

УДК 502:504

Сергей Алексеевич БузмаковПермский государственный национальный
исследовательский университет,
614990, Пермь, Букирева, 15
e-mail: lep@psu.ru**Sergei A. Buzmakov**Perm State University
15, Bukireva st., Perm, 614990

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ПРИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МИГРАЦИЯХ В КАРСТОВЫХ РАЙОНАХ

Рассматриваются вопросы миграции нефти в карстовом районе и последствия загрязнения почвенно-земельного покрова для установления источников и масштабов поступления углеводородов. На основе полевого обследования территории, отбора проб почв водоохранной зоне водохранилища были отобраны пробы почв. Пробоотбор проведен по равномерной случайно упорядоченной сетке размером 0,1x0,1 км. Внутри каждой ячейки сетки выбиралась ключевая (пробная) площадка, которая располагается в местах с наиболее характерными условиями местности. Всего выделено 30 пробных площадок размером 10x10 м. Проводилась камеральная и статистическая обработка почвенных данных, результатов лабораторных исследований, геоботанических сборов. В итоге разработана геоинформационная база данных, содержащая данные о состоянии почвенного покрова исследуемой территории. На её основе составлены картограммы содержания загрязняющих химических веществ в почве. Основное загрязнение земель нефтепродуктами происходит вдоль береговой линии залива и в районе карстовой воронки, находящейся в 30 м от границы водного объекта. Водоохранилище и карстовые полости на суше можно рассматривать как вторичные источники загрязнения. Постоянное поступление углеводородов свидетельствует о преобладании глубоких источниках миграции нефти.

Ключевые слова: углеводороды, миграция, техногенная трансформация, почва, грунт, карст, воронка, нефть, загрязнение.

SOIL POLLUTION AT HYDROCARBON MIGRATIONS IN THE KARST AREAS

The issues of oil migration in the karst region and the consequences of soil pollution to determine the sources and extent of hydrocarbon inflows are considered. On the basis of a field survey of the territory, sampling of soils in the water protection zone of the Kama reservoir in the area of Zuyat village, soil samples were taken. Sampling was carried out on a uniform randomly ordered grid measuring 0.1 x 0.1 km. Inside each grid cell, a key (trial) site was selected, which is located in places with the most characteristic terrain conditions. A total of 30 test sites with a size of 10x10 m were allocated. Office and statistical processing of soil data, laboratory research results, and geobotanical collections was carried out. As a result, a geoinformation database was developed containing data on the state of the soil cover of the study area. On its basis, cartograms of the contents of polluting chemicals in the soil were compiled. The main pollution of land by oil products occurs along the coastline of the bay and in the area of the karst funnel, located 30 m from the border of the water body. The reservoir and karst cavities on land can be considered as secondary sources of pollution. The constant flow of hydrocarbons indicates the predominance of deep sources of oil migration.

Key words: hydrocarbons, migration, technogenic transformation, soil, karst, funnel, oil, pollution.

Введение

В РФ проблемы загрязнения нефтью и продуктами ее трансформации по-прежнему остаются весьма актуальными и сохраняют высокую теоретическую и практическую значимость [4].

Развиваются методы и методики геохимической оценки экологических аспектов загрязнения природной среды в районах нефтедобычи [1] от таежных ландшафтов [13] до тундровых [5]. Кроме зонального [18] и стадийного [14] подхода требуют пристального внимания и научного анализа специфические регионы и субрегионы с особыми условиями строения недр и, прежде всего, карстовые районы. Многие считают, что техногенные

последствия в карстовых районах наиболее опасны [6,7,10].

Выделяют по источникам поступления углеводородов природные глубокие и техногенные глубокие и поверхностные [6]. Часть исследователей связывает прогресс в установлении первичных и вторичных источников, миграции углеводородов на основе определения геохимических маркеров по особенностям распределения ПАУ в нефти и нефтезагрязненных водах и грунтах [2, 15, 17]. Необходимость определения изначальных причин очевидна и, в тоже время, весьма затруднительно достоверно их определить. Дискуссия продолжается по этой проблематике продолжается [2, 4, 16]. В зависимости от первичного источника поступления углеводородов будет зависеть характер

и масштабы предпринимаемых мероприятий для предотвращения дальнейших загрязнений.

Разработка гипотез поступления в подземные воды углеводородов, солей, миграции углеводородов в подземные и поверхностные воды, определение стадий трансформации экосистем остается сложной теоретической проблемой, имеющей важное значение для устойчивого развития природопользования [12].

Геоморфологические процессы, обуславливающие карстовые явления, контролируются литологическими комплексами, которые участвуют в строении наиболее крупных тектонических структур региона. В районах распространения карстующихся пород, где трещиноватость и водопроницаемость пород существенны, риск загрязнения подземных вод увеличивается. При отсутствии покровных отложений, роль которых в предотвращении загрязнения подземных вод весьма высока, атмосферные осадки, а также проливы, разливы, в том числе нефти практически беспрепятственно поглощаются поверхностными карстовыми формами [7].

Разработана теория восстановления загрязненных экосистем, выявлены этапы изменения биотического сообщества под влиянием нефти и продуктов ее трансформации [9]. Предлагаются решения по рекультивационным действиям в зависимости от уровня загрязнения углеводородами [3].

Материал и методика

Проведение работ по выявлению загрязнений проходило последовательно: рекогносцировочное обследование, детальное обследование, лабораторный анализ и камеральная обработка материалов.

