которых относятся к неуглеводородным компонентам и выходят за рамки понятия "нефтепродукты".

С целью уточнения характера данных процессов и их влияния на специфику органического фона приповерхностной гидросферы проведена серия лабораторных экспериментов по моделированию взаимодействия нефти с водой [1, 8]. Результаты исследований показали, что "свежее" нефтяное загрязнение пресных вод (контакт 1 сут) приводит к обогащению их значительным количеством НП, в составе которых присутствуют

специфические нефтяные маркеры: *n*-алканы ряда C_{11} – C_{21} ; циклопентаны, циклогексаны и изо-алканы с нефтяным типом замещений; моноароматические УВ (бензол и его гомологи), нафталины (таблица). О-содержащие соединения представлены как исходными соединениями нефти (фенолы, кислоты), так и продуктами окисления нефтяных УВ, среди которых доминируют нафтеновые альдегиды и кетоны, алифатические спирты и ароматические эфиры.

Уже спустя 3 сут отмечено снижение концентрации НП, доля которых в составе аквабитумоидов (ХБА) не превышает 10...16%. Это подтверждает отмеченную ранее высокую скорость трансформации нефтяных УВ в водной среде, что приводит к возрастанию в составе аквабитумоидов содержания гетеросоединений [1]. Общая тенденция высокой степени обогащения вод битумоидами при снижении относительного содержания УВ прослеживается и при дальнейшем контакте с нефтью: через 7...30 сут контакта концентрация ХБА колебалась в пределах 5,05...11,05 мг/дм³ при постепенном снижении содержания НП с 0,39...1,10 до 0,22...0,49 мг/дм³ (см. таблицу). Алифатические УВ представлены преимущественно ненасыщенными гомологами ряда C_5 – C_{14} , которые являются первичными продуктами гидролитических преобразований нефтяной алифатики. Содержание аренов (бензолы, нафталины) весьма незначительно, что объясняется их высокой геохимической активностью, приводящей к трансформации в различные соединения, в том числе и полиэлементного состава.

Спустя 120 сут контакта содержание аквабитумоидов достигло 18,88...52,96 мг/дм³ при концентрации НП 0,11...0,32 мг/дм³ (0,3...1,2% ХБА). В составе данных соединений отмечается преобладание циклических структур, представленных достаточно разнообразно: алкил-

Характеристика состава битумоидов водных вытяжек нефти

Показатели	Срок контакта, сут		
	1...3	7...30	120
ХБА, мг/дм ³	1,50...13,78	5,05...12,05	18,88...52,96
НП, мг/дм ³	0,47...2,32	0,22...1,10	0,10...0,36
Состав гексановой фракции битумоидов по данным ХМС, %			
Σ УВ, в том числе	30,04...60,25	13,19...47,13	21,25...36,61
алифатические УВ	3,79...24,69	2,35...35,57	13,45...22,68
нафтеновые УВ	14,50...43,12	6,47...24,40	13,75...18,05
ароматические УВ	0...5,68	0...0,71	Не обн.
Σ гетеросоединений, в том числе	39,75...64,53	52,87...91,33	60,59...67,08
О-содержащие:	22,60...34,53	60,77...63,33	25,68...40,40
– окиси, спирты, простые эфиры	4,04...34,94	6,80...32,74	7,53...22,67
– альдегиды, кетоны	5,68...26,29	2,43...18,00	8,18...13,13
– кислоты и их производные	1,20...23,62	2,11...49,66	2,66...12,61
N-содержащие	0...2,31	1,08...13,09	2,88...15,19
S-содержащие	0...5,82	2,44...13,17	Не обн.
Hal-содержащие	0...2,90	0,65...3,50	0,33...1,62
Полиэлементные	0...25,98	3,04...25,00	12,62...31,70

замещенные циклопентаны, циклогексаны, гидринданы, декалины, бицикланы мостикового, конденсированного и изолированного типов, метанонафтеновые и нафтеноароматические гибридные структуры и т. п. Алифатические УВ представлены исключительно алкенами, алкадиенами, алкатриенами, при полном отсутствии *n*-, изоалканов и изопренанов. Ароматические УВ в составе этих аквабитумоидов отсутствуют (см. таблицу).

Снижение углеводородной составляющей в нефтяных аквабитумоидах сопряжено с возрастанием в них доли различных гетеросоединений и, прежде всего, продуктов окисления. Наряду с увеличением содержания О-соединений, занимающих доминирующее положение в составе многих ХБА (до 63,3 %), отмечается увеличение других гетеросоединений, большая часть которых относится к полиэлементным с различной комбинацией атомов (S + O, N + O, Hal + O, S + N, S + N + O и т. п.). Многие из этих структур имеют циклический характер, что объясняется участием в их формировании аренов и нафтенов.

Данные процессы приводят к формированию специфического состава водорастворенной органики, отличительной особенностью которой является присутствие широкого спектра устойчивых в водной среде гетеросоединений, роль которых со временем становится преобладающей. Необходимо отметить, что формирование состава аквабитумоидов нафтенового типа носит достаточно сложный и неоднозначный характер, обусловленный, прежде всего, многообразием состава и свойств нефтяных геомолекул, контролируемых их преобразованием в водной среде. При этом химическая активность растворенных в воде нефтяных соединений направлена не столько на "развал" нефтяных структур, сколько на формирование новых по реакциям, идущим на внутримолекулярном и межмолекулярном уровнях [8].

