

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИДЕНТИФИКАЦИИ И МОНИТОРИНГА НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Бачурин Б.А., Одинцова Т.А.
Горный институт УрО РАН,
г. Пермь



ПОСТАНОВЛЕНИЕ ПРАВИТЕЛЬСТВА РФ № 240 от 15.04.2002 г.

«О порядке организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации»

Правила организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории РФ

Работы по ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов, реабилитации загрязненных территорий и водных объектов могут считаться завершенными при достижении допустимого уровня остаточного содержания нефти, нефтепродуктов и продуктов их трансформации в почвах и грунтах, донных отложениях водных объектов, при котором:

- исключается возможность поступления нефти и нефтепродуктов (или продуктов их трансформации) в сопредельные среды и на сопредельные территории;

- допускается использование земельных участков по их основному целевому назначению (с возможными ограничениями) или вводится режим консервации, обеспечивающий достижение санитарно-гигиенических нормативов содержания в почве нефти и нефтепродуктов (или продуктов их трансформации) или иных установленных в соответствии с законодательством Российской Федерации нормативов в процессе самовосстановления почвы (без проведения дополнительных специальных ресурсоемких мероприятий);

- обеспечивается возможность целевого использования водных объектов без введения ограничений.

ПРИКАЗ МИНИСТЕРСТВА ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ № 574 от 12.09.2002 г.

«Временные рекомендации по разработке и введению в действие нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почвах (ДОСНП) после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ»

Допустимое остаточное содержания нефти и продуктов её трансформации (ДОСНП) - определенное по аттестованным в установленном порядке методикам содержание в почвах нефти и продуктов её трансформации после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ.

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА НЕФТЕПРОДУКТОВ

НЕФТЕПРОДУКТЫ -

алифатические, ароматические, алициклические углеводороды,
составляющие главную часть нефти и продуктов ее переработки (ГОСТ 17.1.4.01-80)

ИК-СПЕКТРОМЕТРИЯ

вода, почва,
донные отложения

- РД 52.24.454-95
- РД 52.24.476-95
- РД 52.24.505-98
- РД 52.18.575-96
- ПНД Ф 14.1:2.4.168-00
- ПНД Ф 16.1:2.2.22-98
- ПНД Ф 14.1:2.5-95
- ASTM D 3414-85
- ИСО 9377-2



основан на измерении
оптической плотности
полосы поглощения
 $\nu \approx 2930 \text{ см}^{-1}$

ГАЗОВАЯ, ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

вода, почва

- ГОСТ 52406-2005
- ПНД Ф 16.1.38-02
- ASTM D 3338-82
- ИСО 6468
- Унифицированные
методы исследования
качества вод



основан на расчете
площадей методом
внутренней нормализации

ФЛУОРИМЕТРИЯ

вода, почва

- ПНД Ф 14.1:2:4.128-98
- ПНД Ф 16.1.21-98
- ASTM D 3650-82



основан на измерении
интенсивности
флуоресценции

ГРАВИМЕТРИЯ

вода, почва

- ПНД Ф 14.1:2.116-97
- ПНД Ф 16.1.41-04
- ИСО 9377-1



основан на измерении
массы выделенных
нефтепродуктов

СПЕКТРОМЕТРИЯ КОМБИНИРОВАННАЯ

донные отложения

- РД 52.24.80-89



основан на измерении
светопоглощения в ИК-
и УФ-областях

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

вода

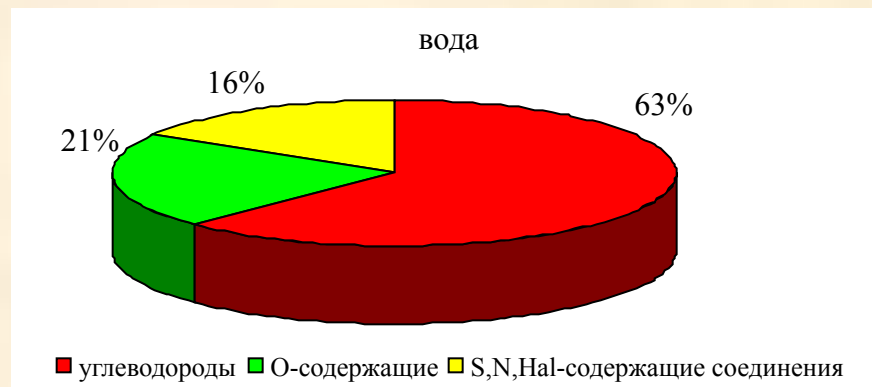
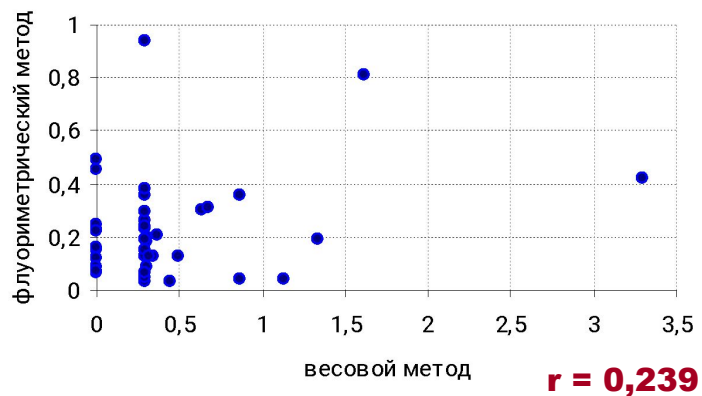
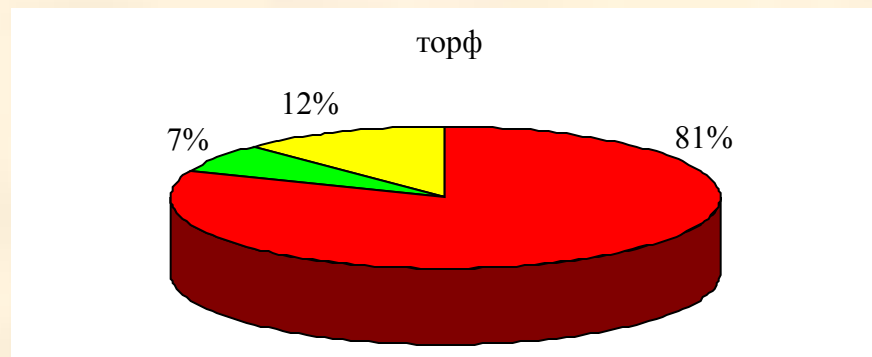
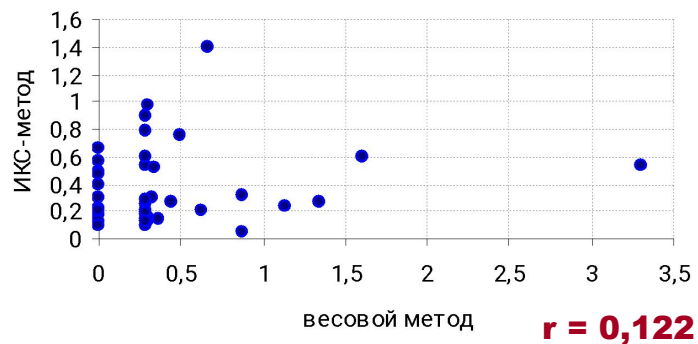
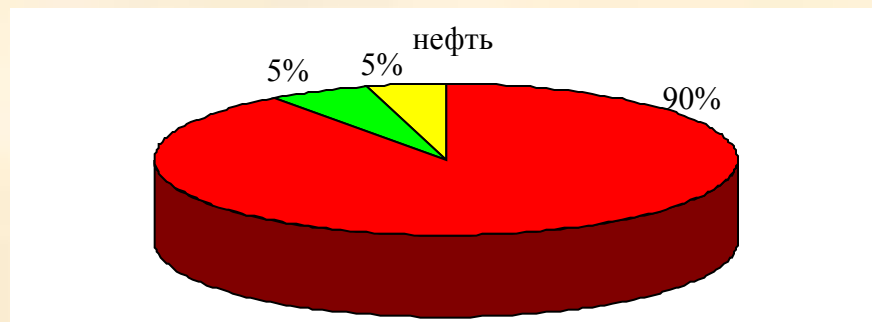
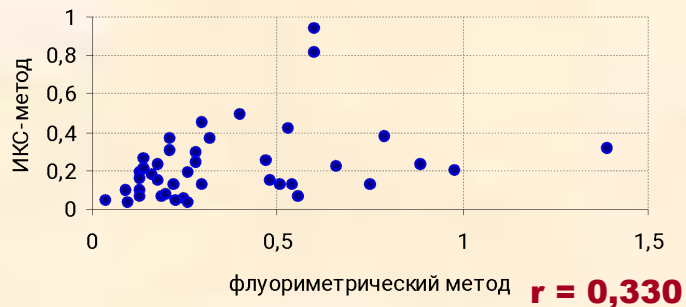
- ПНД Ф 14.1:2.62-96