При рекогносцировочном обследовании проведено выявление загрязненных земель и приблизительное оконтуривание ареалов их распространения. Также определен вид загрязняющих веществ, подлежащих количественному определению на втором (детальном) этапе обследования.

Рекогносцировочное обследование территории проведено во время пеших маршрутов с нанесением на картографическую основу схему пробоотбора и собранного ранее информационного материала.

В рамках детального обследования собран материал для составления картограмм загрязнения земель на участках территории. Изучение территории проводилось по двум сеткам: 1) 30 площадок в сетке 100x100 метров, на которых отбирались смешанные пробы с трех горизонтов; 2) в зоне выявленного загрязнения с шагом 15 метров, всего 22 площадки, где отбирались разовые пробы с глубины 0-20 см.

Пробоотбор проведен по равномерной случайно упорядоченной сетке размером 0,1x0,1 км. Внутри каждой ячейки сетки выбиралась ключевая (пробная) площадка, которая располагается в местах с наиболее характерными условиями местности. Всего выделено 30 пробных площадок размером 10x10 м (рисунок 1).

Точечные пробы отбирались почвенным буром. Объединенную пробу составляли путем смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке. Объединенную пробу составляют пять

точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной не менее 1 кг.

Точечные пробы отбирались послойно с глубины 0-5, 5-20, 20-50 см массой около 200 г каждая. При выявлении загрязнения нефтепродуктами пробы отбирались до глубины нижнего фронта движения нефтяного потока в почве.

При выполнении лабораторных анализов определялось:

- содержание нефтепродуктов на обследуемой территории;
- содержание приоритетных загрязняющих химических веществ (фенолы, хлориды, тяжелые металлы) для участков, на которых выявлено загрязнение.

Для определения площади нефтезагрязненных земель дополнительно отобрано 22 разовые пробы почвы (рисунок 2) для определения содержания нефтепродуктов по равномерной случайно упорядоченной сетке с шагом 15 м. Пробы отбирались вблизи залива Камского водохранилища, где выявлено загрязнение почв нефтепродуктами. Разовые пробы отбирались с глубины 0-20 см массой около 1 кг каждая. Определение количества и идентификацию нефтепродуктов проводили методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) [11].

Метод заключается в экстракции нефтепродуктов из почв и донных отложений четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов, и количественном определении нефтепродуктов (НП) по интенсивности поглощения в ИК-области спектра с помощью ИК-спектрометра «Концентратомер КН-2м».

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Принцип действия прибора основан на измерении двухканальным фотометром разности оптических плотностей раствора нефтепродуктов, жиров в четыреххлористом углероде на двух длинах волн в инфракрасной области спектра.

В первом (измерительном) канале используется спектральный участок измерения $(2930 \pm 70) \text{ см}^{-1}$ (3,42 мкм), который соответствует области поглощения С-Н связей в CH_2 - и CH_3 - группах алифатических, алициклических углеводородов. Во втором (опорном) канале используется спектральный участок $(3333 \pm 70) \text{ см}^{-1}$ (3,0 мкм), на котором углеводороды не поглощают ИК-излучение.

Результат определения содержания нефтепродуктов в почве $X_{\text{изм}}$ (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X_{\text{изм}} = \frac{C_{\text{изм}} \times V \times V_2 \times V_{\text{элюат}}}{M \times V_1 \times V_{\text{ал}}}$$

где: $C_{\text{изм}}$ - показания прибора, мг/дм³;
 М - масса навески образца для анализа, кг;
 V - суммарный объем экстракта, дм³;
 V₁ - объем экстракта, взятый для разбавления, дм³;
 V₂ - объем экстракта, полученный после разбавления, дм³;
 V_{ал} - объем аликвоты экстракта, введенной в хроматографическую колонку, дм³;
 V_{элюат} - объем элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, дм³.

