

УДК 631.45; 67

Канд. биол. наук Т.К. Томина¹**СОДЕРЖАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В РЕКУЛЬТИВИРОВАННЫХ ГРУНТАХ НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Ключевые слова: нефтяной амбар, нефтехимическое загрязнение почв, замазученные техногрунты, рекультивация, почвенный разрез, нефтепродукты, ПДК

В статье приводятся данные по содержанию нефтепродуктов в рекультивированных грунтах на участках бывших нефтешламовых амбаров, их распределение по расчетным слоям профиля, превышение ПДК, динамика по годам. Грунты визуально загрязнены, выявлено превышение до 10636,8 уровня ПДК.

Введение. Проблема загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами (НП) является актуальной и насущной. Загрязнение почв нефтью и НП является настоящей экологической катастрофой экосистемы. Основными источниками загрязнений нефтью и НП являются добывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища НП, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции. Значительное число хранилищ нефтешламов и отходов, построенных с начала 50-х годов 20 века, превратилось из средства предотвращения нефтезагрязнений в постоянно действующий их источник. Значительное количество нефтяных разливов происходит при транспортировке и хранении нефти. Добыча и переработка нефти, транспортировка и хранение НП связаны с загрязнением территории нефтедобычи, чрезвычайными ситуациями на транспорте и трубопроводах, утечками из нефтехранилищ, образованием нефтесодержащих сточных вод и нефтяных шламов. Нефтяное загрязнение создает неблагоприятную экологическую обстановку, что приводит к глубокому изменению всех звеньев естественных биоценозов или их полной трансформации. В целом при окислительной деградации нефти в почвах независимо от того, происходит ли механическое вымывание загрязняющих веществ или нет, идет накопление смолисто-асфальтовых веществ.

¹ КазНИИ почвоведения и агрохимии им. У.У. Успанова, г. Алматы, Казахстан

Нефть является экологически опасным веществом при попадании в почву угнетающим и заставляющим по-другому протекать важные жизненные процессы. Высокие концентрации НП в почве и воде нарушают дыхательную активность и микробное самоочищение почвы. Изменяют соотношение между отдельными группами почвенных микроорганизмов, меняют направление почвенного метаболизма, подавляют процессы дыхания, азотфиксации, нитрификации, разрушения целлюлозы, приводят к накоплению трудноокисляемых продуктов, уменьшают количество корневых выделений и органических остатков растений, являющихся важнейшими факторами питания микроорганизмов.

Например, сточные воды предприятий нефтехимии остаются токсичными даже после 6 месяцев отстаивания, а в местах пролива нефти на почву («коричневых пятен») трава очень долго не растет. Для быстрой очистки и восстановления жизненных процессов загрязненной нефтью почвы необходимо максимально удалить из почвы нефтяной загрязнитель. Таким образом, одним из наиболее опасных веществ, загрязняющих среду обитания, является нефть – сложнейшая система углеводородов различного строения и молекулярной массы, состоящая почти из 3000 ингредиентов, большинство из которых легкоокисляемы. В геологических условиях нефть находится в определенном термобарическом равновесии. Попадая на земную поверхность, она изменяет свое энергетическое состояние в соответствии с химическим составом и условиями окружающей среды. Это приводит к деструктивным превращениям вследствие улетучивания легких фракций, вымывания водорастворимых соединений, химического и биологического окисления в почве остаточных компонентов.

К местам размещения отходов (МРО) относятся нефтешламоаккумуляторы, пруды-отстойники, полигоны твердых бытовых и производственных отходов (ТБО и ТБПО), площадки биологической очистки нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов (биомодули), несанкционированные свалки отходов и т.п. Они являются источниками загрязнения окружающей среды нефтяными углеводородами, биогазом, фенолами, тяжелыми металлами.

