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 ее трансформации (ДОСНП) - определенное по аттестованным в установленном порядке методикам содержание в почвах нефти и продуктов ее 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 $\nu \approx 2930$ 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

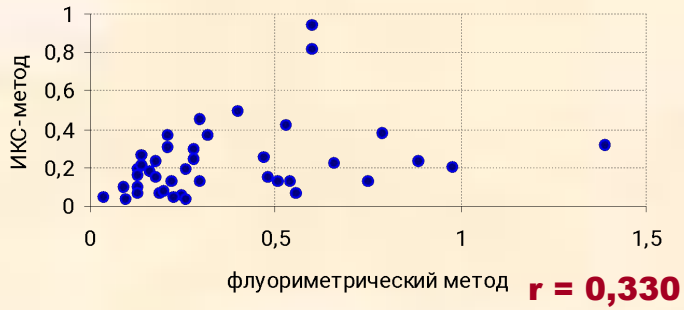
основан на измерении светопоглощения в ИК- и УФ-областях

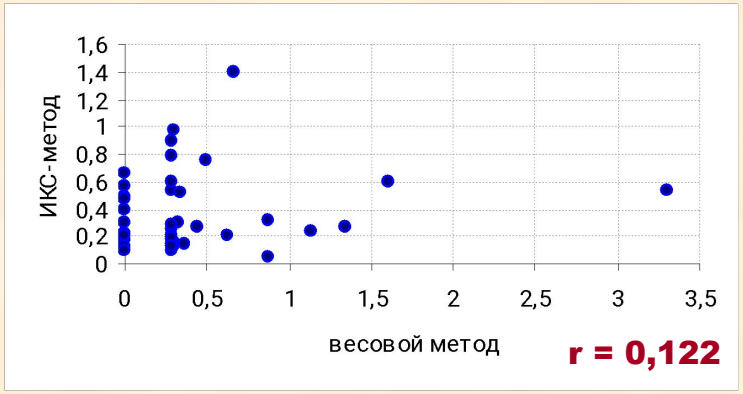
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ
вода

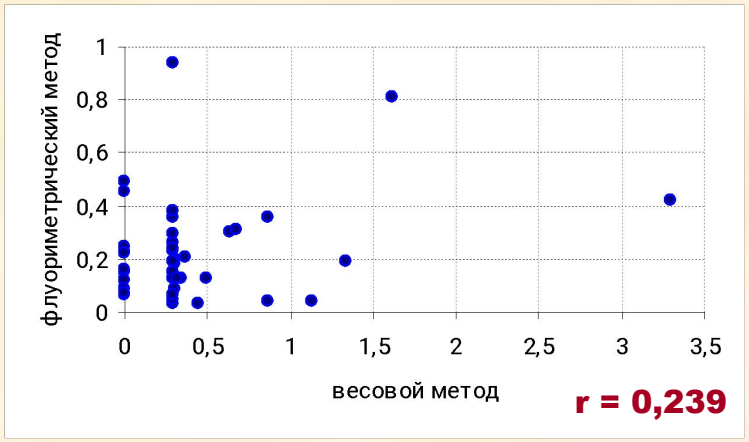
· ПНД Ф 14.1:2.62-96

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

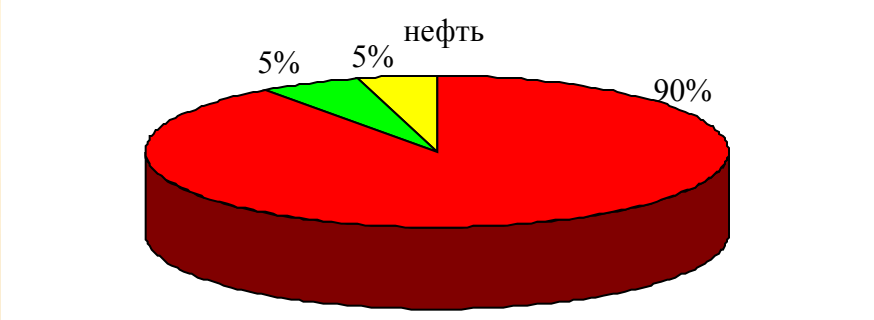
ГРАФИКИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