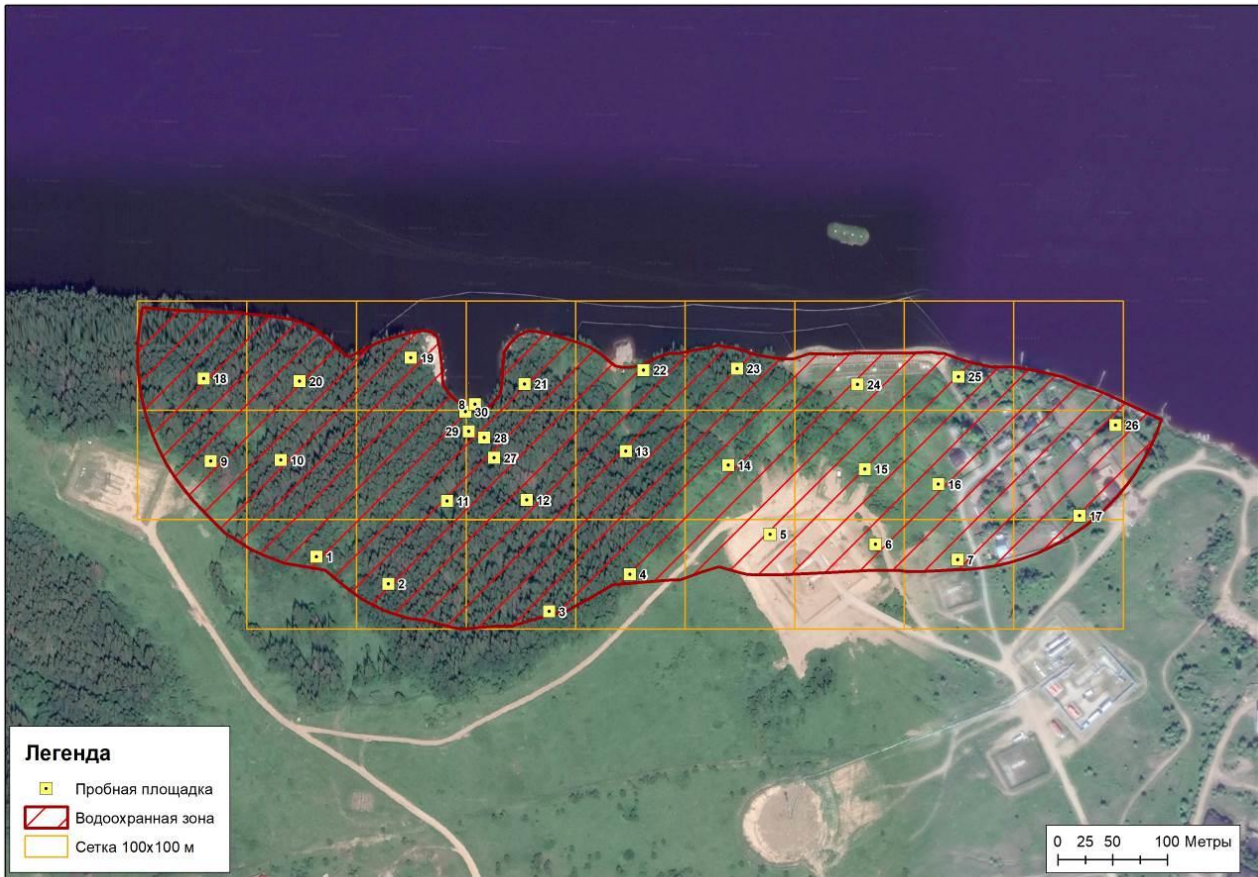


Рис.1. Площадки отбора проб почв

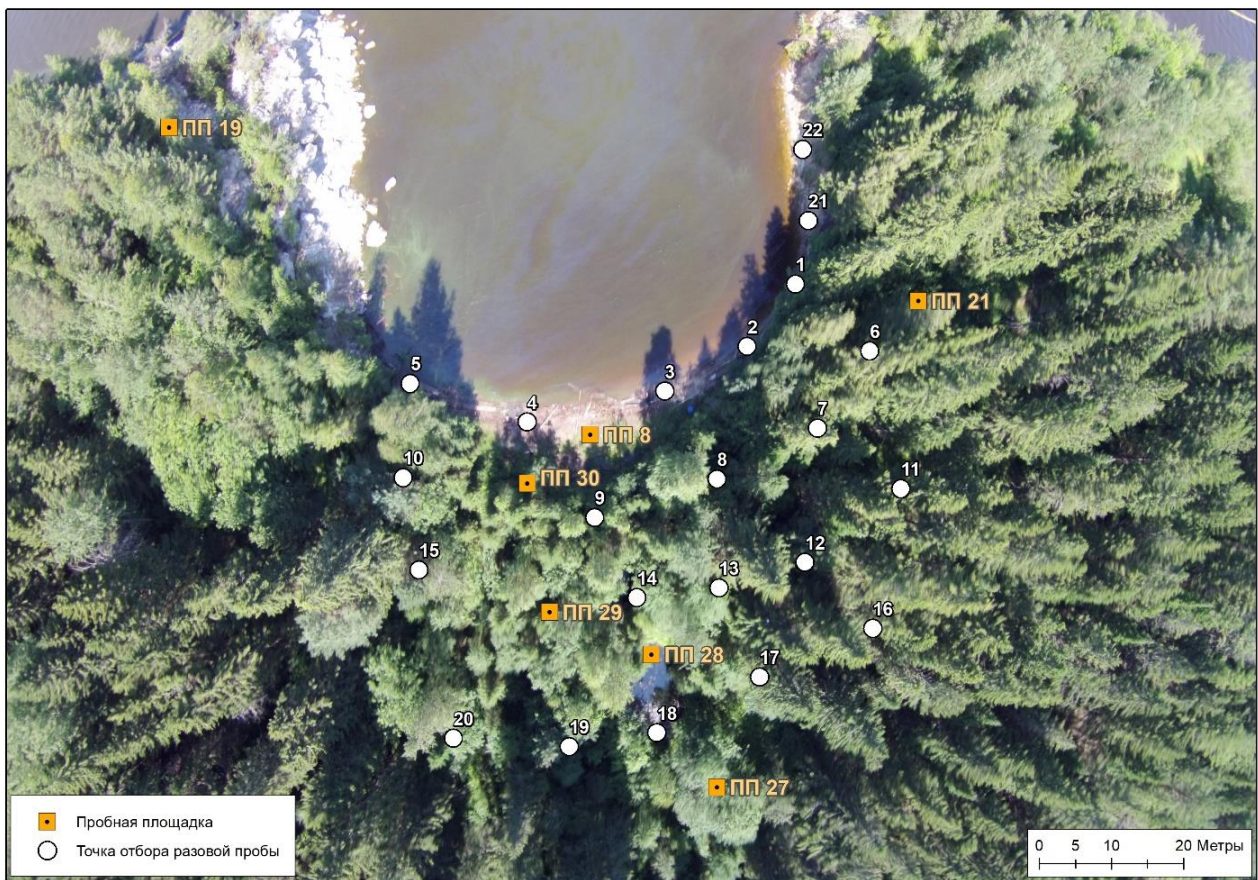


Рис.2. Дополнительные точки отбора проб

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), s_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), s_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm d_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm d$, %
Минеральные, органо-минеральные почвы, иловые донные отложения				
От 50 до 100000 вкл.	8	10	15	25
Органогенные почвы				
От 50 до 150 вкл.	11	15	18	35
Св. 150 до 100000 вкл.	8	10	15	25

На заключительном этапе работ проводилась камеральная и статистическая обработка почвенных данных, результатов лабораторных исследований, геоботанических сборов.

