

УДК 504.06+502.5

DOI: 10.15372/ChUR20190104

Индикаторы процессов нефтезагрязнений донных осадков природных водоемов по данным модельных экспериментов

Н. А. КРАСНОЯРОВА, Д. И. ЧУЙКИНА, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)**E-mail: natalex@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Приведены результаты экспериментов по моделированию процессов нефтяного загрязнения донных осадков в условиях замкнутых природных водоемов. Для вычленения возможного нефтяного загрязнения на нефтеносных территориях установлены геохимические индикаторы вклада нефтяных флюидов в органическое вещество современных осадков. В качестве индикаторов нефтяных загрязнений донных осадков природных водоемов могут служить три- и тетраметилпроизводные нафталина и дибензотиофена, присутствие флуоренов, диметил-бензантраценов и хризенов, а также стеранов и гопанов.

Ключевые слова: углеводороды, природные водоемы, донные осадки, нефтяные загрязнения, хромато-масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

Главной особенностью природных экосистем в районах нефтегазодобычи Западной Сибири является наличие многочисленных водоемов с низкими скоростями водообмена и заболоченность значительных территорий в присутствии объективных рисков разливов нефтей. Рост добычи нефти и, как следствие, увеличение масштабов ее транспортировки, переработки и потребления приводят к глобальному ухудшению экологической ситуации. Нефть и продукты ее переработки пагубно воздействуют на все без исключения звенья биологической цепочки. Углеводороды (УВ) – это основные компоненты нефтей и нефтепродуктов, которые обнаруживаются при проведении экологического мониторинга, но их нельзя ассоциировать только с техногенными процессами. Это обусловлено тем, что часть их не только мигрирует из мест концентрирования – нефтяных и газовых месторождений, но и синтезируется в естественных условиях водными и наземными организмами, а также преобразуется из органического вещества (ОВ) почв и пород при его разложении. Стандартные методики, ко-

торые используются для оценки загрязненности, как правило, позволяют определить содержание нефтепродуктов только суммарно [1–3], но не установить их структуру и источник, а также достоверно выявить техногенное или природное происхождение обнаруженных УВ. Сложность исследования нефтяного загрязнения донных отложений (ДО) связана с тем, что в них содержатся нативные УВ животного и растительного происхождения, схожие с нефтяными компонентами (жиры, воски, смолы, стероиды, терпеноиды). В целях эффективного мониторинга окружающей среды необходимо распознавать техногенную составляющую в общей сумме ОВ [4].

Для достижения данной цели наиболее эффективно применять такие современные аналитические методы, как хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Этот подход позволяет определить не только сумму УВ, но идентифицировать органические соединения, определить характеристики их изомерного и гомологического состава, и более достоверно выявить наличие техногенного нефтяного загрязнения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения модельного эксперимента использовали нефть Федоровского месторождения (ХМАО) и донный осадок оз. Томское, расположенного вне зоны прямого техногенного воздействия. В два стакана вместимостью 800 мл помещали 50 г осадка, 500 мл воды и 1 мл нефти. Пробы оставляли на 3 и 6 мес. соответственно. В проведенном эксперименте условия максимально приближены к природным. После окончания эксперимента осадок отделяли от воды и высушивали. Выделение органических компонентов, их разделение и анализ исследуемых составов выполнены по единой методике.

Выделение битуминозных компонентов из пород осуществляли 7 %-м раствором метанола в хлороформе при помощи Tecator Soxtec HT-системы [5]. Углеводороды, дибензотиофены (ДБТ) и дибензофураны (ДФФ) сконцентрированы методом адсорбционной хроматографии на колонке с оксидом алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Детальный анализ компонентного состава гексановой фракции, содержащей УВ, ДБТ и ДБФ, осуществляли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения DFS Thermo Scientific в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Газовый хроматограф укомплектован кварцевой капиллярной колонкой фирмы ThermoScientific с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной фазы 0.25 мкм, неподвижной фазой – TR-5MS, газом-носителем – гелием. Температура испарителя и интерфейса – 250 °С. Программа нагрева термостата хроматографа: $t_{\text{нач}} = 80$ °С, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4 °С/мин до $t_{\text{макс}} = 300$ °С. Метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизационной камеры 250 °С; диапазон регистрируемых масс 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра 1 с. Хроматограммы получены по общему ионному току (ТIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Содержание отдельных групп УВ рассчитывали по суммарной площади отдельных пиков с учетом поправочных коэффициентов, определенных для характеристических ионов каждого класса соединений: молекулярных ионов би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220), тетра- (m/z 202, 216, 230, 242) и пентациклических (m/z 252, 266) ароматических УВ, кадалена и ретена (m/z 198, 234), дибензотиофенов

