

УДК 631.45.67

Канд. биол. наук С.Н. Досбергенов \*

**НЕФТЕХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ГРУНТОВЫХ ВОД И ВОДЫ ИЗ НАГОНА КАСПИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ПРИБРЕЖНОЙ ПОЛОСЫ ВОСТОЧНОГО ПРИКАСПИЯ***ГРУНТОВАЯ ВОДА, РЕКУЛЬТИВАЦИОННЫЙ УЧАСТОК, НЕФТЕХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ, ПОРОГ ТОКСИЧНОСТИ, БИОДЕГРАДАЦИЯ НЕФТИ, ТОКСИЧНАЯ СОЛЬ*

*Рассмотрена сложная картина загрязнения грунтовой воды нефтепродуктами. Загрязнение воды нефтью приводит к значительному возрастанию ее токсичности. Раскрыта роль токсичных солей при нефтезагрязнении и их связь со степенью нефтезагрязнения.*

Основными источниками загрязнения нефтепромысла являются эксплуатационные и нагнетательные скважины. Кроме поступления нефти из-за разнообразных утечек при технологических операциях, происходит загрязнение среды минерализованными водами и рассолами на узлах очистки стоков, кустовых насосных станциях и в системе водоводов. Практически на каждом кусте можно обнаружить его прорывы и следы потоков нефти вниз по течению до ближайшего тальвега. В период весенних и осенних дождей нефть сносится течением дождевых вод, образуя полосы замасоченности грунта шириной до нескольких сотен метров. При случае прорывов магистральных трубопроводов образуются наиболее обширные поля загрязнения. Повышенный склоновый сток способствует увеличению смыва нефтепродуктов. Еще один фактор, негативно влияющий на экологическую обстановку в регионе – подъем уровня Каспийского моря, что ведёт к затоплению обширных территорий, повышению уровня грунтовых вод, заболачиванию и засолению почв. Наличие обширных мелководий, очень малых уклонов дна прибрежной зоны в пределах Республики Казахстан является причиной того, что даже небольшое повышение уровня моря влечет за собой затопление обширных территорий. При повышении уровня моря на 1 м затопляется площадь до 10...17 тыс. км<sup>2</sup>. Загрязне-

---

\* КазНИИ почвоведения и агрохимии им. У.У. Успанова, г. Алматы

ние моря нефтепродуктами происходит вследствие затопления недостаточно защищенных нефтяных промыслов при поднятии уровня моря и нагонах. В результате нагонов и сгонов, в море попадают нефтепродукты, нерастворимые отбросы, которые вызывают перестройку и снижение продуктивности биоценозов бентоса. В настоящее время только в Атырауской области 20 месторождений уже подвержены воздействию Каспия. В Казахстанском секторе моря затоплено более 150 скважин (в Атырауской области – 102), из которых 120 – продуктивные и числятся законсервированными. Они оборудованы надлежащим образом с целью предотвращения утечек нефти в море. Полностью затоплены нефтепромыслы: Восточная Кокарна, Тажигали, Прибрежное, Пустынное и др.

Для защиты комплекса месторождений Прибрежной зоны на участке береговой линии от Прорвинской группы месторождений на юге до Западно-Королевского месторождения на севере, построена система дамб протяженностью около 160 км и высотой 2,5...5,0 м. Особую опасность для северной заповедной части Каспия представляет эксплуатация нефтяных месторождений «Мартыши», «Карсак», «Прорва», «Терен-Озек». Практически все они находятся в воде из-за фильтрации морских вод через дамбы. Это привело к заболачиванию и засолению почв. Содержание нефтепродуктов в грунте северо-восточных мелководий в 15...20 раз превышает ПДК. Нефть, попадая в воду, претерпевает физико-химические и биологические изменения. Нефть со значениями плотности от 0,816 до 0,839 г/см<sup>3</sup>, с температурой застывания от +1 до – 17,5 °С, со средним количеством светлых фракций до 65 объемных % претерпевает следующие преобразования. Летучие компоненты в воде сначала активно испаряются, затем эти процессы замедляются, и требуются 12...15 ч, чтобы улетучилось 25 %. При температуре выше 15 °С почти все легкие нефтяные углеводороды (УВ) испаряются за 10 суток. Испарение летучих фракций приводит к увеличению плотности тяжелых фракций. Этому также способствует высокие содержания парафиновых соединений (до 5,6 весовых %), сорбция нефти на твердые минеральные частицы и планктон, что приводит к выпадению нефтяных глобул на дно водоемов. Объемы их выпадения зависят от многих факторов и могут быть оценены в среднем в 30 % за время миграции нефти. Сюда же можно отнести задержку нефти прибрежной и донной растительностью. Вместе с тем известно, что только 10 г нефти способна загрязнить 1 м<sup>3</sup> воды до такой степени, что она будет не пригодна для питья, хозяйственных нужд и обитания животных.

