

Б.А. Бачурин

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ФОНА ГИДРОСФЕРЫ В УСЛОВИЯХ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Рассмотрены методические особенности оценки характера органического загрязнения гидросферы в нефтедобывающих регионах. Установлено, что во многих случаях повышенные значения показателя нефтепродукты обусловлены особенностями природного гидрогеохимического фона и не связаны с техногенным загрязнением. На примере нефтяных месторождений Пермского Прикамья показано, что достоверная идентификация источников органического загрязнения возможна на основе исследования состава аквабитумоидов и водорастворенных нефтепродуктов методами хромато-масс-спектрометрии с использованием технологии спектрально-хроматографического профилирования.

Ключевые слова: нефтяные месторождения, органическое загрязнение гидросферы, аквабитумоиды, нефтепродукты, хромато-масс-спектрометрия.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2023.12

В настоящее время при мониторинге уровня органического загрязнения гидросферы в районах нефтедобычи в качестве основного контролируемого показателя используются параметр «нефтепродукты» (НП). Под данным термином понимают сумму неполярных и малополярных соединений, растворимых в неполярных растворителях [7]. По своей сущности НП – это интегральный показатель, отражающий суммарное содержание экстрагируемых из воды углеводородов (УВ) вне зависимости от их генезиса («углеводородный индекс»). Учитывая, что многие индивидуальные УВ входят как в состав нефтей, так и природной органики, провести однозначное разделение «нефтяных» и «биогенных» углеводородов достаточно сложно [1, 5, 6, 7].

Следует отметить, что в соответствии с «Федеральным перечнем методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды» (РД 52.18.595-96) и «Государственным реестром методик количественного химического анализа» (ФГУ «ФЦАО») определение НП в природных (поверхностных, подземных) водах регламентировано гравиметрическими, спектральными, хроматографическими методами и их комбинацией [7]. Не останавливаясь на подробной характеристике недостатков различных методик определения НП, приведенной в литературе

[5, 6], отметим, что использование методов измерений, основанных на различных физико-химических принципах, вносит значительные трудности в вопрос о достоверности получаемых результатов и во многих случаях приводит к несопоставимости данных различных аналитических лабораторий.

Как показывают результаты хромато-масс-спектрометрии (ХМС) фракции «нефтепродукты» [1, 3] она имеет сложный гетерогенный состав, причем во многих случаях основной их составляющей являются О-содержащие соединения с содержанием 32,7-91,9% (рис. 1). Данные структуры представлены спиртами, эфирами, оксосоединениями и кислотами (в основном в сложноэфирной форме), преобладающая часть которых является продуктами разложения растительного и липидного материала. Продукты разложения белкового материала представлены N-, N+O-содержащими соединениями (алифатические и ароматические амины и амиды, производные мочевины и азотистые гетероциклы), количество которых во фракции достигает 23,8-45,1%.

Содержание в данных пробах УВ, которые рассматриваются в качестве индикатора нефтяного загрязнения вод, колеблется в широких пределах – от 0,6 до 42,3% гексановой фракции аквабитумоидов. Среди них преобладают алифатические структуры, представленные преимущественно длинноцепочечными n-алканами ($C \geq 25$), присущими растительной органике.

Отсутствие четкой связи параметра «нефтепродукты» с нефтепромысловым загрязнением подтверждается сопоставлением их состава с водными вытяжками нефти (рис. 1).

Как показывают результаты лабораторного моделирования [1, 8], «свежее» нефтяное загрязнение вод приводит к обогащению их значительным количеством НП, в составе которых присутствуют специфические

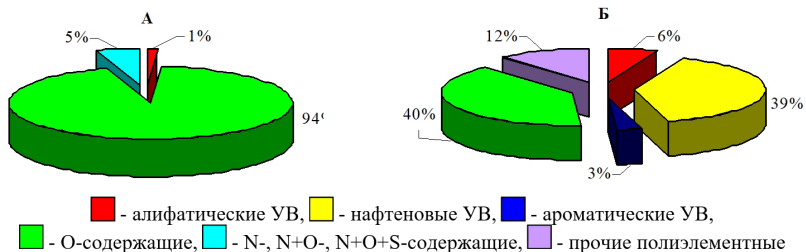


Рис 1. Состав фракции водорастворенных нефтепродуктов (А) и водной вытяжки нефти (Б) по данным ХМС