(m/z 184 и 198) и дибензофуранов (m/z 168 и 182), для фрагментных ионов три-, тетра- и пентациклических терпанов (m/z 191), бициклических терпанов и секогопанов (m/z 123), алканов (m/z 57), алкилциклогексанов (m/z 83 и 97), стеранов (m/z 217 и 218), *n*-алкилбензолов, алкилтолуолов и арилизопреноидов (m/z 92, 105 и 133 соответственно) [6].

С целью учета влияния на интенсивность фрагментных ионов специфики использованного масс-спектрального оборудования и масштабирования всех пиков масс-фрагментограмм с хроматограммами по общему ионному току для характеристических ионов каждого класса соединений на основе исследования их чистых смесей определены поправочные коэффициенты. Они представляют собой отношение площади пиков по общему ионному току к площади пиков фрагментных ионов этого класса соединений. Для определения относительного содержания конкретного соединения площадь его пика по характеристическому фрагментному иону умножали на поправочный коэффициент и рассчитывали долю этого соединения в сумме всех идентифицированных компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение *n*-алканов Федоровской нефти унимодальное. В ряду C_{11} – C_{33} максимум распределения приходится на C_{17} (рис. 1, а).

Среди ароматических УВ преобладают бициклические структуры, представленные нафталинами и бифенилами, а среди них доминируют диметилзамещенные нафталины. Триароматические УВ присутствуют в виде фенантрена, его метил-, диметил-, триметилзамещенных гомологов и ретена. Моноароматические соединения представлены незамещенными и метилзамещенными алкилбензолами (*n*-АБ и МАБ соответственно). Среди тетраароматических УВ зафиксированы флуорантен, пирен, бензантрацен, хризен и их метил- и диметилзамещенные гомологи. Пентаароматические УВ отсутствуют. В составе стеранов преобладают соединения регулярного строения: холестаны (C_{27}). Терпаны представлены три- и пентациклическими структурами. Би- и тетрациклические терпаны отсутствуют. В составе гопанов доминирует C_{30} гомолог, $17\alpha(H)$ – трисноргопан, C_{27} (Тм) преобладает над $18\alpha(H)$ – трисноргопаном, C_{27} (Тс). Присутствуют гетероциклические соединения – ДБТ и ДБФ, их метил-, диметилзамещенные гомологи (табл. 1).

