



УГЛЕВОДОРОДНОЕ СОСТОЯНИЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ ПОСЛЕ РАЗЛИВА НЕФТИ

Ю. С. Глязнецова, И. Н. Зуева, С. Х. Лифшиц, О. Н. Чалая

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, E-mail: gchlab@ipng.ysn.ru,
ул. Октябрьская 1, г. Якутск 677980, Республика Саха (Якутия), Россия*

Приведены результаты многолетних исследований по изучению трансформации нефтезагрязнения, распространившегося в донные осадки при разливе нефти на одном из объектов нефтегазового комплекса территории Республики Саха (Якутия). Прослежена динамика изменения содержания хлороформных битумоидов за период с 2007 по 2017 гг. Рассмотрены особенности процессов биodeградации нефтезагрязнения по результатам изучения химического состава битумоидов. Установлено, что при отсутствии новых разливов нефти за 11 лет к 2017 г. химический состав битумоидов изменился в направлении приближения к составу нативного органического вещества, для которого характерно наличие соединений, типичных для липидов высших растений: присутствие высокомолекулярной n-алканов ($nC_{23} - nC_{33}$), значительное преобладание n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле, высокое содержание кислородсодержащих групп и связей в химической структуре битумоидов. Показано, что углеводородное состояние донных осадков изменилось от типично нефтяного загрязнения в начале мониторинга (2007 г.) до состояния, характерного для природного фона (2017 г.).

Донные осадки, нефтезагрязнение, трансформация нефти, сорбция, биохимическое окисление, асфальтово-смолистые компоненты

HYDROCARBON STATE OF BOTTOM SEDIMENTS AFTER OIL SPILL

Yu. S. Glyaznetsova, I. N. Zueva, O. N. Chalaya, and S. Kh. Lifshits

*Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
E-mail: gchlab@ipng.ysn.ru, ul. Oktyabrskaya 1, Yakutsk 677980, Republic of Sakha (Yakutia), Russia*

The paper presents the results of many years of research on the transformation of oil pollution which spreaded to bottom sediments due to oil spill at one of the facilities of the oil and gas complex in the territory of the Sakha Republic (Yakutia). The dynamics of changes in the content of chloroform extracted bitumens for the period from 2007 to 2017 is considered. The features of biodegradation of oil pollution based on the results of studying the chemical composition of bitumens are considered. It is found that in the absence of new oil spills for 11 years, the chemical composition of bitumens changed in the direction of approaching the composition of native organic matter by 2017. The composition is characterized by the presence of compounds typical for higher plant lipids: presence of high-molecular n-alkanes ($nC_{23} - nC_{33}$), significant predominance of n-alkanes with an odd number of carbon atoms in the molecule, a high content of oxygen-containing groups and bonds in the chemical structure of bitumens. The performed studies showed that the hydrocarbon state of bottom sediments changed from typical oil pollution at the start of monitoring (2007) to the state typical for natural background (2017).

Bottom sediments, oil pollution, oil transformation, sorption, biochemical oxidation, asphaltic-resinous components

С развитием нефтегазового комплекса в Республике Саха (Якутия) повышается риск загрязнения нефтью объектов окружающей среды. В связи с тем, что большинство месторождений нефти и газа Восточной Сибири находятся в зоне тайги и вдали от крупных рек и морей, то воздействию могут подвергаться, прежде всего, малые реки, озера, ручьи и другие водные объекты, в основном за счет аварийных ситуаций. При попадании в воду нефть подвергается физическим, химическим, микробиологическим и механическим процессам, одним из которых является сорбция на взвешенных частицах и седиментация в донные отложения [1 – 3]. Миграция нефти в водной среде осуществляется в пленочной, эмульгированной и растворенной формах, а также в виде нефтяных агрегатов [1]. Адсорбируя нефтяные углеводороды (УВ), донные осадки ведут к уменьшению их содержания в воде, а при определенных условиях являются вторичным источником загрязнения воды. Большая часть разлившейся нефти концентрируется в основном по берегам водных объектов, остальная часть испаряется и перерабатывается углеводородокисляющими бактериями [4].

Процессы трансформации нефтяных УВ в донных осадках происходят при дефиците кислорода и поэтому протекают крайне медленно [1]. В климатических условиях Якутии, аккумулярованные донными осадками нефтяные УВ могут долго оставаться источником загрязнения водоемов.