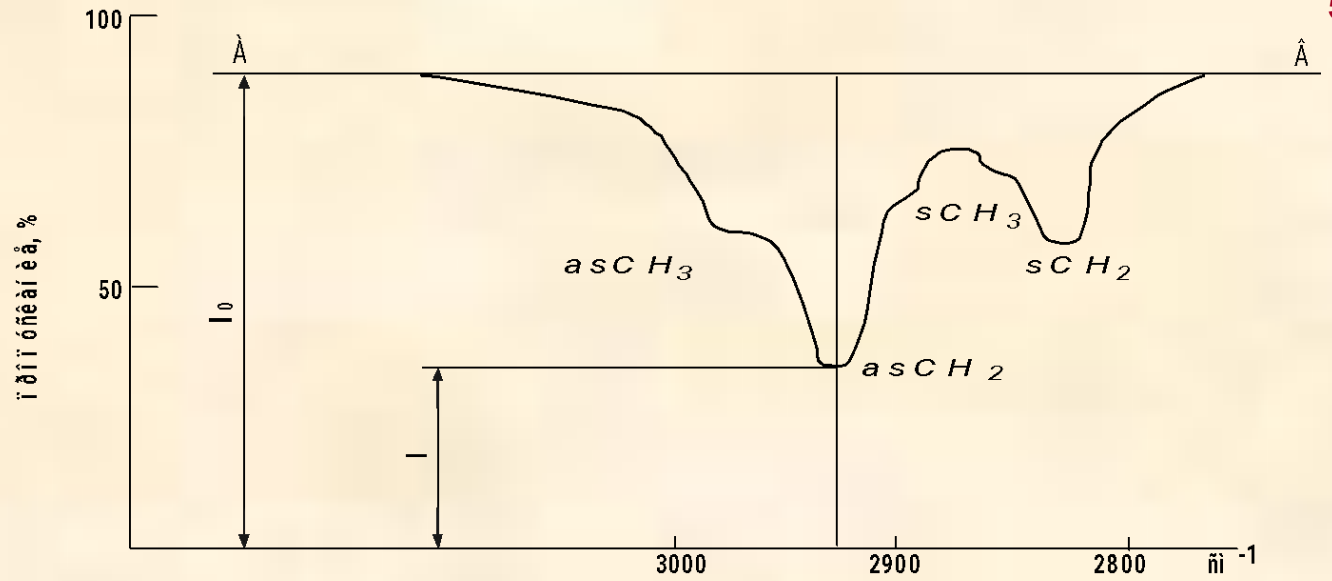
основан на измерении
интенсивности
светопоглощения на длине
волны $\lambda = 270 \text{ нм}$

ГРАФИКИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
РЕЗУЛЬТАТОВ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
НЕФТЕПРОДУКТОВ

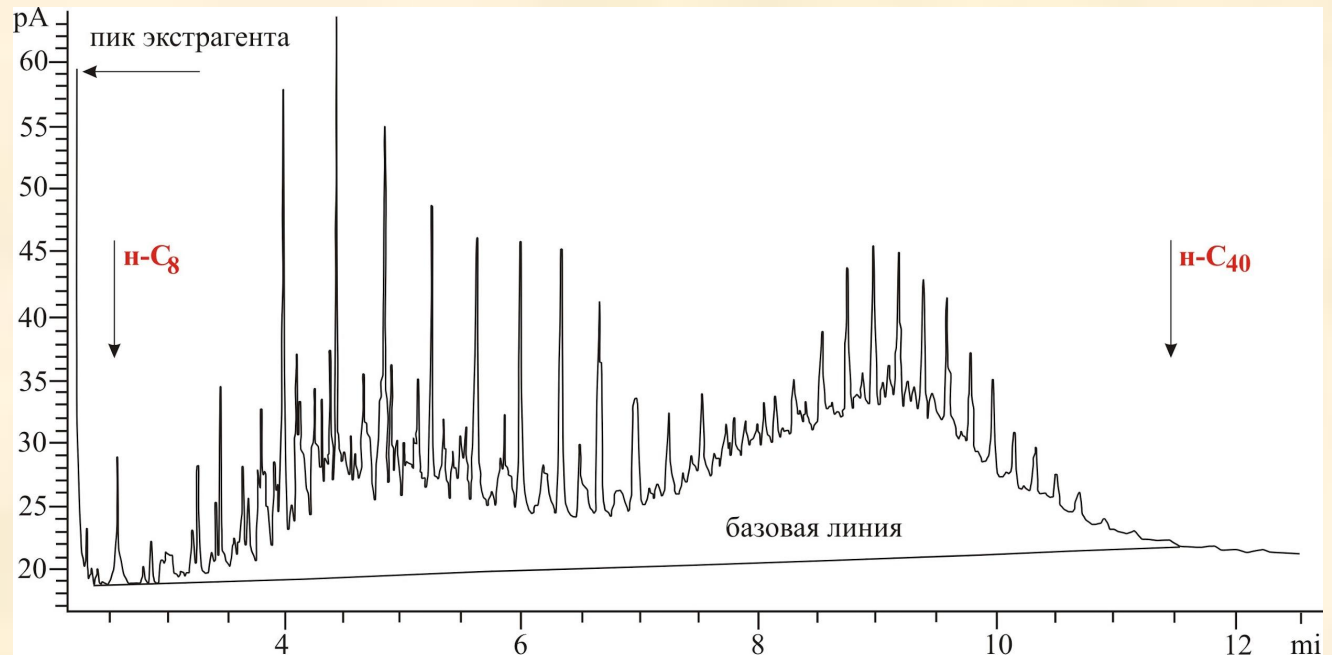
СОСТАВ НЕФТЕПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА **4**