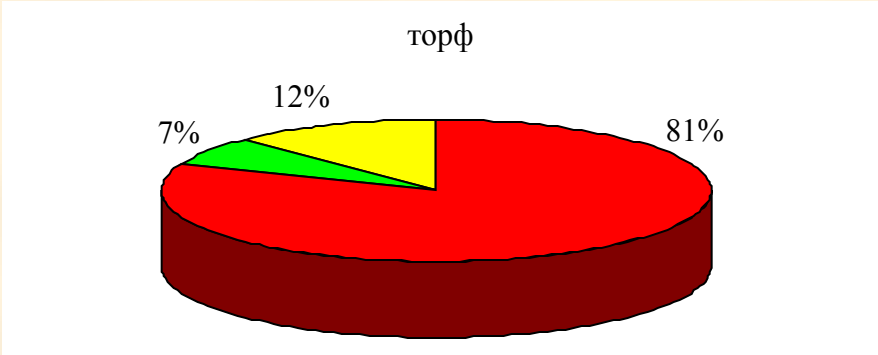


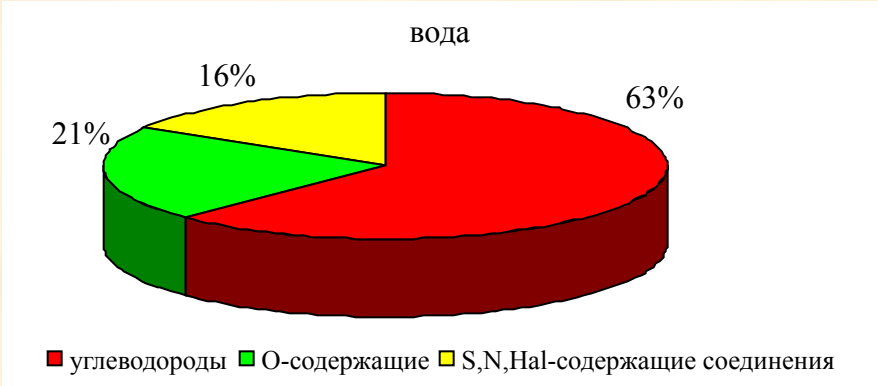




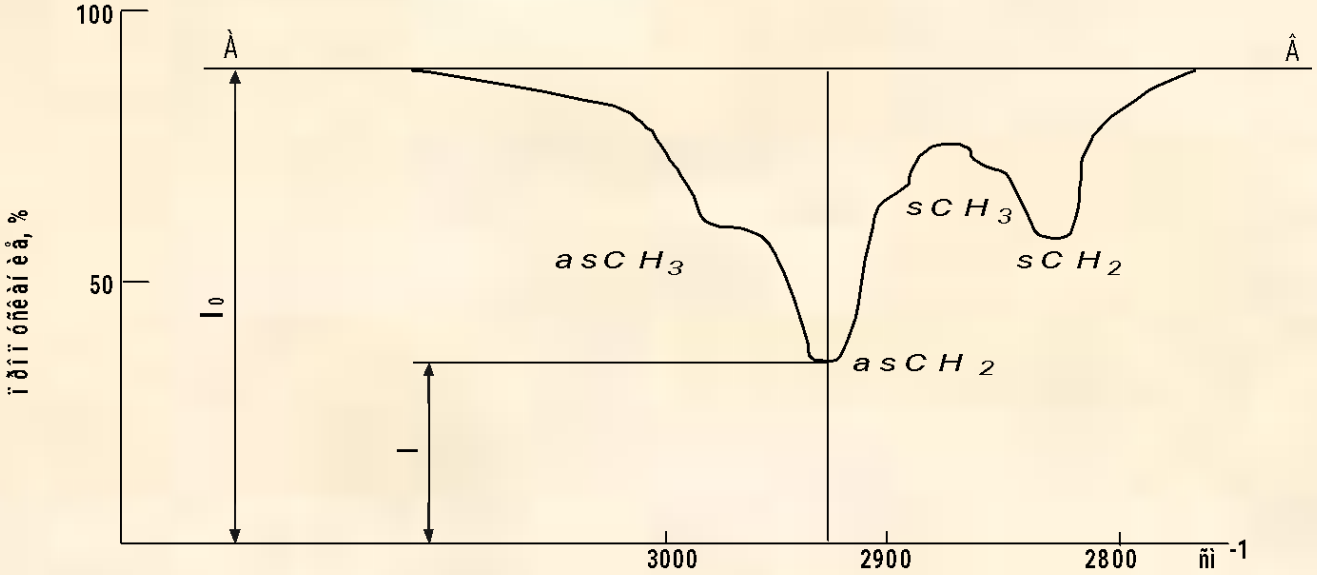
СОСТАВ НЕФТЕПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА



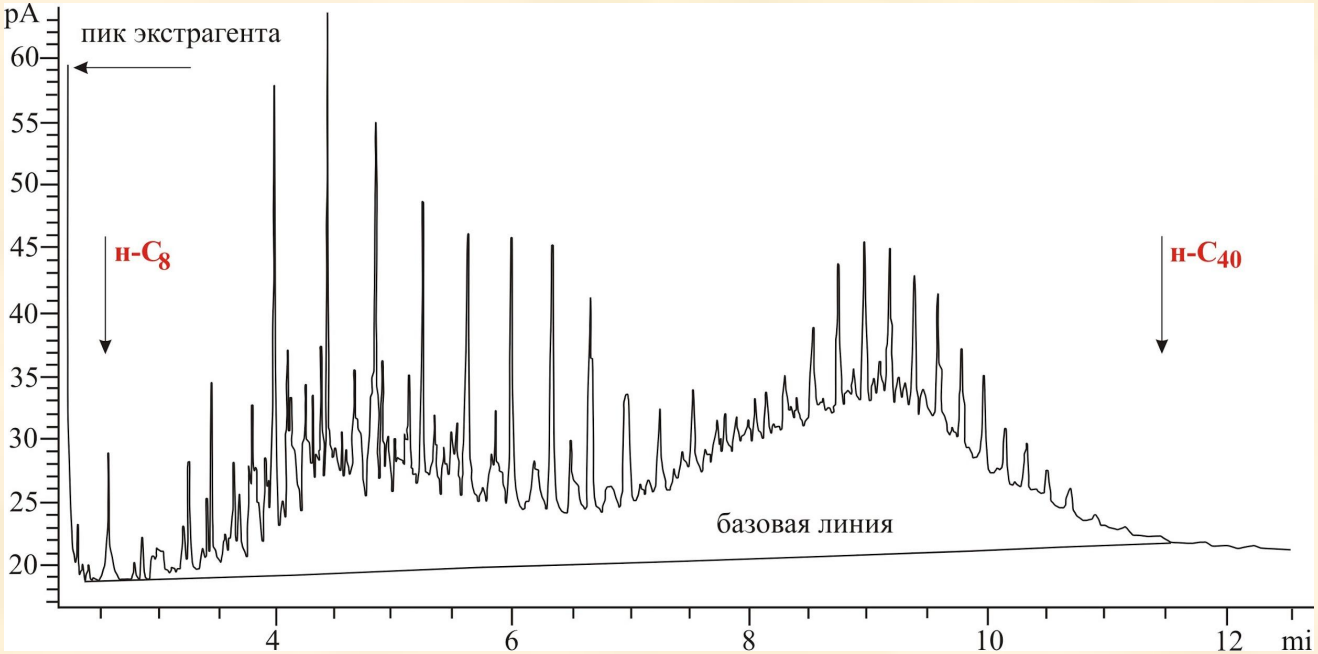




ОБРАЗЕЦ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА ГРАДУИРОВОЧНОГО РАСТВОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ

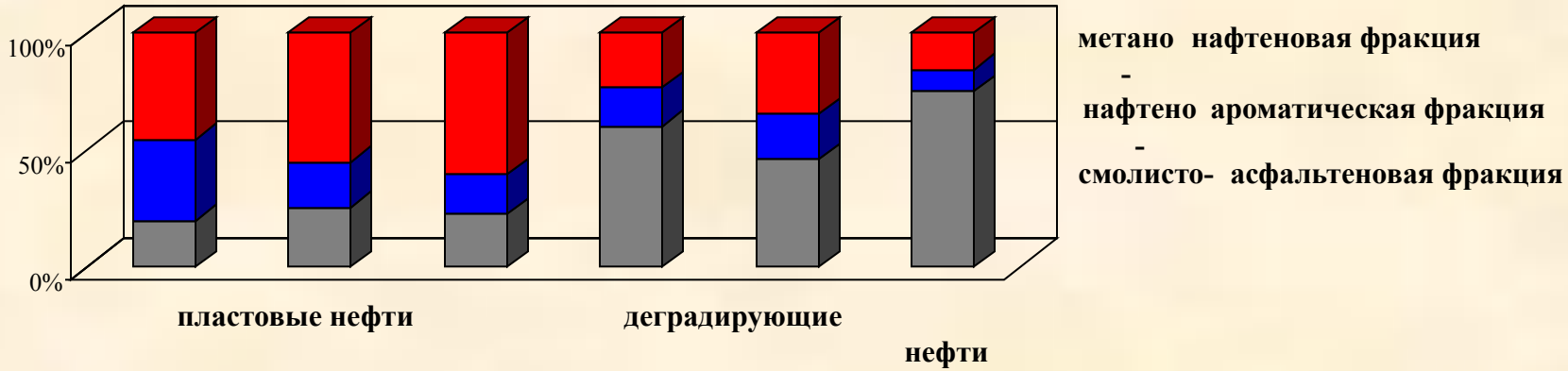


ОБРАЗЕЦ ХРОМАТОГРАММЫ ГРАДУИРОВОЧНОГО РАСТВОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ

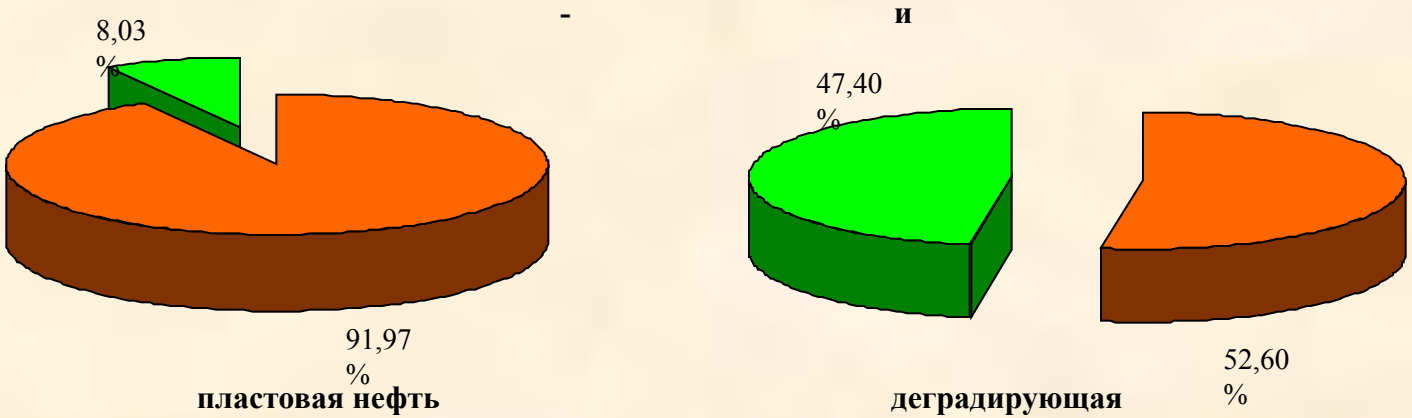


СОСТАВ ПЛАСТОВЫХ И ДЕГРАДИРУЮЩИХ НЕФТЕЙ

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

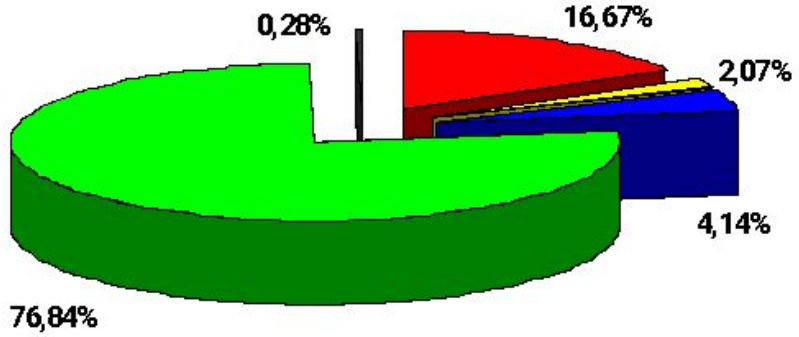
нефтепродукты 14,6 г/кг

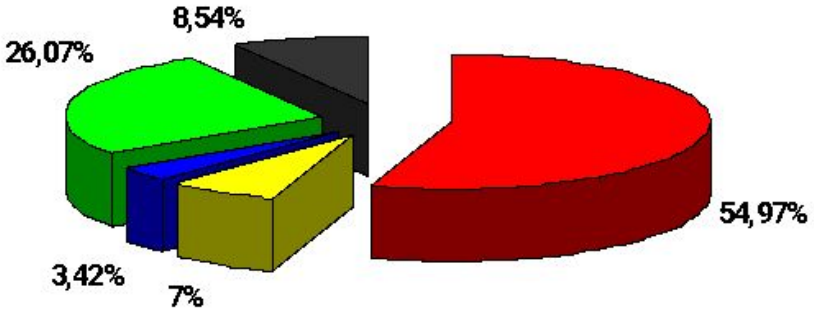
водная вытяжка торфяно-болотной почвы

аквабитумоиды 27,0 - 240,5 мг/дм3

нефтепродукты 2,9 - 28,8 мг/дм3

состав углеводородной (нефтепродуктовой фракции)





- алифатические УВ. Маркеры: изоалканы C_{10}-C_{43} с «торфяным» типом замещения, нерегулярные изопренаты C_{12}-C_{22};
- алифатические ненасыщенные УВ. Маркеры: изопреноиды $C \geq 22$;
- нафтеновые УВ. Маркеры: замещенные циклопентаны и циклогексаны с «торфяным» типом замещения; циклотетрадеканы

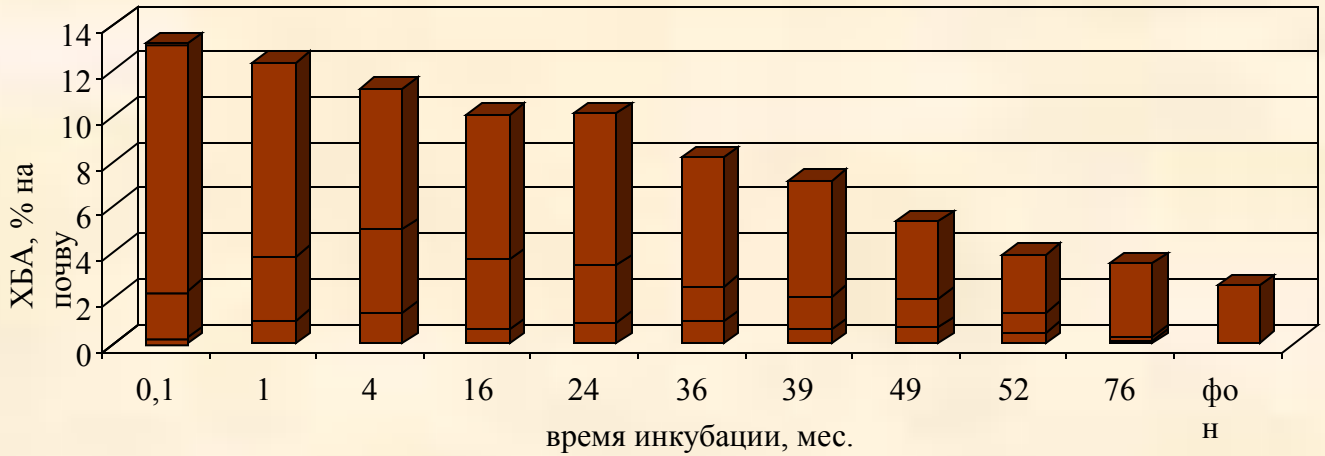
} **углеводороды (нефтепродукты)**

- кислородсодержащие соединения. Маркеры: алифатические кетоны C_3-C_{29}, сложные алифатические эфиры C_{19}-C_{69}, терпеноиды, стероиды;
- гетероатомные (азот-, сера-, фосфор- содержащие) соединения. Маркеры: аминокислоты, азотистые гетероциклы; эфиры фосфорной кислоты

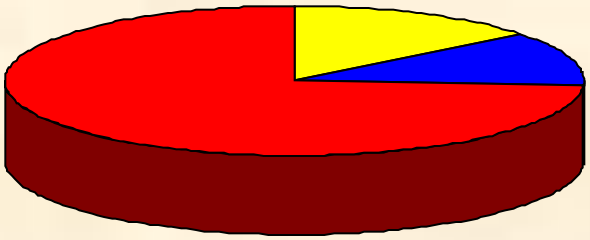
} **полярные соединения**

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ТИМОН И СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЙ ХЛОРОФОРМЕННЫХ БИТУМОИДОВ

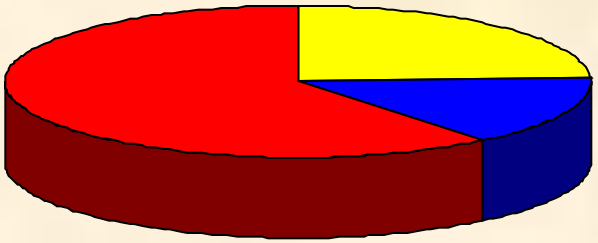
ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЙ И СОСТАВ НЕФТИ В ПОЧВАХ НАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА



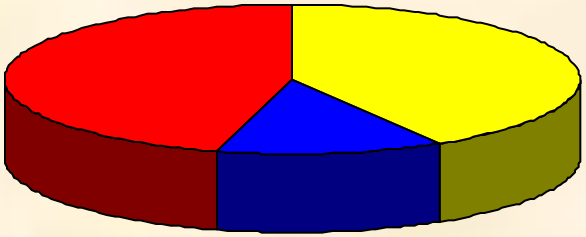
3 дня после внесения нефти



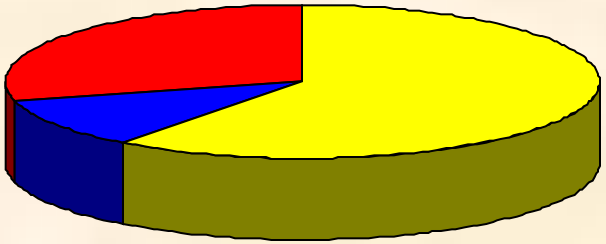
1 этап



2 этап



3 этап



метано- нафтеновая фракция нефтяных битумоидов нафтено- ароматическая смолисто- асфальтеновая

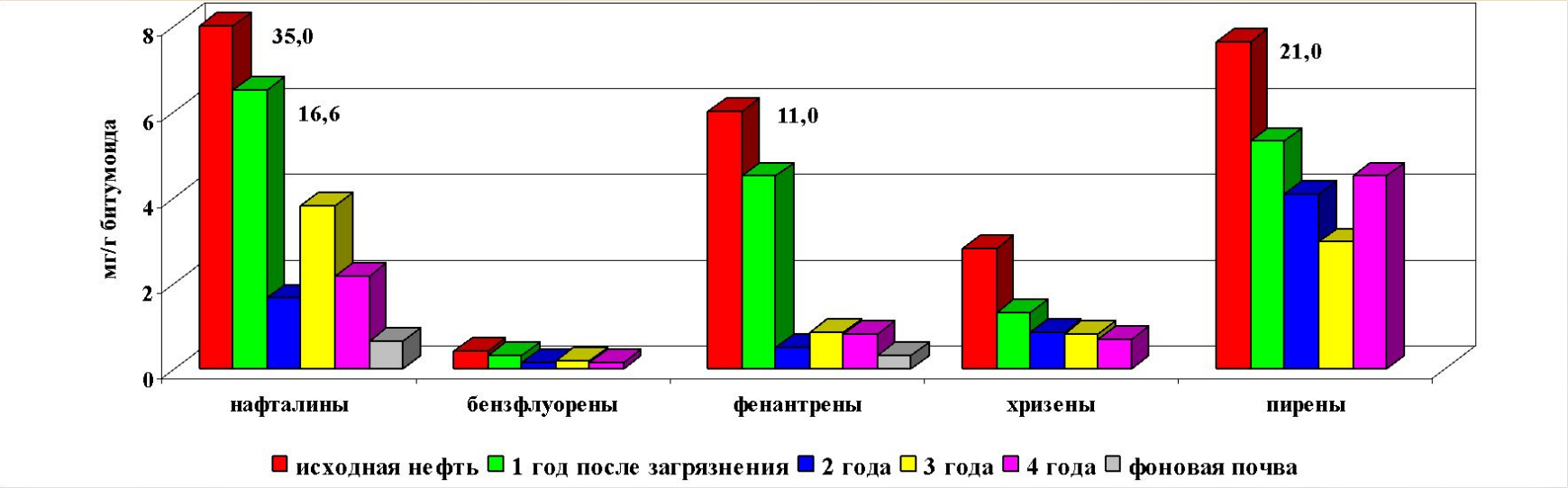
Геохимические показатели нефти и продукты ее трансформации:

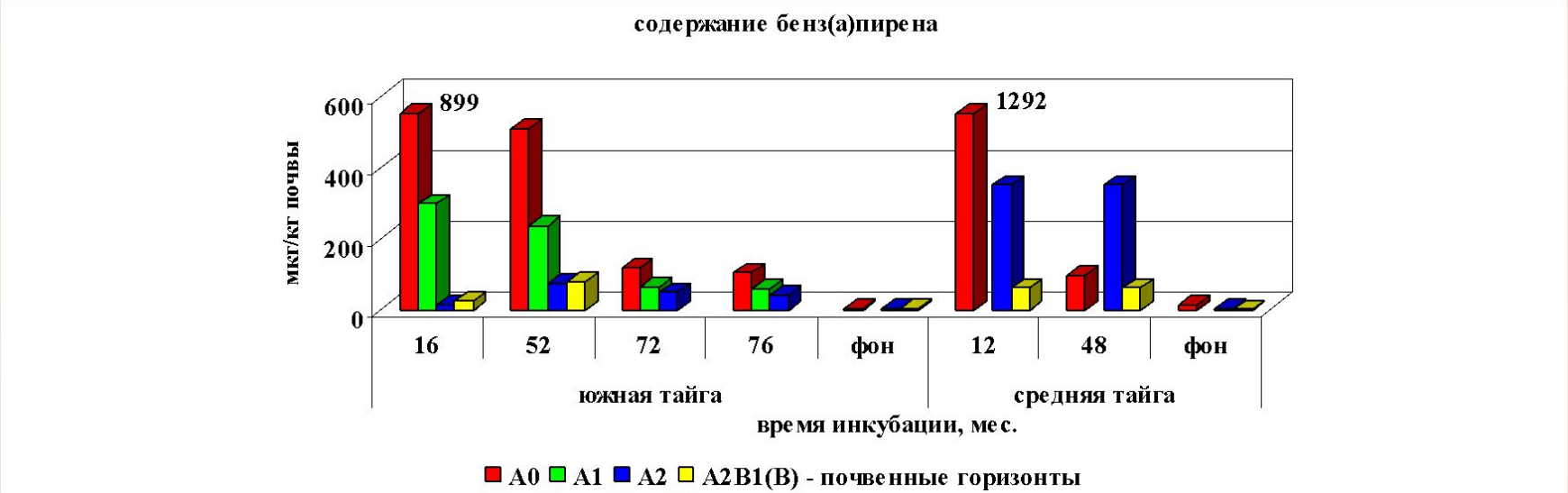
1 этап («свежее» загрязнение):
- стабильность и групповой состав;
- $К_{ок} << 0,5$;
- отсутствие $С_{12}$-$С_{15}$;
- ненасыщенные алканы, нафтены;
- окиси, спирты, простые эфиры;

2 этап («зрелое» загрязнение):
- снижение МНФ, стабильность НАФ, осмоление;
- снижение н-алканов на 53-74%;
- $К_{ок} < 0,5$
- гидрированные и триарены,
- оксосоединения, кислоты, сложные эфиры, тиолы;

3 этап («старое» загрязнение):
- доминирование САФ, незначительность МНФ и НАФ (до полного исчезновения);
- $К_{ок} = 0,5$-$1,0$
- БП, производные ПАУ (оксихиноны, фталаты);
- галогенированные УВ (хлорпарафины, диоксаны)

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ НАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ



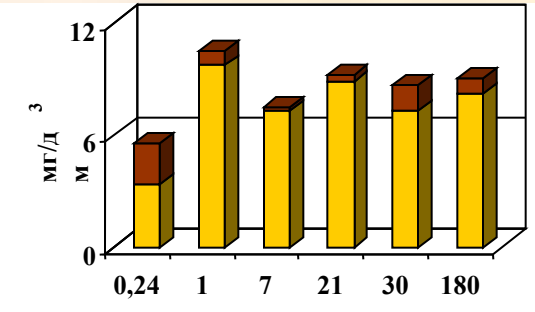


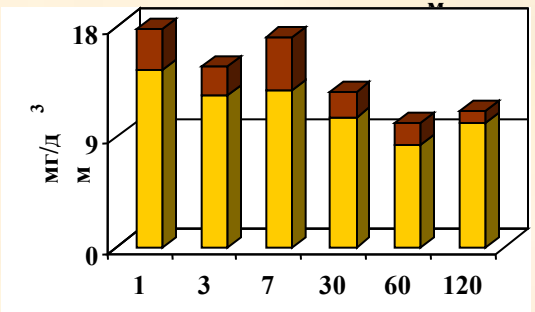
ЭВОЛЮЦИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ГИПЕРГЕНЕЗА ПРИВОДИТ К ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В КОМПЛЕКС УСТОЙЧИВЫХ БИТУМИНОЗНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ ВЫСОКОГО КЛАССА ОПАСНОСТИ (ОКСИХИНОНЫ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ И АЛИФАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, 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» **«Чашкинская нефть – вода»**

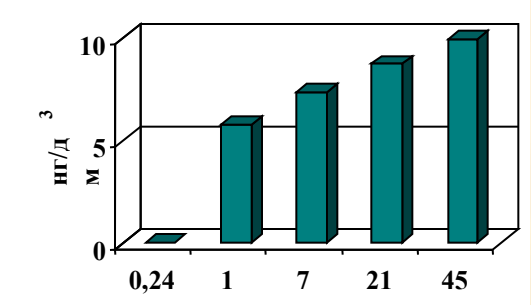
содержание аквабитумоидов и нефтеродуктов (мг/дм³)

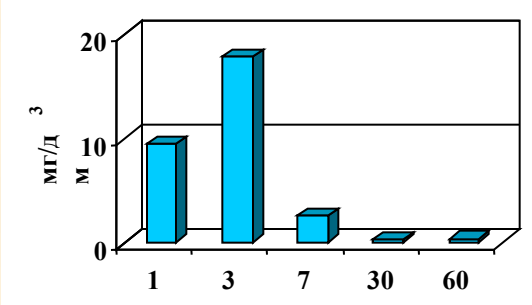




-
-аквабитумоиды
нефтепродукты

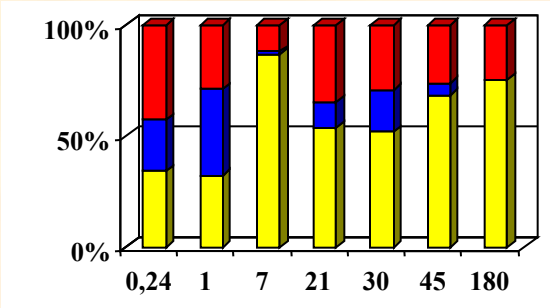
содержание ароматических углеводородов

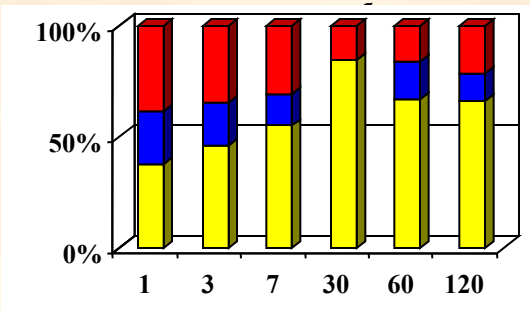




- бенз(а)пирен
- бензол и гомологи

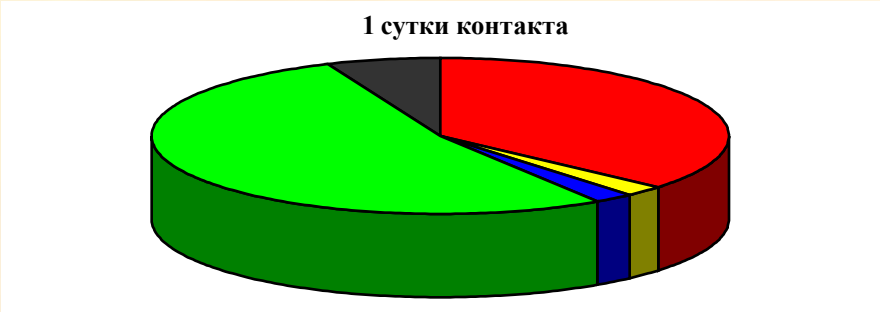
структурно-групповой состав нефтяных

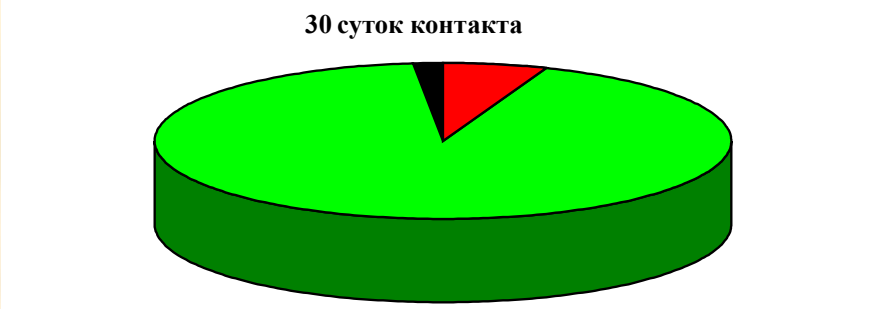


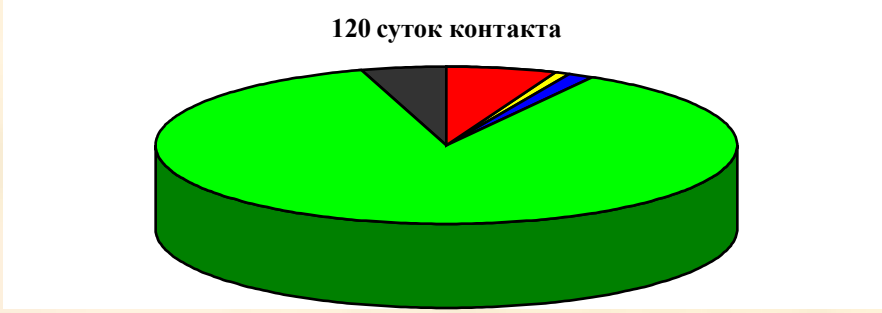


-метан -нафтеновая фракция
-о -ароматическая фракция
-нафтено -асфальтеновая фракция

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







- алканы, изопреноиды;
- алкены, алкины, алкаполиены;
- нафтены, арены ;

} нефтепродукты

- кислородные соединения (спирты, оксосединения, кислоты, эфиры);
- гетеросоединения (галоген-, серу-, азотсодержащие)

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТЕЙ И НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ (уровни содержаний и гигиенические нормативы)