В работе проанализированы результаты многолетних исследований по динамике изменения содержания и состава хлороформенных битумоидов (ХБ) и их фракций в донных осадках озера Талое, загрязненного в результате аварийного разлива нефти в 2006 г. в Ленском районе Республики Саха (Якутия). В результате аварии на нефтепроводе нефтью были загрязнены поверхностные воды Безымянного ручья общей площадью 71650 м², озера Талое, имеющего акваторию площадью 100 000 м². Материалом исследований послужили поверхностные донные осадки, отобранные в экспедиционных исследованиях в 2007, 2012, 2015, 2017 гг. в районе с географическими координатами N59°33'44.5" E112°07'03.3". Пробы отбирались по направлению распространения нефтяной пленки от места аварии: в устье ручья, впадающего в озеро Талое (точка 1), на расстоянии 800 м от точки 1 в прибрежной части озера (точка 2) и на расстоянии 900 м от точки 2 в месте, где ручей вытекает из озера (точка 3). Данные водные объекты представляют собой единую ландшафтно-геохимическую систему. Химический состав донных осадков складывается во многом при взаимодействии талых, паводковых и дождевых вод с грунтами. Таким образом, нефтяные УВ попали в донные осадки не только с водной поверхности, но и с близлежащей загрязненной территории.

В пробах определяли содержание ХБ методом холодной экстракции хлороформом, изучали структурно-групповой состав ХБ методом ИК-Фурье спектроскопии, фракционный состав ХБ (содержание УВ, смол и асфальтенов) методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии, индивидуальный состав насыщенных УВ методом хромато-масс-спектрометрии.

Углеводородное состояние донных осадков оценивали по содержанию ХБ и его химическому составу.

Поскольку нормативы содержания нефти для донных осадков отсутствуют, то уровень их загрязнения определяли по содержанию ХБ, так же как и для почв по классификации Гольдберга [1]. Через год после аварии в 2007 г среднее содержание ХБ по всем трем точкам составляло 107247 мг/кг и соответствовало очень высокому уровню загрязнения (таблица).

В 2006 г. для ликвидации разлива нефти в точке 3 были установлены боновые заграждения, что вызвало скопление нефти, увеличение толщины нефтяной пленки и препятствовало распространению загрязнения. Как показали полученные результаты, выход ХБ увеличивался по направлению движения нефтяной пленки от точки 1 к точке 3, в которой было зафиксировано максимальное содержание ХБ в донных осадках (рис. 1). Максимальные концентрации нефти в данной точке наблюдались и в последующие 2012 и 2015 гг.

Геохимическая характеристика состава ХБ донных осадков

Параметр	Год отбора проб			
	2007	2012	2015	2017
Средний выход ХБ, мг/кг	107 247	3 168	4 336	2 705
Относительные коэффициенты поглощения кислородсодержащих групп и связей:				
D_{1170}^I	0.093	0.122	0.670	0.677
D_{1700}^I	0.084	0.143	0.754	0.848
D_{1740}^I	0	0	0.835	0.959
D_{3300}^I	0	0	0.311	0.341
Групповой компонентный состав ХБ:				
углеводороды, %	58.33	45.88	20.61	11.89
Бензолные смолы, %	12.33	15.02	6.82	6.53
Спиртобензолные смолы, %	19.15	29.59	37.36	51.30
Асфальтены, %	15.42	9.51	34.97	30.28
$\sum \text{н.к.-nC}_{20} / \sum \text{nC}_{21\text{-к.к.}}$	1.45	0.07	0.06	0.06
СРІ	1.08	6.39	8.04	8.18
Pr / Ph	0.71	0.83	0.90	1.28
$(\text{Pr} + \text{Ph}) / (\text{nC}_{17} + \text{nC}_{18})$	1.46	3.54	3.66	1.47

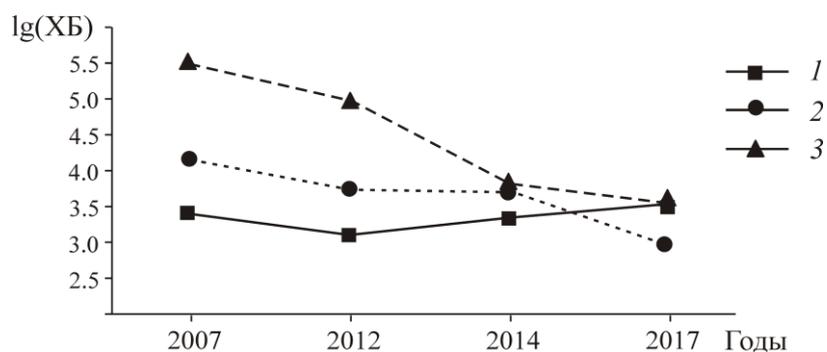


Рис. 1. Изменение выхода ХБ в донных осадках: 1 — устье ручья, впадающего в оз. Талое; 2 — на расстоянии 800 м от точки 1 в прибрежной части озера; 3 — на расстоянии 900 м от точки 2 в месте, где ручей вытекает из озера

При рассмотрении динамики изменения среднего выхода ХБ по всем точкам отбора в разные годы наблюдений было установлено, что выход ХБ значительно снизился в первые 5 лет от 107 247 до 3 168 мг/кг и в 2017 г. составил 2 705 мг/кг (таблица).

