

ПРОБЛЕМЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И ОЦЕНОК РИСКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НЕФТЯНЫМИ УГЛЕВОДОДАМИ

Хаустов А.П., Редина М.М.

Российский университет дружбы народов, Москва, тел. (495)7873803-3413, факс (495)9528901, e-mail: akhaustov@yandex.ru

Масштабное углеводородное загрязнение окружающей среды (ОС) в результате потерь нефти и нефтепродуктов (НП) обуславливает необходимость анализа рисков, возникающих для различных компонентов ОС, а также оценки социально-экономических и экологических ущербов. Роль двух последних категорий ущербов, как составного компонента рисков, особенно возрастает в связи с выполнением штрафных санкций и формированием обязательного страхования опасных производственных объектов.

Особенности процессов трансформации нефтяного загрязнения в ОС и миграции продуктов преобразования непосредственно определяют перспективы восстановления нарушенных земель и риски достижения опасными компонентами уязвимых компонентов ландшафта либо критических объектов природопользования (например, эксплуатируемых горизонтов подземных вод). Крайне актуальной является также покомпонентная оценка составляющих нефти и углеводородных соединений в связи со значительными различиями их токсичности, степени и времени их биологической и химической деградации в компонентах ОС. Эти вопросы не находят должного освещения в научной и нормативной литературе. До настоящего времени преобладают примитивные взгляды на процессы трансформации углеводородов (УВ), а значит – искусственное занижение реальных рисков.

Выбор технологий восстановления нефтезагрязненных земель чаще всего основывается на сложившемся опыте работ и требованиях действующих нормативных документов, а не на данных экологического мониторинга. Во многих случаях эффект, достигаемый в ходе ремедиационных работ, не совпадает с ожидаемыми показателями. Например, восстановление качества компонентов ОС в районе Усинской аварии 1994-95 гг. продолжается до настоящего времени и позволяет судить о том, что средства на ликвидацию последствий аварии намного превысят заявленные ранее затраты (6 млрд. руб. на полный комплекс работ). Это происходит вследствие того, что не учтены специфические особенности конкретного загрязненного ландшафта и его отдельных компонентов, а также свойства самого загрязнителя. Приведенные цифры свидетельствуют о явной недооценке экологической составляющей в оценке величин риска и упрощенном представлении о взаимодействиях в системе «НП-компоненты ОС».

Существующие методы анализа рисков (даже трехкомпонентные модели) не способны дать удовлетворительный прогноз состояния почв, грунтов, подземных вод при попадании в них УВ. Анализ отечественного и зарубежного опыта позволил выделить следующие основные проблемы прогнозирования и оценок рисков УВ-загрязнений.

1. Прежде всего, прогноз развития ситуации после попадания нефти или НП осложняется тем, что объемы потерь при любых операциях по обращению с ними крайне редко бывают точно количественно оценены, как и при многих

аварийных разливах. Это связано с тем, что владельцы объектов, на которых ведется обращение с НП, стараются занизить потери. Так, например, ОАО «Коминнефть», владелец Возейских головных сооружений, первоначально оценивало потери нефти на Усинской аварии всего в 14 тыс. т. После проведения специализированных оценочных работ эта оценка выросла до 103 тыс. т, из которых около 18 тыс. т НП было сброшено в р. Колва. Кстати, до настоящего времени нет достоверной оценки величины экологического ущерба от аварии. Скорее всего, он оценивается десятками млрд. руб.

Еще одним примером могут быть многочисленные оценки объемов линз НП в районах нефтебаз, хранилищ авиатоплива, военных объектов. Для одних и тех же объектов разными авторами предлагаются оценки, различающиеся в несколько раз (Грозненский очаг загрязнения: размеры линзы оцениваются от 15 млн. т до 1 млн. т).

2. Весьма неточны и трудно применимы на практике количественные оценки баланса НП, поступающих в ОС [2]. В частности, в качестве составляющей в уравнение введена интенсивность биохимических и физико-химических процессов деградации нефти. Однако на практике детальные оценки данных параметров серьезно осложнены необходимостью учета специфики природных условий в конкретных ландшафтах, загрязняемых нефтью, и каждый раз требуют проведения детальных исследований на местности [3, 5]. Такие работы, по опыту той же Усинской аварии, требуют привлечения серьезной научной базы, современных технологий, специальной техники и должны быть обеспечены детальными физико-химическими и микробиологическими определениями.