Очистка воды происходит за счет ассимиляционной способности самой морской среды. Исходя из классического определения Фелпса-Стритгера, интенсивность самоочищения водной среды прямо пропорциональна загрязнению, если нет ограничивающих условий. Чаще всего в водоемах этим ограничивающим условием является недостаток кислорода. По данным Eckenfeldera [2], при концентрации кислорода ниже  $2 \text{ мг/дм}^3$  начинается заметное торможение биохимических процессов жизнедеятельности микроорганизмов.

Под воздействием воздуха, солнца и морской воды с нефтью происходят химические реакции в сочетании с процессами растворения, испарения, фотохимическими реакциями и микробиологической деградацией. Основное влияние на скорость биodeградации нефти оказывает температура и pH среды. Для развития бактерий наиболее благоприятна температура воды  $20 \dots 28 \text{ }^\circ\text{C}$ . При температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  популяция нефтеокисляющих бактерий может обработать  $1 \text{ мг}$  нефти в сутки, а при температуре  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $0,1 \text{ мг}$ . Наилучшее развитие нефтеокисляющих бактерий происходит при  $\text{pH} = 6,0 \dots 7,5$  [1].

Загрязнение территории нефтепромыслов и воды Каспийского моря находится в тесной связи с химическим составом нефти и пластовых вод, механическим и минералогическим составом почв и почвообразующих пород, а подвижность токсикантов и их распределение по поверхности зависит от физико-химических свойств почв и рельефа местности.

Теперь переходим к рассмотрению конкретных условий изменения содержания нефтепродуктов в грунтовой воде и в водах из нагона Каспия. Прежде немного остановимся на функционировании месторождения «Караарна». Согласно постановлению № 273 акимата Жылойского района Атырауской области от 30.10.2008 года для оказания услуг на месторождении «Караарна» были выделены земельные участки общей площадью  $1298,9 \text{ га}$ .

В связи с ростом территории месторождения «Караарна» от  $42,18 \text{ га}$  до  $1298,9 \text{ га}$ , в конце 1960 годов объединение «Минавтодор» КазССР использовал нефть месторождения «Караарна» в качестве дорожного битума. Для сбора добываемой нефти были использованы вырытые в земле амбары. Скопленную нефть перевозили на Кульсаринский битумный завод автотранспортом и узкоколейной железной дорогой Караарна-Кульсары. В ТОО «Геоэкосервис» было дано задание определить площадь исторический загрязненных мест использованных в те времена в качестве

амбаров для нефти. Согласно итоговому отчету этой же организации, был заключен договор с ТОО «GreenStarCompany–A.S.» для разработки проекта рекультивации на территории месторождения «Караарна». Согласно договора был разработан проект на 2011...2015 гг. для рекультивации загрязненных исторических мест площадью 11,3 га. 12 ноября 2010 года на этот проект было выдано заключение № 1-239 Государственной экологической экспертизы Департамента экологии Жайык-Каспий. Согласно проекту были очищены исторические загрязненные земельные участки цеолитно-микробиологическим методом.

Теперь рассмотрим поведение нефтепродуктов в грунтовой воде на этих рекультивационных участках. Они расположены в северо-восточной части месторождения «Караарна» и делятся на участки: неподготовленные для рекультивации, поле нефтяной эмульсии, рекультивационный участок 2010 г., рекультивационный участок 2011 г. и рекультивационный участок 2012 г. (табл.). Были отобраны пробы воды с различных глубин. В поле нефтяной эмульсии с поверхности, а остальные в зависимости от уровня грунтовых вод с 20 до 105 см.

