

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Серия «Экология»**

Издается с 1989 г.

**Выпуск 108**

**В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова**

**ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ  
В ПОЧВАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ,  
ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ.  
ЗАГРЯЗНЕНИЕ, ИНФИЛЬТРАЦИЯ, МИГРАЦИЯ,  
ДЕГРАДАЦИЯ. МЕТАБОЛИТЫ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 2019

ББК 26.325.31

**Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И.** Трансформация нефти и нефтепродуктов в почвах, горных породах, подземных водах. Загрязнение, инфильтрация, миграция, деградация. Метаболиты = Transformation of oil and oil-products in soils, rocks, groundwater. Contamination, infiltration, migration, degradation. Metabolites : анализ. обзор / Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2019. – 111 с. – (Сер. Экология. Вып. 108).

ISBN 978-5-94560-289-2

Изучено изменение состава нефти при фильтрации через почвы и горные породы. Рассмотрены условия процессов самоочищения геологической среды. При благоприятных условиях практически все соединения, вплоть до самых тяжелых фракций, подвергаются биодеструкции. Ее скорость быстро снижается в направлении *n*-алканы > олефины > низкомолекулярные ароматические УВ > изоалканы > циклоалканы > ПАУ > смолисто-асфальтеновые соединения. Неполная трансформация нефтяных углеводородов приводит к накоплению соединений, содержащих атомы кислорода, азота и серы, – метаболитов. Скорость и степень разложения углеводородов, зависит от развития окислительно-восстановительных условий, а также от строения исходных углеводородных соединений. Обзор рассчитан на специалистов и студентов, занимающихся изучением проблем нефтяного загрязнения, мониторинга и реабилитации загрязненных объектов окружающей среды.

The change of oil composition during filtration through soils and rocks is studied. The conditions of self-purification processes in geological media are considered. Under favorable conditions, almost all compounds, up to the heaviest fractions, undergo biodegradation. Its speed decreases rapidly in the direction of *n*-alkanes > olefins > low molecular weight aromatic hydrocarbons > isoalkanes > cycloalkanes > PAHs > resins asphaltene compounds. Intermediate transformation products contain polar compounds with nitrogen, sulfur or oxygen (NSO) atoms – the petroleum metabolites. The rate and extent to which hydrocarbons degrade depends also on site-specific factors and on the size and structural features of individual hydrocarbon constituents. This review designed for professionals and students studying problems of oil contamination, monitoring and rehabilitation of polluted objects of the environment.

Ответственный редактор канд. геол.-минерал. наук Н. А. Румянцева

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О. Л. Лаврик  
канд. пед. наук Т. А. Калужной  
Л. Т. Юкляевской

ISBN 978-5-94560-289-2 © Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Государственная публичная научно-техническая библиотека  
Сибирского отделения Российской академии наук  
(ГПНТБ СО РАН), 2019

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения гидросферы органическими токсичными соединениями, в том числе нефтепродуктами, приобрела глобальный характер. По количеству загрязняющих веществ и масштабу негативного воздействия на окружающую среду приоритет принадлежит нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Потенциальными источниками загрязнения природной среды в зонах влияния предприятий нефтяной отрасли, кроме официальных сбросов сточных вод, могут быть пруды-накопители сточных вод, шламоотстойники, места хранения отходов, а также многолетние скопления нефти и нефтепродуктов, образовавшиеся в результате эксплуатационных и аварийных утечек и проливов в почву [3–5, 60].

На территории аварийных или эксплуатационных разливов нефти техногенному воздействию в той или иной степени подвергаются все природные среды: атмосфера, почвы, поверхностные воды. Их загрязненность, в свою очередь, влияет на качество подземных и, прежде всего, грунтовых вод. Ухудшение качества подземных вод в окрестности источника нефтяного загрязнения вследствие инфильтрации и миграции загрязняющих веществ представляет собой большую опасность, чем физическая нехватка воды как источника питьевого и хозяйственного водоснабжения.

Известно многофазовое существование нефтяных соединений (НС) в подповерхностных условиях: 1) свободная форма, не смешивающаяся с водой, в виде так называемых «линз», мигрирующих вместе с подземными водами; 2) растворенная в воде, эмульгированная и газовая фазы; 3) НС, адсорбированные почвами и горными породами зоны аэрации. Загрязненные нефтью или нефтепродуктами подземные воды могут представлять опасность в случае просачивания в поверхностные водные объекты, водоносные горизонты, используемые для водоснабжения, в верхние почвенные слои [9, 15, 31, 33, 40, 42].

# 1. СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕФТИ

## 1.1. Органические компоненты

Нефть – это смесь низко- и высокомолекулярных предельных и непредельных углеводородов (УВ), а также насыщенных кислородных, азотистых, сернистых и ненасыщенных гетероциклических соединений типа смол, асфальтенов, асфальтеновых кислот. Кроме того, в состав нефти входят растворенные в ней газы, вода и минеральные соли. В зависимости от химического, состава разные типы нефти отличаются друг от друга по плотности, вязкости и другим физическим свойствам. Основным компонентом нефти являются углеводороды: их содержание изменяется от 50 до 98%. Всего в нефти идентифицировано до 600 индивидуальных углеводородов [19, 34, 38].

*Алканы* (парафины) – предельные углеводороды с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$  – имеют прямую (*n*-алканы) и разветвленную (изоалканы) цепь. Алканы с числом атомов углерода  $n = 4$  – газы, входят в состав природного газа и растворены в нефти. Соединения с  $n = 5-17$  – жидкости с характерным бензиновым запахом. Углеводороды с  $n > 17$  – твердые вещества. Обычное содержание алканов в нефти составляет от 15 до 55%.

*Циклоалканы* (нафтеновые углеводороды, или нафтены) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью ряда циклопентана и циклогексана, а также более сложные циклические соединения с числом циклов от 2 до 5 в молекуле углеводорода. Общая формула  $C_nH_{2n}$  (простейший циклоалкан – циклопропан  $C_3H_6$ ). Атомы водорода в соединениях могут быть замещены на углеводородные радикалы  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  и др. Нафтены входят в состав всех типов нефти и присутствуют во всех нефтяных фракциях. В бензиновых и керосиновых фракциях фиксируют более 80 индивидуальных нафтенных соединений с составом  $C_5-C_{15}$ . На долю нафтенных соединений в нефти приходится от 30 до 55%.

*Ароматические углеводороды (арены)* – непредельные циклические соединения ряда бензола. Молекулы содержат устойчивые циклические группы атомов с замкнутой системой сопряженных связей, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах. Общая формула –  $C_nH_{2n-6}$ , где  $n \geq 6$ . Атомы водорода в молекуле бензола могут быть замещены на углеводородные

радикалы  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , радикалы  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$  и т. д. Количество атомов углерода в ароматических соединениях, установленных в сырой нефти, колеблется от 6 до 13. Общее содержание аренов в нефти составляет от 5 до 20%.