В результате разработана геоинформационная база данных, содержащая данные о состоянии почвенного покрова исследуемой территории. На её основе составлены картограммы содержаний загрязняющих химических веществ в почве. Для интерполяции пространственных данных о загрязнении проведена ГИС-обработка с применением метода естественной окрестности. Масштаб картографической основы – 1:5 000.

Алгоритм, используемый инструментом интерполяции, находит самое близкое к запрошенной точке подмножество входных образцов и применяет к ним веса, основанные на пропорциональных областях, чтобы интерполировать значение [19]. Она также известна как интерполяция Сибсона или "захватывающей области". Его основные свойства – то, что, являясь местной, он использует только подмножество образцов, которые окружают точку

запроса, и то, что интерполированные высоты гарантировано будут в пределах диапазона используемых образцов.

Естественные окрестности любой точки – связанные с соседним с полигонами Вороного (Тиссена). Первоначально, диаграмма Вороного создана из всех данных точек, представленных полигонами оливкового цвета. Новый полигон Вороного, бежевого цвета, созданный вокруг точки интерполяции (красная звезда). Пропорция перекрытия между этим новым полигоном и исходными полигонами, используется позже, как мера веса [20].

Результаты и обсуждение

Участок обследования находится в фации умеренно промерзающих почв зоны дерново-подзолистых почв и дерново-подзолов южной тайги [8].

Результаты лабораторных анализов почв, отобранных по сетке 100×100 метров, показаны в таблице 4, рисунке 3.

Таблица 4

Содержание нефтепродуктов в почве обследуемой территории

Номер площадки	Нефтепродукты, мг/кг		
	0-5 см	5-20 см	20-50 см
1	76,7	108,6	-
2	30,1	-	-
3	67,2	15,6	106,6
4	48,7	34,4	41,5
7	7,4	-	-
8	6770,8	6233,2	5918,2
9	71,7	30,5	-
10	45,5	-	5,4
11	30,8	-	-
12	56,5	59,5	-
13	-	-	-
14	5,3	4,6	-
15	23,9	-	-
16	21,3	21,9	-
17	90,0	60,7	250,0
18	28,0	-	-
19	718,0	21,2	-
20	25,1	-	-
21	22,8	-	-

Номер площадки	Нефтепродукты, мг/кг		
	0-5 см	5-20 см	20-50 см
22	33,5	23,6	24,6
23	12,3	-	-
24	72,2	62,6	50,3
25	7,7	-	-
26	-	56,2	63,0
27	-	-	81,6
28	5653,2	28219,3	20077,2
29	584,9	918,1	775,7
30	344,0	456,5	673,1



Рис. 3. Содержание нефтепродуктов в горизонте 0-5 см почвы

Исходя из полученных данных, обнаружен очень высокий уровень загрязнения почв нефтепродуктами на площадях №8 и №28. Причем, на пробной площадке №28 обнаружено максимальное значение содержания нефтепродуктов (нефтепродукты аккумулируются в гумусовом горизонте). Значительно выше среднего значения содержание нефтепродуктов в почве отмечено на площадках №19 (слой 0-5 см), 29, 30.

Пробная площадка № 8 заложена на берегу залива водохранилища. Залив огражден от водохранилища болами для сбора нефтепродуктов с поверхности водного объекта. В воде визуально определяются нефтепроявления. Пробная площадка № 28 расположена в 30 м от берега залива водохранилища и заложена в нефтезагрязненной карстовой воронке.

На рисунках 4-6 представлены графики, на которых иллюстрируется вертикальное распределение нефтепродуктов по почвенному профилю (графики разделены по содержанию нефтепродуктов: до 110 мг/кг, до 1000 мг/кг и более 5000 мг/кг).

Исходя из графика на рисунке 6, можно сказать о преобладающем характере накопления нефтепродуктов в почвах на исследуемой

территории. Максимальные значения, в данном случае, наблюдаются в горизонте 20-50 см (нефтепродукты проникают по профилю вниз и накапливаются на этой глубине). Если же смотреть по частоте обнаружения, то на некоторых точках нефтепродукты обнаруживаются в слое 0-5 см, и не обнаруживаются в более глубоких слоях. Например, это пробные площадки №№ 2, 7, 11, 15, 18, 20, 21, 23, 25. Содержание нефтепродуктов в верхнем почвенном слое в небольшом количестве говорит нам о его привнесении путем миграции (атмосферный перенос, стекание воды) от источника.

На рисунках 4 и 5 представлены пробные площадки, на которых нефтепродукты обнаружены во всех трех горизонтах. В данном случае можно так же говорить о преобладающем накоплении в более глубоких слоях. Исключением является пробная площадка №19, на которой основное содержание обнаружено в верхнем слое, а также пробная площадка №8, на которой высокое содержание практически равномерно распределено по слоям.

Для определения площади нефтезагрязненных земель дополнительно отобрано и проанализировано 22 разовые пробы почвы по равномерной случайно упорядоченной сетке с шагом 15м.

На рисунке 7 показаны результаты лабораторных анализов дополнительных точек отбора проб. По результатам анализа проб на дополнительных точках был обнаружены средние и очень высокие уровни концентрации нефтепродуктов в почвах.