Нефтешламы – стойкие водонефтяные эмульсии, свойства которых переменны во времени и зависят от множества факторов: газосодержания, обводненности нефтяных скважин, минерализации пластовых вод, способа добычи, компонентного состава, физико-химических и коллоидно-химических свойств нефти и ее природных стабилизаторов, наличия ча-

стиц механических примесей и их состава, температуры. Устойчивость таких систем сильно возрастает при их длительном хранении в открытых амбарах и прудах. Происходит это вследствие «старения» эмульсий, уплотнения и упрочнения во времени бронирующих оболочек на каплях воды, испарения легких фракций, осмоления нефтепродуктов, увеличения механических примесей за счет атмосферной пыли.

Накопление и хранение нефтешламов осуществляется в открытых земляных резервуарах – нефтешламовых амбарах различной конструкции. В результате длительного накопления нефтешламов в амбарах и под воздействием внешних условий происходит их расслоение на плавающий эмульсионный слой, содержащий 81...98 % нефти, минерализованную воду и донные осадки, содержащие 10...44 % нефти. В зависимости от сроков хранения нефтешламов изменяется их фракционный состав и, соответственно, плотность (от 885 до 988 кг/м) и вязкость (от 33,4 до 12497 мм/с при 20 °С) [4].

В нефтедобывающих регионах Казахстана в рамках опытно-промышленных работ, проводится восстановление замазученных территорий цеолитно-микробиологическим методом, позволяющим с помощью бактерий-деструкторов углеводородов вернуть потерянные плодородные свойства почвы.

Объект исследования – это трансформирующиеся в пострекультивационный период техногрунты 4-х участков в местах бывших амбаров для слива буровых растворов, нефтяной эмульсии, которые были очищены в 2011...2014 гг. цеолитно-микробиологическим методом на территории месторождения Кара-Арна. Во время полевых исследований в июне 2015 г. было заложено 7 почвенных разрезов на техногрунтах рекультивированных участков бывших амбаров.

Из 14 почвенных разрезов, заложенных в 2016 году: 8 на рекультивированных в 2011...2014 гг. участках: разрезы №5 и №6 заложены на участке рекультивации 2014 г.; разрезы №1 и №4 на участке рекультивации 2013 г.; разрезы №2 и №3 на участке рекультивации 2012 г. Разрез №12 в юго-восточной части месторождения на участке рекультивации 2011 г. На замазученных грунтах северного крыла месторождения для сравнения заложены разрезы №9, №10, №11 на солончаках сорových обсыхающих, также сделаны прикопки. Целинный разрез №13 был заложен на зональной бурой солончаковой почве.

Содержание нефтепродуктов в почве определялось по методике «Методика выполнения измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Спектрофотометрический метод основан на экстракции нефтепродуктов тетрахлоридом углерода, дальнейшее определение проводилось в инфракрасной области спектра [3]. В качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод. Полосы поглощения четыреххлористого углерода компенсировали кюветой сравнения.

Целью исследований являлось определение общего содержания нефтепродуктов в грунтах рекультивированных участков на месторождении. Выявление превышения уровня ПДК, изменение в годовой динамике.

Результаты исследований. На месторождении Кара-Арна на замозученном участке впервые в 2011 г. была применена технология очистки почвогрунта согласно патенту № 17975, от 15.11.2006, ТОО «Таза-Су» [1]. Способ очистки почв и грунтов от нефтезагрязнений заключалась в следующем: обработка загрязненного участка биодеструктором нефтяных углеводородов, внесение разрыхляющего агента на основе навоза и введение азот- и фосфорсодержащих минеральных добавок, далее последующее увлажнение и фрезерование. Отличался способ тем, что в качестве биодеструктора использовали биомассу, представляющую собой комплекс природного цеолита с внедренными в структуру нефтеокисляющими микроорганизмами *Pseudomonas* sp., или *Rhodococcus* sp, взятой 11 т биомассы на 1 га. В качестве минеральных добавок использовали минеральную селитру и нитроаммофос, которые вводили последовательно по 0,375 т на 1 га, а в качестве разрыхляющего агента использовали навоз в количестве 13 т на 1 га.