*Алкены* (этиленовые углеводороды, олефины) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула ряда алкенов –  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . При нормальных условиях соединения с  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$  – газы,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{18}$  – жидкости. Высшие алкены – твердые вещества. Эти соединения почти не присутствуют в сырой нефти, но являются основным продуктом ее крекинга.

*Асфальтены и смолы* – гетероциклические соединения, состоящие из 5 и более циклов. В этих соединениях крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы – S, O, N в функциональных группах: карбонильной, карбоксильной, меркаптогруппе, аминогруппе. Содержание асфальтенов и смол в сырой нефти – от 2 до 15%.

*Смолы* составляют от 70 до 90% всех гетероорганических соединений нефти. Они богаче водородом, чем асфальтены, на 1–2%. Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Содержание углерода и водорода в смолах колеблется в сравнительно узких пределах (в % масс.): C – от 79 до 87; H – от 9 до 11. Содержание кислорода колеблется от 1 до 7%, серы – от десятых долей процента до 7–10%. В некоторых смолах содержится азот (до 2%). Смолы представляют собой очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твердые аморфные вещества от темно-коричневого до бурого цвета. Плотность их близка к 1,1 г/мл, молекулярная масса – от 600 до 1000.

Смолистые вещества термически и химически нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь при этом в асфальтены. Смолы легко сульфатируются, переходя в раствор серной кислоты (на этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел). Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой.

*Асфальтены* образованы циклическими, полиядерными конденсированными структурами, похожими на графит, и являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол несколько меньшим содержанием водорода и более высоким содержанием гетероатомов. Асфальтены являются продуктами конденсации смол.

Асфальтены – порошкообразные вещества бурого или черного цвета. При нагревании они размягчаются, но не плавятся и при температуре выше 300°C превращаются в кокс и газы. Они являются химически активными веществами: окисляются, сульфатируются, галогенируются, нитруются, вступают в конденсацию с формальдегидом. При хранении на свету и при доступе воздуха они переходят в карбены, теряя при этом растворимость [19, 38].

## 1.2. Неорганические компоненты

В нефти встречаются соли и комплексы более 40 металлов и некоторых неметаллов [58, 62]. Минеральные компоненты принято разделять на три группы:

I: металлы переменной валентности – V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Zn, Ti, Pb, Ag и др.

II: щелочные и щелочноземельные металлы – Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg.

III: галогены и другие элементы – Cl, Br, I, Si, Al, Ge и др.

Небольшие количества минеральных составляющих создают трудности их определения. В заметных количествах обнаруживаются ванадий и никель, причем ванадия больше в сернистых, а никеля – в азотистых соединениях нефти. Чаще всего металлы находятся в виде порфириновых комплексов – реликтов органического происхождения (хлорофилл, гемоглобин).

Металлов в нефти немного, но большинство из них каталитически активны, поэтому их состав и содержание необходимо контролировать во избежание проблем при очистке и переработке, особенно термокаталитической. К тому же высшие оксиды некоторых металлов (ванадий, хром, вольфрам) являются окислителями, имеют кислотный характер и усиливают коррозию металлов.

## 1.3. Растворимость нефтяных углеводородов

При оценке загрязнения поверхностных и подземных вод, а также формировании токсичных поллютантов, решающая роль принадлежит растворимости нефти и отдельных ее соединений в воде. Обычно для поверхностных вод выделяют три основных группы факторов перехода УВ в жидкую среду: механические, физико-химические и биологические. Эти факторы в совокупности воспроизводят следующие процессы: перенос углеводородов, их перемешивание; стратификацию углеводородов по растворимости и плотности; сорбцию на взвешах и донных отложениях, испарение УВ с водной поверхности, химическое окисление; биологическое окисление и потребление высшими растениями и животными организмами. Эти процессы и определяют формы миграции УВ в водных объектах. По данным [61], больше всего УВ содержится в водной массе в сорбированном состоянии. На долю эмульгированных форм может приходиться от 22 до 77%; в пленке может быть от 0,1 до 7%, а в растворенной форме от 21 до 77%. Обычно содержание эмульгированных форм превышает концентрацию растворенных. Этот эффект обязан низкой растворимости сырой нефти. Считается, что в водный раствор ее может перейти при благоприятных условиях от 10 до 20 мг/л. Для легкой фракции этот показатель выше

и может составить 20–25 мг/л. В растворенную форму переходят преимущественно *низкомолекулярные ароматические и ненасыщенные алифатические УВ*. Что же касается товарных нефтепродуктов (НП) (керосины C<sub>12</sub>–C<sub>16</sub>; дизтопливо C<sub>10</sub>–C<sub>21</sub>, C<sub>26</sub>; бензины C<sub>4</sub>–C<sub>12</sub>), то они переходят в водный раствор соответственно от 2–5 до 8–22 и 9–555 мг/л. Растворимость различных видов НП связана с переходом в раствор *моноядерных ароматических соединений УВ*. Сильные канцерогены, являющиеся полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), такие как хризен, бенз(b)флуорантен, включая бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен и другие, мигрируют именно в эмульгированной форме [61].

Растворимость углеводородов в воде также зависит от их строения и молекулярной массы. При прочих равных условиях наибольшей растворимостью обладают низшие гомологи. Растворимость среди углеводородов с одинаковым числом атомов С падает в ряду: *арены* → *нафтены* → *алканы* [61]. В таблице 1.1 представлены данные по растворимости сырой нефти в воде, где образец 1 – нефть малой плотности, образец 2 – средней плотности, образец 3 – высокой плотности. Плотность нефти изменяется в интервале 0,65–1,05 (обычно 0,82–0,95) г/см<sup>3</sup>; нефть, плотность которой ниже 0,83, называется легкой, 0,831–0,860 – средней, выше 0,860 – тяжелой.

Как видно из приведенных данных таблицы 1.1, лучше всего растворима нефть малой плотности, в меньшей степени – нефть средней плотности и хуже всего – нефть высокой плотности. Во всех случаях наблюдалось резкое увеличение растворимости в воде при температурах выше 120–140°C.

Компоненты нефти растворяются в воде пропорционально своей индивидуальной растворимости в ней и их содержанию в нефти, выраженному в мольных долях [22, 26, 27] (табл. 1.2).

