

# «ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СОСТАВА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯ В ХОДЕ ЕГО ДЕГРАДАЦИИ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРНОГО РЕГИОНА»

Бутырин Роман Иванович<sup>1,2</sup>, Алиев Азим Энверович<sup>1</sup>, Кульков Михаил Григорьевич<sup>1,2</sup>, Салахинова Гульмира Темирхановна<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>АУ «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана», Ханты-Мансийск

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», Ханты-Мансийск

E-mail: butyrinroman@mail.ru

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная добыча, переработка, транспортировка нефти продуктов ее переработки на территории ХМАО-Югры ведет к неизбежному загрязнению окружающей среды. Неизбежность возникновения аварийных ситуаций требует понимания специфики процессов происходящих при попадании нефти (нефтепродуктов) в окружающую среду, а именно особенностей направления трансформации нефтезагрязнения, скорости и кинетики происходящих процессов. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования динамики процессов деградации нефтяных загрязнений в условиях северных регионов, выявления давности и источников разливов, подбора оптимальных параметров для ремедиации нефтезагрязненных территорий. Безусловно, в мировой практике известно немало работ по изучению изменения состава нефтяных загрязнений с течением времени, вместе с тем, основной массив полученных данных связан именно с морскими разливами в субтропическом и тропическом климате. Несмотря на высокую ценность полученных результатов, они мало пригодны для понимания процессов, происходящих при разливах нефти в субарктических регионах, поскольку процессы изменения состава нефти зависят главным образом от климатических особенностей региона и разнообразия микроорганизмов.

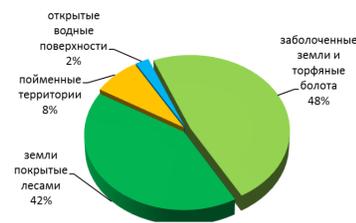
## ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ

Наблюдение, характеристика и выявление закономерностей процессов трансформации состава компонентов нефтяного загрязнения в ходе его естественной деградации на групповом, фракционном и молекулярном уровнях с привлечением наиболее современного лабораторного оборудования.

- Задачи:
- Подготовка экспериментальной площадки и моделирование разливов нефти
  - Отбор и исследование образцов н/з почвы
  - Комплексная интерпретация по результатам мониторинга

## РАЙОН ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве района проведения эксперимента был выбран г. Ханты-Мансийск, который находится в среднетаёжной зоне Западной Сибири, характеризуется сложными климатическими условиями (короткое лето, ранние осенние и поздние весенние заморозки, короткий безморозный период), относится к субарктическим регионам с крайне медленной степенью самовосстановления экосистем и является столицей одного из крупнейших нефтедобывающих регионов мира, здесь добывается около 55% российской и более 6% общемировой нефти. Согласно единому государственному реестру почвенных ресурсов, не менее 30% почвенного фонда ХМАО-Югры приходится на различного рода торфяные почвы, а если говорить о территориях лицензионных участков ХМАО-Югры выделенных для добычи нефти, то около 48% территорий приходится на заболоченные земли и торфяные болота.



% от общей площади участков (Лопатин, 2009)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЛОЩАДКА

При подготовке площадки для проведения модельных разливов нефти постарались обеспечить условия проведения эксперимента максимально приближенные к естественным. Для разлива использовали нефть южной части Приобского месторождения (пласты АС10,12), разлив производили на торфяную почву. Торфяная почва была тщательно гомогенизирована и помещена в боксы (около 160 кг/боксы) на поверхность грунта произведен модельный разлив нефти, из расчета 10 л нефти на один бокс с торфяным грунтом. Таким образом, в каждом боксе, с учетом вышеуказанной массы грунта, объема и плотности нефти была создана ориентировочная концентрация нефти 50-55 г/кг естественно влажного грунта (или 5,0-5,5 масс. %), при условии равномерного распределения нефти по всему объему грунта.