Как видно из данных ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2), в химической структуре ХБ нефтезагрязненной пробы, отобранной в 2007 г., преобладали углеводородные группы и связи: метильные и метиленовые группы — полоса поглощения (п.п.) 1460 см^{-1} , соединения с длинными метиленовыми цепями (п.п. 720 см^{-1}), ароматические углеводороды ($750, 810$ и 1600 см^{-1}). Появление п.п. карбонильных групп в области 1740 см^{-1} и гидроксильных групп в области 3300 см^{-1} в химической структуре ХБ установлено через 10 лет после разлива, что указывает на процессы окисления нефтяных УВ (рис. 2). Присутствие п.п. в этих спектральных интервалах свойственно донным осадкам чистых незагрязненных водоемов.

О возрастании роли кислородсодержащих соединений указывает увеличение относительных коэффициентов поглощения карбонильных групп (D_{1700}^I , D_{1740}^I), эфирных (D_{1170}^I) и гидроксильных соединений (D_{3300}^I) в ИК-спектрах ХБ (таблица).

Относительные коэффициенты поглощения структурных групп рассчитывали по формуле [5]:

$$D_v^I = \frac{D_v}{D_{1460}},$$

где D_v — оптическая плотность п.п.; D_{1460} — оптическая плотность п.п. 1460 см^{-1} .

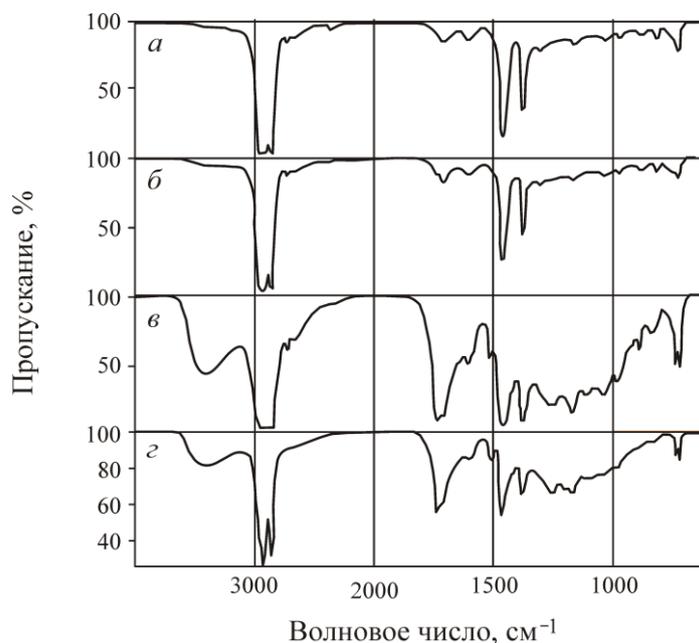


Рис. 2. ИК-спектры ХБ проб донных осадков, отобранных в разные годы наблюдений: *a* — 2007; *б* — 2012; *в* — 2015; *г* — 2017

За годы наблюдений наряду с уменьшением содержания ХБ изменился и групповой состав ХБ проб донных осадков в сторону уменьшения углеводородных соединений и увеличения асфальто-смолистых компонентов (таблица). В водоемах в процессе трансформации нефти происходит накопление смолистых компонентов, которые вследствие увеличения молекулярного веса оседают на дно и сорбируются осадками [2].

Для детальной характеристики донных осадков использованы данные хромато-масс-спектрометрии. На рис. 3 представлены масс-фрагментограммы насыщенных УВ ХБ донных осадков. В 2007 г. в битумоидах донных осадков установлено высокое содержание относительно низкомолекулярных *n*-алканов с максимумом распределения на *n*-C₁₇, преобладание фитана (Ph) над пристаном (Pr) и присутствие реликтовых УВ ряда 12- и 13-метилалканов, характерных и для нефти Талаканского месторождения, которая послужила источником загрязнения.