Т а б л и ц а 1.1

Растворимость нефти в воде (г/10<sup>6</sup> г) в зависимости от температуры (°С) [23]

Температура	Растворимость	Температура	Растворимость	Температура	Растворимость
Образец 1		Образец 2		Образец 3	
25	51,5	25	19,6	25	2,43
86,5	77,3	68	25,0	106,3	5,47
106,5	111,0	102	42,7	123,0	8,73
122,6	123,0	114,4	56,3	148,8	18,4
133,5	154,0	128,8	68,1	159	25,7
145,2	200,0	142,5	101,0	179,7	49,1
158,1	269,0	151,5	114,0	–	–
181,7	446,0	161,8	143,0	–	–

Т а б л и ц а 1.2

Растворимость нефтяных углеводородов в воде (мг/л)  
при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,1 \text{ МПа}$  [23]

Соединение	Растворимость	Соединение	Растворимость
<i>Алканы</i>			
Метан	24,4	2-Метилпентан	13,8
Этан	60,4	2,2-Диметилпентан	18,4
Пропан	62,4	2,4-Диметилпентан	4,06
<i>n</i> -Бутан	61,4	<i>n</i> -Гептан	2,93
Изобутан	48,9	<i>n</i> -Октан	0,66
<i>n</i> -Пентан	38,5	<i>n</i> -Нонан	0,122
Изопентан	47,8	<i>n</i> -Декан	0,022
<i>n</i> -Гексан	9,5		
<i>Циклические соединения</i>			
Циклопентан	156,0	Метилциклопентан	42,0
Циклогексан	55,0	Метилциклогексан	14,0
<i>Ароматические соединения</i>			
Бензол	1780,0	Этилбензол	152,0
Толуол	515,0	1,2,4-Триметилбензол	57,0
Ортоксилол	175,0	Изопропилбензол	50,0
<i>Полициклические ароматические соединения</i>			
Индан	109,1	Фенантрэн	1,29
Нафталин	31,7	Пирен	0,135 (2,4)
Дифенил	7,0	Антрацен	0,073 (3,2)
Флуорен	1,98	Хризен	0,002

Газообразные и жидкие УВ с числом атомов углерода в молекуле до  $\text{C}_9$  хорошо растворяются в воде при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . Наименьшую растворимость имеют *n*-алканы, а наибольшую – ароматические УВ. Циклоалканы занимают промежуточное положение, но ближе к *n*-алканам. Растворимость жидких УВ любой группы падает с увеличением их молекулярной массы. Это хорошо видно на примере *n*-пентана, *n*-гептана, *n*-октана, *n*-нонана, *n*-декана, а также ПАУ (табл. 1.2).

Резкое уменьшение растворимости *n*-алканов начинается с *n*-декана, и у соединений от  $\text{C}_{12}$  до  $\text{C}_{36}$  при  $25^{\circ}\text{C}$  она очень мала – от 0,008 до 0,0018 мг/л (рис. 1.1). Считается, что *n*-алканы с числом атомов в молекуле выше  $\text{C}_{12}$  находятся в воде при температуре  $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$  не в виде отдельных

молекул, как при истинной растворимости, а в виде агрегатов из большого числа молекул [23]. Для нефтяных углеводородов с неразветвленной цепью растворимость снижается на порядок на каждые два дополнительных атома углерода в молекулах от C<sub>6</sub> до C<sub>16</sub>.

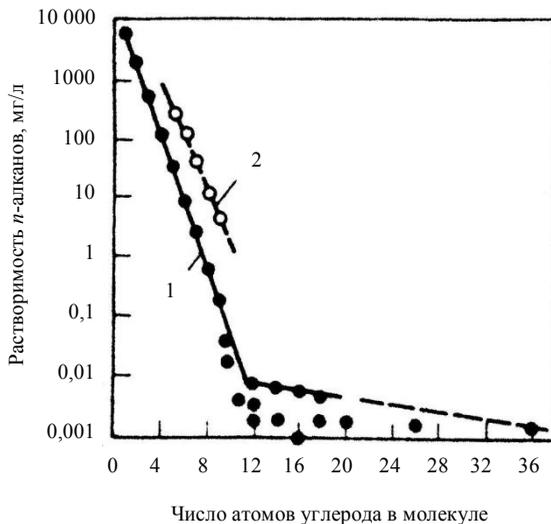


Рис. 1.1. Кривые зависимости растворимости *n*-алканов в воде при 25°C (1) и 150°C (2) от числа атомов углерода в молекуле [23]

Высшие непредельные УВ алкены (или олефины) – твердые вещества, в воде практически не растворимы.

В целом, с повышением температуры растворимость УВ в воде возрастает, а с увеличением давления и солености воды – снижается (табл. 1.3, 1.4, 1.5; рис. 1.2).

Таблица 1.3

Растворимость УВ в воде (мг/л) [23]

Температура, °С	<i>n</i> -Гептан	Метилциклогексан	Толуол	Температура, °С	<i>n</i> -Гептан	Метилциклогексан	Толуол
25	2,24	16,0	544	120	14,00	80,0	1300
50	3,00	23,0	560	130	20,0	108,0	1580
80	5,00	27,0	800	150	43,7	240,0	2350
100	7,00	36,0	950				

Т а б л и ц а 1.4

Влияние концентрации NaCl на растворимость в воде УВ (мг/л) при 25°C [23]

Концентрация NaCl, %	Пентан	Бензол	Толуол	Метилциклопентан
0	39,5	1740	544	41,8
~3 (морская вода)	27,6	1391	402	29,2
5	22,6	1194	359	27,0
12,5	10,9	593	182	12,7
20,0	5,9	388	106	5,7

Т а б л и ц а 1.5

Растворимость ароматических УВ (мг/л) в чистой и минерализованной воде при 25°C [23]

УВ	Чистая вода	Морская вода (S = 35‰)
Нафталин	31,3	22,0
Бифенил	7,45	4,76
Аценафтен	3,47	—
Фенантрен	1,07	0,71

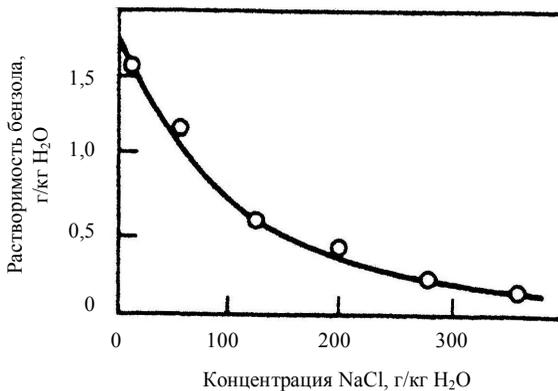


Рис. 1.2. Кривая зависимости растворимости бензола в воде при 25°C и нормальном давлении от содержания в воде хлористого натрия [23]

Как видно из данных таблиц 1.4 и 1.5 и рисунка 1.2, происходит снижение растворимости УВ, как газообразных, так и жидких, в воде, содержащей электролиты. Присутствие в воде растворенного газа также влияет на растворимость УВ, однако это влияние неоднозначно. Оно зависит от степени насыщения воды газом, его состава, интервала температуры, природы и молекулярной массы растворяющегося УВ. До температуры 180°C насыщение воды газом оказывает отрицательное воздействие на растворимость УВ, а при более высоких температурах – положительное [23]. В таблице 1.6 приведены результаты растворимости толуола в зависимости от температуры в чистой воде и водах гидрокарбонатного (ГК) и хлоркальциевого (ХК) типов, а также в этих водах, насыщенных метаном.