Таблица

Содержание нефтепродуктов в пробах грунтовых вод и воды из нагона Каспия с месторождений «Караарна» и «Восточная Кокарна»

Место отбора пробы воды, дата	Содержание нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>	Превышение уровня ПДК
<b><i>Месторождение «Караарна»</i></b>		
Вода грунтовая из разреза р-2. УГВ 105 см. Участок рекультивации 2012 г. 19.06.13. М = 260,108 г/дм <sup>3</sup>	47,5	95
Грунтовая вода около скв. 7. На участке рекультивации 2010 г. УГВ 120 см. 23.06.2013. М = 42,150 г/дм <sup>3</sup>	14,0	28
Грунтовая вода из разреза р-4. УГВ 100 см. Рекультивационный участок 2012 г. 19.06.2013 г. М = 193,089 г/дм <sup>3</sup>	19,0	38
Поле нефтяной эмульсии. 20.06.2013. М = 210,827 г/дм <sup>3</sup>	1055,0	2110
Прикопка № 2. Вода с нефтяной эмульсией. Участок не подготовленный для рекультивации. 20.06.2013. УГВ 20 см. М = 152,508 г/дм <sup>3</sup>	не < 23110	46220
Грунтовая вода из разреза р-6. В 90 м от скв. 139. УГВ 100 см, установилась на 90 см. 22.06.2013.	27,0	54

Место отбора пробы воды, дата	Содержание нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>	Превышение уровня ПДК
М = 153,288 г/дм <sup>3</sup> Грунтовая вода из разреза р-8 (солончак). УГВ 80 см. 22.06. 2013. М = 165,281 г/дм <sup>3</sup>	1,05	2,1
Грунтовая вода из разреза р-10. УГВ 120 см, установилась на глубине 110 см. 21.06.2013. М = 130,815 г/дм <sup>3</sup>	5,5	11
<b>Месторождение «Восточная Кокарна»</b>		
Грунтовая вода из разреза р-17. 27.06.2013. М = 143,633 г/дм <sup>3</sup>	2,45	4,9
Грунтовая вода из разреза р-18. УГВ 100 см, установилась на 80 см. 26.06.2013. М = 131,915 г/дм <sup>3</sup>	1,05	2,1
Грунтовая вода из разреза р-19. УГВ 100 см, установилась на 90 см. 26.06.2013. М = 131,017 г/дм <sup>3</sup>	4,1	8,2
Вода из нагона Каспия, у дамбы обвалования. 26.06.2013. М = 59,292 г/дм <sup>3</sup>	9,5	19

Из результатов анализа проб воды мы видим, что максимальное загрязнение зафиксировано в водах с нефтяной эмульсией, на участке, неподготовленном для проведения рекультивационных работ (прикопка 2). Здесь ситуация разворачивается так: поле сплошь заполнено нефтяной эмульсией. Поверхность покрыта нефтью со смесью темных кусочков и пятен битума. Образуется смесь техногрунта и нефти с темным окрашиванием буро-черно-коричневого цвета. Содержание нефтепродуктов в такой смеси, взятой с глубины 20 см, составляет не менее 23110 мг/дм<sup>3</sup>. При ПДК – 0,5 мг/дм<sup>3</sup> (для морской воды) превышение нефти составляет 46220 раз. В образце воды, отобранной с поля нефтяной эмульсии (прикопка 1), с глубины 20 см, содержание нефтепродуктов также высокое и составляет 1055,0 мг/дм<sup>3</sup>. Превышение ПДК составляет 2110 раз. Это поле заполнено нефтяной эмульсией и подготовлено для проведения рекультивационных работ. Поверхность темно-коричневая с желто-коричневыми оттенками и пятнами битума. В процессе проведения рекультивационных работ содержание нефтепродуктов в грунтовой воде начинает снижаться. Рассмотрим рекультивационный участок 2012 г. (р-2). Этот участок подвергался цеолитно-микробиологическим методам с интенсивной обработкой почвы: перекапывание на глубину 1,5 м; обвалование и смешивание слоев замасоченного грунта с внесением нефтеразлагающих препаратов и нефтеао-