К числу геохимических маркеров, отражающих наличие в составе водорастворенной органики нефтяных

соединений, относятся устойчиво мобильные структуры: изоалканы с "нефтяным" типом замещения, нормальные и разветвленные ненасыщенные алифатические УВ (*n*-алкены, алкины, алкаполиены, изопреноиды с длиной цепи $C \leq 20$), моно- и полициклические нафтеновые УВ (циклопентаны, циклогексаны, адамантаны, стераны, тритерпаны) с "нефтяным" типом замещения, окиси, алифатические и циклические окиси и спирты, простые эфиры первичных спиртов, ненасыщенные алифатические альдегиды, циклические кетоны и другие [1, 2, 8]. Аналитические возможности достоверного определения перечисленных нефтяных маркеров возможны на основе хроматографического профилирования битумоидов методом ХМС, что позволяет идентифицировать органическое загрязнение гидросферы на уровне "отпечатков пальцев" и однозначно судить об экологической значимости зафиксированного явления.

Результаты проведенных экспериментальных исследований свидетельствуют, что попадание нефти в воду приводит к формированию специфического состава водорастворенной органики, многие компоненты которой представляют большую экологическую опасность, чем углеводородные соединения. В связи с этим использование интегрального показателя "нефтепродукты" не только не позволяет идентифицировать источник органического загрязнения гидросферы, но и оценить опасность данного явления с экологической точки зрения. Это подтверждается и тем, что принятые санитарно-гигиенические нормативы данного показателя для вод культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения (0,1...0,3 мг/дм³) лимитируются только по органолептическому показателю вредности. Поэтому данный показатель может использоваться для предварительной оценки уровня органического загрязнения гидросферы.

Идентификация источника органического загрязнения гидросферы и достоверная оценка экологической значимости данного явления возможны только

на основе дифференцированных методов исследования состава аквабитумоидов. Практическая реализация данного подхода возможна на основе спектрально-хроматографического профилирования (ГХ-МС), используемого для изучения сложных органических смесей на уровне "отпечатков пальцев" [4, 8]. Это позволяет распознавать геохимические маркеры, характерные для различных этапов трансформации нефтяной органики в условиях поверхностной и приповерхностной гидросферы, и, тем самым, практически однозначно идентифицировать источники ее загрязнения.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (проект 13-05-96028).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2005. – № 9-10. – С. 79–82.
2. Бачурин Б.А., Борисов А.А., Одинцова Т.А. К методике идентификации источников нефтезагрязнения геологической среды // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № 10. – С. 291–298.
3. Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – № 12. – С. 1238–1251.
4. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии / Е.С. Бродский, И.М. Лукашенко, Г.А. Калинин, С.А. Савчук // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т. 57. – № 6. – С. 592–596.
5. Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. Надежность интегральных показателей как оценок суммарных содержаний углеводов и фенолов в природных и сточных водах (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 10. – С. 3–12.
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. – СПб.: Изд-во "Анатolia", 2000. – 250 с.
7. Костарев С.М. Принципы формирования систем экологического мониторинга в районах нефтедобычи (на приме-

ре Пермского края) // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2012. – № 3. – С. 31–35.

8. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А., Костарев С.М. Геохимические маркеры идентификации аквабитумоидов нафтеноидного типа // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17. – № 5. – С. 293–297.
9. Raymond R.J., Hudson J.O., Jamison V.W. Oil degradation in soil // Appl. Environ. Microbiol. – 1976. – Vol. 31. – № 4. – Pp. 522–535.

LITERATURA

1. Bachurin B.A., Odintsova T.A. Problemy diagnostiki i kontrolya neflyanykh zagryazneniy prirodnykh geosistem // Geologiya, geofizika i razrabotka neflyanykh i gazovykh mestorozhdeniy. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2005. – № 9-10. – С. 79–82.
2. Bachurin B.A., Borisov A.A., Odintsova T.A. K metodike identifikatsii istochnikov neftezagryazneniya geologicheskoy sredy // Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. – 2009. – № 10. – С. 291–298.
3. Brodskiy E.S., Savchuk S.A. Opredelenie nefteproduktov v ob'ektakh okruzhayushchey sredy // Zhurnal analiticheskoy khimii. – 1998. – Т. 53. – № 12. – С. 1238–1251.
4. Identifikatsiya nefteproduktov v ob'ektakh okruzhayushchey sredy s pomoshch'yu gazovoy khromatografii i khromato-mass-spektrometrii / E.S. Brodskiy, I.M. Lukasenko, G.A. Kalinkevich, S.A. Savchuk // Zhurnal analiticheskoy khimii. – 2002. – Т. 57. – № 6. – С. 592–596.
5. Vershinin V.I., Antonova T.V., Fedorova M.A. Nadezhnost' integral'nykh pokazateley kak otsenok summarnykh sodержaniy uglevodorodov i fenolov v prirodnykh i stochnykh vodakh (obzor) // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2013. – Т. 79. – № 10. – С. 3–12.
6. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Ekologicheskie analizy pri razlivakh nefli i nefteproduktov. – SPb.: Izd-vo "Anatoliya", 2000. – 250 s.
7. Kostarev S.M. Printsipy formirovaniya sistem ekologicheskogo monitoringa v rayonakh neftedobychi (na primere Permskogo kraya) // Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2012. – № 3. – С. 31–35.
8. Odintsova T.A., Bachurin B.A., Kostarev S.M. Geokhimicheskie markery identifikatsii akvabitumoidov naftidnogo tipa // Izv. Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk. – 2015. – Т. 17. – № 5. – С. 293–297.
9. Raymond R.J., Hudson J.O., Jamison V.W. Oil degradation in soil // Appl. Environ. Microbiol. – 1976. – Vol. 31. – № 4. – Pp. 522–535.