Эксперимент с модельными разливами проводили с разбивкой на II этапа. I этап начат осенью 2022 г. На данном этапе разлив был произведен в один бокс для наблюдения за трансформацией нефтезагрязнения в естественных условиях. В течение года с заранее установленной периодичностью отбирались образцы и исследовались в лаборатории. На II этапе был произведен разлив сразу в четыре бокса, один также для наблюдений в естественных условиях, а в три другие были внесены добавки в виде биопрепарата нефтедеструктора и комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений чтобы оценить возможности и перспективу применения такого метода ремедиации нефтезагрязненных территорий в климатических условиях северного региона.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (I этап)

Предварительно перед разливом был исследован образец нефти для оценки физико-химических и молекулярных параметров источника загрязнения, чтобы в дальнейшем оценить динамику изменения его состава. Также предварительно были отобраны образцы торфяной почвы с целью оценки фонового уровня содержания УВ.

### Основные физико-химические параметры нефти

Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	Молекулярная масса, г/моль
0,8656	13,855	11,993	242,61

### Содержание топливных фракций, % масс. на сырую нефть

Бензиновая (до 200 °С)	Керосиновая (200-300 °С)	Масляная и газойлевая (300-500 °С)	Остаток (500 °С+)
21,0	15,4	29,3	34,3

## ПАРОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ УВ

Анализ динамики изменения состава летучих соединений проводился методом парофазной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. На масс-хроматограммах каждой пробы нефтезагрязненной почвы и нефти-загрязнителя идентифицируется 144 индивидуальных УВ компонента классов: н-алканы; изо-алканы; циклоалканы; моноароматические УВ)

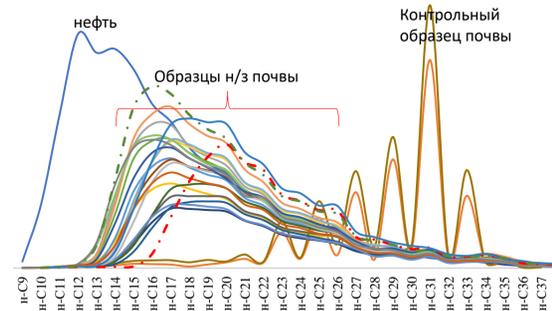
При рассмотрении динамики соотношений по классам УВ, выявлено, что наибольшее изменение претерпели ароматические компоненты (в 12 раз), а наименьшее - циклоалканы (5,5 раз).



## АНАЛИЗ НЕЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

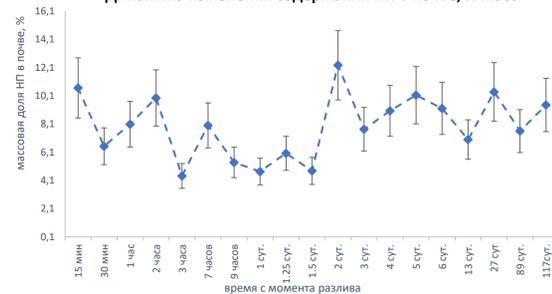
Методом ГХ-ПИД исследованы хлороформенные экстракты образцов н/з торфа, в составе которых идентифицированы индивидуальные УВ: н-алканы и и-алканы. Рассмотрение указанного набора соединений проводилось с помощью количественной характеристики в виде площади пика (произведение интенсивности аналитического сигнала на время элюирования) с последующим сравнением различных комбинаций соотношений площадей пиков отдельных УВ соединений, такие как П/Ф;  $K_i = (П+Ф)/(н-C17+н-C18)$ ;  $\Sigma$  н-алк+П+Ф; н-C31/н-C29; н-C31/н-C20.