Примененный способ описан в патенте 2015 г. «Способ биологической рекультивации почвы, загрязненной нефтью и нефтепродуктами». Согласно этой технологии при рекультивации нефтехимически загрязненных почвогрунтов применялись следующие дозы препаратов: цеолит 5,0...7,5 т/га; биопрепарат «Бакойл» – 75 кг/га; нитроаммофос – 180 кг/га, биогумус (вермикомпост) – 4...6 т/га [4].

Участки на месторождении очищались по данной технологии в 2011...2014 гг. Основные исследования проводились на грунтах рекультивированных участков бывших нефтяных амбаров, представляющих собой до проведения рекультивации смесь замозученных грунтов, пропитанных

нефтяной эмульсией, разливами пластовых жидкостей и буровых растворов, содержащих множество застывших кусков битумных кор.

Биомасса, представляющая комплекс природных цеолитов с нефтеокисляющими микроорганизмами, позволяла значительно ускорить микробиологическую деструкцию углеводородов нефти и обеспечивала эффективную деградацию сложных нефтяных углеводородов, достичь высокой очистки почвы от загрязнений за короткое время [2].

Во время полевых исследований 2015 г. был заложен разрез №8 за территорией санитарно-защитной зоны (СЗЗ) месторождения, в 1 км от границы на целинной зональной бурой солончаковатой почве. Выявлено, что техногрунты всех рекультивированных участков имеют визуальные признаки загрязнения, превышение уровня ПДК по содержанию НП до 10636,8 мг/кг. Максимальное загрязнение грунта в пределах 1 ПДК выявлено в первый год последствий в нижней и средней части почвенного профиля разреза 6 (участок рекультивирован в 2014 г.). На поверхности грунта разбросаны многочисленные темные мелкие и крупные комки разлагающегося битума.

Грунт разреза №3 на участке рекультивации 2012 г. загрязнен НП в пределах 1 ПДК выше допустимого в верхней части профиля – 738,5 мг/кг. В грунте отмечены признаки процессов разложения и минерализации: темные остатки битумных кор на 3-й год последствий превратились в серые рассыпающиеся куски с рыхлой пластинчатой структурой распадающегося битума (рис. 1). Поверхность техногрунта вспучена солями, выделением CO_2 и испарением легких фракций.



Рис. 1. Кусок распавшегося битума на рекультивационном участке 2012 г.

Ниже на диаграммах по данным химических анализов приведены результаты содержания НП в техногрунтах рекультивированных участков (разрезы № 1-7), целинном разрезе № 8 и вблизи скв № 4 разреза № 9.

Содержание нефтепродуктов в техногрунтах рекультивационных участков имеют превышения относительно уровня ПДК и имеют визуаль-

ные признаки загрязнения. Содержание их в образцах грунта составляет от 0,42 до 3406,76 мг/кг (рис. 2).

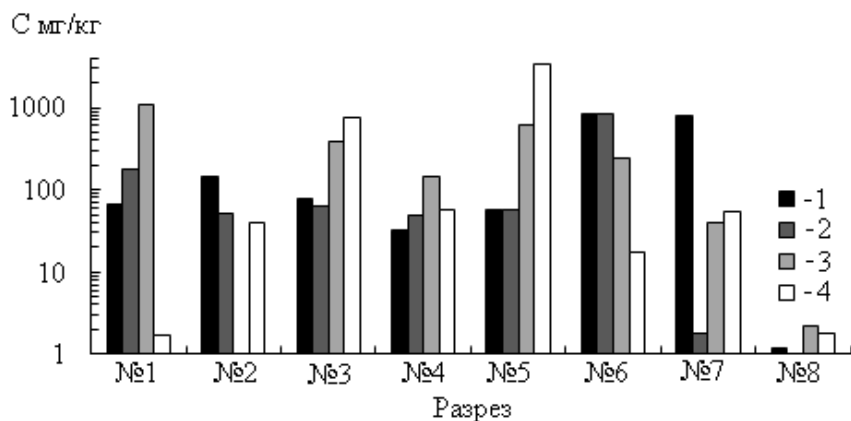


Рис. 2. Содержание нефтепродуктов в расчетных слоях техногрунтов рекультивационных участков и целине. 2015 г. 1 – 0...10 см, 2 – 10...30 см, 3 – 30...50 см, 4 – 50...100 см.