Степень влияния растворенного в воде газа на растворимость в ней УВ зависит от природы газа; отрицательное влияние при  $T = 150^\circ\text{C}$  увеличивается в ряду азот < метан < этан < углекислый газ < пропан. Эта зависимость показана на примере растворимости бензола в воде (табл. 1.7).

Т а б л и ц а 1.6

Растворимость толуола в воде (г/кг) в зависимости от температуры и насыщения ее метаном [23]

$T, ^\circ\text{C}$	Дистиллированная вода		Вода ГК типа		Вода ХК типа	
	без газа	насыщенная метаном	без газа	насыщенная метаном	без газа	насыщенная метаном
50	0,56	0,12	0,34	0,13	0,33	–
100	0,95	0,65	0,78	0,35	0,64	0,020
120	1,30	0,57	1,14	0,44	0,88	0,028
130	1,58	–	1,15	–	0,93	0,035
150	2,35	1,35		0,88	1,73	0,042

Т а б л и ц а 1.7

Растворимость бензола (г/100 мл) в воде, насыщенной газами [23]

$T, ^\circ\text{C}$	Чистая вода	Вода, насыщенная газом при давлении 33,5 МПа			
		азотом	метаном	CO <sub>2</sub>	пропаном
50	0,212	0,170	0,120	–	–
100	0,408	0,330	0,192	0,122	0,100
125	0,577	–	0,282	0,190	0,157
140	0,802	0,532	0,359	0,247	0,198
148	0,966	0,620	0,378	0,250	0,206

## 2. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИНФИЛЬТРАЦИИ В ПОЧВАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

При аварийных разливах и утечках нефти на нефтеперерабатывающих заводах, при добыче и транспортировке нефть попадает на поверхность почв. Наиболее подвержены органическому загрязнению почвы, грунты, поверхностные воды. Особую опасность представляет попадание нефти и нефтепродуктов в водотоки и водоемы. Их загрязненность, в свою очередь, влияет на качество грунтовых и подземных вод [3, 42, 59].

### 2.1. Особенности инфильтрации нефти через различные горные породы

Процессы инфильтрации нефти через горные породы изучались со времени зарождения нефтедобывающей промышленности. Установлено, что в природных условиях нефть и газ мигрируют через любые горные породы. Благодаря наличию пустотных пространств, любая порода пропускает через себя флюиды. Условия и масштабы фильтрации зависят от типа, размера и количества пустотных пространств. Интеграционной характеристикой фильтрационных свойств горных пород является коэффициент проницаемости. Его величина для различных пород может изменяться в пределах более десяти порядков от  $n = 10^{-10}$  до  $n = 10$  мкм<sup>2</sup>. Если в породах коэффициент проницаемости превышает тысячные доли квадратного микрометра, то флюиды могут перемещаться под влиянием гравитационных сил и образовывать скопления нефти и газа. Когда проницаемость на два порядка меньше, для движения флюидов нет необходимого давления и создаются флюидоупоры. Горные породы с промежуточными значениями коэффициента проницаемости от  $n = 10^{-5}$  до  $n = 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> в одних случаях пропускают флюиды, а в других не пропускают и образуют флюидоупоры.

При движении флюида в слабо или хорошо проницаемых горных породах, когда количество поступающего флюида больше, чем в данном сечении пропускает порода, в последней образуются трещины. Трещины, возникающие в горной породе под давлением нефти, отличаются от трещин при естественном залегании. В условиях естественного залегания по-

верхность стенок пустотных пространств в большинстве случаев покрыта пленкой воды. Поверхность новых трещин, возникающих в горных породах под давлением нефти, свободна от воды, что создает условия для контакта нефти с минеральной частью породы.

При фильтрации нефти через относительно хорошо проницаемые породы в неизменных условиях скорость фильтрации со временем затухает, что объясняется образованием на поверхности смолистой пленки, изменением диаметров капилляров за счет сорбции и насыщения породы нефтью, а также частичным засорением пор твердыми продуктами фильтрации нефти.

Емкостные и фильтрационные свойства горных пород могут существенно изменяться в результате различных геохимических процессов, в том числе и связанных с органическим веществом и нефтью [21, 37, 52].

### 2.1.1. Глинистые породы

Нефтепроницаемость глинистых пород зависит от их состава. Породы с относительно большим содержанием алевритовой фракции ( $> 25\%$ ) лучше пропускают нефть с вязкостью  $> 20,8 \text{ мм}^2/\text{с}$  и плотностью выше  $0,850 \text{ г/см}^3$ , чем более глинистые фракции (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Нефтепроницаемость пород (экспериментальные данные) [38]

Порода	Плотность нефти, $\text{г/см}^3$	Условия опыта		Коэффициент проницаемости, $\text{мкм}^2$
		$P$ , МПа	$T$ , °C	
Глина слабоалевритовая	0,873	11,8	40	$7,7 \times 10^{-9}$
Глина с алевритовой примесью (25%)	0,873	11,8	40	$9,65 \times 10^{-8}$
– " –	0,829	5,9	40	$8,73 \times 10^{-8}$
Песчаник полимиктовый с базальным цементом (кальцит)	0,873	0,049	20	$0,3 \times 10^{-3}$
Песчаник полимиктовый с цементом выполнения пор	0,873	0,049	20	$3,08 \times 10^{-3}$
Известняк кристаллически-зернистый	0,826	0,49	20	$3,5 \times 10^{-6}$
Известняк органогенно-обломочный, местами перекристаллизованный	0,826	0,24	20	$4,6 \times 10^{-4}$
Доломит	0,826	0,49	20	$6,2 \times 10^{-4}$
Каменная соль	0,805	0,49	40	$2,14 \times 10^{-4}$
– " –	0,818	0,69	40	$1,98 \times 10^{-4}$

Нефть с высокой вязкостью (21,48–29,87 мм<sup>3</sup>/сек) и плотностью (0,8561–0,8736 г/см<sup>3</sup>) не проходит через глинистые породы. Отмечалось проникновение нефти лишь на глубину от 1 до 16 мм (при  $T = 20^{\circ}\text{C}$  и  $P = 0,24$  МПа). При этом по длине образцов керна наблюдалось хроматографическое распределение нефти сверху вниз, указывающее на различную скорость перемещения ее компонентов: самая верхняя зона была представлена асфальтенами и высокомолекулярными смолами, ниже располагалась зона низкомолекулярных смол и еще ниже – маслянистые компоненты. С повышением давления распространение смолистых и других компонентов увеличивалось. Резкое снижение давления приводит к прекращению фильтрации. Исследование образцов глины после фильтрации через них нефти показало их равномерную насыщенность, и никаких каналов, по которым проходила нефть, или пустых мест, не окрашенных нефтью, не наблюдалось. Было сделано предположение, что нефть перемещается через глинистые породы пленочным путем [38].