гулянтов, а также углеводородокисляющих микроорганизмов. На этом участке невысокие гряды после фрезования. Участок вспахан грядами и рельеф участка грядовой. На этом рекультивируемом техногрунте содержание нефтепродуктов в грунтовой воде, на глубине 1,5 м, составило  $47,5 \text{ мг/дм}^3$ , что превышает ПДК в 95 раз. На втором рекультивационном участке 2012 г. (р-4) расположенного относительно выше по рельефу, по сравнению с первым участком этого же года, проведена аналогичная операция по рекультивации почв. Разница состояла в том, что поверхность была сглажена. При такой ситуации содержание нефтепродуктов в грунтовой воде, взятой с глубины 100 см, составило  $19,0 \text{ мг/дм}^3$ , и превышает ПДК в 38 раз.

На рекультивационном участке 2010 года, около скважины №7 ранее было несколько нефтяных амбаров замазученного грунта. Сначала пробурили скважину, потом нефть сливали в нефтяной амбар. После нефть откачивали и увозили. Из амбара нефть просачивалась и загрязняла грунтовую воду.

В 2010 г. на этом участке были заложены опыты по рекультивации нефтезагрязненного грунта цеолитно-микробиологическим методом с использованием углеродоокисляющих микроорганизмов-деструкторов почвы. Участок находится на небольшом понижении рельефа и с восточной стороны был обвалован. Его перекопали и перемешали на всю глубину до 1,5 м с применением различных препаратов по нейтрализации токсичности нефти. В результате проведения рекультивационных работ содержание нефтепродуктов в грунтовой воде снизилось до  $14,0 \text{ мг/дм}^3$ , что превышает ПДК в 28 раз.

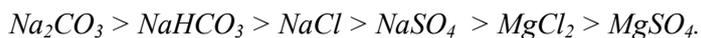
Отсюда вытекает, что в неподготовленных к рекультивации бывших амбарных участках содержание нефтепродуктов в грунтовых водах было высокое и составило не менее  $23110 \text{ мг/дм}^3$ . В процессе подготовки к рекультивации и проведения рекультивационных работ содержание нефтепродуктов начинает снижаться и зависит от срока проведения рекультивационных работ.

На нетронутых рекультивацией территориях месторождения «Ка-раарна» (табл.) самая высокая точка загрязнения нефтепродуктами была отмечена на бурой солончаковой почве с навешанным песчаным наносом (р-6), в которой содержалось  $27,0 \text{ мг/дм}^3$  нефти, что превысило ПДК в 54 раза (ПДК =  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ). Это можно объяснить токсичностью солей, сумма которых составила 90,76 %, а также степенью токсичности гипоте-

тических солей, которые располагаются в неравенстве убывающего порядка в следующем виде:

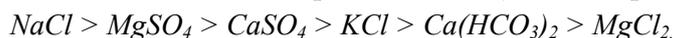


В первой тройке неравенства размещаются токсичные соли, во второй тройке располагаются нетоксичные соли. Доминирующие токсичные соли, расположенные в первой тройке неравенства негативно действуют на популяцию нефтеокисляющих микроорганизмов: бактерий, грибов, дрожжей и т.д., снижая нефтеокисляющие способности. Снижается скорость биодеградация нефти. Надо отметить, что гипотетические соли по степени токсичности, по Ковде (1946), располагаются в следующем порядке:



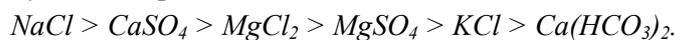
Порог токсичности  $Na_2CO_3$  – 0,005 %,  $NaCl$  – 0,03 %,  $NaSO_4$  – 0,3 %,  $CaCO_3$  и  $CaSO_4$  являются для растений нетоксичными.

Минимальное загрязнение нефтепродуктами зафиксировано в грунтовой воде у солончака приморского (р-8), в котором содержится нефти всего лишь 1,05 мг/дм<sup>3</sup>, что превышает ПДК в 2,1 раза. Минерализация грунтовой воды самая высокая среди нетронутых рекультивацией почв и составляет 165,281 г/дм<sup>3</sup>. Сумма токсичных солей равняется – 87,54 %. Здесь главную роль играет расположение токсичных солей в неравенстве. Гипотетические соли выражаются следующим неравенством:



На третьей ступеньке первой тройки расположилась нетоксичная гипотетическая соль  $CaSO_4$ , смещая токсичную  $MgCl_2$  на последнее место неравенства. Нетоксичные соли, расположенные в неравенстве друг за другом снижают токсичность солей в грунтовой воде, которую невозможно выразить цифрами. Создаются более благоприятные условия для жизнедеятельности микроорганизмов.