3. Проблемы прогноза загрязнения геологической среды также связаны с качеством применяемых моделей массопереноса в гомогенных и гетерогенных средах. Они справедливы для растворов, но в ряде случаев принципиально неприменимы к описанию формирования линз НП и движения их на поверхности грунтовых вод. В общем виде проблемы моделирования как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях в зонах аэрации и насыщения можно свести к следующей логической схеме (рис. 1).

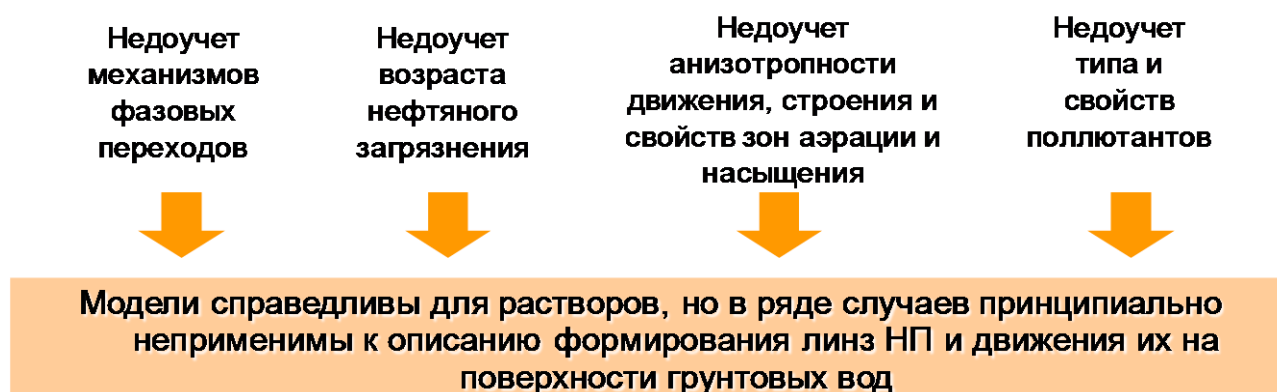


Рис. 1. Проблемы построения моделей массопереноса УВ в гомогенных и гетерогенных средах

В своем большинстве страдают излишним «примитивизмом» модели, применяемые при прогнозах движения УВ как в насыщенных, так и в ненасыщенных водой средах (толщах). Иногда такие упрощения приводят к существенным материальным затратам при ликвидации линз НП. Так, например, не-

знание процессов трансформации УВ и формирования геохимической зональности привело к тому, что при ликвидации нефтяного загрязнения методом откачек произошла искусственная трансформации конфигурации зоны загрязнения и, как следствие, развитие процессов вторичного загрязнения из горных пород. Такие ошибки происходят повсеместно, а сами ремедиационные работы удлиняются на десятилетия.

Это обусловлено незнанием механизма фазовых переходов, которые определяются следующими ведущими процессами:

- в атмосфере – испарением и химическим окислением;
- в почвах – биоокислением и биоразложением;
- в породах – сорбцией, диффузией;
- в капиллярной зоне – формированием заземленных форм УВ;
- в зоне насыщения – растеканием по линзе и миграцией внутри в виде растворенных форм.

Огромное значение имеют возраст нефтяного загрязнения, а также анизотропность движения и тип поллютантов. Необходимо создание принципиально новых моделей, которые учитывали бы перечисленные выше процессы. Дифференциация подходов к моделированию поведения легких (LNAPL – легкие несмешивающиеся с водой жидкости) и тяжелых (DNAPL – тяжелые/ плотные несмешивающиеся с водой жидкости) УВ, а также модель межфазовых взаимодействий в трехфазной системе детально рассмотрена в работе [4]. До настоящего времени ведутся дискуссии о количестве возможного испарения НП, глубины его влияния, формах испаряющихся УВ-соединений, токсичных дозах и др. Существующие методики расчета испарения дают огромные различия, что в свою очередь препятствует проведению детальных расчетов по оценке рисков ущербов компонентам ОС, прежде всего атмосфере. В то же время, недоучет испарения НП позволяет «сократить» объемы излившихся НП и, соответственно, штрафные санкции. Для некоторых легких НП объем испарившихся УВ может составить 1/3 от исходного количества.