Фильтрация легкой и маловязкой нефти через алевритовые глины сопровождается незначительным уменьшением ее плотности, а также снижением содержания в ней асфальтенов и смол, в основном, спиртобензольных. Величина отношения УВ к смолам в фильтрованной нефти возрастает более чем в два раза по сравнению с исходной нефтью. Увеличивается суммарное содержание парафино-нафтеновых УВ в первых фильтратах ( $P = 4,9$  МПа) и повышается содержание ароматических УВ во вторых фильтратах (9,8 МПа). В первых фильтратах отношение парафино-нафтеновых УВ к ароматическим составляет 23–26 по сравнению с исходной нефтью – 15–17. Во вторых фильтратах это отношение снижается до 18–23. Изменяются и структурные параметры углеводородной части. Увеличивается доля парафиновых структур, а количество нафтеновых и ароматических колец в усредненных молекулах УВ уменьшается (табл. 2.2).

Изучение состава той части нефти, которая мигрировала в глинистую породу и затем была экстрагирована, показало, что в первую очередь мигрируют парафино-нафтеновые углеводороды. По результатам спектрального исследования было показано, что парафиновые УВ изостроения адсорбируются сравнительно слабо, поэтому и отмечается их высокая концентрация в фильтратах нефти по сравнению с исходным содержанием. В молекулах УВ в фильтрате структурно увеличивается число атомов углерода в парафиновых цепях и уменьшается число нафтеновых и ароматических колец в усредненной молекуле. С повышением давления и температуры в фильтрат начинают поступать циклические УВ.

При миграции нефти через чисто глинистые породы на их поверхности образуется небольшая «корочка» из смолистых компонентов, в результате чего содержание смол в фильтрованной нефти снижается. Однако при миграции через алевритовые глины смолистые компоненты проникают в породу и сорбированная нефть обогащается этими соединениями [38].

Т а б л и ц а 2.2

Физико-химическая характеристика нефти, фильтрованной через глинистые породы [38]

Нефть	Условия опыта		Состав нефти, %							Структурная характеристика УВ (метод л-М)			
			Плотность, г/см <sup>3</sup>	парафино-нафтеновых		ароматических		парафино-нафтеновых		ароматических			
	P, МПа	T, °C		ас-фальтены	смолы	бен-золь-ные смолы	спир-тобен-золь-ные смолы	аро-матиче-ские УВ	пара-фино-нафте-новые УВ	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, C <sub>n</sub> , %	число ато-мов С в парафино-вых цепях, C <sub>n</sub>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, C <sub>a</sub> , %	число атомов С в парафи-новых цепях, C <sub>n</sub>
<i>Кулсары, горизонт XXI</i>													
Исходная	0	20	0,795	0,16	9,9	2,87	7,03	4,03	85,91	8	C <sub>26</sub>	38	C <sub>22</sub>
Фильтрованная через чистую глину	4,9	40	не опр.	0,11	5,1	2,0	3,1	2,81	91,98	3	C <sub>32</sub>	33	C <sub>24</sub> –C <sub>21</sub>
Сорбированная чистой глиной	4,9	40	– “ –	0,24	6,84	2,03	4,81	3,64	89,52	не определялись			
Фильтрованная через алевритовую глину	4,9	40	0,778	0,04	4,18	0,46	3,72	2,73	92,05	8	C <sub>27</sub>	33	C <sub>24</sub> –C <sub>21</sub>
	9,8	40	не опр.	0,06	5,8	1,5	4,3	3,1	91,07	8	C <sub>26</sub>	27	C <sub>22</sub> –C <sub>19</sub>
Сорбированная алевритовой глиной	4,9	40	– “ –	0,2	13,3	4,2	9,1	5,7	80,8	11	C <sub>26</sub>	43	C <sub>17</sub> –C <sub>13</sub>
	9,8	40	– “ –	0,99	16,06	5,7	10,37	6,88	77,6	18	C <sub>23</sub>	46	C <sub>18</sub> –C <sub>15</sub>
<i>Сураханы, горизонт СД</i>													
Исходная	0	20	0,832	0,09	6,43	4,05	2,38	12,67	80,81	19	C <sub>22</sub>	35	C <sub>19</sub>

Нефть	Условия опыта		Состав нефти, %							Структурная характеристика УВ (метод л-М)			
	P, МПа	T, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	ас-фальтены	смоли	бен-золь-ные смолы	спир-тобен-золь-ные смолы	арома-тиче-ские УВ	пара-фино-нафте-новые УВ	парафино-нафтеновых		ароматических	
										массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, C <sub>n</sub> , %	число ато-мов С в парафино-вых цепях, C <sub>n</sub>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, C <sub>a</sub> , %	число атомов С в парафи-новых цепях, C <sub>n</sub>
Фильтрованная через алевритовую глину	4,9	20	не опр.	0,08	3,91	2,14	1,77	8,78	87,31	22	C <sub>26</sub> –C <sub>22</sub>	33	C <sub>23</sub> –C <sub>20</sub>
	9,8	20	0,827	0,1	4,23	2,26	1,97	11,70	84,06	18	C <sub>24</sub>	26	C <sub>25</sub> –C <sub>21</sub>
Сорбированная алевритовой глиной	4,9	20	не опр.	1,11	10,2	5,7	4,5	14,18	77,5	28	C <sub>18</sub> –C <sub>14</sub>	38	C <sub>20</sub> –C <sub>16</sub>
	9,8	20	– " –	2,09	15,8	9,61	6,21	14,37	69,8	28	C <sub>19</sub> –C <sub>15</sub>	34	C <sub>21</sub> –C <sub>17</sub>

Таким образом, можно заключить, что вязкая нефть не фильтруется через чистые глинистые породы, в фильтрат проходит только более легкая и маловязкая нефть. Компоненты вязкой нефти, которые проникают в породы на некоторую глубину, того же типа, что и компоненты маловязкой нефти, прошедшие в фильтрат. Этот факт свидетельствует о том, что при прохождении нефти через глинистые породы происходит один и тот же процесс разделения – адсорбционно-хроматографическое фракционирование. В результате, УВ как неполярная часть нефти адсорбируются в меньшей степени, чем смолистые компоненты, и поступают в фильтрат. В составе фильтрата парафино-нафтендовые УВ преобладают над ароматическими, в то время как в сорбированной части накапливаются в основном смолистые компоненты и фракции ароматических УВ. Для УВ в фильтрате отмечается пониженное содержание нафтендовых и ароматических колец в усредненных молекулах по сравнению с УВ сорбированной и исходной нефти.