Поэтому считаем, что основное загрязнение земель нефтепродуктами происходит вдоль береговой линии залива и в районе карстовой воронки, находящейся в 30 м от границы водного объекта.

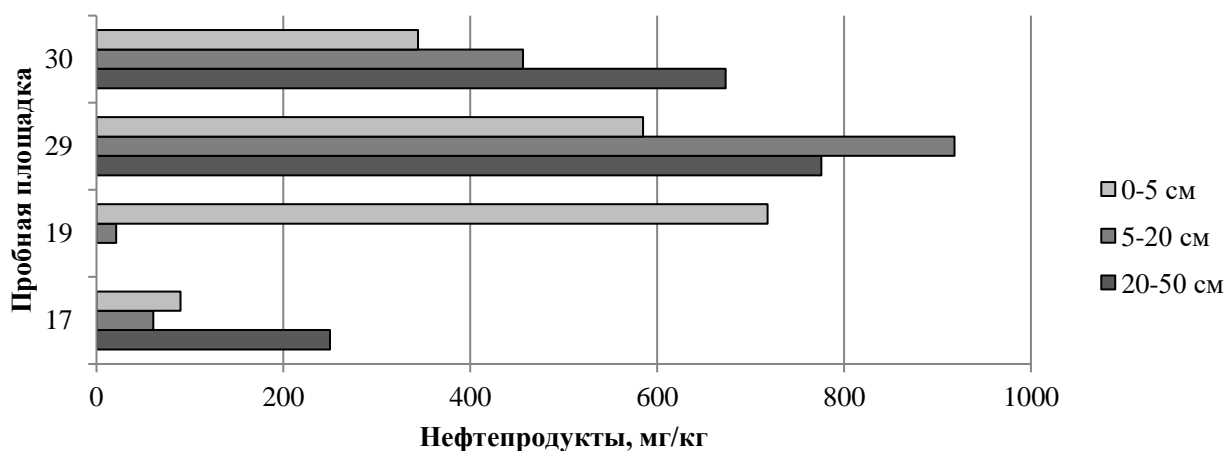


Рис. 4. Вертикальное распределение нефтепродуктов по почвенному профилю (на площадках, где содержание нефтепродуктов не превышает 1000 мг/кг).

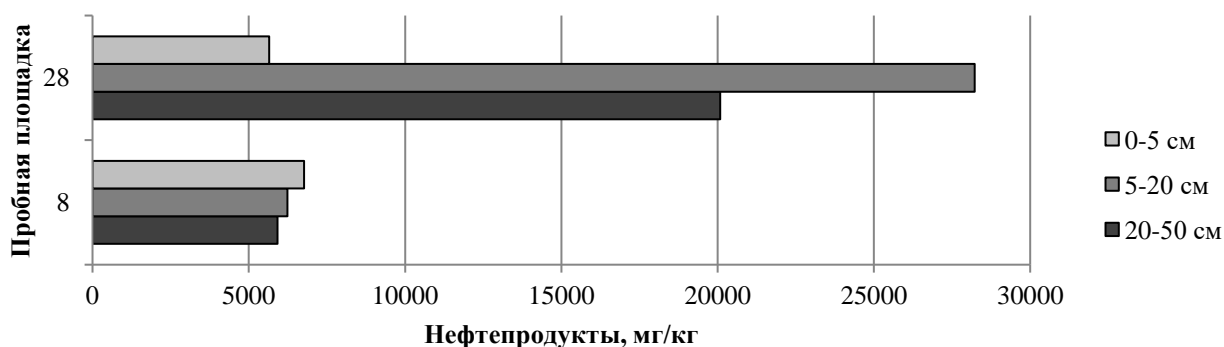


Рис. 5. Вертикальное распределение нефтепродуктов по почвенному профилю (на площадках, где содержание нефтепродуктов более 5000 мг/кг).

Для интерполяции пространственных данных о загрязнении проведена ГИС-обработка результатов лабораторных анализов. На основе полученных данных составлена картограмма содержаний нефтепродуктов в почве с применением метода интерполяции естественной окрестности (рисунок 8).

Геоинформационный пространственный анализ позволил определить участок нефтепроявления, где содержание нефтепродуктов в почве превышает 1 000

мг/кг сухой почвы. С помощью функций геообработки получены площади загрязненных земель на территории интерполяции данных (таблица 5). Общая площадь территории, на которой проводилась интерполяция – около 20 000 м².

Таким образом, общая площадь участков, загрязненных нефтепродуктами, составляет 1 132 м².

Таблица 5

Площади земельных участков с различным содержанием нефтепродуктов на глубине 0-20 см

№	Нефтепродукты, мг/кг	Площадь, м ²	№	Нефтепродукты, мг/кг	Площадь, м ²
1	менее 50	17 090	8	5 000-7 500	222
2	50-250	934	9	7 500-10 000	80
3	250-500	173	10	10 000 - 20 000	83
4	500-750	176	11	более 20 000	42
5	750-1 000	278	12	более 1 000	1 132
6	1 000-2 500	451		всего	19 784
7	2 500-5 000	255			