В другой бурой солончаковой почве, с навейным песчаным наносом (р-10), несмотря на относительно низкую минерализацию грунтовой воды – 130,815 г/дм<sup>3</sup> и сумму токсичных солей – 84,18 %, содержание нефтепродуктов в грунтовой воде составило 5,5 мг/дм<sup>3</sup> и это превысило ПДК в 11 раз. Это зависит от относительного содержания токсичных солей по степени их токсичности. Гипотетические соли в неравенстве выражаются следующим образом:



Здесь нетоксичная соль  $CaSO_4$  занимает уже вторую ступеньку первой тройки, но это недостаточно для снижения степени токсичности

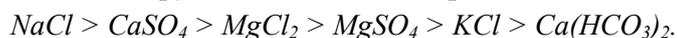
грунтовой воды, так как за ним следом идут токсичные соли, расположенные по степени их токсичности. В результате создаются менее благоприятные условия для нефтеокисляющих микроорганизмов.

На территории месторождений «Восточная Кокарна», которое подвергалось затоплению, сказалось влияние нагонной воды Каспия, а также фильтрационное влияние самого моря (табл.). На приморской примитивной солончаковой почве (р-17) содержание нефтепродуктов снизилось до 2,45 мг/дм<sup>3</sup> и оно превысило ПДК в 4,9 раза. Минерализация грунтовой воды – 143,633 г/дм<sup>3</sup>, а сумма токсичных солей самая низкая – 70,90 %. Снижение токсичности связано с фильтрационным действием нагонных вод, так как разрез (р-17) заложен всего в 100 м от дамбы. В результате метаморфизуется ионный состав грунтовой воды, снижается доля катионов магния и возрастает катионы кальция. Это отражается на порядке расположения гипотетических солей:



На второй ступеньке первой тройки расположился нетоксичный  $CaSO_4$ , сдвигая токсичный  $MgSO_4$  на последнее место неравенства. Это способствовало снижению токсичности грунтовых вод и создавало относительно благоприятные условия для нефтеокисляющих микроорганизмов.

Во второй приморской примитивной солончаковой почве (р-18), расположенной в 700 м от дамбы обвалования зафиксировано самое низкое содержание нефтепродуктов – 1,05 мг/дм<sup>3</sup>. Превышение ПДК составило 2,1 раза. Минерализация грунтовой воды составляет – 131,915 г/дм<sup>3</sup>, сумма токсичных солей – 82,08 %. Снижение токсичности грунтовой воды связано со снижением катионов натрия и сульфат-ионов. Снижение токсичности солей прямо связано с расположением их в неравенстве, в соответствии с их долей в грунтовой воде. Оно выражается в виде:



В данном неравенстве соли магния расположены друг за другом, но содержание магний иона снизилось и составило – 21,10 мг-экв. Вследствие этого их доля в грунтовой воде снизилась. Влияние токсичности воды на нефтеокисляющие микроорганизмы снизилось.

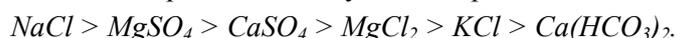
На третьей приморской примитивной солончаковой почве (р-19), находящейся на самой низкой отметке по абсолютной высоте  $h = -33$  м, содержание нефтепродуктов составило – 4,10 мг/дм<sup>3</sup>. Превышение ПДК составило 8,2. Минерализация грунтовой воды составила – 131,017 г/дм<sup>3</sup>, сумма токсичных солей – 94,06 %. Отражается влияние нагонной воды.

Фильтруясь через дамбу обвалования, она влияет на солевой состав грунтовой воды. В результате ионный состав воды метаморфизуется с возрастанием доли токсичных солей. Гипотетические соли выражаются следующим неравенством:



Хотя токсичные соли представлены в первой тройке неравенства, но по количеству они не очень преобладают над нетоксичными солями. Соответственно меняется место обитания нефтеокисляющих микроорганизмов.