ОБРАЗЕЦ
ИНФРАКРАСНОГО
СПЕКТРА
ГРАДУИРОВОЧНОГО
РАСТВОРА
НЕФТЕПРОДУКТОВ

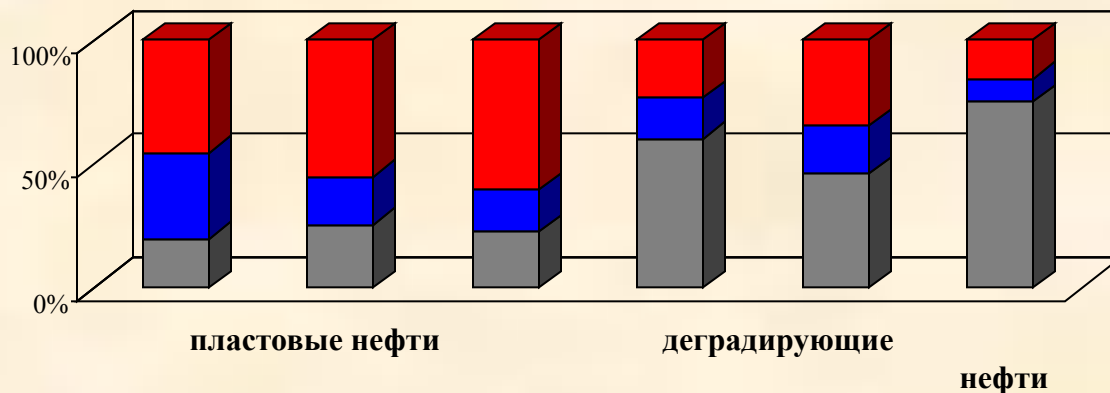


ОБРАЗЕЦ
ХРОМАТОГРАММЫ
ГРАДУИРОВОЧНОГО
РАСТВОРА
НЕФТЕПРОДУКТОВ

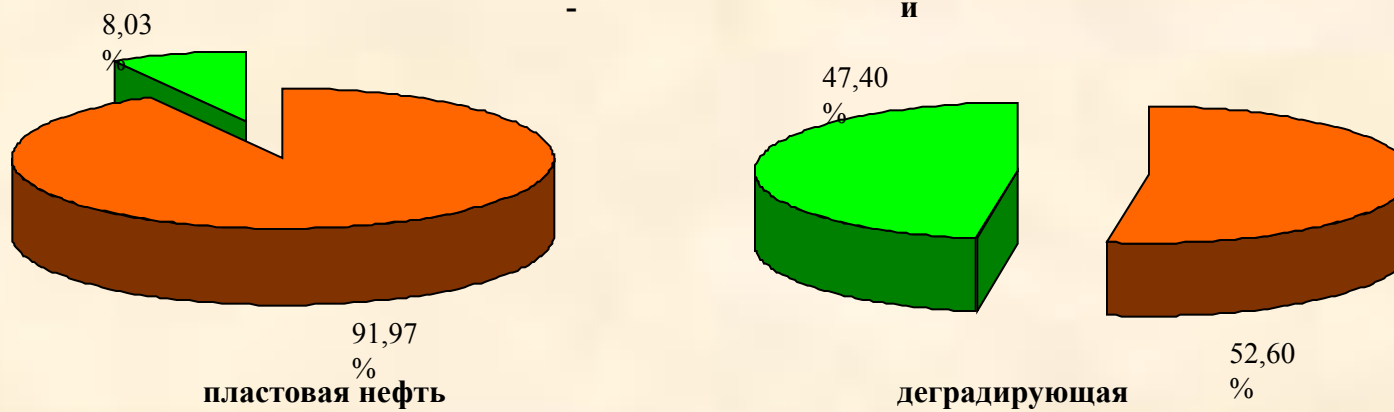


СОСТАВ ПЛАСТОВЫХ И ДЕГРАДИРУЮЩИХ НЕФТЕЙ

структурно-групповой состав нефти



состав метано нафтеновой фракции



- -углеводороды (алифатические, нафтеновые, ароматические)
- -полярные соединения (содержащие атомы кислорода, серы, азота, галогенов)

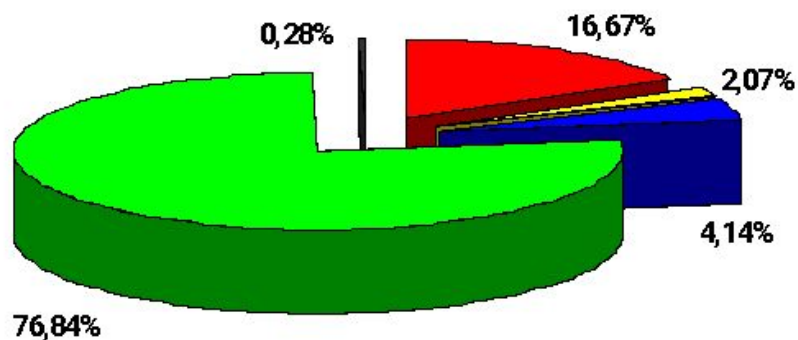
СОДЕРЖАНИЕ, СОСТАВ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ТОРФЯНЫХ БИТУМОИДОВ

торфяно-болотная почва

битумоиды **95,6 г/кг**

нефтепродукты **14,6 г/кг**

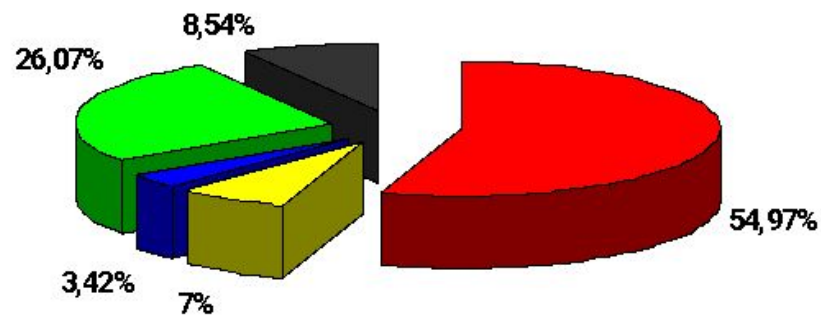
состав углеводородной (нефтепродуктовой фракции)



водная вытяжка торфяно-болотной почвы

аквабитумоиды **27,0 - 240,5 мг/дм³**

нефтепродукты **2,9 - 28,8 мг/дм³**

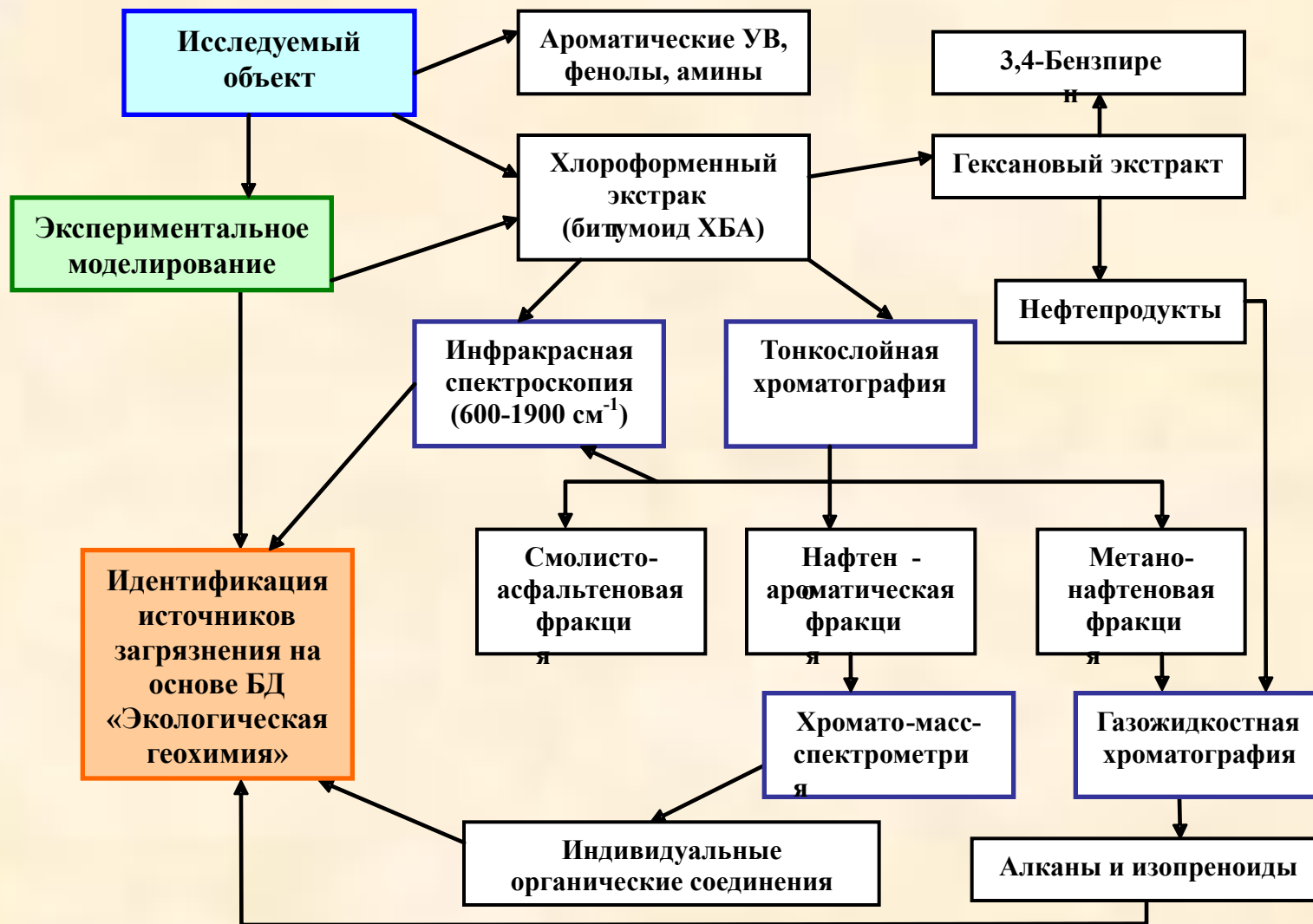


- - алифатические УВ. Маркеры: изоалканы C₁₀-C₄₃ с «торфяным» типом замещения, нерегулярные изопренаты C₁₂-C₂₂;
- - алифатические ненасыщенные УВ. Маркеры: изопреноиды C ≥ 22;
- - нафтенные УВ. Маркеры: замещенные циклопентаны и циклогексаны с «торфяным» типом замещения, циклотетрадеканы;
- - кислородсодержащие соединения. Маркеры: алифатические кетоны C₃-C₂₉, сложные алифатические эфиры C₁₉-C₆₉, терпеноиды, стероиды;
- - гетероатомные (азот-, сера-, фосфор- содержащие) соединения. Маркеры: аминокислоты, азотистые гетероциклы, эфиры фосфорной кислоты