нефтяные маркеры: n-алканы ряда $C_{11}-C_{21}$; циклопентаны, циклогексаны и изо-алканы с нефтяным типом замещений; моноароматические УВ (бензол и его гомологи), нафталины [8]. Однако, в условиях гипергенеза отмечается высокая скорость трансформации нефтяных УВ в водной среде, что приводит к возрастанию в составе аквабитумоидов содержания гетеросоединений, большая часть которых относится к полиэлементным с различной комбинацией атомов (S+O, N+O, Hal+O, S+N, S+N+O и т.п.). Отмечается преобладание циклических структур, представленных достаточно разнообразно: алкилзамещенные циклопентаны, циклогексаны, гидринданы, декалины, бицикланы мостикового, конденсированного и изолированного типов, метано-нафтенковые и нафтенно-ароматические гибридные структуры и т.п. Алифатические УВ представлены исключительно алкенами, алкадиенами, алкатриенами, при полном отсутствии n-, изо-алканов, и изопренов. Параллельно во многих пробах отмечается повышение доли циклических структур – нафтенных и ароматических УВ, являющихся более устойчивыми в зоне гипергенеза.

Результаты проведенных экспериментальных исследований свидетельствуют, что попадание нефти в воду приводит к формированию специфического состава водорастворенной органики, многие компоненты которой выходят за рамки понятия «нефтепродукты». В связи с этим, для идентификации источника органического загрязнения гидросферы необходимо использование дифференцированных методов исследования состава аквабитумоидов [6]. Практическая реализация данного подхода возможна на основе спектрально-хроматографического профилирования (ГХ-МС), используемого для изучения сложных органических смесей на уровне «отпечатков пальцев» [8]. Это позволяет распознавать геохимические маркеры, характерные для различных этапов трансформации нефтяной органики в условиях поверхностной и приповерхностной гидросферы и, тем самым, практически однозначно идентифицировать источники ее загрязнения. В качестве опорных (базовых) аналитических профилей аквабитумоидов нафтидного типа, как диагностической основы качественного анализа, используются результаты лабораторных экспериментов в системе «нефть – вода» с использованием разных типов нефтей и вод, а также битумоиды попутных вод нефтяных месторождений [3, 8].

К числу геохимических маркеров, отражающих наличие в составе водорастворенной органики нефтяных соединений, относятся устойчиво-мобильные структуры: изоалканы с «нефтяным» типом замещения, нормальные и разветвленные ненасыщенные алифатические УВ (n-алкены, алкины, алкаполиены, изопреноды с длиной цепи $C \leq 20$), моно- и полициклические нафтенные УВ (циклопентаны, циклогексаны,

адамтанты, стераны, тритерпаны) с «нефтяным» типом замещения, окиси, алифатические и циклические окиси и спирты, простые эфиры первичных спиртов, ненасыщенные алифатические альдегиды, циклические кетоны и другие [3, 8]. Среди них, особенно отметим нафтены, которые прослеживаются в большинстве проб, в отличие от нестабильных n-алканов и аренов, традиционно используемых в качестве нефтяных маркеров.

Данные выводы подтверждаются проведенными в 2022 г. исследованиями на Усть-Полазненском участке, где зафиксировано присутствие в породах кунгурского яруса на глубине 27-34 м скоплений нефти толщиной от 1-2 до 11 м. Анализ физико-химических свойств проб нефти, отобранных из наблюдательных скважин, свидетельствует об их близости к параметрам нефтей продуктивных горизонтов, что свидетельствует о глубинном источнике формирования зон нефтезагрязнения приповерхностной гидросферы [2, 4].