В водах нагона Каспия у дамбы обвалования содержалось 9,5 мг/дм<sup>3</sup> нефтепродуктов. Превышение ПДК составило 19. На эту воду оказывает влияние галогеохимическая миграция токсичных веществ. Минерализация соответствует – 59,292 г/дм<sup>3</sup>, а сумма токсичных солей составляет – 87,55 %. Гипотетические соли выражаются следующим неравенством:



Отмечается понижающее действие  $CaSO_4$  в ранге токсичности солей. Все это пагубно действует на экологию, на животный и растительный мир.

Загрязнение воды нефтью приводит к значительному возрастанию ее токсичности, которое отрицательно влияет на флору и фауну водной среды. Нарушается гидрохимический и кислородный режим воды. Снижается биологическая продуктивность, которая приносит большой урон экономике страны. Поэтому необходимо своевременное обнаружение загрязненных участков, чтобы предотвращать отрицательные воздействия.

Таким образом, на исследуемой территории вырисовывается сложная картина загрязнения воды и почв нефтепродуктами. Эта сложность обусловлена тем, что на процесс миграции нефтепродуктов в породах и подземных водах влияет целый ряд факторов, важнейшими среди которых являются:

- физические и физико-химические свойства самих нефтепродуктов (плотность, вязкость, сорбируемость, растворимость и др.), зависящие от компонентного состава;

- параметры среды, неоднородность литологического состава зоны аэрации и водоносного горизонта, водно-физические свойства пород (температура, давление, обогащенность кислородом и микроорганизмами);

- гидродинамические параметры водоносного горизонта;

Известно, что связь нефтяных веществ с грунтами зависит от капиллярных сил. Количество адсорбированных нефтепродуктов в единице объема грунта зависит от общего свободного объема капилляров, что означает зависимость от гранулометрического состава и влажности грунта.

Чем выше насыщенность грунтов водой, тем ниже их способность сорбировать нефтяные вещества. Насыщенные водой грунты связывают только остаточное количество нефтепродуктов в форме жидкой фазы. При содержании нефтепродуктов превышающих остаточные, избыток их вытесняется водой в слои с более низкой влажностью.

Обобщая проведенные исследования, делаем выводы:

1. Месторождения являются источником загрязнения природной среды сырой нефтью, загрязняется аэрационная зона почвы, загрязняются нагонные воды из Каспия и грунтовые воды в концентрациях до 23110,0 мг/дм<sup>3</sup>, и они разгружаются в Каспийское море в растворимой форме.

2. Загрязнение грунтовых вод нефтепродуктами зависит от относительного содержания токсичных и нетоксичных солей, расположенных по степени их токсичности. Чем выше минерализация токсичных солей в грунтовой воде, тем выше содержание нефтепродуктов. При возрастании нетоксичных солей смягчается токсичность грунтовой воды и создаются благоприятные условия для жизнедеятельности углеводородоокисляющих микроорганизмов.

3. Проведенные рекультивационные работы показывают, что в процессе их подготовки и проведения цеолитно-микробиологическим методом содержание нефтепродуктов начинает снижаться до 14,0 мг/дм<sup>3</sup> и зависит от срока проведения рекультивационных работ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киреев Н.А., Онегова Т.С., Жданова Н.В. Способ биологической очистки нефтезагрязненного водоема // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 2. – С. 127-129.
2. Eckenfelder W.W. Biological waste treatment. Pergamon Press. New York. 1961.

Поступила 14.01.2014

Биол. ғылымд. канд. С.Н. Досбергенов

#### **КАСПИЙДІҢ ШЫҒЫС ЖАҒАЛАУЫНЫҢ МҰНАЙ КЕН ОРЫНДАРЫНДАҒЫ ЖЕРАСТЫ СУЛАРЫ МЕН КАСПИЙДІҢ ТОЛҚЫНДЫ БАСПА СУЛАРЫНЫҢ ЛАСТАНУЫ**

*Мақалада жерасты суларының мұнайхимиялық ластануының күрделі мәселелері қарастырылған. Жерасты суларының мұнайхимиялық ластануынан олардың уыттылығы арта түседі. Мұнайхимиялық ластануда уытты тұздардың атқаратын орны анықталып оладың ластану дәрежесімен байланысы айқындалған.*