Изменение индивидуального состава насыщенных УВ за период наблюдений отразилось в уменьшении содержания относительно низкомолекулярных *n*-алканов, увеличении отношения *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле к *n*-алканам с четным числом (CPI). Такая же направленность в изменении состава алкановых УВ отмечается исследователями целого ряда работ [6–10]. Соотношение суммы Pr и Ph к сумме рядом элюирующихся *n*-алканов (Pr + Ph/*n*C₁₇ + *n*C₁₈) многими исследователями рассматривается как показатель биodeградации нефтезагрязнения [2, 3, 6, 8]. Увеличение этого показателя от 2007 к 2015 г. (таблица) указывает на протекание процессов трансформации нефтезагрязнения в донных осадках. Его уменьшение к 2017 г., а также очень низкое содержание относительно низкомолекулярных *n*-алканов, высокое — *n*-алканов состава C₂₃–C₃₃ и преобладание среди них гомологов с нечетным числом атомов углерода в молекуле в исследованных образцах характерно и для нативного органического вещества озерных донных осадков.

Как видно из приведенных данных, углеводородное состояние донных осадков через 11 лет изменилось от типично нефтяного загрязнения в начале мониторинга (2007 г.) до углеводородного состояния, характерного для природного фона (2017 г.).

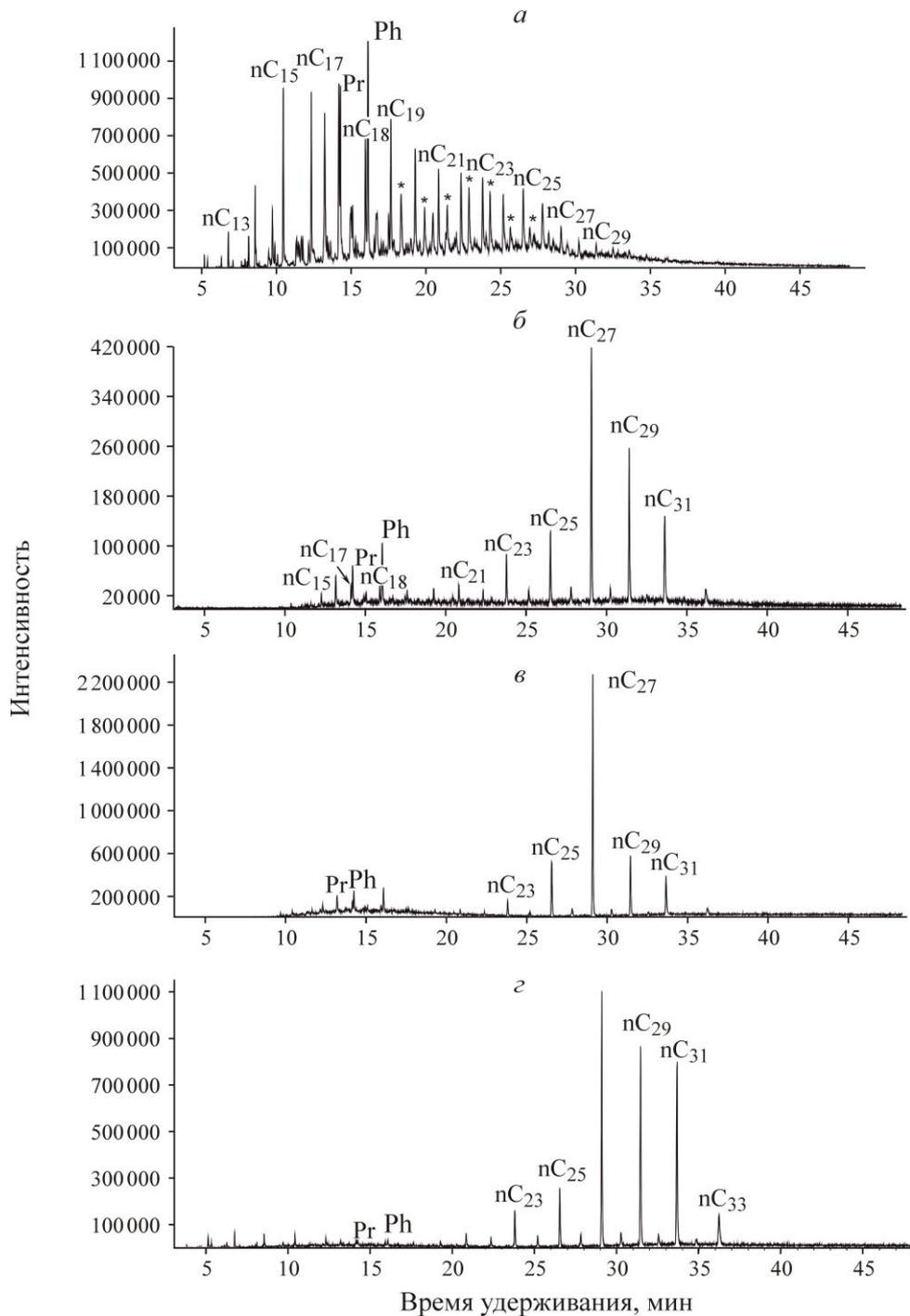


Рис. 3. Масс-фрагментограммы насыщенных УВ (по 57 иону) донных осадков, отобранных в разные годы наблюдений: *а* — 2007; *б* — 2012; *в* — 2015; *г* — 2017

