

УДК: 543.74 (571.74)

## МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ ПРИ МОНИТОРИНГЕ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЙ И РЕМИДАЦИИ ПОЧВ

© 2010 И.Н. Зуева, Ю.С. Глянцева, О.Н. Чалая, С.Х. Лифшиц

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Поступила в редакцию 13.05.2010

Применение аналитических методов органической геохимии: ИК-Фурье спектроскопии, газожидкостная хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и геохимический подход при выборе аналитических параметров, учитывающих специфику состава нефтезагрязнителей и природного органического вещества (ОВ) почв и донных осадков (природного фона), позволило разработать комплекс геохимических показателей для определения и характеристики нефтезагрязнения, мониторинга нефтезагрязненных территорий и оценки качества рекультивационных работ.

Ключевые слова: *органическая геохимия, ИК-Фурье спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, органическое вещество почв, нефтезагрязнение, экологический мониторинг*

В связи с постоянным ростом потребления нефти в мире резко возрастает техногенная нагрузка на окружающую среду, что со всей очевидностью подтверждают разливы нефти, достигающие масштаба экологических катастроф, таких как авария 2010 г. в Мексиканском заливе. В настоящее время особую актуальность приобретают вопросы мониторинга территорий на загрязнение нефтью (Н) и нефтепродуктами (НП) и научного сопровождения реабилитации нефтезагрязненных территорий. Применение методов органической геохимии в большой степени может способствовать решению этих вопросов.

Одной из ключевых задач мониторинга является разработка информативных и надежных параметров для оценки загрязнения почв и донных отложений Н и НП. Как показала практика экологических исследований, существующие методики определения Н и НП в почвах методами флуориметрии и ИК-спектроскопии [Госкомитет РФ., 1, 2] следует рассматривать как экспрессные в случае свежих разливов при массовом анализе большого количества проб для выявления участков с возможным загрязнением. Их недостатком является существенное занижение содержания НП в пробах почв за счет неполного определения как легких углеводородов (УВ) – бензиновой и керосиновой фракций, так и высокомолекулярных УВ и гетеросодержащих компонентов – смол и асфальтенов [3, 4]. Аналитик при определении содержания

«нефтепродуктов» в почвах должен отчетливо представлять, что выделенные экстракты по своему составу являются смесью УВ соединений техногенного, т.е. собственно нефтезагрязнения – и УВ природного генезиса – органического вещества (ОВ) почв. Каждая из этих составляющих характеризуется своим набором большого количества УВ соединений, содержание которых может варьировать в широком диапазоне.

Один из способов оценки техногенной составляющей (остаточного содержания НП или нефтезагрязнения) предложен в вышеуказанных методиках, в которых вклад природного ОВ почв сводится к минимуму за счёт использования наиболее лёгкого растворителя – гексана и адсорбции тяжелых УВ и асфальтово-смолистых компонентов на колонках с двуокисью алюминия [1, 2]. Эти методики широко применяются для оценки нефтезагрязнения почв и донных отложений при разливах лёгких НП и свежих разливов нефти, но они совершенно не отвечают задачам многолетнего мониторинга нефтезагрязненных территорий и оценки результатов работ по реабилитации земель, а также при разливах тяжёлых НП. При мониторинге нефтезагрязнённых территорий перед исследователем встаёт задача определения нефтезагрязнения на фоне присутствия нативного ОВ почв или донных осадков. О нестандартности и сложности поставленной задачи и возможных путях её решения много полезных сведений можно найти в работах [5-7]. В силу сложности и разнообразия состава загрязнителей и особенностей состава ОВ почв, поставленный вопрос должен решаться в каждом случае конкретно в соответствии с поставленной задачей. Здесь весьма полезным может быть опыт геохимических исследований ОВ пород и нафтидов.

*Зуева Ираида Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии каолинитов. E-mail: i.n.zueva@ipng.ysn.ru*  
*Грязнецова Юлия Станиславовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии каолинитов. E-mail: geochemlaba@ipng.ysn.ru*  
*Чалая Ольга Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией геохимии каолинитов. E-mail: o.n.chalaya@ipng.ysn.ru*  
*Лифшиц Сара Хаимовна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии каолинитов. E-mail: s.h.lifshits@ipng.ysn.ru*