Исследование отобранных из наблюдательных скважин проб воды показало, что содержание аквабитумоидов ХБА колеблется в пределах 0,56-41,64 мг/дм³, нефтепродуктов – от менее 0,02 мг/дм³ до 2,67 мг/дм³.

Как показывают данные ИК-спектроскопии (рис. 2), основой аквабитумоидов наблюдательных скважин являются кислородсодержащие соединения, о чем свидетельствует интенсивная полоса карбонила 1705-1737 см⁻¹, сопряженная с «эфирной полосой» 1000-1300 см⁻¹, указывающие на доминирование кислот в свободной и сложноэфирной формах. В ряде спектров отмечается увеличение интенсивности отдельных пиков (1109 см⁻¹, 1030 см⁻¹) сложноэфирной полосы, что свидетельствует о повышении доли первичных спиртов в составе кислородсодержащих соединений. Не исключено, что увеличение поглощения в диапазоне 1000-600 см⁻¹ может отражать присутствие в составе аквабитумоидов молекулярной серы. Полоса поглощения в виде плеча на 1600 см⁻¹ свидетельствует, что ароматические структуры присутствуют в виде карбонильных соединений. Полоса поглощения метиленовых групп при 1462 см⁻¹, сопряженная с менее интенсивной полосой поглощения метильных групп при 1383 см⁻¹, указывает на преобладание неразветвленных углеводородных структур над разветвленными. Присутствие в ряде проб аквабитумоидов соединений нафтидного типа отражается более четким проявлением полос поглощения метиленовых и метильных групп (1462 см⁻¹, 1383 см⁻¹) и преобладанием их интенсивности над поглощением кислородсодержащих структур (1705-1737 см⁻¹, 1000-1300 см⁻¹).

По данным ХМС содержание углеводов в составе гексановой фракции аквабитумоидов наблюдательных скважин колеблется в

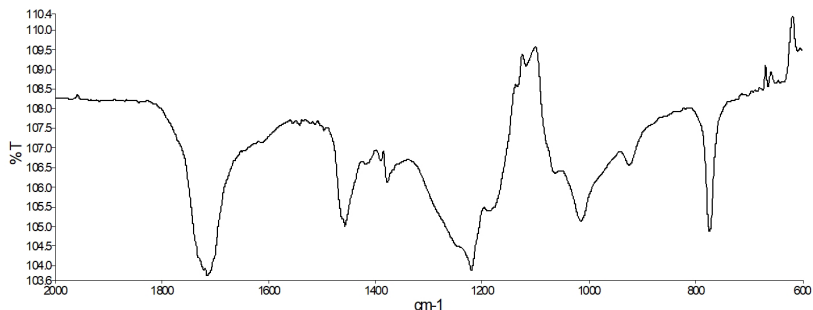


Рис. 2. Характерный ИК-спектр аквабитумоидов наблюдательных скважин Усть-Полазенского участка

широких пределах – от 1,51 до 75,20%, причем в ряде случаев значительная изменчивость их концентрации отмечается даже для проб, отобранных в различные периоды из одних и тех же скважин, что, по всей видимости, обусловлено их периодической прокачкой, активизирующей взаимодействие вод с пленочной нефтью. В большинстве проб содержание УВ не превышает 10%, а их состав представлен ароматическими структурами (моно- и диметилнафталины) при незначительном содержании или полном отсутствии алифатических УВ, в т.ч. н-алканов.

Повышение содержания в составе ВРОВО углеводородов происходит как за счет алифатических структур (11,34-27,49%), среди которых определяющую роль играют изопренаны и изопреноиды (6,70-25,21%), так и за счет ароматики (22,46-43,57%). Алканы нормального строения (2,28-7,94%) обычно представлены гомологами C_{14} - C_{22} ; в отдельных пробах присутствуют более высокомолекулярные структуры C_{23} - C_{28} . Характер молекулярно-массового распределения н-алканов различен: в большинстве аквабитумоидов максимум приходится на C_{19} - C_{20} , что отличает их от геохимического профиля нефтей, где преобладают низкомолекулярные углеводороды C_{10} - C_{15} (рис. 3). Ароматические УВ представлены преимущественно метилнафталинами; в некоторых пробах идентифицированы алкилированные бензолы, индены, азулены и голаядерный 4,5-дигидробенз(а)пирен.