ВЫВОДЫ

В период с 2007 по 2015 гг. на динамику изменения химического состава загрязнения значительное влияние оказали процессы деградации нефтезагрязнения. К 2017 г. при отсутствии новых разливов нефти состав донных осадков показал большое сходство с составом нативного органического вещества донных осадков, для которого характерно наличие соединений,

типичных для липидов высших растений (преобладание n-алканов в высокомолекулярной области nC_{23} - nC_{33} со значительным преобладанием нечетных УВ, высокое содержание кислородсодержащих групп и связей в химической структуре битумоидов).

Выполненные исследования показали, что углеводородное состояние донных осадков через 11 лет изменилось от типично нефтяного загрязнения в начале мониторинга (2007 г.) до состояния, характерного для природного фона (2017 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Gol'dberg V. M., Zverev V. P., Arbuzov A. I., Kazennov S. M., Kovalevskii Iu. V., and Putilina V. S.** Technogenic pollution of natural waters by hydrocarbons and its ecological consequences, Moscow, Nedra, 2001, 94 pp. (in Russian). [Гольдберг В. М., Зверев В. П., Арбузов А. И., Казеннов С. М., Ковалевский Ю. В., Путилина В. С. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. — М.: Недра, 2001. — 94 с.]
2. **Nemirovskaya I. A.** Hydrocarbons in the ocean, Moscow, Scientific World, 2004, 328 pp. (in Russian) [Немировская И. А. Углеводороды в океане (снег–лед–взвесь–донные осадки). — М.: Научный мир, 2004. — 328 с.]
3. **Glyaznetsova Yu. S., Zueva I. N., Chalaya O. N., and Lifshits S. Kh.** Features of bitumoids composition of bottom sediments of the coastal zone of the East Siberian Sea, IOP Conf. Series: Earth and Environmental science, 2018, vol. 193.
4. **Brakstad O. G., Nonstad I., Faksness L. G., and Brandvik J.** Responses of microbial communities in Arctic sea ice after contamination by crude petroleum oil, *Microb. Ecol.*, 2008, vol. 55, no. 3, pp. 540–552.
5. **Glyaznetsova Yu. S., Zueva I. N., Lifshits S. Kh., and Chalaya O. N.** Transformation of oil-contaminated soils of cryolithozone, 2019, *Int. J. Adv. Biotechnol*, Special issue-1, pp. 26–36.
6. **Filler D. M., Snape I., and Barnes D. L.** Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions, 2008 (Cambridge University Press), 273 pp.
7. **Oborin A. A., Khmurchik V. T., Ilarionov S. A., Markarova M. Yu., and Nazarov A. V.** Oil-Contaminated Biocenosis, Perm, 2008, 511 pp. (in Russian) [Оборин А. А., Хмурчик В. Т., Иларионов С. А., Маркарова М. Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биоценозы. — Пермь. — 2008. — 511 с.]
8. **Brodskii E. S., Shelepchikov A. A., Mir-Kadyrova E. Y., and Kalinkevich G. A.** Identification of endogenous and anthropogenic hydrocarbons in bottom deposits of peat lakes and evaluation of their contribution to the “hydrocarbon index” *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no. 12, pp. 1255–1262. [Бродский Е. С., Шелепчиков А. А., Мир-Кадырова Е. Я., Калинин Г. А. Идентификация эндогенных и техногенных углеводородов в донных отложениях торфяных озер и оценка их вклада в “углеводородный индекс” // Журнал аналитической химии. — 2017. — Т. 72. — № 12. — С. 1117–1125.]
9. **Nott C. J., Xie S. S., Avsejs L. A., Maddy D. D., Chambers F. M., and Evershed R. P.** N-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Org. Geochem*, 2000, vol. 31, no. 2-3, 231 pp.
10. **Kashirtsev V. A.** Organic geochemistry of naphthydides of the east of the Siberian platform, Yakutsk, 2003, 160 pp. (in Russian) [Каширцев В. А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. — Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. — 160 с.]