углеводороды
(нефтепродукты)

полярные
соединения

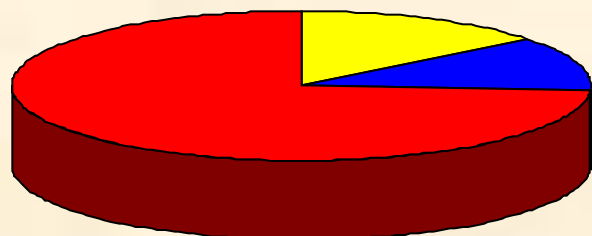
МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ТИМОН И СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЙ ХЛОРОФОРМЕННЫХ БИТУМОИДОВ



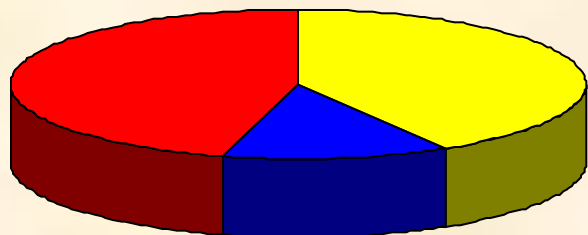
ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЙ И СОСТАВ НЕФТИ В ПОЧВАХ НАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА



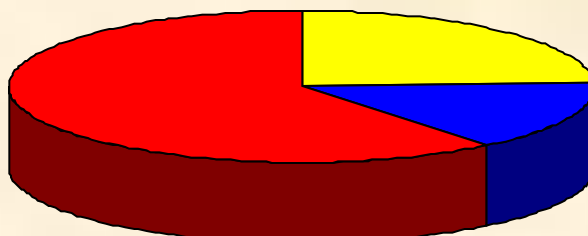
3 дня после внесения нефти



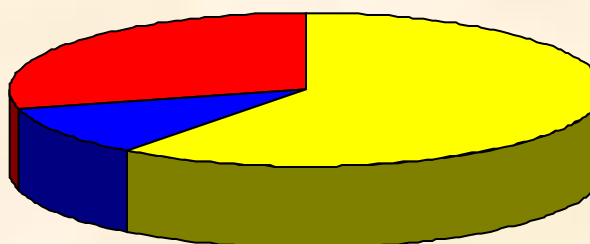
2 этап



1 этап



3 этап



Геохимические показатели нефти и продукты ее трансформации:

1 этап («свежее» загрязнение):

- стабильность группы углеводорода;
- $K_{ок} \ll 0,5$;
- отсутствие $C_{12}-C_{15}$;
- ненасыщенные алканы, нафтены;
- окиси, спирты, простые эфиры

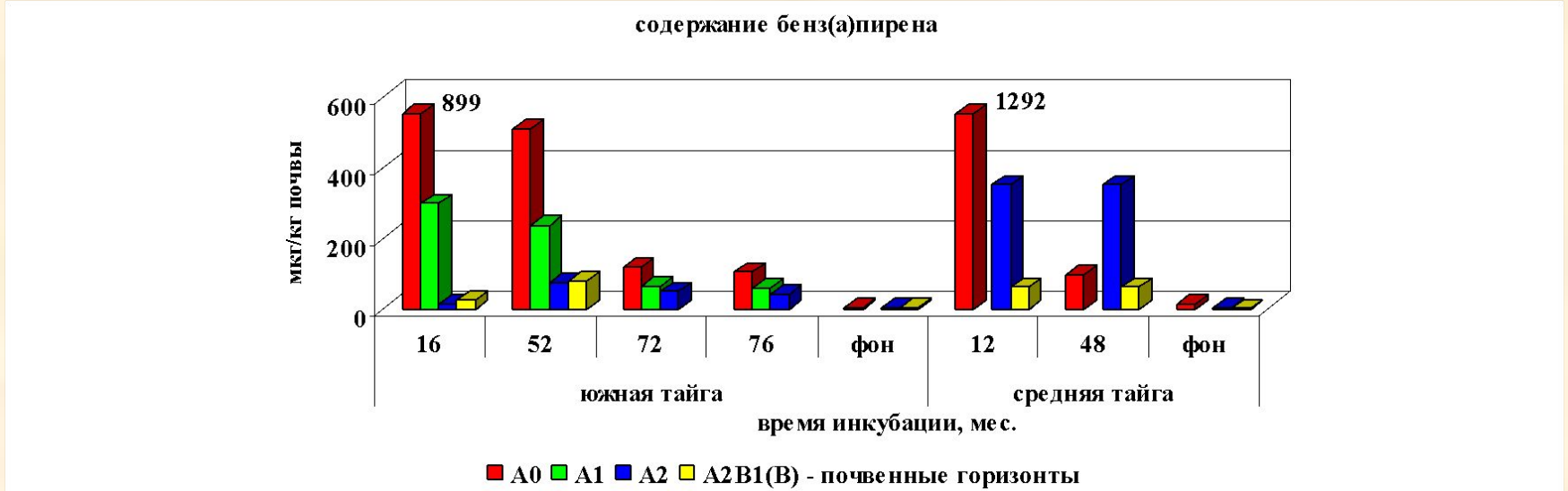
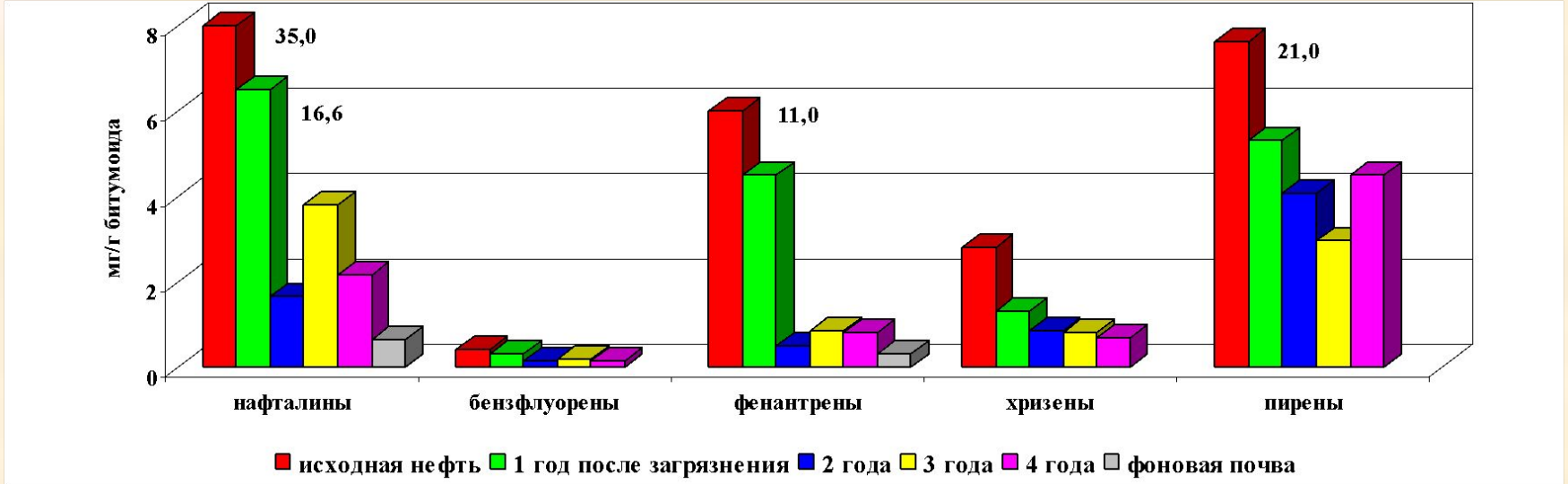
2 этап («зрелое» загрязнение):

- снижение МНФ, стабильность НАФ, осмоление;
- снижение n- алканов на 53-74%;
- $K_{ок} < 0,5$
- гидрированные - и триарены,
- оксисоединения, кислоты, сложные эфиры, тиолы

3 этап («старое»)::

- доминирование САФ, незначительность МНФ и НАФ (до полного исчезновения);
- $K_{ок} = 0,5-1,0$
- БП, производные ПАУ (оксихиноны, фталаты);
- галогенированные УВ (х лорпарафины, диоксаны)

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ НАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