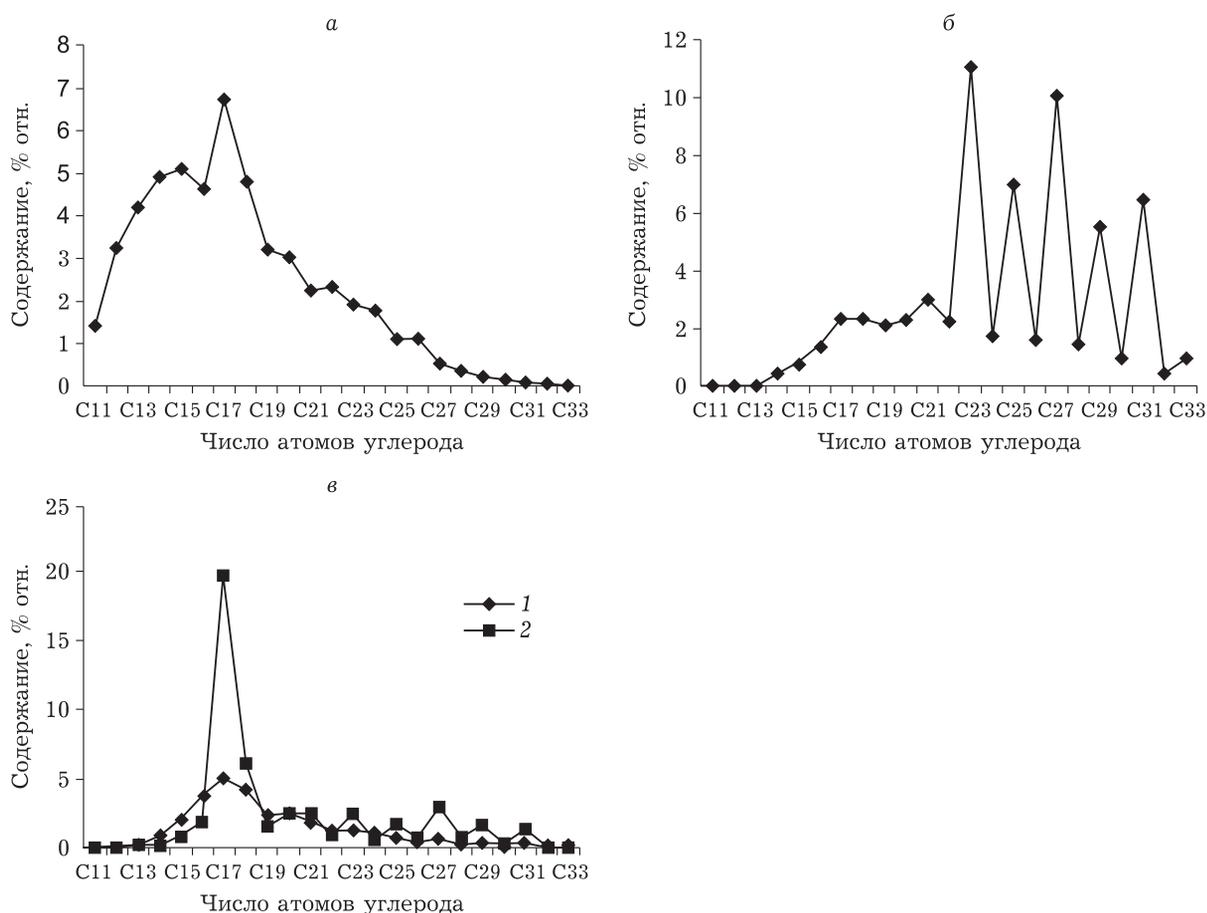


Рис. 1 Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов: а – нефть Федоровского месторождения; б – исходный ДО оз. Томское; в – ДО через 3 (1) и 6 (2) мес.

Углеводородный состав исходных ДО оз. Томское (осадок 1) характеризуется наличием алканов ряда C_{14} – C_{33} с преобладанием нечетных гомологов над четными и с максимумом молеку-

лярно-массового распределения, приходящимся на C_{23} (см. рис. 1, б). Среди ароматических УВ обнаружены моно-, би-, три- и тетраарены, в ряду которых преобладают моноароматические

ТАБЛИЦА 1

Содержание отдельных групп углеводородов в исследованных образцах, % от суммы идентифицированных по данным ГХ-МС

Компоненты	Нефть Федоровского месторождения	Осадок 1 (оз. Томское, ДО исходный)	Осадок 2 (ДО через 3 мес.)	Осадок 3 (ДО через 6 мес.)
Алканы	53.11	64.41	29.43	49.00
Моноароматические УВ	13.23	14.50	21.97	20.65
Бифенилы	0.20	1.12	0	0
Нафталины	17.26	5.50	20.90	1.89
Триароматические УВ	7.26	7.58	12.51	13.71
Флуорены	1.72	0	3.79	0.30
Флуорантен + пирен	0.64	1.02	0.66	2.55
Бензантрацен + хризен	0.31	0.75	0.17	0.56
ДБТ	3.03	0.91	4.83	4.19
ДБФ	1.51	1.88	3.24	1.74
Гопаны	0.54	0	0.79	1.58
Стераны	0.90	0	1.14	2.55
Ретен, кадален	0.29	2.33	0.56	1.28