Значительное упрощение и, как следствие, утрата точности моделей (следовательно и ценности получаемых результатов) происходит в результате недоучета процессов, происходящих после попадания нефти и НП в ОС. Прежде всего, недооценивается роль почвенного покрова как мощного барьера, на котором накапливаются и подвергаются деградации многие соединения, входящие в исходный состав нефти и НП. Упрощенное представление о проникновении нефти и НП при вертикальной миграции искажает количественные оценки вероятности присутствия в загрязняемых грунтах конкретных продуктов трансформации нефти и не позволяет прогнозировать саму вероятность достижения теми или иными опасными компонентами (например ПАУ) отдельных горизонтов. Так, излишне примитивно традиционное представление распределения НП в грунтовой толще. По мнению Р. Ст. Джермана, подобная «приверженность к представлению о плавании легких несмешивающихся с водой жидкостей на поверхности грунтовой воды» или модели «блина» стоила промышленности огромных денежных сумм, времени и моральных потерь за десятилетия...» [9].

4. Крайне важны, но с трудом поддаются прогнозу для естественных (не лабораторных) условий процессы биодegradации НП в естественных условиях. Несмотря на высочайшую актуальность проблемы, оценки базируются чаще всего на модельных лабораторных исследованиях либо использовании аналогий. При этом роль биодegradации в разрушении отдельных компонентов НП может оказаться ведущей: по опыту исследований на специализированном полигоне Бимиджи (США), более 90% моноароматических соединений (бензол, ксилол, толуол, этилбензол) подверглось разложению именно при участии биоты [8].

С этих позиций представляется актуальным сопоставление УВ по их способности к биодegradации с выделением свойств токсичности (табл. 1).

5. До настоящего времени в отечественных моделях и оценках УВ-загрязнения недооцениваются процессы формирования *горизонтальной геохимической зональности* в зоне насыщения. Формирование зоны восстановительных условий приводит к появлению аномальных концентраций таких металлов как Mn, Fe, газа метана, а также ряда трансформантов (химических соединений органической природы) с повышенной токсичностью (рис. 2).

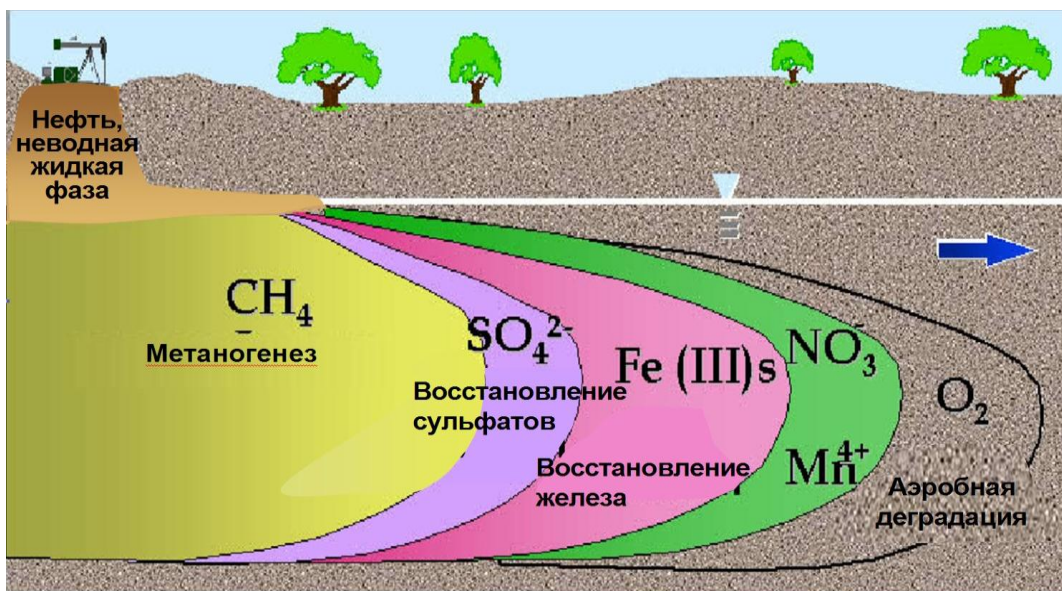


Рис. 2. Латеральная геохимическая зональность УВ-загрязнения в грунтовых водах (по 8, с изменениями)