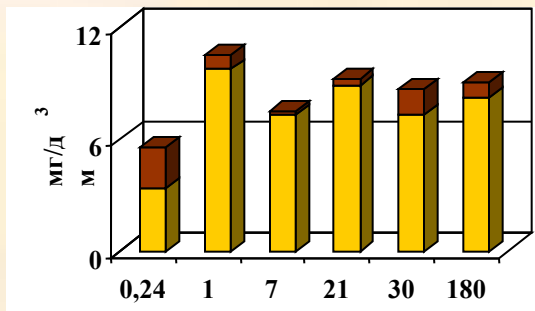


ЭВОЛЮЦИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ГИПЕРГЕНЕЗА ПРИВОДИТ К ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В КОМПЛЕКС УСТОЙЧИВЫХ БИТУМИНОЗНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ ВЫСОКОГО КЛАССА ОПАСНОСТИ (ОКСИХИНОНЫ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ И АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ФТАЛАТЫ), ЧТО ТРЕБУЕТ ИХ УЧЕТА ПРИ КОНТРОЛЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТИ В ПОЧВАХ И ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ РЕКУЛЬТИВАЦИОННЫХ РАБОТ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕФТЕЙ

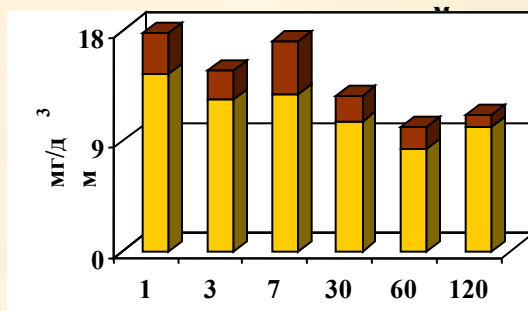
«Западно-Сибирская нефть – вода»

содержание аквабитумоидов и нефтеродуктов (мг/д³)



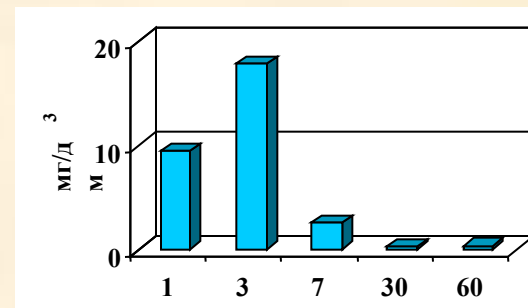
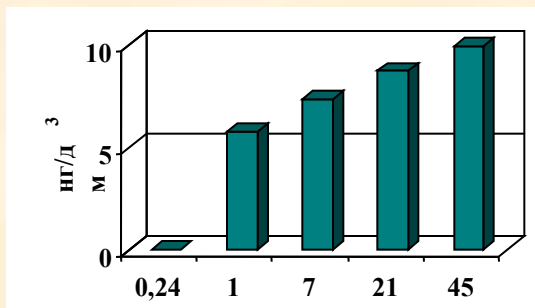
«Чашкинская нефть – вода»

содержание аквабитумоидов и нефтеродуктов (мг/д³)



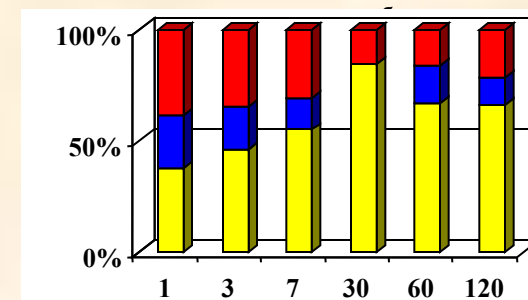
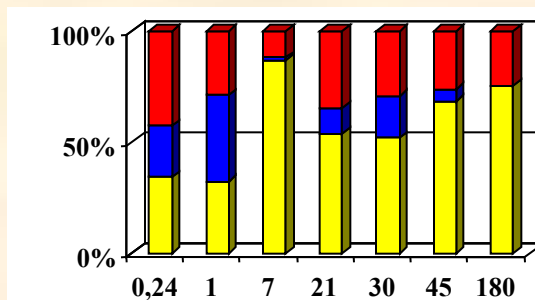
■ -
■ - аквабитумоиды
■ - нефтеродукты

содержание ароматических углеводородов



■ - бенз(а)пирен
■ - бензол и гомологи

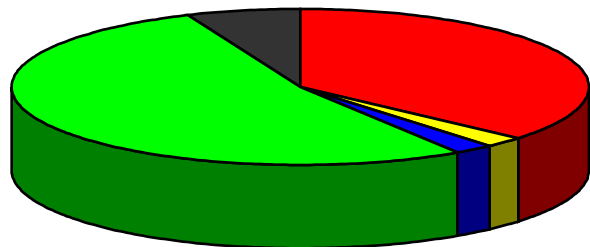
структурно-групповой состав нефтяны х



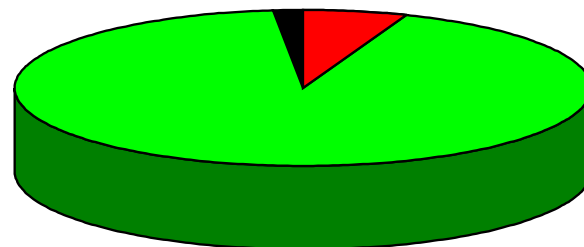
■ -метан -нафтеновая фракция
■ -о -ароматическая фракция
■ -асфальтено-асфальтеновая фракция

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МЕТАНО-НАФТЕНОВОЙ ФРАКЦИИ БИТУМОИДОВ В СИСТЕМЕ «НЕФТЬ – ВОДА»

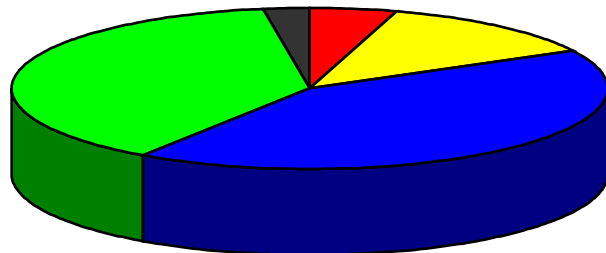
1 сутки контакта



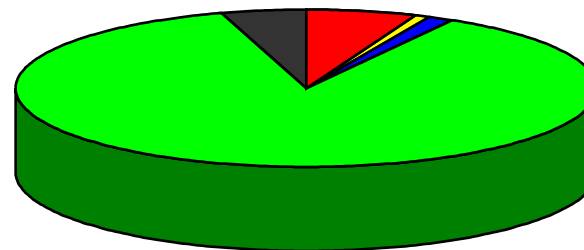
30 суток контакта



7 суток контакта



120 суток контакта



■ - алканы, изопреноиды;

■ - алкены, алкины, алкаполиены;

■ - нафтенy, арены ;

■ - кислородные соединения (спирты, оксосоединения, кислоты, эфиры);

■ - гетеросоединения (галоген-, серу-, азотсодержащие)

} нефтепродукты

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТЕЙ И НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ

(уровни содержаний и гигиенические нормативы)

Химические вещества и группы		Содержание, (мг/дм ³) в лабораторных экспериментах	Гигиенические показатели (ГН 2.1.5.1315-03)		
			ПДК, мг/дм ³	ЛПВ	к.о.
<i>регламентируемые показатели</i>					
нефтепродукты		0,07-4,96	0,3	орг.	4
бензол и гомологи		0,01-28,72	0,01 (бензол)	с.-т.	1
3,4-бензпирен		$(0,1-10,1) \times 10^{-6}$	1×10^{-6}	с.-т.	1
фенолы		0,01-0,10	0,1 (фенол)	орг.	4
			0,004 (крезол)	с.-т.	2
<i>рекомендуемые показатели</i>					
исходные структуры нефти	алифатические насыщенные УВ	0,08-2,02	отсутствуют		
	нафтеновые УВ	0,01-0,68	0,1 (циклогексан)	с.-т.	2
	нафталины	0,03-1,00	0,004 (норборнен)	орг.	4
активные трансформеры	ненасыщенные алифатические УВ	0,01-0,49	-		
	окиси, спирты, простые эфиры	0,04-0,26	0,005 (гептан-1-ол)	с.-т.	2
	альдегиды, кетоны	0,01-0,47	0,1 (нафт-1-ол)	орг.	2
			0,07 (пентандиаль)	с.-т.	2
	сераорганические соединения	0,001-0,002	0,04 (диметилбутанон)	орг.	4
	галогенированные УВ (стойкие органические загрязнители)	0,01-0,20	0,002 (пропентиол), отсутствие (тиоэфиры)	орг.	3
			0,003 (1,1,1,9-тетрахлорнонан)	орг.	4
устойчиво- мобильные трансформеры	кислоты, сложные эфиры	0,02-9,51	0,007 (1,1,1,11-тетрахлорундекан)	орг.	4
			2,0 (адипиновая кислота)	с.-т.	3
	эфиры фталевой кислоты (стойкие органические загрязнители)	0,85-9,34	0,00001(додец-8-енилацетат)	орг.	4
депонируемые комплексы	смолисто-асфальтеновые вещества	1,15-120,21	0,3 диметилфталат	с.-т.	3
			0,2 дибутилфталат	общ.	3
			отсутствуют		