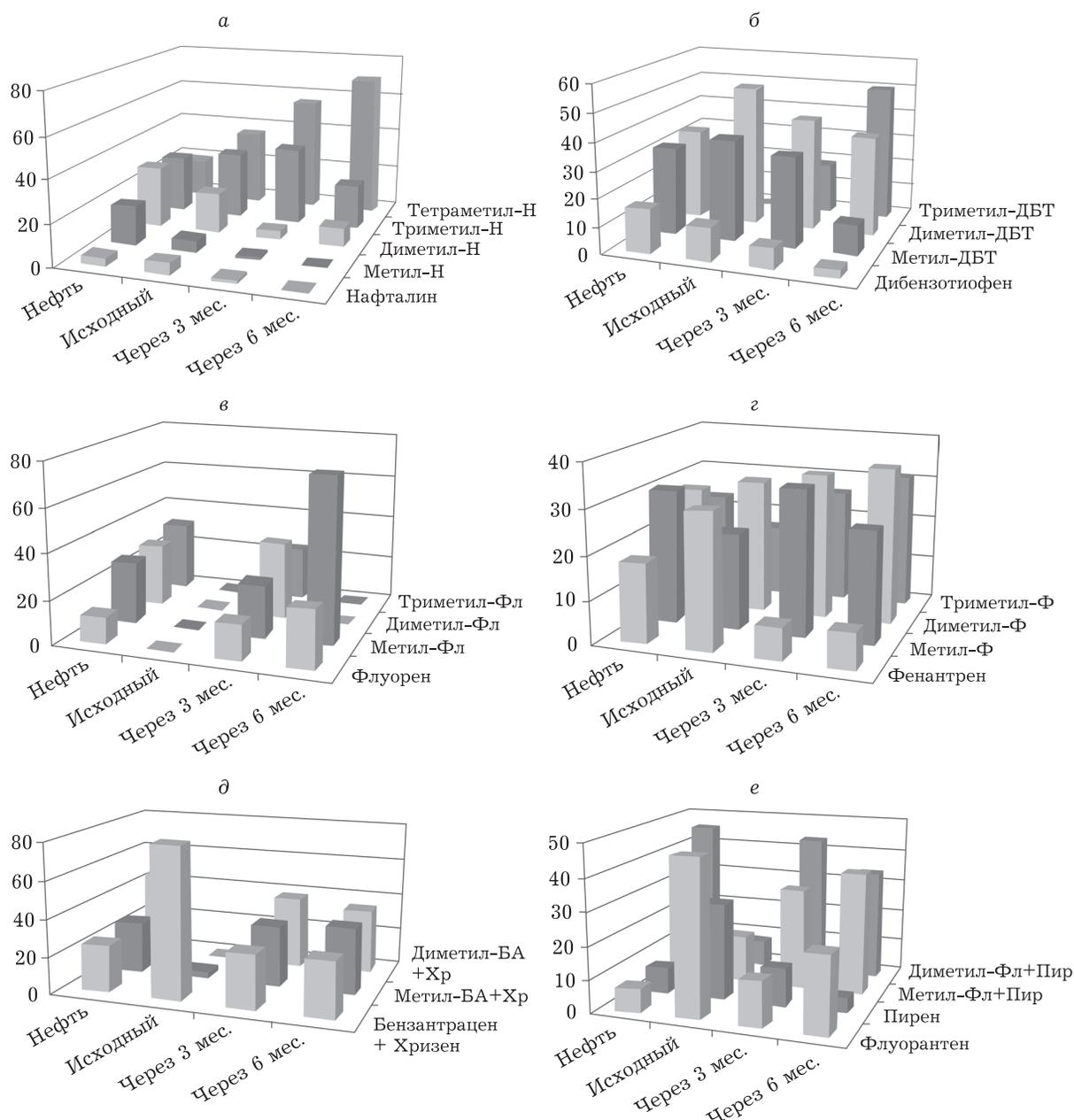


Рис. 2. Изменение состава отдельных групп углеводородных соединений в объектах исследования: а – гомологи нафталина, б – дибензотиофена, в – флуорена, г – фенантрена, д – бензантрацена и хризена, е – флуорантена и пирена.