Разрезы №1 и №2 были заложены на участке рекультивированном в 2013 г., площадью 6,8 га. Участок полностью покрыт бороздами высотой 25...35 см с обильным включением остатков замазученного грунта, множеством ракушек и выпотом солей на поверхности. По визуальным наблюдениям и данным содержания нефтепродуктов, проведенные рекультивационные работы не способствовали разложению нефтяных включений и замазученного грунта. Поверхность участка имеет остаточные признаки загрязнения: темно-бурые нефтяные пятна, комки замазученного грунта, остатки битумных кор (рис. 3). В последствии все это продолжает разлагаться под влиянием примененной технологии, также постоянно подвергается воздействию аридного климата (действие прямого солнечного излучения и характерных сильных ветров).



Рис. 3. Общий вид участка рекультивации 2013 г. Места закладки разрезов №1 и №2.

Из профиля разреза №1 сильный запах нефти, в почвенной яме разреза выявлен битумизированный горизонт на глубине 30...50 см, который состоит из чистого битума (влажный, тягучий, бесструктурный) черного цвета и нефтяным запахом. Частично он переслоен песком (следы рекультивации). Содержание нефтепродуктов в этом слое 1078,4 мг/кг.

На поверхности разреза №2 с южной стороны участка также обнаружены темные куски разлагающегося битума. В этой части участка заметны признаки разложения битума и нефтяных остатков: нет крупных комков битума, а имеются комки темно-серого цвета, затронутые процессами разложения и с заметными признаками минерализации. Грунты этого разреза имеют значительное включение песка. Это в основном бесструктурный мокрый коричневато-бурый песок. Результаты анализов подтверждают, что содержание нефтепродуктов здесь небольшое, оно увеличивается вглубь профиля: максимум на глубине 50...100 см – 145,7 мг/кг, это ниже ПДК. Таким образом, техногрунты участка рекультивации 2013 г. загрязнены битуминозными образованиями как с поверхности, так и в нижней части профиля: содержание НП в слое 50...100 см более 1 ПДК.

Техногрунты разрезов № 3 и №4 на участке рекультивации 2012 г. также загрязнены нефтепродуктами, но в пределах 1 ПДК: до 738,5 мг/кг – максимальное значение в верхней части профиля.

Замазученные грунты участка за более длительный период последнего действия примененной технологии рекультивации, хотя и имеют слабый запах нефти из разреза, но комки разлагающегося битума здесь в горизонтах более мелкие. Поверхность участка уже почти сивелирована, гряды после боронования были высотой до 20 см, покрыта белесым налетом – выпотом солей, имеются кусочки разлагающегося битума. Поверхность техногрунта вспучена – признаки выделения газов. Замазученный грунт и остатки нефти продолжают минерализовываться благодаря действию нефтеокисляющих микроорганизмов и всего комплекса проведенных мероприятий. Аридные условия также способствуют разложению.

В грунте разреза №5, на участке, рекультивированном в 2011 г., содержание нефтепродуктов остается повышенным: максимально до 3 ПДК в верхнем слое (рис. 2). Визуальные признаки загрязненности также присутствуют: на поверхности участка разбросаны редкие куски полуразложившегося битума. В профиле разреза также отмечены куски разлагающегося битума и удобрений. Рассмотрение профильной динамики НП показало их миграцию и снижение с глубиной: максимум – 3ПДК в верх-

нем слое. И хотя этот участок интенсивно год от года зарастает (сначала единичные растения солероса по краям участка), в последующие годы уже образовались вегетативные бугорки под крупными куртинами солероса (рис. 4). В 2015 г. мы отметили зарастание участка злаковыми (между солеросами уже имеются разрастающиеся розетки ежи сборной).