## Распределение н-алканов в составе исследованных образцов

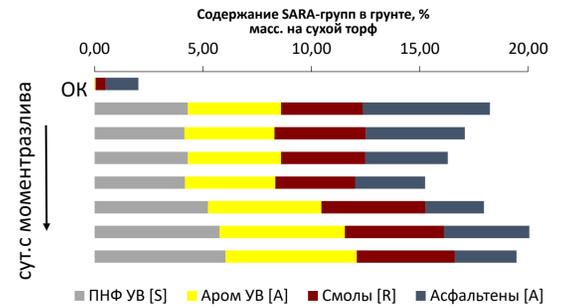


Мониторинг изменения массовой доли нефтепродуктов в почве осуществляли согласно ПНД Ф 16.1.38-02

## Динамика изменения содержания НП в почве, % масс.



Мониторинг изменения группового состава нефтезагрязнения проводится с использованием метода ЖАХ, которая включает разделением экстракта на 4 группы компонентов (SARA-анализ), с определением их массовой доли на сухой торф; ТСХ-ПИД



## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (II этап)

Динамику изменения массовой доли нефтепродуктов в боксах с добавлением биопрепарата и удобрений оценивали согласно ПНД Ф 16.1.38-02 (ГХ) и ПНД Ф 16.1.2.2.22-98 (ИК-спектроскопия)

Сут. с момента разлива	Весна (ест. усл.)		Препарат + удобрения		Удобрения		Биопрепарат	
	% масс.							
	ГХ	ИК-спектроскопия	ГХ	ИК-спектроскопия	ГХ	ИК-спектроскопия	ГХ	ИК-спектроскопия
2	11,3	10,4	10,5	12,3	10,8	11,1	13,1	10,4
25	14,5	13,9	14,7	12,5	12,4	13,3	13,7	12,4
52	5,5	6,1	5,8	7,4	3,6	5,9	9,9	10,1
86	5,9	6,4	17,3	14,3	8,9	10,0	8,1	9,0
114	6,3	6,8	12,4	10,6	14,6	16,4	12,4	12,2
147	-	20,40	-	14,54	-	12,34	9,82	12,72

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках этой работы приведены сведения о промежуточных результатах наблюдения за трансформацией нефтезагрязнения в условиях северного региона. Что касается результатов наблюдения по I этапу, то за описываемый период в составе «нелетучей» части н/з не выявлено значительных изменений состава, что может говорить о том, что известные факторы деградации (испарение, выветривание, УФ-излучение, метаболизирование бактериями нефтедеструкторам и т.д.) не оказали существенного влияния на состав, а разброс и колебания значений обусловлены неравномерностью смоделированного загрязнения, спецификой пробоподготовки образцов перед исследованием, к тому же торфяные почвы являются сложными объектами с точки зрения проведения аналитического контроля т.к. характеризуются высокой степенью неоднородности и высокой долей углеводов почвенного происхождения в общем количестве извлекаемых из загрязненной почвы нефтепродуктов. Что касается летучих компонентов, то было зафиксировано изменение в составе легких УВ с привязкой ко времени с момента разлива. Наиболее явное изменение состава фиксируется спустя две недели с момента разлива (по соотношению C12/C7 для каждого класса соединений) для ароматических УВ (12 раз), наименьшее - циклоалканы, отмеченный выраженный тренд по ароматическим УВ может быть связан с существенно большей растворимости низкомолекулярных аром. УВ относительно парафиновых и нафтеновых УВ. На II этапе эксперимента проведена оценка эффективности применения препарата нефтедеструктора, для контроля применяли два природоохранных регламента по ароматическим УВ массовой доли нефтепродуктов. По результатам контроля за пять месяцев наблюдения не было выявлено положительной динамики по уменьшению массовой доли нефтепродуктов под воздействием препарата и удобрений. Однако стоит отметить, что применяемые в данном случае методики подразумевают определение валового содержания НП, для подтверждения результатов необходимо провести детальные ГХ-МС исследования, чтобы оценить оказал ли препарат воздействие на отдельные группы и классы УВ. Также предварительные результаты могут говорить о необходимости внесения корректировок и правок в технологический регламент внесения препарата (объем/кратность внесения/агротехнические мероприятия).