### 2.1.2. Песчаные породы

Песчаные породы различаются между собой гранулометрией, минералогией кластического материала, вещественным составом цемента, типом цементации, пористостью и проницаемостью. Коэффициент нефтепроницаемости изменяется в широком диапазоне, обусловленном различием в характере заполнения пор цемента и составом цементирующего материала (табл. 2.1). Коэффициент нефтепроницаемости песчаников с базальным цементом (кальцитом) очень мал – от  $3 \times 10^{-4}$  до  $18 \times 10^{-6}$  мкм<sup>2</sup>, при контактном цементе он сохраняется сравнительно высоким – от  $9,2 \times 10^{-4}$  до  $2,6 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>; в песчаниках с цементом выполнения пор изменяется от  $3,0 \times 10^{-3}$  до  $6,3 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> [38].

При фильтрации нефти через *кварцевые песчаники*, содержащие не более 5–8% пелитовой фракции, заметного разделения и сорбции полярных компонентов не происходит. Фильтраты мало отличаются от исходной нефти: отмечается слабая тенденция к снижению количества смол и асфальтенов. Практически нет изменений в структуре УВ. Замечено некоторое повышение числа нафтендовых и ароматических колец в усредненной молекуле УВ и уменьшение числа углеродных атомов в парафиновых цепях (табл. 2.3, 2.4).

При фильтрации нефти через *полимиктовые песчаники*, особенно через песчаники с глинистым цементом, наблюдается ее отчетливое фракционирование (табл. 2.5). В фильтратах содержится меньше смолисто-асфальтеновых компонентов и ароматических углеводородов, чем в исходной нефти; отношение парафино-нафтендовых УВ к ароматическим составляет 7,6–19 по сравнению с 4,7 в исходной нефти. Для парафино-нафтендовых УВ характерно преобладание парафиновых структур над нафтенowymi, уменьшение числа колец в усредненной молекуле и повышение числа углеродных атомов в парафиновых цепях до  $C_{20}$  относительно  $C_{14}$

в исходных соединениях. В составе ароматических УВ отмечается уменьшение нафтеновой части в смешанных молекулах [38].

В нефти, сорбированной *полимиктовыми песчаниками*, содержится больше асфальтенов, смол и тяжелых ароматических УВ, чем в фильтрованной и исходной (табл. 2.5).

В результате, состав нефти, фильтрованной через песчаники с глинистым цементом и сорбированной ими, изменяется так же, как и состав нефти, фильтрованной через алевролитовые породы. Нефть становится менее плотной, содержит меньше смол, особенно спиртобензольных и ароматических УВ. В углеводородных фракциях отмечается снижение степени циклизации в усредненных молекулах и увеличение содержания парафиновых структур. Фильтраты более вязкой и маловязкой нефти сравнимы (однотипны), но фильтрат вязкой нефти больше отличается от фильтрата исходной.

Отмеченные изменения в составе нефти, фильтрованной через песчаные породы, вероятно, связаны со строением и размерами углеводородных молекул и соотношением этих параметров с поровым пространством пород. Адсорбционный фактор имеет второстепенное значение, за исключением песчаников с глинистым цементом.

Таким образом, песчаные породы не одинаково изменяют состав мигрирующей нефти: кварцевые песчаники в силу слабых адсорбционных свойств практически не изменяют состав нефти в отличие от глинистых песчаников. В процессе миграции нефти через песчаные породы происходят изменения в групповом составе и структуре углеводородных фракций: увеличение содержания парафино-нафтеновых УВ и уменьшение смолистости. Углеводороды в фильтрованной нефти характеризуются менее циклическими структурами. Количественные соотношения между кольцевыми структурами и парафиновыми цепями в углеводородных группах как фильтрованной, так и сорбированной нефти изменяются в сторону увеличения числа углеродных атомов в парафиновых цепях по сравнению с исходной нефтью [38].

На указанные изменения нефти в ходе миграции влияют температура, градиенты давления и вещественный состав пород. С увеличением температуры и давления возрастает число углеродных атомов в парафиновых цепях и снижается степень циклизации в усредненных молекулах как в парафиново-нафтеновых, так и в ароматических УВ мигрировавшей нефти.

### 2.1.3. Карбонатные породы

Карбонатные породы представлены известняками (кристаллическими, обломочными, органогенными, органогенно-обломочными, пелитоморфными) и доломитами. Основная масса известняков сложена карбонатом кальция (55%). Коэффициент нефтепроницаемости колеблется от  $8,8 \times 10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-5}$  мкм<sup>2</sup> [38].

Т а б л и ц а 2.3

## Состав нефти, фильтрованной через песчаные породы [38]

Нефть	Фильтрат	Условия опыта		Состав фильтратов нефти, %					Структурная характеристика УВ (метод <i>n</i> -М)					
		<i>T</i> , °С	<i>P</i> , МПа	парафино-нафтовые УВ	ароматические УВ	бензольные смолы	асфальтены	спиртотензольные смолы	парафино-нафтеновых			ароматических		
									среднее число колец в молекуле, $K_n$	массовая доля атомов С в кольцах, $C_n$ , %	число атомов С в парафиновых цепях, $C_n$	среднее число колец в молекуле, $K_a$	массовая доля атомов С в кольцах, $C_a$ , %	число атомов С в парафиновых цепях, $C_n$
<i>Кенкияк, скв. 906</i>														
Исходная		20	0	81,6	11,9	4,5	0,2	1,8	1,2	35,0	$C_{14}-C_{10}$	1,4	34,0	$C_{14}-C_{11}$
Фильтрованная через	1-й	20	0,024	81,6	9,5	3,2	1,1	1,1	1,0	25,0	$C_{20}$	не определялись		
	2-й	20	0,024	80,0	14,5	3,6	0,1	1,8	0,9	26,0	$C_{14}$	2,8	53,0	$C_{16}-C_{13}$
песчаник с глинисто-карбонатным цементом	1-й	40	0,024	85,0	10,4	2,9	0,1	1,6	1,2	34,0	$C_{16}-C_{12}$	не определялись		
	2-й	40	0,024	78,7	15,2	3,9	0,1	2,1	1,0	26,0	$C_{17}$	2,8	55,0	$C_{14}$
	1-й	70	0,024	86,0	9,6	2,9	0,1	1,4	1,3	42,0	$C_{12}$	не определялись		
	2-й	70	0,024	83,2	11,1	3,4	0,1	2,2				не определялись		
<i>Кулсары, скв. 46</i>														
Исходная		20	0	85,9	4,0	2,9	0,2	7,0	0,4	8,0	$C_{27}$	2,2	35,0	$C_{24}-C_{21}$
Фильтрованная через	1-й	20	0,024	87,6	3,8	1,9	0,4	6,3	0,4	10,0	$C_{26}$	не определялись		
	2-й	20	0,024	86,8	3,8	3,6	0,6	5,2	0,4	10,0	$C_{26}$	– " –		
кварцевый песчаник	1-й	40	0,024	88,6	2,5	3,1	0,2	5,6	0,8	20,0	$C_{21}$	2,4	42,0	$C_{20}-C_{16}$
	2-й	40	0,024	85,4	4,5	2,7	0,6	6,8	0,4	10,0	$C_{26}$	2,1	37,0	$C_{20}-C_{16}$