соединения (см. табл. 1). Гетероциклические УВ представлены ДБТ и ДБФ, их метил-, диметилзамещенными гомологами. Стераны и гопаны не обнаружены. Отсутствуют флуорены и их метилзамещенные гомологи, метилпроизводные бензантрацена и хризена, триметилдибензотиофен.

Исследование состава УВ битуминозных компонентов ДО озерных водоемов и расположенных вблизи них нефтяных месторождений [7] показало, что состав и распределение алканов не может быть показателем при оценке нефтяного фона, поскольку в процессе биодegradации али-

фатические структуры подвергаются деструкции гораздо быстрее, чем ароматические УВ. В то же время ароматические соединения, присутствующие как в нефтях, так и обнаруженные в осадках озерных водоемов, могут быть использованы в качестве индикаторов загрязнений. Особенность этих соединений состоит в том, что для них характерны лучшая растворимость в воде и большая устойчивость к окислению по сравнению с алканами.

В составах модельных осадков (осадки 2 и 3) в отличие от исходного максимума молекулярно-массового распределения алканов приходят-

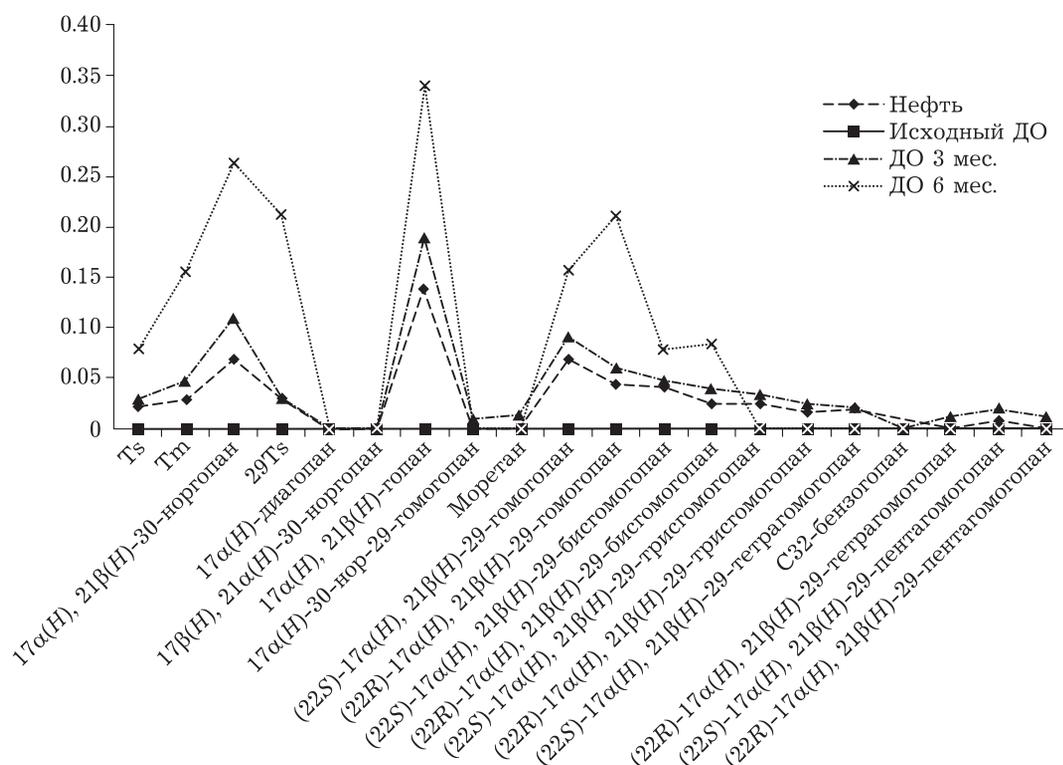


Рис. 3. Распределение гомологов гопана (m/z 191) в образцах исследования.