В разделе органической геохимии по изучению ОВ современных осадков содержатся сведения по результатам исследований битуминозной составляющей ОВ (битумоидов), рассматриваются особенности их состава для ОВ различных типов почв и донных осадков, приводятся обзоры по современным методам анализа органических соединений. Большие вариации в содержании битумоидов в ОВ современных осадков и разнообразие их состава приводят к пониманию, что оценка вклада битумоидов нативного ОВ в суммарное содержание экстракта из проанализированных проб с нефтезагрязненных территорий не может быть сведена к простому арифметическому вычитанию «среднего значения природного фона», определенному по выходу битумоида в контрольных пробах [7, 8]. Более того, как показывают геохимические исследования, сами контрольные пробы, которые отбираются на «чистых» территориях, могут оказаться загрязненными НП. Знание регионального природного фона, специфики состава ОВ почв или донных осадков необходимо начиная со стадии выбора контрольных проб, что требует проведения специальных геохимических исследований. С другой стороны, в органической геохимии содержится обширная и детальная информация по составу конденсатов и нефтей, особенностям распределения индивидуальных УВ, наличию в их составе УВ-биомаркеров. Эти данные в каждом конкретном

случае могут быть весьма полезны при идентификации того или иного типа загрязнителя, что требует специального изучения исходного состава загрязнителя.

Наряду с этим в нефтяной геохимии с большой степенью детальности изучены вопросы деградации нефти в условиях залежей, так по результатам многочисленных модельных экспериментов. Данные о процессах трансформации состава нефти в результате бактериального окисления УВ в аэробных условиях, об избирательности и этапности протекания этих процессов дают представления о деградации нефтезагрязнения во времени. Эти результаты могут послужить основой для создания новых эффективных нефтедеструкторов с использованием аборигенной микрофлоры при разработке способов ликвидации нефтяных разливов. Вместе с тем в природных условиях влияние таких факторов как вклад нативного ОВ почв и возможное наложение вторичных загрязнений, могут нивелировать эффект биодеграционных изменений и привести к заниженной оценке эффективности нефтедеструкторов. Таким образом, корректная оценка эффективности разрабатываемых нефтедеструкторов и контроль качества рекультивационных работ по ремедиации загрязненных почв невозможны без знания как особенностей трансформации нефтезагрязнения, так и учёта природного фона и наложения вторичных факторов.

**Таблица.** Аналитические параметры для идентификации нефтезагрязнения почв и донных осадков

Параметры	Контрольные пробы почв (природный фон)	Пробы почв нефтезагрязненных территорий
Тип ИК-спектров ХБ*	высокая интенсивность п.п. кислородсодержащих групп: 1170, 1700-1740 и 3400-3600 $\text{см}^{-1}$ ; характерный дублет в области 720-730 $\text{см}^{-1}$	углеводородный тип спектра: 720, 750, 810, 880, 1600 $\text{см}^{-1}$ ; низкое поглощение кислородсодержащих групп: 1170, 1700-1740; 3400-3600 $\text{см}^{-1}$
групповой состав ХБ	преобладание асфальтово-смолистых компонентов	преобладание УВ
индивидуальный состав УВ масляных фракций ХБ: максимум n-алканов  коэффициент нечет/чет 12-, 13-метилалканы $\Sigma$ н.к. - $n\text{C}_{20}/\Sigma n\text{C}_{21}$ - к.к изопrenoиды/n-алканы	в высокомолекулярной области на $n\text{C}_{27-31}$ выше 1,8 отсутствуют $<1$ $n10^{-2} - n10^{-3}$	в низкомолекулярной области на $n\text{C}_{15-17}$ 0,8-1,2 присутствие* близко к 1 или $>1$ $n10^{-1}$

\* - хлороформенный экстракт из проб почв или донных осадков

\*\* - для нефтей венд-кембрийских отложений Восточной Сибири и их НП

В Институте проблем нефти и газа СО РАН в течение 10 лет проводятся экологические исследования по мониторингу территорий различных объектов нефтегазового комплекса (НГК) на загрязнение почв и донных отложений Н и НП. За это время удалось решить ряд задач для повышения эффективности мониторинга. Одной из них является разработка информативных и надежных параметров для оценки загрязнения почв и донных отложений Н и НП. Для этого был использован комплекс аналитических методов органической геохимии: ИК-Фурье спектро-

скопия, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия и геохимический подход при выборе аналитических параметров, который учитывал специфику состава загрязнителей и нативного ОВ почв и донных осадков – природного фона (см. таблицу). Разработанные геохимические параметры обладают рядом преимуществ перед методиками [1, 2] и позволяют: 1) дифференцировать нефтезагрязнение от нативного ОВ почв и донных осадков; 2) определять остаточное содержание нефтяных УВ при разливах как легких – бензины, керосины, конденсаты,

так и тяжёлых НП – нефть, мазуты, масла, что особенно важно при многолетнем мониторинге загрязнённых территорий; 3) идентифицировать и определять характер распределения индивидуальных УВ в составе нефтезагрязнения [8-10].