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

- **нафтено-ароматическая фракция аквабитумоидов**
- **изо-алканы с «нефтяным» типом замещения, регулярные изопренаты ряда C_9-C_{28}**
- **ненасыщенные n- и изо-алканы с длиной цепи $C_{\leq 20}$**
- **алкилциклопентаны и алкилциклогексаны с «нефтяным» типом замещения**
- **стераны со структурными и стереохимическими особенностями, присущими геомолекулам**
- **моноароматические УВ - бензол, толуол, ксилолы, стирол, этилбензол**
- **ПАУ (нафталины, антрацены, фенантрены, бензпирены) и их производные**
- **алифатические спирты, алифатические, ароматические, алициклические эфиры ряда C_6-C_{24}**
- **ненасыщенные алифатические альдегиды ряда C_5-C_{11} и циклические кетоны ряда C_5-C_{18}**
- **галогенированные алканы и арены ряда C_6-C_{18}**
- **тиолы ряда $C_{16}-C_{22}$, сульфиды и сульфокислоты, тиофены**

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!



СХЕМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

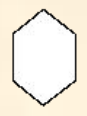
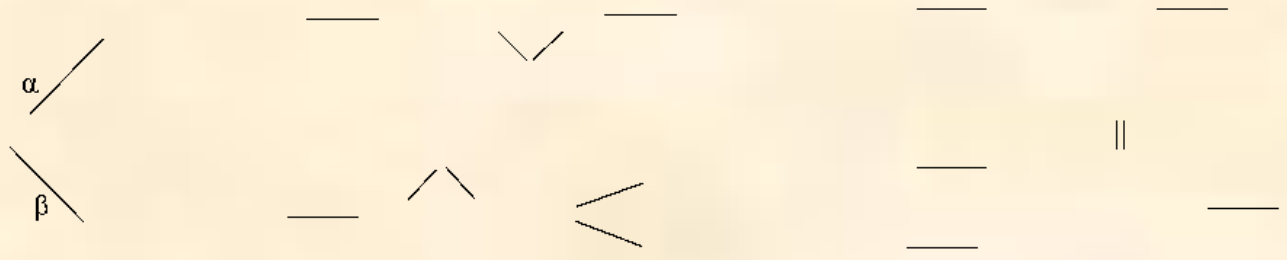


СХЕМА ПРЕОБРАЗОВАНИЙ АЛКАНОВ (НА ПРИМЕРЕ ГЕКСАДЕКАНА)

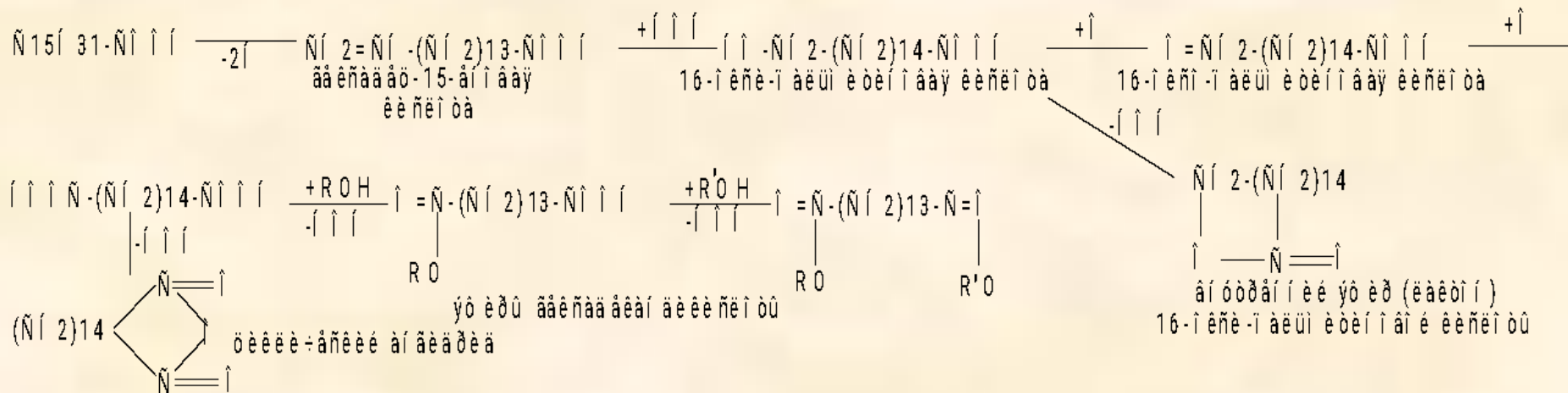
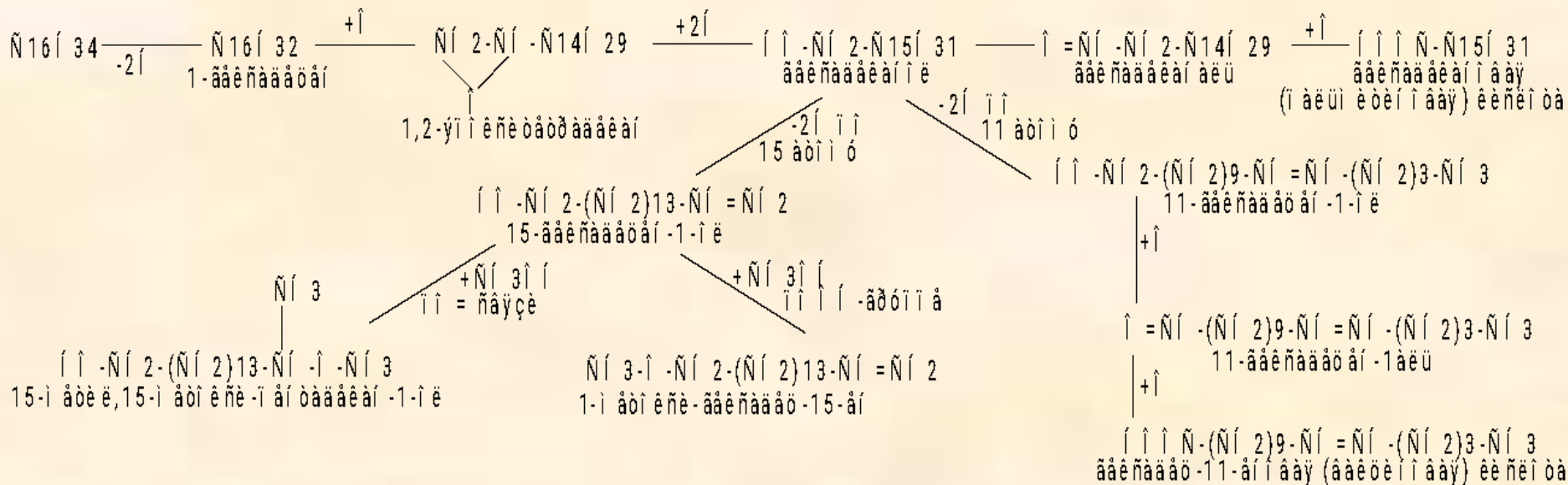
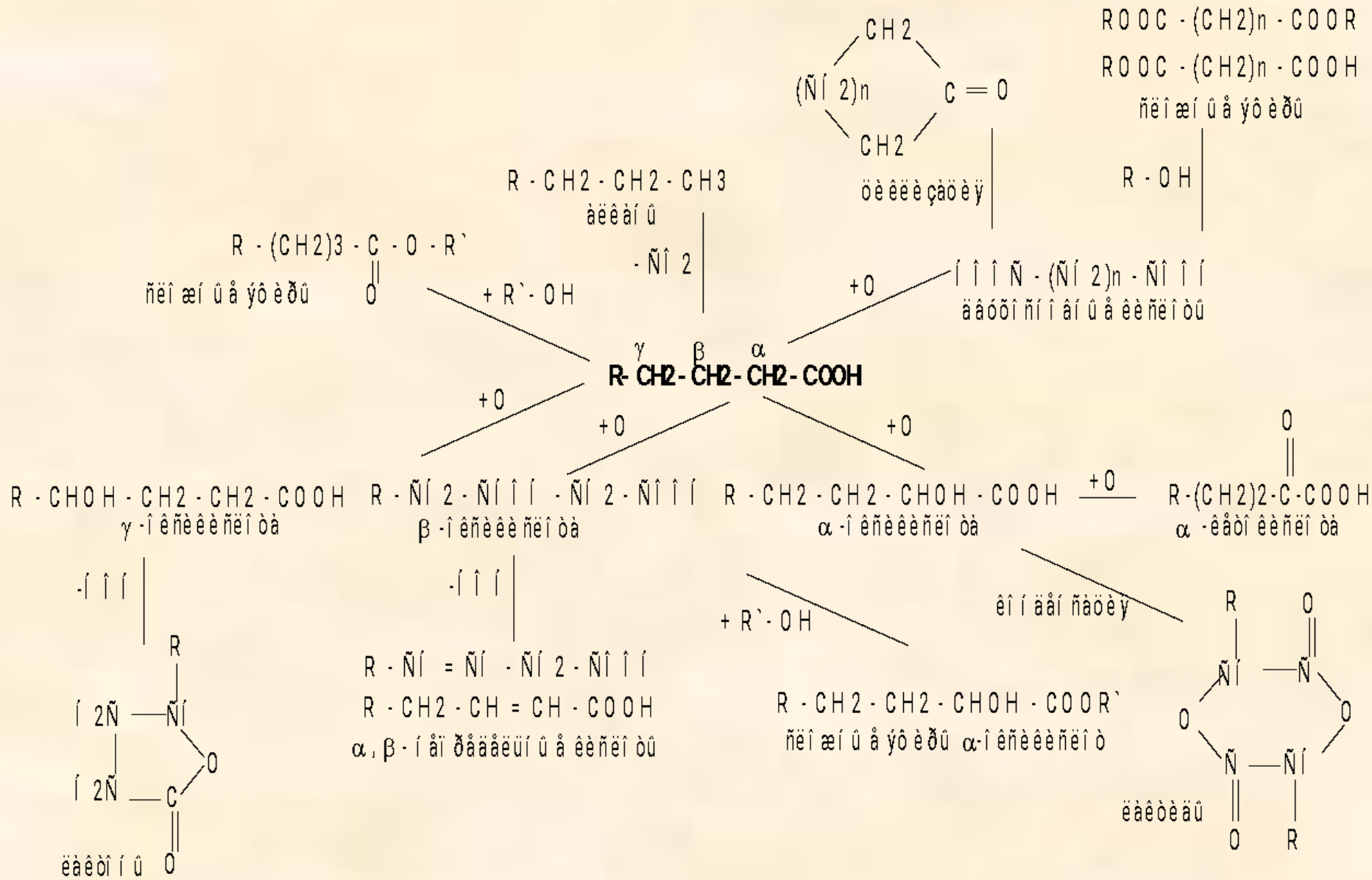
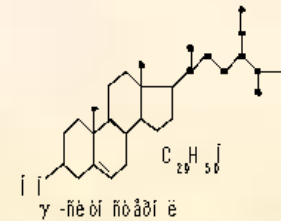
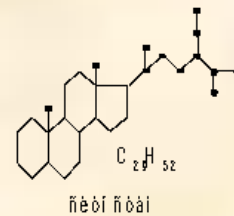
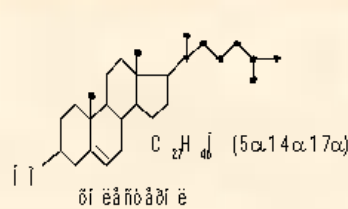
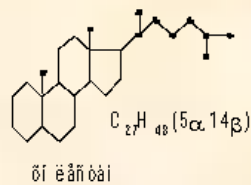
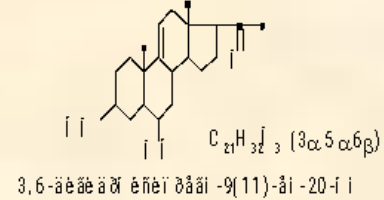
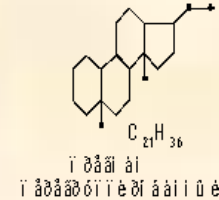
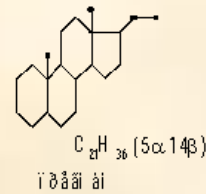
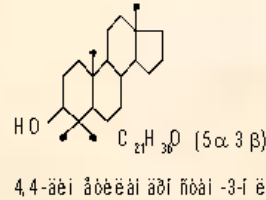
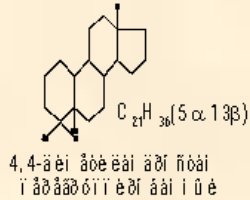
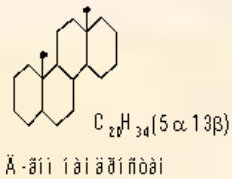