ся на C_{17} , как и в нефти (см. рис. 1, в). Доли моноароматических УВ для нефти и исходного ДО соизмеримы (13.23 и 14.50 %), а в модельных осадках их содержание увеличивается в 1.5 раза. Биароматические структуры модельных ДО представлены нафталинами, флуоренами, а также соединениями, содержащими в своем составе атомы серы и кислорода — ДБТ и ДБФ. Среди гомологов нафталина наблюдается существенный рост количества три- и тетраметилпроизводных, их суммарная доля превышает 90 % от суммы всех идентифицированных гомологов (рис. 2, а): через 3 и 6 мес. — 93.0 и 90.94 % соответственно. При этом резко уменьшается содержание менее замещенных метилнафталинов, что может быть обусловлено разложением низкомолекулярных ароматических УВ аборигенной микрофлорой почвы. В характере распределения гомологов ДБТ также отмечен рост суммарной доли ди- и триметилпроизводных. Так, в модельном осадке 2 (через 3 мес.) эта доля составляет 59.62, в осадке 3 (через 6 мес.) — 86.48 % (см. рис. 1, б).

Отмечено также существенное увеличение количества диметил-ДБФ (до 81 %) в модельном осадке, отобранном через 3 мес. Поскольку существует вероятность образования кислородсодержащих структур в результате вторичной биотрансформации нефтяных молекул в водной среде, то использовать данные о содержании та-

ких соединений в качестве показателей техногенного загрязнения следует с осторожностью [8].

В отличие от исходного в модельных осадках обнаружены флуорены (см. рис. 1, в), что указывает на нефтяную природу этих соединений в ДО. Флуорены и их метил-, диметил- и тризамещенные гомологи представлены только в осадке 2, а в осадке 3 (через 6 мес.) диметил- и триметил структуры отсутствуют.

Состав триароматических соединений в модельных осадках отмечен уменьшением содержания голоядерного фенантрена до 7–8 против 30.29 % в исходном ДО (см. рис. 1, г). Кроме того, наблюдается нарастание доли диметил- и триметилзамещенных триаренов. Диметил-бензантрацены и хризены, отсутствующие в исходном ДО, появляются в осадках 2 и 3 (см. рис. 1, е). Диметилпроизводные флуорантена и пирена в модельных осадках в отличие от исходного присутствуют в количествах, соизмеримых с нефтяными (см. рис. 1, е).

Только в модельных осадках отмечено присутствие стеранов и гопанов, которые по составу близки к составу привнесенной нефти (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные эксперименты по моделированию процессов нефтезагрязнения донных осадков замкнутых природных водое-

мов позволили выявить геохимические индикаторы вклада нефтяных флюидов в органическое вещество современных осадков, а также вычленить возможный нефтяной фон на загрязненных территориях. В качестве индикаторов нефтяных загрязнений могут служить три- и тетраметилпроизводные нафталина и дибензотиофена, присутствие флуоренов, диметил- бензантраценов и хризенов. Присутствие стеранов и гопанов в осадках природных водоемов также подтверждено в качестве индикаторов нефтяного загрязнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Другов Ю. С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практическое руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. 3-е изд. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2013. 893 с.
- 2 Гриценко А. И. Экология: нефть и газ / А. И. Гриценко, В. М. Максимов, Р. О. Самсонов, Г. С. Акопова. 2-е изд., перераб. и дополн. М.: ИКЦ «Академкнига», 2009. 680 с.
- 3 Хаустов А. П., Редина М. М. Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: ИД «Дело», 2006.
- 4 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л., 1988.
- 5 Organic Geochemistry: Standard Analytic Procedure Requirements and Reporting Guide. Statoil. 1988.
- 6 Summons R. E. / R. E. Summons, T. G. Powell // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1987. Vol. 51. P. 557–566.
- 7 Krasnoyarova N. A. Lake-bottom sediment composition for the assessment of ecological state of West Siberian oil fields / N. A. Krasnoyarova, I. V. Russkikh, E. B. Strel'nikova // *Proc. the Int. Conf. on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2016, September 19–23. Tomsk. Russia. AIP Conference Proceeding*. 1783, 020114 (2016). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4966407>
- 8 Кульков М. Г. / Артамонов В. Ю., Коржов Ю. В., Углев В. В. // *Изв. Том. политехн. ун-та*. 2010. Т. 317, № 1. С. 195–200.