Рис. 4. Зарастание солеросом участка рекультивации 2011 г.

В 2015 г. в разных частях участка рекультивации 2014 г. были заложены разрезы №6 и №7. Загрязнение грунта по содержанию нефтепродуктов в пределах 1 ПДК выявлено только в разрезе №6. На поверхности грунта многочисленны как мелкие, так и крупные комки разлагающегося битума.

Анализ данных по содержанию нефтепродуктов (НП) в грунте разрезов, заложенных в 2016 г. на рекультивированных в разные годы (2011...2014 гг.) участках (бывших нефтяных амбаров) показал, что проведенные мероприятия по рекультивации цеолитно-микробиологическим методом дали эффект. Содержание нефтепродуктов в замазученных техногрунтах почти повсеместно резко сократилось (рис. 5). Во всех разрезах содержание НП меньше уровня ПДК. Кроме грунта разреза №3, где загрязнение сохранилось выше уровня ПДК в 8 и 4 раза: на глубине 10...30 см – 8559,28 и на глубине 30...50 см – 4215,74 мг/кг. Грунт разреза №2 также загрязнен НП на уровне, приближенном к ПДК. На целинном разрезе в верхнем горизонте максимум – 207,55 мг/кг. Рассмотрение миграции нефтепродуктов по расчетным слоям профиля показало снижение их содержания с глубиной: максимум накопления приходится на верхние слои.

Прошлогодние исследования на этом же участке также показали повышенное содержание в техногрунте разреза №3 (участок рекультивации 2012 г.) нефтепродуктов в пределах 1 ПДК: до 738,5 мг/кг: максимальное значение также в верхней части профиля. Визуально здесь также от-

мечены признаки разложения и минерализации замазученных грунтов: темные остатки битумных кор на 3-й год превратились в серые рассыпающиеся куски с рыхлой пластинчатой структурой распавшегося битума. Поверхность техногрунта вспучена, имеются признаки выделения CO_2 .

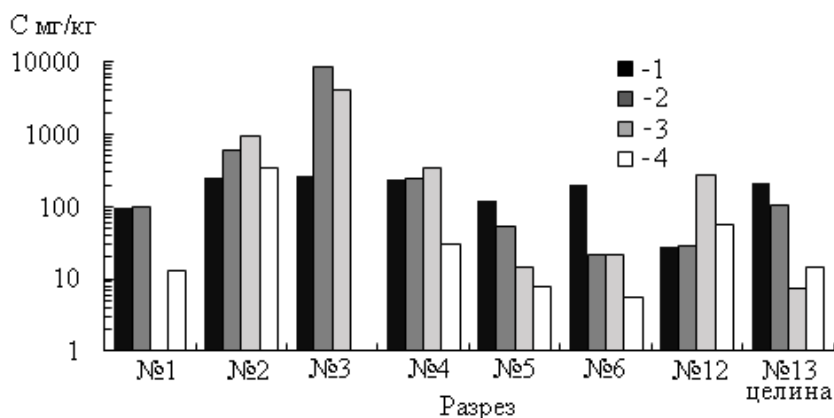


Рис. 5. Общее содержание нефтепродуктов в грунте разрезов 2016 г. на рекультивационных участках 2011...2014 гг. и целинном разрезе. Усл. обозн. см. рис. 2.

Буряя солончаковая зональная почва целинного разреза №8 (отбор 2015 г.) совсем не загрязнена нефтепродуктами. По данным анализов получены минимальные значения концентрации. Эти данные и данные по всем химическим свойствам можно использовать как контрольные значения для сравнения с загрязненными почвами на территории месторождения.

