

*С.М. Чивилев, М.В. Прозорова, И.В. Матвеев, С.В. Корнева, В.Г. Пчелинцев, А.А. Солодов.*  
*ЗАО «Экопроект», 192019, С.-Петербург, наб. Обводного кан., 24А, оф.33,  
ecopro@ecopro.spb.ru.*

В публикации приводятся обобщенные данные исследований за период 2003-2004гг. в нефтегазоносных районах Томской области. Пробы почв и донных отложений отбирались на незагрязненных фоновых территориях. Результаты химического анализа проб показывали высокое содержание нефтепродуктов в органогенных отложениях - до 2460 мг/кг в донных отложениях и 2200 мг/кг в почвах. Наиболее возможной причиной такого высокого содержания «нефтепродуктов» в незагрязненных пробах, по нашему мнению, является несовершенство методики определения нефтяных углеводородов в грунтах.

Анализ содержания нефтепродуктов в донных отложениях и почвах выполнялся в Сетевой лаборатории анализа и мониторинга окружающей среды (СЛАМ) МПР России по Томской области согласно аттестованной методике ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии».

Метод инфракрасной спектрометрии основан на идентификации состава органического вещества на основе его спектра поглощения в инфракрасной области. Органические молекулы поглощают ИК-излучение, частота которого совпадает с собственной частотой колебаний атомов молекулы. Каждый тип ковалентных связей в органической молекуле имеет собственную частоту колебаний и поглощает ИК-излучение определенной, характерной для данного типа связи частоты (длины волны). Зная положение полос поглощения различных связей и групп в ИК спектре, можно с помощью этого спектра установить, имеются ли в исследуемом веществе те или иные фрагментные структуры (Вайзман, 1995).

В нефтепродуктах в диапазоне волновых чисел (длины волн) 2860, 2930 и 2960 см<sup>-1</sup>

наблюдаются три характеристические полосы поглощения, обусловленные наличием в углеводородах нефти структурных групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ . Методика определения нефтепродуктов в природных средах (воде, почве и грунтах) основана на их экстракции из изучаемого материала четыреххлористым углеродом ( $\text{CCl}_4$ ), отделении нефтепродуктов от полярных углеводородов и воды в колонке с оксидом алюминия и дальнейшем спектрофотометрическом определении содержания нефтепродуктов по интенсивности поглощения инфракрасного излучения на заданных длинах волн. Благодаря своей простоте, методика определения нефтепродуктов по инфракрасным спектрам широко используется в Европе и России. Однако этот метод не избирателен и с его помощью определяют не только нефтепродукты как таковые, но и многие другие органические соединения иного происхождения (Другов Ю.С., 2000).

По данным ряда исследований, проводившихся в нефтегазоносных районах Западной Сибири (Шор, Хуршудов, 2000; Бачурин и др., 1998), содержание нефтепродуктов в разных типах почв и донных отложений имело положительную зависимость от общего содержания в образцах органического вещества. Обычно максимальные концентрации нефтепродуктов фиксировались в торфяных отложениях, что связано не только с их высокой сорбционной способностью, но и присутствием сингенетических органических веществ, которая определялась как «нефтепродукты».

В аналитическом понимании к нефтепродуктам относят неполярные и малополярные соединения, растворимые в гексане (Гольдберг В.М. и др., 2001). В состав нефти входят следующие углеводороды:

- *Алканы (парафины)* – предельные углеводороды с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Обычное содержание алканов в нефти составляет 15-55%;
- *Циклоалканы* – нафтеновые углеводороды с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , насыщенные циклические углеводороды ряда циклопентана и циклогексана, а также более сложные полициклические соединения от 2 до 5 циклов в молекуле.. В наибольших количествах в нефти присутствуют метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан. По массе на долю нафтенов приходится 30-55%;
- *Ароматические углеводороды (арены)* – непредельные циклические соединения ряда бензола. Общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n-m}$ , где  $n \geq 6$ ,  $m \geq 6$  - четное число. Ароматические соединения с несколькими бензольными кольцами называют полициклическими ароматическими углеводородами. По типу соединения бензольных колец различают ПАУ с неконденсированными и конденсированными бензольными кольцами (нафталин, фенантрен, антрацен, бенз(а)пирен и др.). В нефтях содержатся и гибридные углеводороды, включающие не только ароматические циклы и алкановые цеп, но и насыщенные циклы (аценофтен, флуорен). Содержание в сырых нефтях ароматических углеводородов составляет до 15-55 % (Богомолов А.И., Гайле А.А. и др., 1995);

- *Асфальтены и смолы* - гетероциклические и алифатические углеводороды, состоящие из 5 – 8 циклов. В этих соединениях крупные фрагменты связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы – S, O, N – в функциональных группах: карбонильной, карбоксильной и меркаптогруппе. Содержание в сырых нефтях от 2 до 15%.