Содержание гетеросоединений в аквабитумоидах колеблется в пределах 24,82-98,49%, из которых на долю кислородсодержащих структур приходится 11,89-91,70%. В их составе идентифицирована группа окисей, спиртов и простых эфиров (7,08-59,96%), состоящая в основном из различных производных диоксана. Альдегиды и кетоны (0,85-8,27%) представлены промежуточными продуктами окисления ароматических

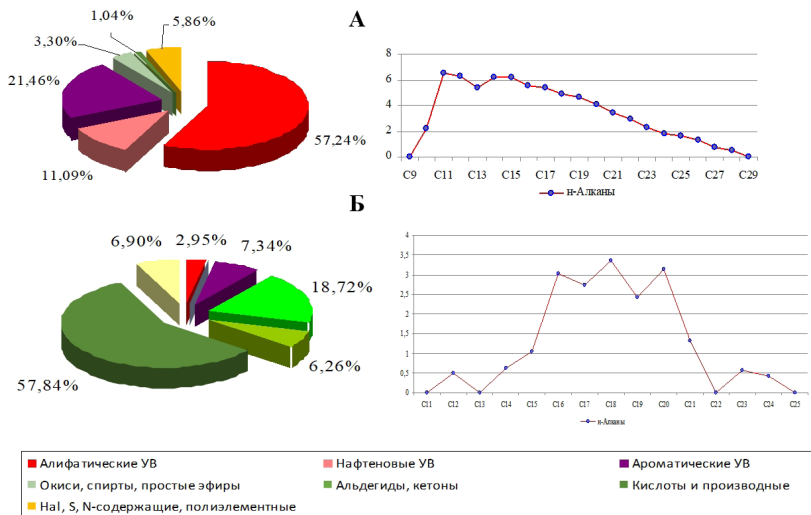


Рис. 3. Состав гексанового экстракта нефти (А) и аквабитумоидов наблюдательной скважины (Б) Усть-Полазненского участка

углеводородов (4-метилфталевым альдегидом и др.). Группа кислот и их производных (3,20-57,29%) охарактеризована длинноцепочечными структурами нормального строения и эфирами ароматического характера (фталаты). Большая часть данных соединений аквабитумоидов отражает специфику природного органического фона гидросферы. К ним относятся продукты преобразований липидного и углеводного материала: алифатические кислоты (насыщенные, ненасыщенные, двухосновные) в свободной или эфирной формах, бензойная и фенольные кислоты и их производные, терпеноиды и стероиды, производные фураноз и пираноз и др.

Среди полиэлементных соединений, кроме элементной серы (2,42-19,21%), зафиксированы органические структуры с разнообразными гетероатомами: N+O, N+F, N+S+O, P+S+O. Значительная часть данных соединений имеет ароматический характер.

Полученная геохимическая информация свидетельствует, что взаимодействие вод с нефтями в зоне гипергенеза определяет специфический состав водорастворенной органики. Процессы сульфатредукции алифатических углеводородов определяют преобладание в составе аквабитумоидов циклических структур, более устойчивых в условиях гипергенеза. Данное явление отмечено и для нефтей, где также зафиксировано относительное повышение содержания ароматических УВ. Побочными следствиями данного процесса является ароматизация

состава гетеросоединений и накопление серусодержащих соединений (элементной серы).

Разбраковка циклических соединений по структурным и элементным характеристикам показала на их геохимическую стабильность в условиях гидросферы, а неизбежные в водной среде изменения затрагивают, как правило, только элементный состав молекулы с сохранением ее генетической структуры [1, 8]. Геохимическая стабильность алициклических и гетероциклических соединений в гидросфере выгодно отличает их от УВ ациклического и ароматического рядов, которые относят к базовым гидрогеохимическим показателям нефтяного типа. Парафины и арены при контакте с водой структурно преобразуются в олефины и гидроарены, что ограничивает их использование в качестве геохимических маркеров нефти.