На северо-западе от месторождения Кара-Арна в 3 точках были сделаны прикопки на замазученных солончаках сорочих в районе расположения нефтяных скважин с отбором почвенных образцов на глубине 0...20, 20...40 см. На этой локальной территории большие площади заняты замазученными грунтами, которые также требуют проведения рекультивации. По результатам анализов видно, что наибольшее загрязнение грунта выявлено в грунте прикопки №1 – 5,7 ПДК (рис. 6).

Максимальное загрязнение техногрунта выявлено в разрезе №6 в нижней и средней части почвенного профиля (участок рекультивации 2014 г.) Техногрунты разреза №3 на участке рекультивированном в 2012 г. также загрязнены нефтепродуктами в пределах ПДК – 738,5 мг/кг.

Территория рядом с нефтяной скважиной №4 неоднократно подвергалась проливам нефти, о чем свидетельствует наличие битумного слоя в профиле разреза №9 и наличие застарелых битумных кор рядом со скважиной (рис. 7). Поэтому, как и следовало ожидать, уже в верхнем 0...10 см

слое загрязнение почвы составило 10 ПДК. И в профиле обнаружен битуминозный слой. Загрязнение очень большое.

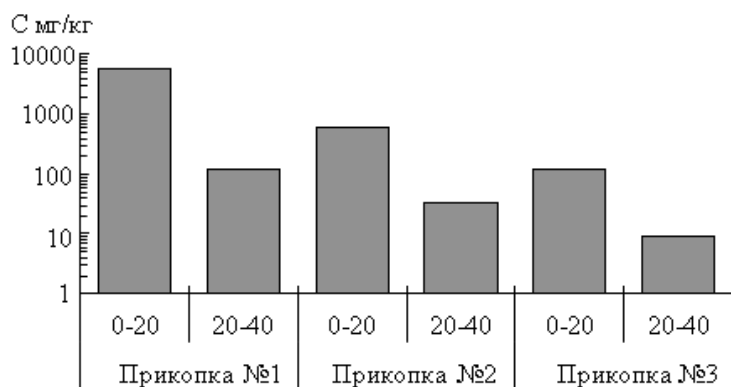


Рис. 6. Содержание нефтепродуктов в замазученном грунте прикопок 2015 г.



Рис. 7. Нефтяной пролив-амбар (а) и битумная кора (б) рядом с разрезом №9.

На диаграмме рис. 8 показано содержание НП в грунте прикопок, отобранных в 2016 г., как в северной, так и в восточной, долговременно эксплуатируемой части месторождения. В грунте всей группы прикопок в северной части (прикопки №2...№5) выявлено загрязнение нефтепродуктами до 53,75 ПДК.

Таким образом, наибольшее загрязнение грунта НП выявлено в верхних горизонтах прикопки №3 на участке, рекультивированном в 2012 г. Грунт прикопки №2 на этом же участке также загрязнен НП на уровне, приближенном к ПДК.

На основании анализа данных можно сделать вывод об эффективности рекультивации загрязненных нефтью техногрунтов бывших амбаров. В результате проведенных работ по очистке нефтехимически загрязненных участков и примененной технологии их рекультивации цеолитно-микробиологическим методом, грунты постепенно переходят в состояние с более безопасным уровнем загрязнения, при котором они способны уже

к естественному самовосстановлению в исходные почвы. Тогда как, по мнению большинства исследователей, процесс самовосстановления среды в естественных условиях идет 10...25 лет. Результаты исследований показали эффективность примененной технологии рекультивации нефтезагрязненных грунтов цеолитно-микробиологическим методом, значительно снижающим уровень их загрязнения и способствующим более быстрому восстановлению их в исходные почвы.