Нефть	Фильтрат	Условия опыта		Состав фильтратов нефти, %					Структурная характеристика УВ (метод <i>n</i> -М)					
		<i>T</i> , °С	<i>P</i> , МПа	парафино-нафтенновые УВ	ароматические УВ	бензольные смолы	асфальтены	спиртобензольные смолы	парафино-нафтенновых			ароматических		
									среднее число колец в молекуле, <i>K<sub>n</sub></i>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, <i>C<sub>n</sub></i> , %	число атомов С в парафиновых цепях, <i>C<sub>n</sub></i>	среднее число колец в молекуле, <i>K<sub>a</sub></i>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, <i>C<sub>a</sub></i> , %	число атомов С в парафиновых цепях, <i>C<sub>n</sub></i>
<i>Сурахань, скв. 906</i>														
Исходная		20	0	80,8	12,7	4,1	0,1	2,4	0,9	19,0	C <sub>22</sub>	1,7	38,0	C <sub>19</sub> –C <sub>15</sub>
Фильтрованная через песчаник	1-й	20	0,24	83,4	8,4	5,0	0,2	3,0	1,22	32,0	C <sub>17</sub> –C <sub>13</sub>	2,0	29	C <sub>27</sub> –C <sub>23</sub>
	2-й	20	0,24	80,4	3,6	3,7	0,2	12,08	1,3	21,0	C <sub>32</sub> –C <sub>28</sub>	2,5	46	C <sub>19</sub> –C <sub>15</sub>
с карбонатным цементом	1-й	40	0,24	76,8	8,5	4,5	0,5	9,7	1,5	34,0	C <sub>19</sub> –C <sub>15</sub>	1,85	65	C <sub>12</sub> –C <sub>9</sub>
	2-й	40	0,24	72,4	2,8	13,8	2,2	8,8	2,08	45,0	C <sub>15</sub> –C <sub>13</sub>	3,1	60	C <sub>12</sub> –C <sub>9</sub>
Фильтрованная через глинистый песчаник	1-й	20	5,9	86,35	7,9	2,7	0,05	3,0	1,55	48,0	C <sub>14</sub> –C <sub>10</sub>	2,3	38	C <sub>22</sub> –C <sub>19</sub>
	1-й	20	11,8	85,2	9,3	3,1	0,1	2,3	1,25	36,0	C <sub>14</sub> –C <sub>10</sub>	1,85	31	C <sub>22</sub> –C <sub>19</sub>
	1-й	40	0,24	88,25	7,1	2,9	0,95	0,8	1,3	30,0	C <sub>18</sub> –C <sub>14</sub>	2,4	37	C <sub>24</sub> –C <sub>20</sub>
Фильтрованная через полимиктовый песчаник	1-й	20	0,24	91,6	3,9	1,7	0,2	2,6	1,4	42,0	C <sub>17</sub> –C <sub>12</sub>	2,8	48	C <sub>17</sub> –C <sub>13</sub>
	1-й	40	0,24	89,1	6,2	2,6	0,2	1,9	1,5	40,0	C <sub>15</sub> –C <sub>11</sub>	2,7	58	C <sub>14</sub> –C <sub>10</sub>

Нефть	Фильтрат	Условия опыта		Состав фильтратов нефти, %					Структурная характеристика УВ (метод <i>n</i> -М)					
		<i>T</i> , °С	<i>P</i> , МПа	парафино-нафтенновые УВ	ароматические УВ	бензольные смолы	асфальтены	спиртобензольные смолы	парафино-нафтенновых			ароматических		
									среднее число колец в молекуле, <i>K<sub>n</sub></i>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, <i>C<sub>n</sub></i> , %	число атомов С в парафиновых цепях, <i>C<sub>n</sub></i>	среднее число колец в молекуле, <i>K<sub>a</sub></i>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, <i>C<sub>a</sub></i> , %	число атомов С в парафиновых цепях, <i>C<sub>n</sub></i>
Фильтрованная через полимиктовый песчанник с карбонатным цементом	1-й	20	0,24	66,3	23,4	7,5	0,2	2,6	1,15	30,0	<i>C</i> <sub>16</sub> – <i>C</i> <sub>12</sub>	1,35	34	<i>C</i> <sub>16</sub> – <i>C</i> <sub>12</sub>
Фильтрованная через полимиктовый песчанник с глинистым цементом	1-й	20	0,24	86,3	8,4	3,3	0,2	1,8	1,2	36,0	<i>C</i> <sub>12</sub> – <i>C</i> <sub>9</sub>	1,45	42	<i>C</i> <sub>14</sub> – <i>C</i> <sub>10</sub>