Таким образом, состав водорастворенной органики наблюдательных скважин отражает присутствие продуктов трансформации нефтей в приповерхностной гидросфере.

Совершенно очевидно, что для определения в изучаемых объектах маркеров нефтезагрязнения, содержание многих из которых находится на уровне «следов», требуется современный комплекс аналитических методов и аппаратуры. Практическая реализация данного подхода возможна на основе спектрально-хроматографического профилирования (ГХ-МС), используемого для изучения сложных органических смесей на уровне «отпечатков пальцев» [3, 8]. Это позволяет распознавать геохимические маркеры, характерные для различных этапов трансформации нефтяной органики в условиях поверхностной и приповерхностной гидросферы и, тем самым, практически однозначно идентифицировать источники ее загрязнения.

Предложенная методика спектрально-хроматографического профилирования состава аквабитумоидов близка по идеологии к технологии фингерпринтинга, используемой за рубежом в рамках экологической криминалистики (*Environmental Forensic*) [9-11], в том числе при идентификации источников нефтяного загрязнения. В отличие от нее, использующей в качестве геохимических маркеров преимущественно углеводородные соединения (алифатические углеводороды, низкомолекулярные ароматические углеводороды, ПАУ, биомаркеры), технология спектрально-хроматографического профилирования аквабитумоидов охватывает и неуглеводородные соединения, что позволяет выявлять признаки «старого» нефтяного загрязнения гидросферы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374 от 29 декабря 2020 г.

Библиографический список

1. *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.
2. *Бачурин Б.А.* Геохимические аспекты характера нефтезагрязнения на Усть-Полазенском участке // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – 2020. – Вып. 23. – С. 310-317
3. *Бачурин Б.А., Костарев С.М.* Современные геохимические технологии идентификации источников нефтяного загрязнения гидросферы // Нефтегазовая геология, геофизика, разработка. – 2017. – № 11. – С. 45-50
4. *Борисов А.А., Бачурин Б.А.* О природе нефтезагрязнения Камского водохранилища в районе Полазенского месторождения // Горное эхо, 2019. – № 3 (76). – С. 17-20. DOI:10.7242/echo.2019.3.5
5. *Бродский Е.С., Савчук С.А.* Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – № 12. – С. 1238-1251.
6. *Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А.* Надежность интегральных показателей как оценок суммарных содержаний углеводородов и фенолов в природных и сточных водах (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 10. – С. 3-12.
7. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. – СПб.: Изд-во «Анатолия». – 2000. – 250 с.
8. *Одинцова Т.А., Бачурин Б.А., Костарев С.М.* Геохимические маркеры идентификации аквабитумоидов нафтидного типа // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Том 17, № 5. – С. 293-297.
9. *Alimi H., Ertel T., Schug B.* Fingerprinting of Hydrocarbon Fuel Contaminants: Literature Review // Environmental Forensics. – 2003. – № 4. – P. 25–38.
10. *Petrisor I.G.* Environmental Forensics Fundamentals: A Practical Guide. – CRC Press, 2014. – 445 p.
11. *Wang Z., Stout S.A.* Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. – Imprint: Academic Press, 2006. – 620 p.

TRANSFORMATION OF THE ORGANIC BACKGROUND OF THE HYDROSPHERE IN CONDITIONS OF OIL POLLUTION

B.A. Bachurin

E-mail: bba@mi-perm.ru

The methodological features of assessing the nature of organic pollution of the hydrosphere in oil-producing regions are considered. It has been established that in many cases the elevated values of the oil products indicator are due to the peculiarities of the natural hydrogeochemical background and are not associated with technological pollution. Using the example of oil fields in the Perm Kama region, it has been shown that reliable identification of sources of organic pollution is possible based on the study of the composition of aquabittumoids and water-soluble oil products by chromatography-mass spectrometry using the technology of spectral-chromatographic profiling.

Keywords: oil fields, organic pollution of the hydrosphere, aquabittumoids, petroleum products, chromatography-mass spectrometry.