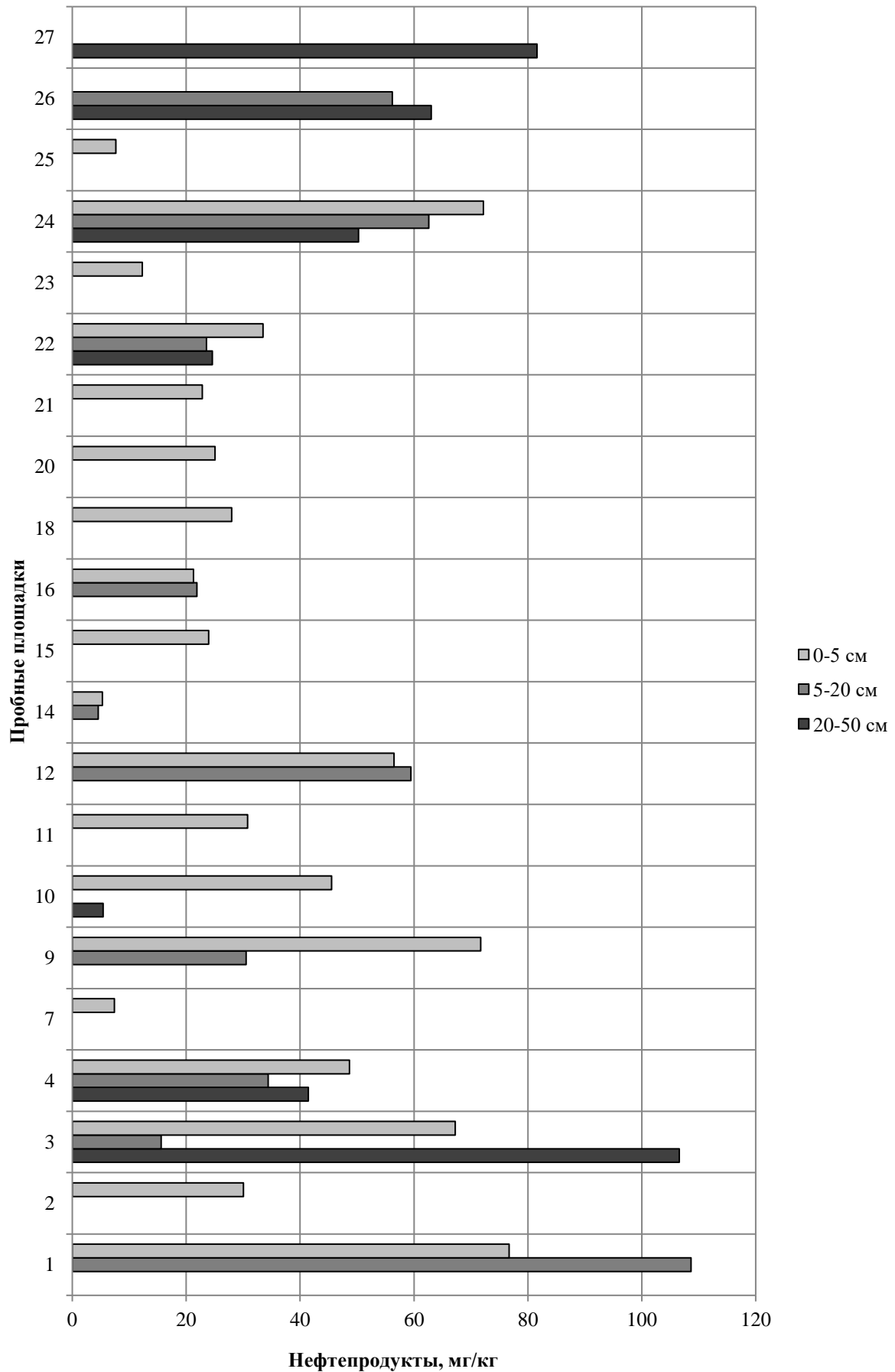


Рис. 6. Вертикальное распределение нефтепродуктов по почвенному профилю (на площадках, где содержание нефтепродуктов не превышает 110 мг/кг).