6. Особое внимание следует уделить химическим соединениям с повышенной токсичностью. Например, принципиально новым является обнаружение в отходах нефтедобывающей промышленности сложных эфиров фталиевой кислоты (от C₁₆H₂₂O₄ до C₃₂H₅₄O₄). Эти соединения хорошо растворимы в воде, поэтому активно мигрируют с нисходящими потоками подземных вод, достигая зоны насыщения. Образование фталатов в окислительных условиях связывают с ароматическими структурами. Так, в Чашкинской нефти фталатных структур может содержаться до 20% и более, а в водных вытяжках загрязненных грунтов – от 20 до 86% [1]. Они легко проникают с растворами в организм и усваиваются в жировых отложениях. Фталатная структура отличается высокой биохимической стойкостью и обнаруживается практически во всех средах. Считается, что гео-фталаты могут являться наиболее устойчивой формой существования бензольного кольца в органическом веществе.

Классификация компонентов нефти по их способности к биодegradации (по материалам Кодиной Л.А., Баренбойма Г.М., Тимергазина И.Ф., Сазыкина И.С.)

Группа	Отношение к воздействию микробов	Степень биодegradации, % к исходному содержанию	Компоненты нефти	Токсичность	Примечания
I	Высокочувствительные	80–100	н- и изоалканы	Токсическое действие сокращается с ростом цепи УВ. Наркотическое действие. На примере н-гексана – нейро-, гепато- и нефротоксикант, раздраженин глаз и кожи, бронхосуживающее действие	Разлагаются сапрофитными микобактериями, псевдомонадами, некоторыми дрожжами и грибами <i>Изоалканы</i> : способность к биоразложению уменьшается с увеличением разветвленности цепи
II	Чувствительные	60–80	Циклоалканы (5, 6 колец), моноарены, s-ароматика	<i>Моноарены</i> : повышение уровня холестерина, депрессант, нейро-, кардио-, гепатотоксичность, галлюциноген; бронхосуживающее действие	<i>Циклоалканы</i> разлагаются теми же микроорганизмами, но менее поддаются разложению. <i>Низкомолекулярные ароматические УВ</i> : при высокой концентрации могут быть опасны для микроорганизмов. Разлагаются небольшим количеством микроорганизмов, преимущественно родами <i>Nocardia</i> и <i>Pseudomonas</i>
III	Умеренно чувствительные	45–60	Циклоалканы (2, 3 кольца), ди- и триарены	<i>Арены</i> – клеточные яды: при попадании в клетку нарушают проницаемость мембран, блокируют действие ряда ферментов	Разлагаются очень небольшим числом микроорганизмов: бактерии – представители родов – <i>Nocardia</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Xanthomonas</i> и др., а также некоторые грибы
IV	Устойчивые	30–45	Тетраарены, нафтеноарены	По отношению к микроорганизмам слабо изучена	ПАУ – слабо подвержены дegradации; по опытам поддаются разложению цианобактериями <i>Phormidium tenuissimum</i> , <i>Synechocystis minuseula</i> и <i>Synechococcus elongates</i>
V	Высокоустойчивые	0–30	Пентаарены, асфальтены, смолы	По отношению к микроорганизмам слабо изучена	ПАУ: слабо подвержены дegradации. <i>Смолы, асфальтены</i> : слабо подвергаются деструкции (годы); на примере аварии в Керченском проливе: биодеструкция микроорганизмами родов <i>Achromobacter</i> , <i>Acinetobacter</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Shewanella</i> , <i>Kocuria</i>

Кроме фталатов зафиксированы хлорпарафины, значительная часть которых способна к эмиссии в сопредельные среды. Наиболее уязвимой по отношению к ним является гидросфера, куда переходит до 10% от их исходного содержания в грунтах. В результате достигаются концентрации даны соединений до $0,47 \text{ мг/дм}^3$ [1].

7. Весьма важной проблемой при прогнозировании рисков нефтяных загрязнений геологической среды является отсутствие надежных методик экстракции и аналитических определений. В частности, для алифатических УВ степень извлечения из образца может составлять 85%, для ароматических – всего 20%. Очевидно, что столь низкие показатели экстрагирования не позволяют получать удовлетворительные оценки концентраций загрязнителей, которые представляют наибольший интерес. При этом каждая из изучаемых сред имеет свою специфику удерживающей (сорбционной) способности по отношению к УВ различных типов.