**Выводы:** проведенные мероприятия позволили существенно повысить качество мониторинга и на современном аналитическом уровне подойти к исследованию важных экологических задач. К ним относятся определение регионального природного фона, изучение современного состояния почвогрунтов и донных осадков на загрязнение Н и НП на объектах НГК, выявление техногенных аномалий, определение уровня и состава загрязнения, изучение трансформации нефтезагрязнения в природных условиях и под влиянием нефтедеструкторов, оценка качества выполнения рекультивационных работ на загрязнённых территориях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». ПНД Ф 16.1.21-98. Госкомитет РФ по охране окружающей среды. – М., 1998.
2. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. ПНДФ 16.1:2.2.22-98. М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. – 16 с.
3. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство: 2-е изд. / Ю.С. Другов, А.А. Родин – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007 – 270 с.
4. Другов, Ю.С. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. 2-е изд., перераб. и дополн. / Ю.С. Другов, И.Г. Зенкевич, А.А. Родин. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2005. – 752 с.
5. White, D.M. Effect of crude oil spill on permafrost after 24 years in interior Alaska / D.M. White, D.S. Collins, D. Barnes, H. Byard // Proc. Cold Regions Engineering and Construction Conf. American Society of Civil Engineers. Edmonton. – 2004. – May. – P. 16-19.
6. White, D.M. The bituminous material in Arctic peat: implications for analyses of petroleum contamination / D.M. White, R.L. Irvine // J. Haz. Mat'ls. – 1996. – N. 49. – P. 81-196.
7. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions. // Edited by Dennis M. Filler, Ian Snape, David L. Barnes. Cambridge University Press, 2008. – P. 109-125.
8. Зуева, И.Н. Идентификация нефтяного загрязнения почвогрунтов методами ИК-Фурье спектроскопии и хроматографии / И.Н. Зуева, С.Х. Лифшиц, О.Н. Чалая и др. // Сб. Проблемы устойчивого развития региона. Материалы докл. 3 школа-семинар молодых ученых России. 8-12 июня 2004 г. – Улан-Удэ.: БНЦ СО РАН, 2004. – С. 158-163.
9. Глязнецова, Ю.С. Хромато-масс-спектрометрическое определение типа загрязнителей почвогрунтов при разливах нефтепродуктов / Ю.С. Глязнецова, И.Н. Зуева, О.Н. Чалая, С.Х. Лифшиц // Проблемы устойчивого развития региона: Материалы IV школы-семинара молодых ученых России. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. – С. 133-135.
10. Зуева, И.Н. Методы исследования поверхностных углеводородных геохимических полей природного и техногенного происхождения. / И.Н. Зуева, Ю.С. Глязнецова, С.Х. Лифшиц и др. // «Наука и образование», 2009, № 1. – С 50-55.

## METHODS OF ORGANIC GEOCHEMISTRY AT MONITORING PETROPOLLUTION AND SOILS REMEDIATION

© 2010 I.N. Zueva, Yu.S. Glyaznetsova, O.N. Chalaya, S.H. Lifshits

Institute of Oil and Gas Problems of SB RAS, Yakutsk

Application of analytical methods of organic geochemistry: IR-Fourier spectroscopy, gas-liquid chromatography, chromatic-masses-spectrometry and geochemical approach at choice of analytical parameters considering specificity of petrocontaminants compound and natural organic substance (OS) of soils and benthic sediments (natural background), has allowed to develop a complex of geochemical parameters for definition and characteristics of petropollution, monitoring of the petropolluted territories and estimations of recultivation works quality.

Key words: *organic geochemistry, IR-Fourier spectrometry, chromatic-masses-spectrometry, soils organic substance, petropollution, ecological monitoring*

---

*Iraida Zueva, Candidate of Geology-Mineralogy, Leading Research Fellow at the Laboratory of Kaustobiolite Geochemistry. E-mail: i.n.zueva@ipng.ysn.ru*  
*Yuliya Glyaznetsova, Candidate of Chemistry, Senior Research Fellow at the Laboratory of Kaustobiolite Geochemistry. E-mail: geochemlaba@ipng.ysn.ru*  
*Olga Chalaya, Candidate of Geology-Mineralogy, Chief of the Laboratory of Kaustobiolite Geochemistry. E-mail: o.n.chalaya@ipng.ysn.ru*  
*Sara Lifshits, Candidate of Chemistry, Leading Research Fellow at the Laboratory of Kaustobiolite Geochemistry. E-mail: s.h.lifshits@ipng.ysn.ru*