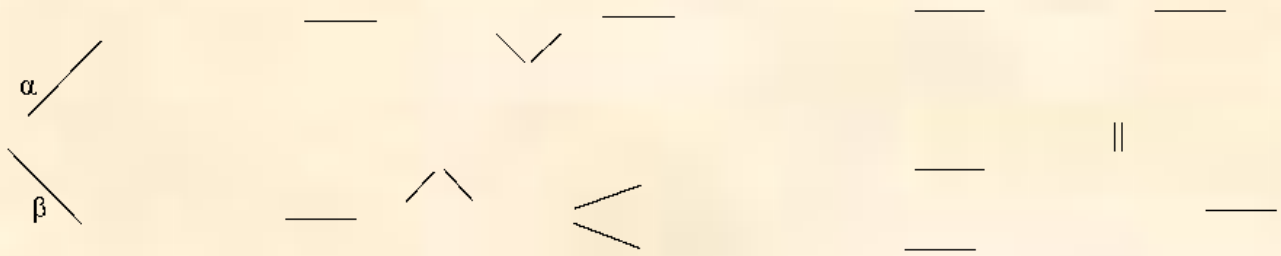
Химические вещества и группы		Содержание, (мг/дм^3) в лабораторных экспериментах	Гигиенические показатели (ГН 2.1.5.1315-03)		
			ПДК, мг/дм^3	ЛПВ	к.о.
регламентируемые показатели					
нефтепродукты		0,07-4,96	0,3	орг.	4
бензол и гомологи		0,01-28,72	0,01 (бензол)	с.-т.	1
3,4-бензпирен		$(0,1-10,1)\times10^{-6}$	1×10^{-6}	с.-т.	1
фенолы		0,01-0,10	0,1 (фенол) 0,004 (крезол)	орг. с.-т.	4 2
рекомендуемые показатели					
исходные структуры нефти	алифатические насыщенные УВ	0,08-2,02	отсутствуют		
	нафтеновые УВ	0,01-0,68	0,1 (циклогексан) 0,004 (норборнен)	с.-т. орг.	2 4
	нафталины	0,03-1,00	0,01 (нафталин)	орг.	4
активные трансформеры	ненасыщенные алифатические УВ	0,01-0,49	-		
	окиси, спирты, простые эфиры	0,04-0,26	0,005 (гептан-1-ол) 0,1 (нафт-1-ол)	с.-т. орг.	2 2
	альдегиды, кетоны	0,01-0,47	0,07 (пентандиаль) 0,04 (диметилбутанон)	с.-т. орг.	2 4
	сераорганические соединения	0,001-0,002	0,002 (пропентиол), отсутствие (тиоэфиры)	орг. общ.	3 3
	галогенированные УВ (стойкие органические загрязнители)	0,01-0,20	0,003 (1,1,1,9-тетрахлорнонан) 0,007 (1,1,1,11-тетрахлорундекан)	орг. орг.	4 4
	кислоты, сложные эфиры	0,02-9,51	2,0 (адипиновая кислота) 0,00001(додец-8-енилацетат)	с.-т. орг.	3 4
устойчиво-мобильные трансформеры	эфиры фталевой кислоты (стойкие органические загрязнители)	0,85-9,34	0,3 диметилфталат 0,2 дибутилфталат	с.-т. общ.	3 3
депонируемые комплексы	смолисто-асфальтеновые вещества	1,15-120,21	отсутствуют		

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

- нафтено-ароматическая фракция аквабитумоидов
- изо-алканы с «нефтяным» типом замещения, регулярные изопренаты ряда C_9-C_{26}
- ненасыщенные н- 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_{16}
- 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



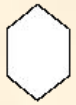


СХЕМА ПРЕОБРАЗОВАНИЙ АЛКАНОВ
(НА ПРИМЕРЕ ГЕКСАДЕКАНА)

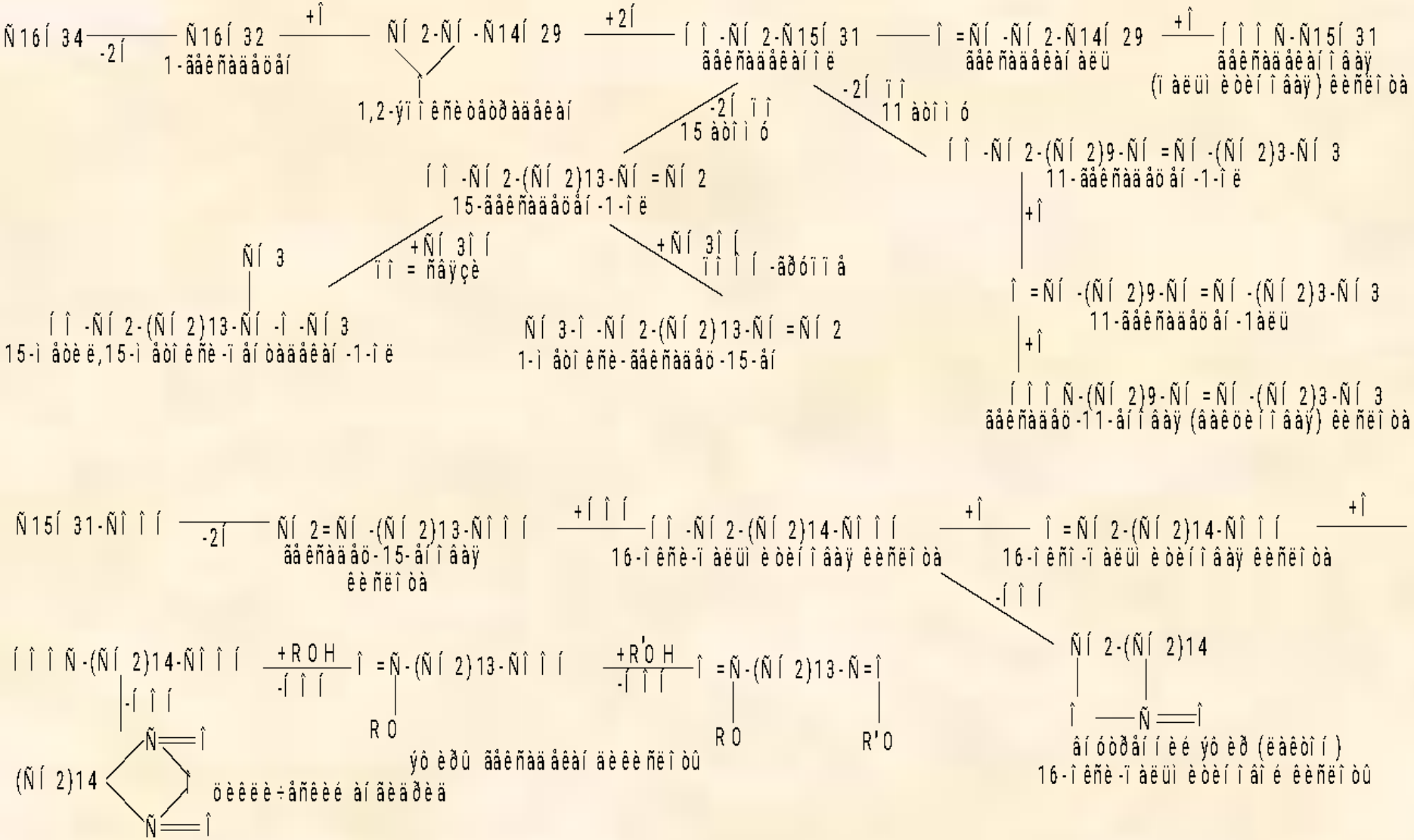
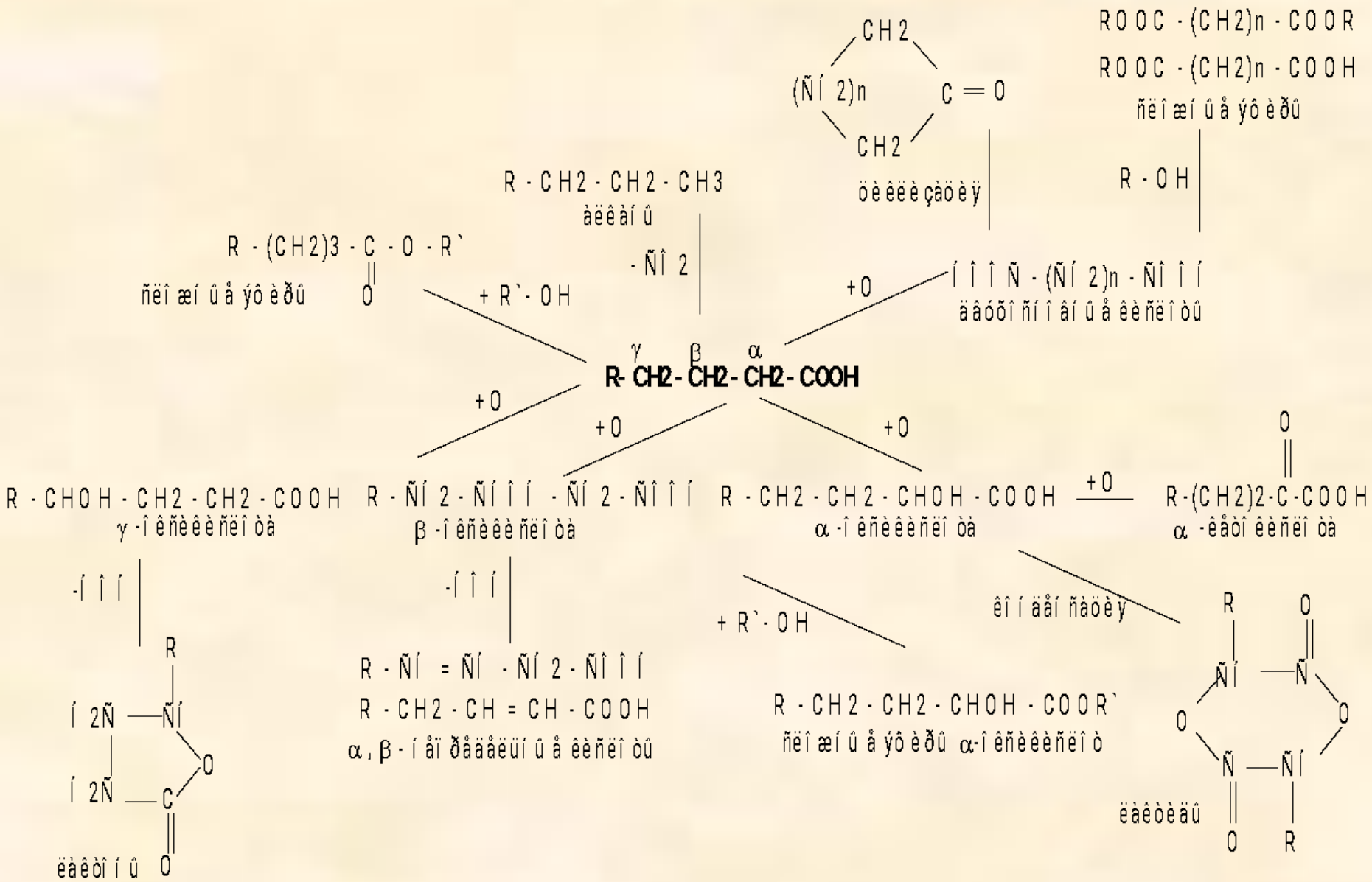
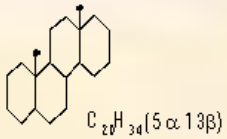