8. Также проблематична идентификация НП по признакам природного и антропогенного генезисов [5, 6]. Такие реперные оценки необходимы для определения естественных уровней загрязненности и, следовательно, нормально переносимых природными комплексами. Мешающим фактором, иногда приводящим к серьезным ошибкам, является присутствие в водных растворах, особенно в верхней части зоны аэрации, так называемых псевдо-НП. Это могут быть битумоиды, выщелоченные из торфяных или гумусовых почв, входящие в группу ПАУ. Считается, что их присутствие свидетельствует о техногенной природе загрязнения, они активно растворяются гексаном и другими органическими растворителями. Эти вещества входят в сумму НП, повышая их валовые концентрации. Поэтому крайне важно найти удачные критерии деления на нафтоидную (естественную) и нафтидную (пирогенную) составляющие. Для этих целей традиционно предлагаются индексы техногенности, пирогенности, соотношения ПАУ различного генезиса: соотношение суммы пирена с флуорантеном (они имеют преимущественно техногенное происхождение) к сумме хризена с фенантреном (имеют природный генезис). При значении более 0,5 в составе техногенных соединений преобладают пирогенные ПАУ. Предложенное соотношение чрезмерно примитивно и дает большие погрешности при идентификации истинно техногенных УВ и природных. Анализ многочисленных данных об уровнях концентраций индивидуальных ПАУ в различных средах показал слабую чувствительность данных индексов и в ряде случаев дал ошибочные оценки.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют адекватные методики оценки экологических последствий НП-загрязнений [6, 7]. Необходима разработка системы надежных индикаторов с учетом трансформации НП и образования новых форм соединений с природными субстратами, с оценкой их токсичности и времени существования в компонентах ландшафтов [3]. Перечисленные проблемы необходимо учитывать при организации мониторинга на нефтезагрязненных территориях, при выборе оптимальных технологий восстановления природных комплексов, а также при оценке рисков попадания приоритетных для контроля веществ в (прежде всего супертоксикиантов – ПАУ и др.) в подземные воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бачурин Б.А., Одинцова Т.А.* Отходы горно-обогатительного производства как источники эмиссии органических поллютантов.// Горный информационно аналитический бюллетень. – М.: МГГУ, 2009, №7. – С. 374-380.
2. *Основы* изучения загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами/ Н.С. Огняник, Н.К. Парамонова, А.Л. Брикс и др. – К.: [А.П.Н.], 2006. – 278 с.
3. *Пиковский Ю.И.* Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 207 с.
4. *Румынин В.Г., Синдаловский Л.И.* Исследование моделирования миграции в подземной гидросфере углеводородных жидкостей в связи с загрязнением пресных подземных вод./ Ресурсы подземных вод: современные проблемы изучения и использования: Матер. междунар. научн. конф. М., 13-14.05.2010: К 100-летию со дня рожд. Б.И. Куделина – М.: МАКС Пресс, 2010. – с. 350-362
5. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимическая модель трансформации и индикации нефтепродуктов при их вертикальной миграции в ландшафтах/ Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской). Докл. Всеросс. научн. конф. Москва, 4-6 апреля 2012 г. М.: Географический факультет МГУ, 2012. С. 342-344.
6. *Хаустов А.П., Редина М.М., Калабин Г.А.* Проблемы формирования качества пресных подземных вод при углеводородном загрязнении/ «Питьевые подземные воды. Изучение, использование и информационные технологии». Матлы междунар. науч.-практ. конф. 18-22.04.2011 г.). Часть 3. Моск. обл., п. Зеленый: ВСЕГИНГЕО, 2011. С. 17-33.
7. *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.
8. Delin G.N., Essaid H.I., Cozzarelli I.M. and others. Ground Water Contamination By Crude Oil. – [Электронный документ]. – Режим доступа: <http://mn.water.usgs.gov/projects/bemidji/results/fact-sheet.pdf>. – Проверено 20.05.2012.
9. St. Germain R. Your LNAPL Conceptual Site Model: It's Probably Wrong. – [Электронный документ]. – Режим доступа: <http://w.neiwpc.org/tankconference/presentations/monday%20presentations/saintgermain.LNAPL.Monday.pdf>. - Проверено 15.05.2012.