Состав органической части торфа условно делят на следующие группы веществ (Тюремнов С.Н., 1976):

- Вещества, извлекаемые органическими растворителями (битумы);
- Вещества, извлекаемые из торфа водой, а также вещества, растворяющиеся в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот (водорастворимые и легкогидролизуемые вещества, целлюлоза);
- Гуминовые вещества, извлекаемые из торфа раствором щелочи (гуминовые и фульвокислоты);
- Негидролизуемые вещества.

Из перечисленных групп органических веществ торфа, различающихся по методам их экстракции, нас будут интересовать битумы. При экстракции нефтепродуктов из почвы или донных отложений четыреххлористым углеродом из образцов торфа наряду с нефтепродуктами частично переходит в экстракт и эта группа соединений. В торфяных битумах содержатся парафиновые, терпеновые и ароматические углеводороды, а также кислородсодержащие соединения и спирты, кислоты и эфиры (Раковский В.Е., 1959 по Тюремнову, 1976). При анализе такого экстракта методом инфракрасной спектроскопии углеводороды торфяных битумов будут определяться как «нефтепродукты».

Содержание битумов в торфе зависит от его типа и степени разложения.

Битуминозность торфа верхового типа значительно выше, чем низинного. Нижний предел содержания битумов у торфов обоих типов примерно одинаков (1.2 %), а верхний у торфа низинного типа равен 12.5%, верхового – 17.7 %. В торфе верхового и переходного типов наблюдается прямая зависимость содержания битумов от степени разложения. Наиболее битуминозными являются пушицевые, сосново-пушицевые и пушицево-сфагновые виды торфа верхового типа (Тюремнов, 1976). На территории Васюганской торфяно-болотной провинции наибольшее распространение имеют торфа верхового типа – фускум-торф и комплексный вид торфа (Архипов В.С., Маслов С.Г., 1998). Фускум-торф характеризуется низкой степенью разложения и невысоким содержанием битумов (в среднем, 4.2 %). Однако такой уровень содержания битумов в торфе (42 г/кг) является вполне достаточным, чтобы при анализе нефтепродуктов в незагрязненных образцах торфа получать очень высокие с точки зрения оценки загрязнения значения содержания «нефтяных» углеводородов.

Таким образом, для геохимической характеристики исходного состояния территории лицензионных участков будет неизбежно высокое содержание нефтепродуктов в органогенных почвах и донных отложениях. Эти значения следует принимать как фоновые для данных типов почвогрунтов при оценке возможного загрязнения нефтью при освоении участка.

Усредненные данные по результатам обследования в 2003-2004 годах для разных типов почв и донных отложений на незагрязненных территориях представлены в таблице 1. Для получения усредненных данных были использованы результаты анализов 52 почвенных образцов и 25 образцов донных отложений. Концентрации нефтепродуктов для почв приведены для верхнего горизонта.

При анализе полученных данных прослеживается явная связь содержания углеводов и органического вещества в почвах или донных отложениях. При сопоставлении данных была использована обратная характеристика – зольность почв и донных отложений. Коэффициент корреляции между величинами зольности и содержания нефтепродуктов в образцах незагрязненных почв и грунтов составил -0.887 при  $p < 0.001$ . Эту взаимозависимость можно аппроксимировать логарифмическим уравнением вида:

$$HC = 1993.89 - 897.33 \cdot \log_{10} Z,$$

где HC – содержание углеводов нефтяного ряда (мг/кг), Z – зольность (%)

Графически зависимость представлена на рисунке 1.

Полученные данные были разбиты на следующие группы по генетическим признакам и величине зольности почв и донных отложений:

- болотные торфяные почвы;
- минеральные почвы;
- донные отложения болотных озер;
- отложения малых внутриболотных рек;
- речные минеральные наносы.

Для каждой из этих групп характерна своя средняя величина зольности и связанная с ней средняя величина содержания углеводов, определяемых как

«нефтепродукты».

Величины среднего содержания нефтепродуктов для выделенных типов почв и донных отложений следует считать «фоновыми», характерными для ненарушенного состояния почв и донных отложений.