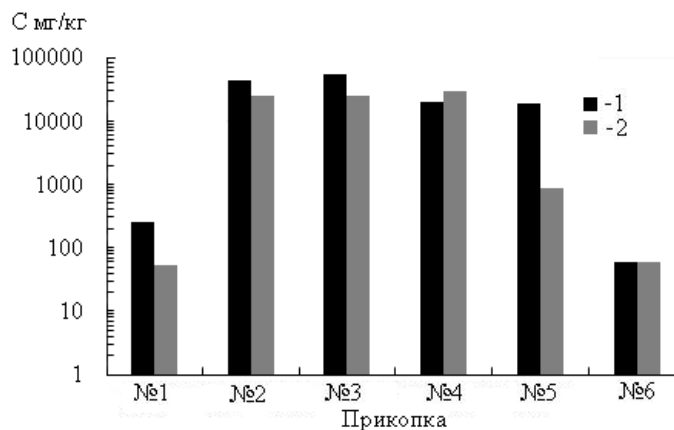


Рис. 8. Содержание нефтепродуктов в грунте прикопок восточного и северного крыла месторождения Кара-Арна. 2016 год. 1 – 0...20 см, 2 – 20...40 см.

Заключение. Выявлено превышение уровня ПДК по содержанию нефтепродуктов в грунте рекультивированных в разные годы участков. Максимальное превышение составило 4,2...8,5 ПДК в верхнем полуметровом слое грунта разреза №3 на участке, рекультивированном в 2012 г.

Отмечен высокий уровень загрязнения в замасоченных грунтах и прикопках северного крыла месторождения – от 7,1 ПДК до 53 ПДК.

Исследования показали эффективность примененной технологии рекультивации нефтезагрязненных грунтов цеолитно-микробиологическим методом, значительно снижающим уровень их загрязнения и способствующим более быстрому восстановлению их в исходные почвы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 17975 Республика Казахстан 15.11. 2006 «Способ очистки почвогрунта от загрязнений нефти и нефтепродуктов» / Идрисова У.Р.; заявитель и патентообладатель ТОО «Таза-Су», заявл. 15.11.2006; опубл. 15.02.2010, Бюл. № 2. – 3 с.

2. Патент 30176 Республика Казахстан 02.06.2014 «Способ биологической рекультивации почвы, загрязненной нефтью и нефтепродуктами». / Идрисова У.Р., Саданов А.К., Мусалдинова Т.Б., Идрисова Д.Ж., Айткельдиева С.А., Ауэзова О.Н.; заявитель и патентообладатель ТОО «Таза-Су», заявл. 02.06.2014; опубл. 15.07.2015, Бюл. № 7. – 5 с.
3. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика выполнения изменения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – СПб. – 1997. – 16 с.
4. Фердман В.М. Комплексная технология утилизации нефтешламов и ликвидация нефтешламовых амбаров в промышленных условиях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук – Уфа, 2002. – 25 с.

Поступила 26.12.2016

Биол. ғылымд. канд. Т.К. Томина

МҰНАЙ КЕН ОРНЫНЫҢ БАЙЫРҒЫ АМБАРЛАР АУМАҒЫНДАҒЫ РЕКУЛЬТИВАЦИЯЛАНҒЫН ГРУНТТАРДЫҢ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ

Түйін сөздер: мұнай, мұнай өнімдерінің топырақтағы концентрациясы, ластанған грунттар, топырақ пен грунттың ластану дәрежесі, ШЖК-дан асуп түсуі

Әр алуан жылдары рекультивацияланған учаскелердегі мұнай өнімдерінің мөлшері, олардың грунт кескіні бойынша орналасуы және олардың шектеулі жол берілген концентрациядан асып түсуі анықталған. Аумақтың солтүстік қанатындағы ластанған грунттар ШЖК-дан 7,7 есе, жанама шұңқырларда ШЖК-дан 53 есе артқан.

Tomina T.K.

THE OIL CONTENT OF REMEDIATED GROUND OIL FIELD

Keywords: oil barn, petrochemical contamination of soil, oiled tehnogrunty, reclamation, soil profiles, petroleum products, the maximum permissible concentration

The article presents data on the content of refined-products in the reclaimed soils in areas of the former nave-teshlamovyh barns, their distribution in the calculated profile of the layers, the excess of the MPC, the dynamics data. Soils contaminated visually revealed excess to 10636.8 MPC level.