СХЕМА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОТ

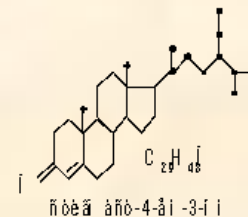
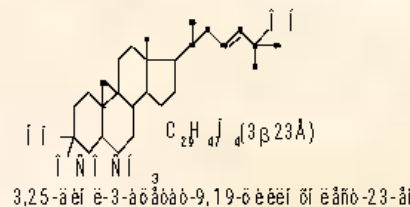
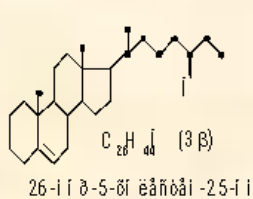
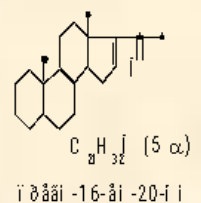
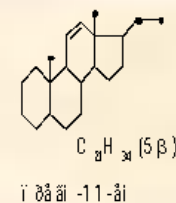
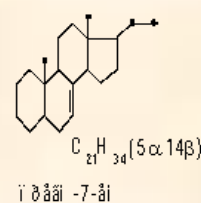
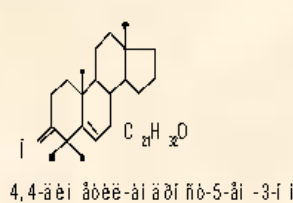
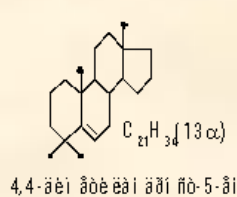
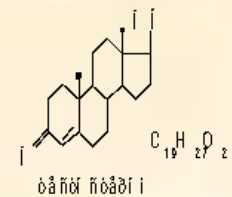


ПОЛИНАФТЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ НЕФТЕЙ И ТОРФОВ

ί άò òÿí ú á ñòãðáí ú



òí ðòÿí ú á ñòãðáí ú



МОДУЛЬНАЯ СХЕМА ТИМОН

ПЕРВЫЙ МОДУЛЬ

(организационный)

- внедрение в проблему, опробование объекта аналитического контроля;
- оценка приемлемости проблемы и ее решения в рамках технологии

ВТОРОЙ МОДУЛЬ

(аналитический)

- обор проб, оценка органолептических показателей;
- определение общих показателей нефтяного загрязнения;
- определение геохимических характеристик битумидов

ТРЕТИЙ МОДУЛЬ

(идентификационный)

лабораторное моделирование:

- имитационное моделирование поведения предполагаемого источника загрязнения в условиях, приближенных к объекту аналитического контроля;

диагностика:

- установление общей принадлежности геохимических характеристик объекта аналитического контроля и предполагаемого источника загрязнения;

идентификация:

- отождествление объекта аналитического контроля по его отображениям («отпечаткам пальцев») с предполагаемым источником нефтяного загрязнения

ЧЕТВЕРТЫЙ МОДУЛЬ

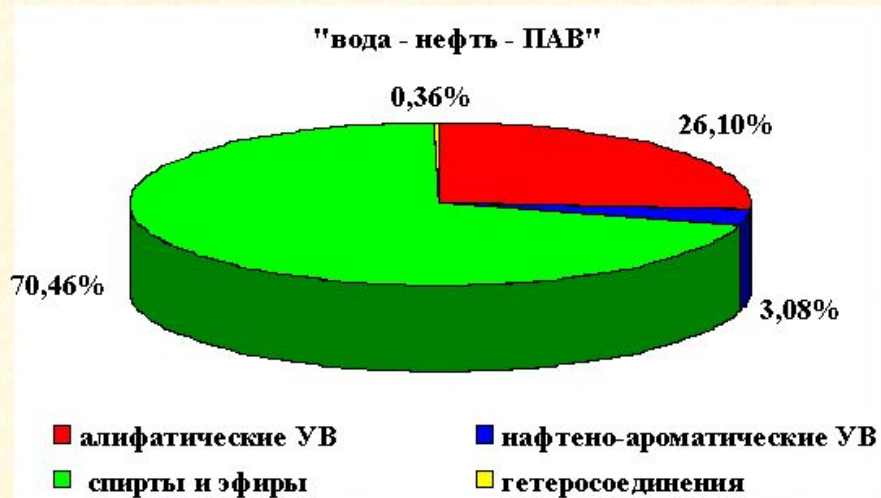
(прогноз)