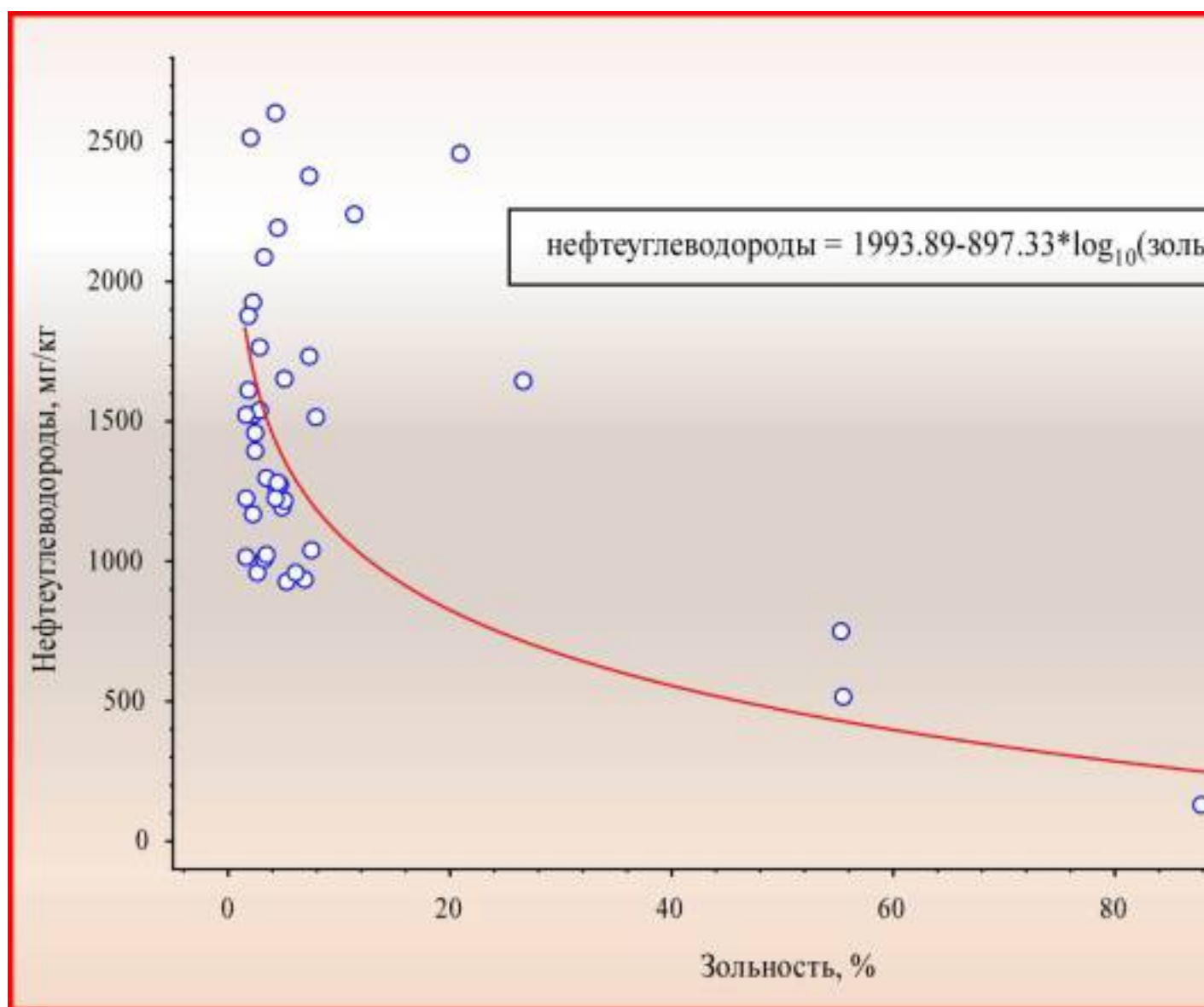


Рисунок 1. Связь содержания углеводородов нефтяного ряда в почвах и донных отложения с зольностью

# ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Таблица 1. Содержание нефтепродуктов в почвах и донных отложениях на незагрязненных территориях лицензионных участков (по данным обследования 2003-2004 гг.)

Тип почвы/ донных отложений	Содержание нефтепродуктов, мг/кг		
	Min	Max	Среднее±m
Болотные торфяные почвы	985.9	2515.0	1483.8±82.6
Минеральные почвы	25.0	313.5	122.4±14.2
Донные отложения болотных озер (торф)	933.4	2610.8	1696.3±207.3
Отложения малых внутренних рек	516.1	752.7	635.9±116.8
Речные минеральные почвы	25.0	401.2	164.3±24.6

## Литература.

1. Архипов В.С., Маслов С.Г. Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири. // Химия растительного сырья. 1998, № 4. С. 9-16.
2. Бачурин Б.А., Авербух Л.М., Одинцова Т.А. Особенности нефтезагрязнения природных геосистем Западной Сибири // Горные науки на рубеже 21 века: Материалы международной конференции, Екатеринбург, 12-19 сент.1997. Екатеринбург, 1998. С.400-408.
3. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др. Химия нефти и газа. СПб, 1995. 448 с.
4. Вайзман Франк Л. Основы органической химии. СПб, 1995. С.280-281.

5. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М., 2001. 125 с.
6. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. СПб, 2000. С.96, 272-273.
7. Раковский В.Е. Химия пирогенных процессов. Минск, 1959. 208 с.
8. Тюремнов С.Н. Торфяные месторождения. М., 1976. С.209.
9. Шор Е.Л., Хоршудов А.Г. Оценка средних фоновых концентраций нефтепродуктов в поверхностных водах нефтяных месторождений Нижневартовского района //Исследования эколого-географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России: Теория, методы и практика. Нижневартовск, 2000. С. 147-148.