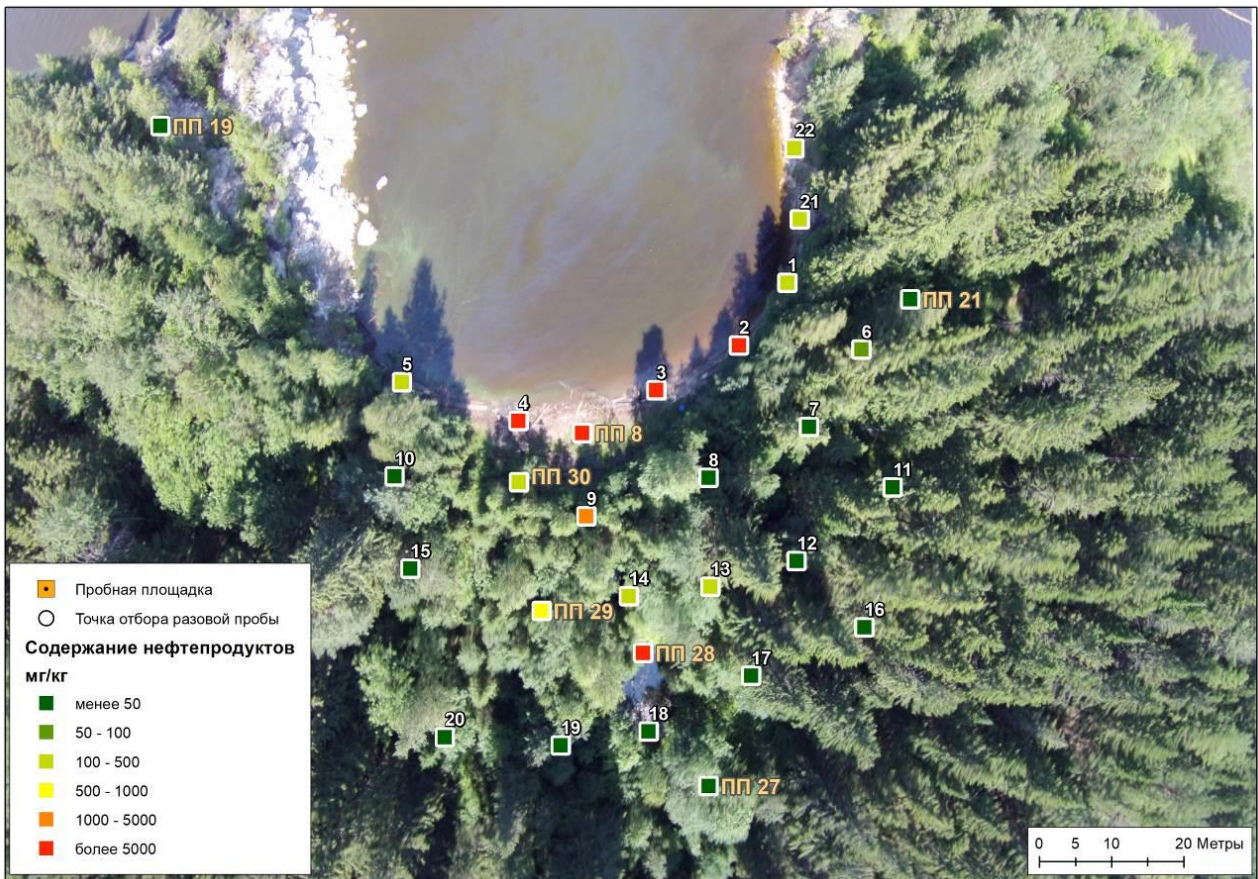


Рис. 7. Содержание нефтепродуктов в почве обследуемой территории

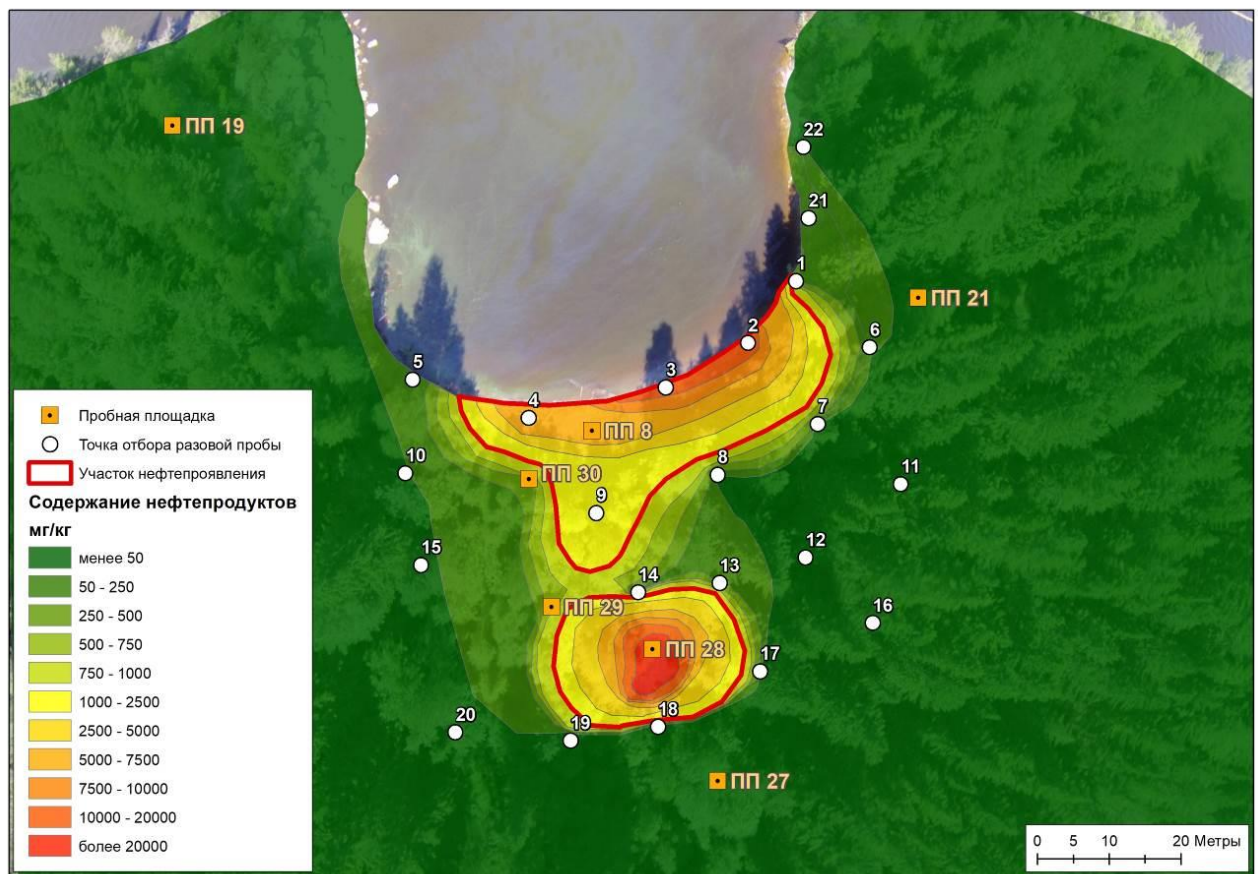


Рис. 8. Картограмма содержаний нефтепродуктов в почве

Выводы

Основное загрязнение земель нефтепродуктами происходит вдоль береговой линии залива и в районе карстовой воронки, находящейся в 30 м от границы водного объекта. Источниками углеводородов могут быть: водохранилище и/или карстовые полости на суше. Постоянное поступление загрязнения в вышеуказанные объекты свидетельствует о преобладании глубинных источников миграции нефти.