- оценка влияния нефтяного загрязнения объекта на сопредельные среды и территории по результатам геохимического опробования;
- выявление миграционных форм компонентов нефтяного загрязнения по данным лабораторного моделирования;
- оценка масштабов эмиссии компонентов нефтяного загрязнения в окружающую среду и возможных сценарии экологических ситуаций

ВЕРХОВЬЯ РЕК ОДИНОВСКАЯ И КАМЕНКА



Место отбора	ХБА	НП	НПАВ
	мг/дм ³		
Река Одиновская			
исток	1,1-3,2	0,05-0,38	0,3-0,4
выход из массива	2,0	0,21	0,4
150 м ниже выхода из массива	1,5	0,26	0,4
Река Каменка			
исток	0,6-3,4	0,04-0,5	0,2-0,3
вода из нефтеловушки	0,9	<0,02	0,7
родник, 0,8 км севернее скв. № 570	0,5-0,7	0,05-0,5	0,3-0,4
родник, 1,7 км севернее скв. № 570	0,7-1,2	0,05-0,3	0,3-0,5



ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЕЙ В ПОЧВО-ГРУНТАХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЭТАПА РЕКУЛЬТИВАЦИИ

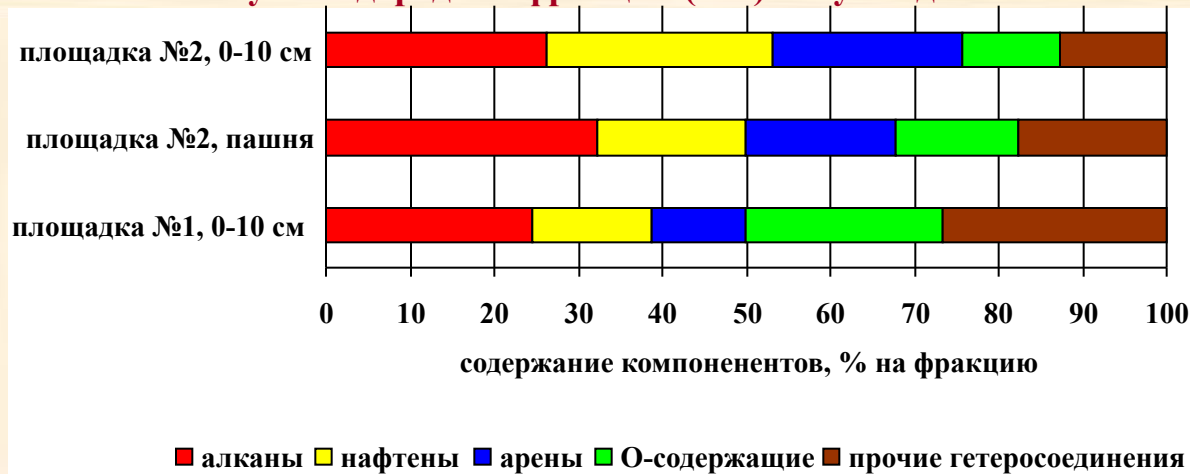
ИК-спектры битумоидов почв



содержание и состав битумоидов почв и их водные вытяжки

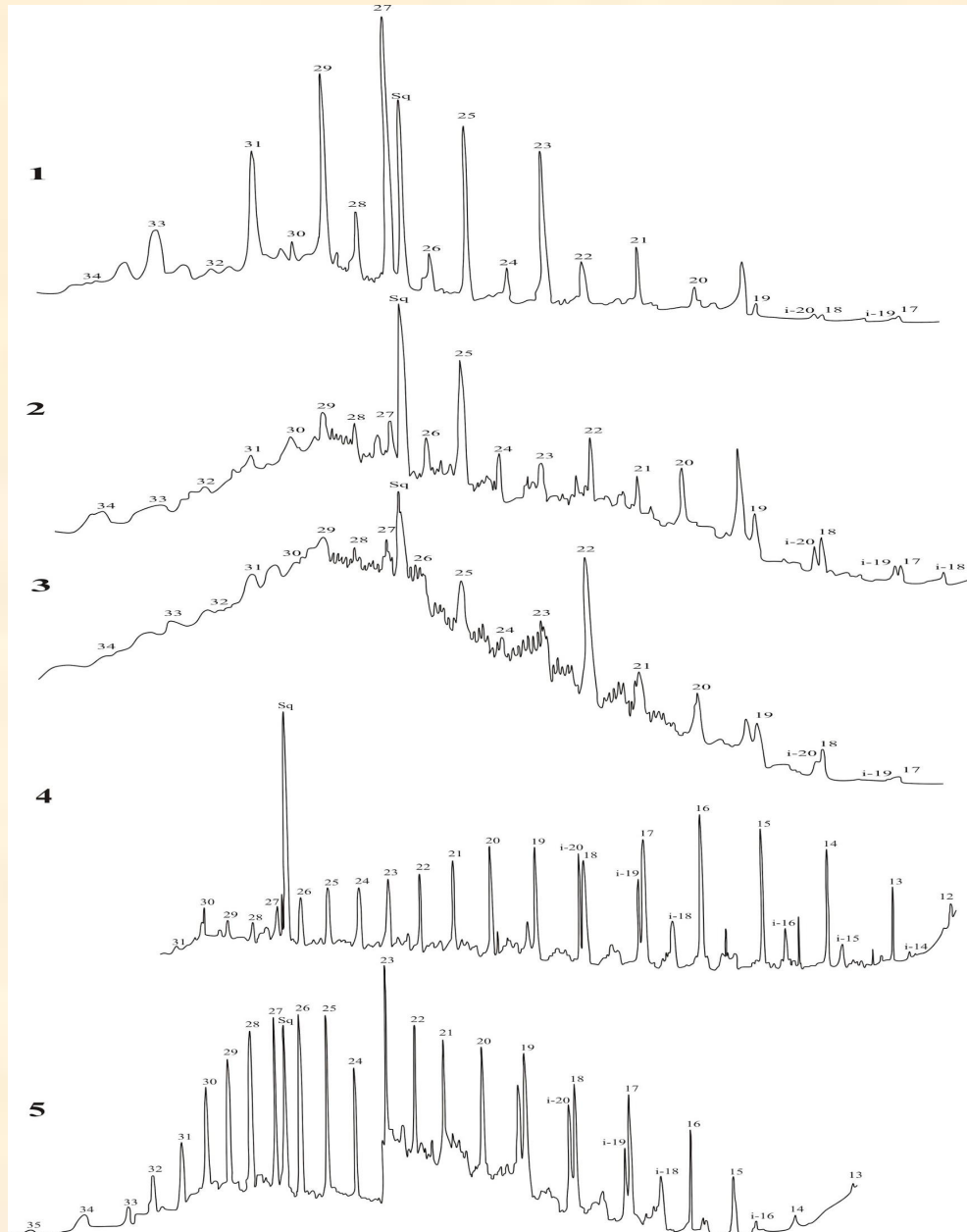
Номер пробы	Место отбора	Глубина отбора, см	Почво-грунты					Водные вытяжки почво-грунтов		
			содержание, г/кг		структурно-групповой состав, % на ХБА			содержание, мг/дм³		
			ХБА	НП	МНФ	НАФ	САФ	ХБА	НП	
1	площадка № 1	0-10	13,64	6,75	47,12	11,06	41,82	7,21	1,95	
2		10-25	15,88	7,58	50,86	3,45	45,69	4,88	0,98	
3	площадка № 2	пашня	0-10	13,22	5,94	50,43	9,40	40,17	7,84	0,75
4			10-25	28,64	12,32	38,79	12,39	48,82	19,09	1,13
5		10-25	36,98	21,26	56,44	7,95	35,61	27,89	1,32	

состав углеводородной фракции (НП) битумоидов почв



700 900 1100 1300 1500 1700 см⁻¹

ХРОМАТОГРАММЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА



битумоиды торфа

битумоиды водной вытяжки торфа

битумоиды болотной воды

нефть

водная вытяжка нефти