СХЕМА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОТ

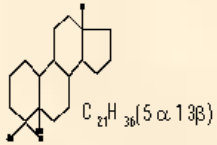


ПОЛИНАФТЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ НЕФТЕЙ И ТОРФОВ

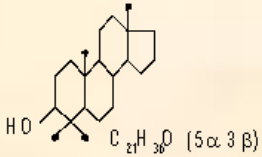
í åô òÿí û å ñòåðàí û



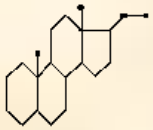
Ä -ãíî íàíäåðíñòàí



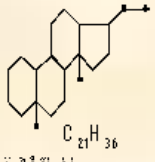
4,4-äèì åòèëàí äðí ñòàí
ï åðåãðóïï èðí áàí ì ûé



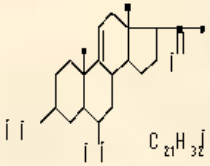
4,4-äèì åòèëàí äðí ñòàí -3-í ë



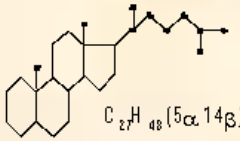
ï ðåãí àí



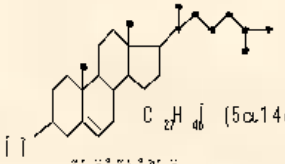
ï ðåãí àí
ï åðåãðóïï èðí áàì ì ûé



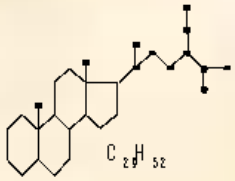
3,6-äèãåäðí éñèï ðåãí -9(11)-åí -20-í ì



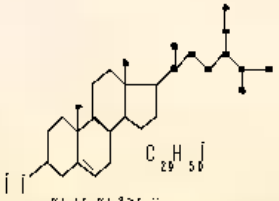
õí ëåñòàí



õí ëåñòåðí ë

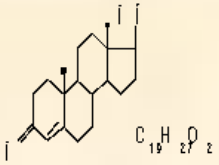


ñèòí ñòàí

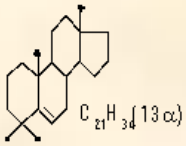


γ -ñèòí ñòåðí ë

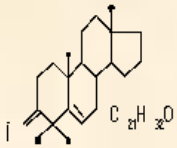
òî ðô ÿí û å ñòåðàí û



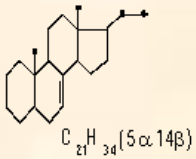
òåñòí ñòåðí ì



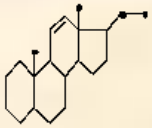
4,4-äèì åòèëàí äðí ñò-5-åí



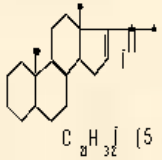
4,4-äèì åòèë-àí äðí ñò-5-åí -3-í ì



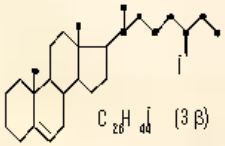
ï ðåãí -7-åí



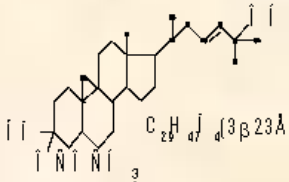
ï ðåãí -11-åí



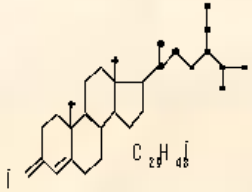
ï ðåãí -16-åí -20-í ì



26-í í ð-5-õí ëåñòåí -25-í ì



3,25-äèí ë-3-äöåòàò-9,19-öèêëî õí ëåñò-23-åí



ñòèã åñò-4-åí -3-í ì

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 битумоидов**

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:

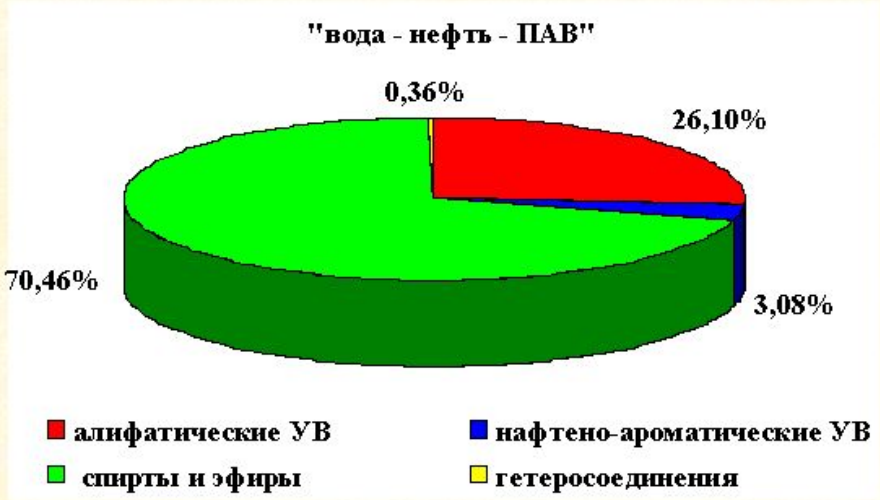
- **отождествление объекта аналитического контроля по его отображениям («отпечаткам пальцев») с предполагаемым источником нефтяного загрязнения**

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



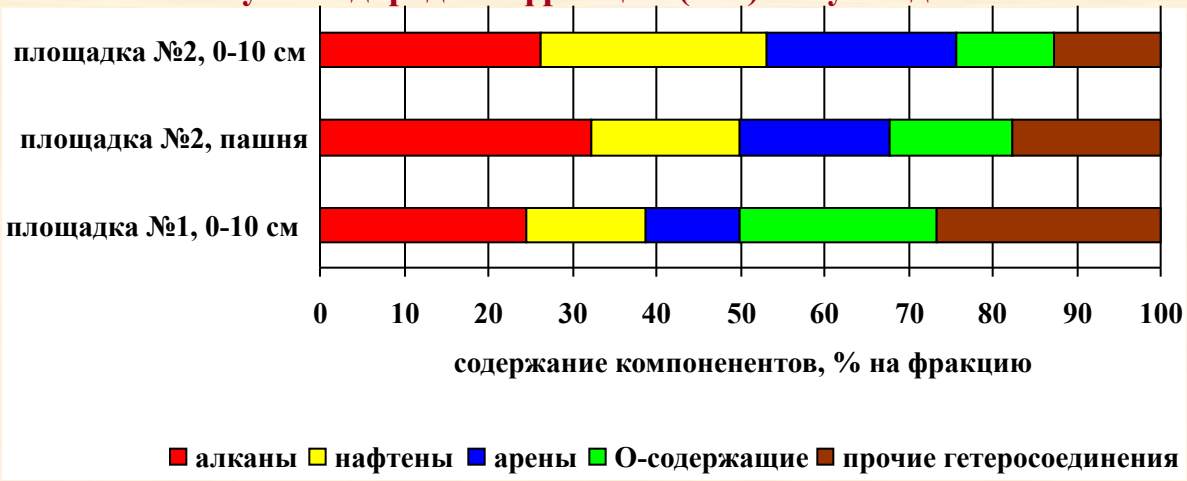
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЕЙ В ПОЧВО-ГРУНТАХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЭТАПА РЕКУЛЬТИВАЦИИ

ИК-спектры битумоидов почв

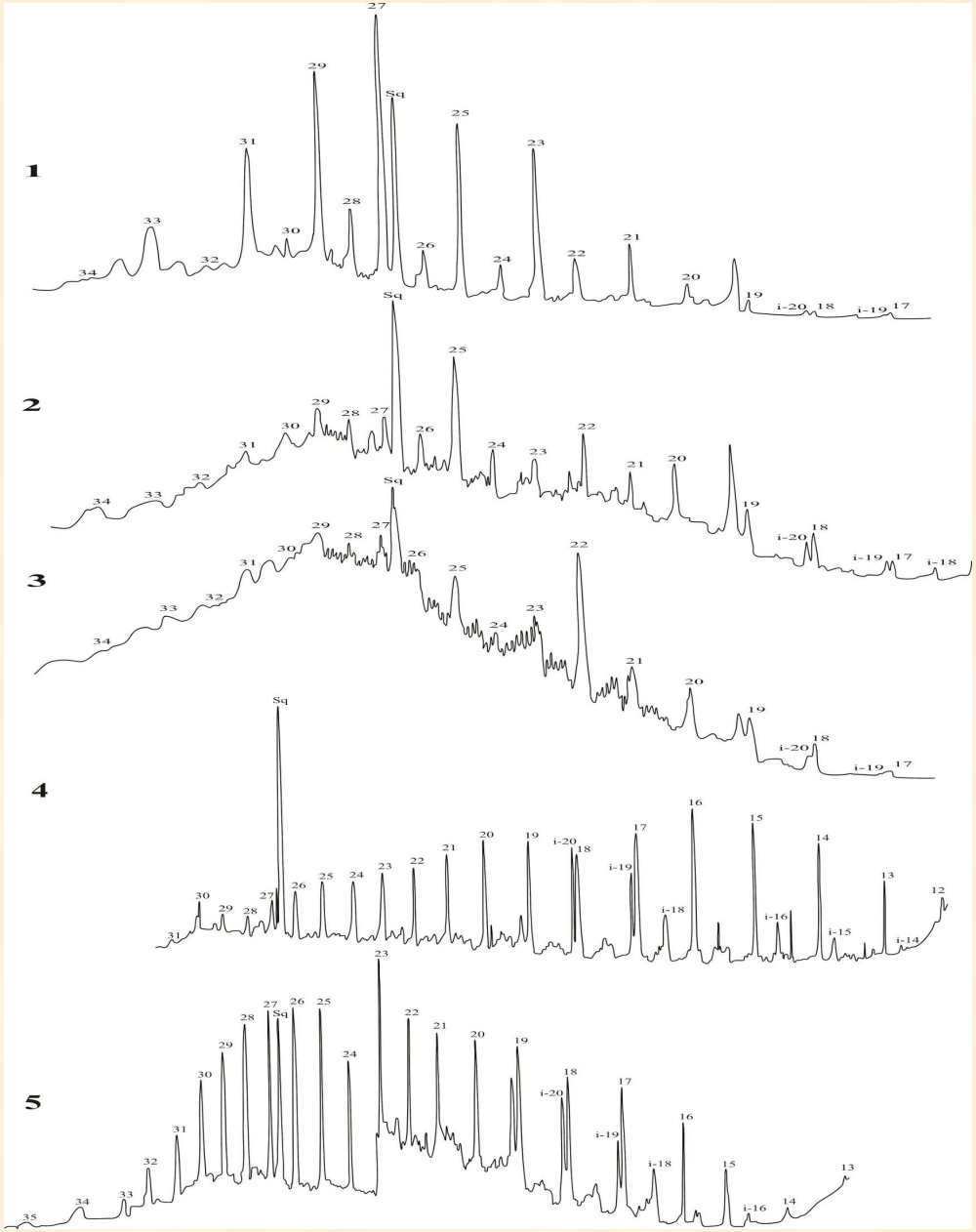
содержание и состав битумоидов почв и их водные вытяжки

Номер пробы	Место отбора	Глубина отбора, см	Почво-грунты					Водные вытяжки почво-грунтов	
			содержание, г/кг		структурно-групповой состав, % на ХБА			содержание, мг/дм^3	
			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	13,22	5,94	50,43	9,40	40,17	7,84	0,75
4		0-10	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



ХРОМАТОГРАММЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА



битумоиды торфа

битумоиды водной вытяжки торфа

битумоиды болотной воды

нефть

водная вытяжка нефти