Соответственно для предотвращения миграции углеводородов в водохранилище и карстовые полости необходима разработка технических мероприятий в масштабах всего месторождения нефти.

На основе результатов лабораторных анализов составлена картограмма содержаний нефтепродуктов в почве с применением метода интерполяции естественной окрестности. Геоинформационный пространственный анализ позволил определить участок нефтепроявления, где содержание нефтепродуктов в почве превышает 1 000 мг/кг сухой почвы. С помощью функций геообработки получены площади загрязненных земель. Расчетная площадь участков, загрязненных нефтепродуктами, составляет 1 132 м².

Необходима разработка новых методов и технологий рекультивации, ремедиации предназначенных для территории и акватории карстовых воронок и проектирование природно-технических систем, природно-техногенных экосистем для разрушения нефти и продуктов ее трансформации в окружающей среде.

Библиографический список

1. *Арестова И.Ю., Опекунова М.Г., Опекунов А.Ю., Кукушкин С.Ю.* Эколого-геохимическая оценка состояния природной среды в районах нефтедобычи // *Геохимия биосферы*. М.; Смоленск. 2006. С. 41-42.
2. *Бачурин Б.А., Одинцова Т.А.* Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем// *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2005. № 9-10. С. 79-82.
3. *Бузмаков С.А.* Восстановление земель при различных уровнях загрязнения нефтью// *Записки Горного института*. 2013. СПб. Т.203. С.128-132.
4. *Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Цибарт А.С., Смирнова М.А.* Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор)// *Почвоведение*. 2015. № 10. С. 1195-1209.
5. *Губайдуллин М.Г., Калашиников А.В., Колосов Д.Ф., Бурков Д.В.* Оценка воздействия нефтегазовых объектов на почвы и растительность юго-восточной части Большеземельской тундры. Северный федеральный университет, Архангельск, 2017. 188с.
6. *Костарев С.М.* Формирование техногенных скоплений компонентов глубинных флюидов в приповерхностных массивах горных пород (на примере районов нефтедобычи Пермской области) // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ* №5, 2004. С.132-143.
7. *Мещерякова О.Ю.* Зонирование закарстованных территорий по степени устойчивости

к нефтяному загрязнению // *Геология и полезные ископаемые западного Урала*. 2015. - № 15. С. 136-139.

8. *Национальный атлас почв Российской Федерации* / М.: Астрель: АСТ, 2001. – 632 с.

9. *Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.А., Маркарова М.Ю., Назаров А.В.* Нефтезагрязненные биогеоценозы (Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы) / УрО РАН; Перм. гос. ун-т; Перм. гос. техн. ун-т. Пермь, 2008. 511с.

10. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Краснопеева А.А. Пузанова Т.А.* Углеводородные геохимические поля в почвах района нефтяного промысла // *Вестник Московского ун-та. Серия 5. География*. 2009. №5. С. 28-34.

11. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды. Москва, 1998 (издание 2005 г.). 21 с.

12. *Сванидзе И.Г., Моисеенко Т.И., Якимов А.С., Соромотин А.В.* Воздействие техногенного галогенеза на водосборные ландшафты речных долин и водные системы (на примере юга Тюменской области) *Водные ресурсы*. 2014. Т. 41. № 1. С. 94-103.

13. *Соромотин А.В.* Нефтяное загрязнение земель в зоне средней тайги Западной Сибири // *Экология и промышленность России*. 2004. № 8. С. 8-11.

14. *Соромотин А.В.* Экологические последствия различных этапов освоения нефтегазовых месторождений в таежной зоне Западной Сибири// *Антропогенная трансформация природной среды*. 2014. № 1. С. 30-34.

15. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах// *Геохимия*. 2017. № 1. С. 57-67.

16. *Хаустов А.П., Редина М.М., Луценкова Е.О.* Проблемы оценки трансформации углеводородных загрязнений при аварийных разливах // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2011. № 6. С. 8-13

17. *Хаустов А.П., Редина М.М., Яковлева Е.В.* Водопроявления подземных вод как геохимические системообразующие объекты (интерпретация на основе распределения ПАУ)// *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2018. № 3. С. 3-17.

18. *Buzmakov S., Egorova D., Gatina E.* Effects of crude oil contamination on soils of the Ural region // *Journal of Soils and Sediments*. 2018. pp 38–48.

19. *Sibson, R.* A brief description of natural neighbor interpolation (Chapter 2). In V. Barnett (ed.). *Interpolating Multivariate Data*. New York: John Wiley & Sons, 1981. pp. 21–36.

20. *Watson, D.* *Contouring: A Guide to the Analysis and Display of Spatial Data*. London: Pergamon Press, 1992. P. 321.

Поступила в редакцию: 01.09.2019 г.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках:

Бузмаков С.А. Загрязнение почв при углеводородных миграциях в карстовых районах // Антропогенная трансформация природной среды. 2019. №5. С. 21-30.

Please cite this article in English as:

Buzmakov S.A. Soil pollution at hydrocarbon migrations in the karst areas // Anthropogenic transformation of the natural environment. 2019. №5. P. 21-30