Т а б л и ц а 2.4

## Состав нефти, сорбированной песчаными породами [38]

Нефть	Условия опыта		Содержание поровой сорбированной нефти, %	Состав поровой и сорбированной нефти, %					Структурная характеристика УВ (метод <i>n</i> -М)					
	<i>T</i> , °С	<i>P</i> , МПа		ас-фальтены	парафиновые УВ	ароматические УВ	бензольные смолы	спиртобензольные смолы	парафино-нафтеновых			ароматических		
									среднее число колец в молекуле, $K_n$	массовая доля атомов С в кольцах на молекуле, $C_n$ , %	число атомов С в парафиновых цепях, $C_n$	среднее число колец в молекуле, $K_a$	массовая доля атомов С в кольцах на молекуле, $C_a$ , %	число атомов С в парафиновых цепях, $C_n$
<i>Кенкияк, скв. 90</i>														
Исходная	20	0	–	0,2	81,6	11,9	4,5	1,8	1,2	35,0	$C_{14}$ – $C_{10}$	1,4	34,0	$C_{14}$ – $C_{11}$
Сорбированная песчаником с глинисто-карбонатным цементом	20	0,024	6,6	1,0	71,3	15,7	5,6	6,3	1,1	30,0	$C_{17}$ – $C_{13}$	не определялись		
	40	0,024	4,5	1,4	71,2	16,6	5,2	5,6	1,1	30,0	$C_{16}$ – $C_{12}$	– " –		
	70	0,024	4,5	1,8	67,8	18,3	5,2	6,9				не определялись		
<i>Кулсары, скв. 46</i>														
Исходная	20	0	–	0,2	85,8	4,03	2,9	7,03	0,4	8,0	$C_{27}$	2,2	35,0	$C_{24}$ – $C_{21}$
Сорбированная кварцевым песчаником	20	0,024	1,14	1,14	75,19	7,31	3,67	12,69	1,1	31,0	$C_{14}$ – $C_{11}$	2,2	35,0	$C_{24}$ – $C_{20}$
	40	0,024	2,46	1,86	78,67	5,64	3,62	10,21	1,2	38,0	$C_{13}$ – $C_9$	2,15	43,0	$C_{19}$ – $C_{15}$
<i>Сураханы, скв. 906</i>														
Исходная	20	0	–	0,1	80,7	12,7	4,1	2,4	0,9	19,0	$C_{22}$	1,7	38,0	$C_{19}$ – $C_{15}$

Нефть	Условия опыта		Содержание поровой сорбированной нефти, %	Состав поровой и сорбированной нефти, %					Структурная характеристика УВ (метод <i>n</i> -M)					
	<i>T</i> , °С	<i>P</i> , МПа		ас-фальтены	парафиновые УВ	ароматические УВ	бензольные смолы	спиртобензольные смолы	парафино-нафтеновых			ароматических		
									среднее число колец в молекуле, <i>K<sub>n</sub></i>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, <i>C<sub>n</sub></i> , %	число атомов С в парафиновых цепях, <i>C<sub>n</sub></i>	среднее число колец в молекуле, <i>K<sub>a</sub></i>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, <i>C<sub>a</sub></i> , %	число атомов С в парафиновых цепях, <i>C<sub>n</sub></i>
Сорбированная песчанником с карбонатным цементом	20	0,24	5,4	2,1	69,24	8,6	10,58	9,48	1,3	22,0	<i>C</i> <sub>27</sub> – <i>C</i> <sub>23</sub>	2,0	37,0	<i>C</i> <sub>20</sub> – <i>C</i> <sub>17</sub>
	40	0,24	3,6	0,8	76,53	7,3	9,4	6,0	1,4	34,0	<i>C</i> <sub>16</sub> – <i>C</i> <sub>12</sub>	2,2	40,0	<i>C</i> <sub>20</sub> – <i>C</i> <sub>17</sub>
Сорбированная глинистым песчанником	20	5,9	не опр.	0,75	69,31	7,54	11,8	10,6	1,3	29,0	<i>C</i> <sub>19</sub> – <i>C</i> <sub>16</sub>	не определялись		
	20	11,8	– " –	0,76	67,73	10,31	9,7	11,5	1,4	35,0	<i>C</i> <sub>17</sub> – <i>C</i> <sub>14</sub>	– " –		
Сорбированная полимиктовым песчанником	40	0,24	1,34	2,05	65,55	10,2	6,2	16,0	1,5	30,0	<i>C</i> <sub>22</sub> – <i>C</i> <sub>18</sub>	2,5	42,0	<i>C</i> <sub>18</sub> – <i>C</i> <sub>15</sub>
	20	0,24	2,65	1,34	72,46	10,8	5,7	9,7	1,1	21,0	<i>C</i> <sub>26</sub> – <i>C</i> <sub>23</sub>	1,9	39,0	<i>C</i> <sub>17</sub> – <i>C</i> <sub>13</sub>
Сорбированная песчанником с глинистым цементом	40	0,24	1,29	1,11	73,49	11,8	6,9	6,7	1,2	23,0	<i>C</i> <sub>27</sub> – <i>C</i> <sub>23</sub>	2,0	44,0	<i>C</i> <sub>15</sub> – <i>C</i> <sub>11</sub>
	20	0,24	0,43	1,91	69,17	11,9	8,62	8,4	1,5	28,0	<i>C</i> <sub>25</sub> – <i>C</i> <sub>21</sub>	1,85	44,0	<i>C</i> <sub>13</sub> – <i>C</i> <sub>9</sub>
Сорбированная песчанником с глинистым цементом	20	0,24	3,88	1,4	73,7	9,6	9,8	5,5	1,1	22,0	<i>C</i> <sub>26</sub> – <i>C</i> <sub>22</sub>	2,15	40,0	<i>C</i> <sub>19</sub> – <i>C</i> <sub>15</sub>
	40	0,24	3,66	1,3	71,1	10,9	8,0	8,7	1,2	24,0	<i>C</i> <sub>24</sub> – <i>C</i> <sub>20</sub>	2,0	42,0	<i>C</i> <sub>16</sub> – <i>C</i> <sub>12</sub>

Т а б л и ц а 2.5

Физико-химическая характеристика нефти, фильтрованной через породы различных типов [38]

Нефть	Условия опыта		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Состав нефти, %							Структурная характеристика УВ (метод n-M)			
	P, МПа	T, °C		асфальтены	смолы	бензол-ные смолы	спиртобен-зольные смолы	аромати-ческие УВ	парафи-но-нафте-новые УВ	парафино-нафтеновых		ароматических		
										массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, С <sub>n</sub> , %	число атомов С в парафиновых цепях, С <sub>n</sub>	массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, С <sub>n</sub> , %	число атомов С в парафиновых цепях, С <sub>n</sub>	
Фильтрованная через полимиктовый песчаник с глинистым цементом	0,24	20	0,825	0,02	4,3	2,5	1,8	6,56	89,0	20	C <sub>32</sub> -C <sub>28</sub>	43	C <sub>19</sub> -C <sub>15</sub>	
– " –	0,24	40	0,802	0,12	3,8	2,2	1,6	7,46	88,1	34	C <sub>19</sub> -C <sub>15</sub>	6	C <sub>7</sub> -C <sub>4</sub>	
Сорбированная полимиктовым песчаником с глинистым цементом	0,24	20	не опр.	1,4	11,8	6,3	5,5	13,6	75,19	22	C <sub>2</sub> -C <sub>23</sub>	34	C <sub>20</sub> -C <sub>17</sub>	
	0,24	40	– " –	0,61	12,4	7,8	4,6	13,80	73,80	33	C <sub>16</sub> -C <sub>12</sub>	37	C <sub>20</sub> -C <sub>17</sub>	
Фильтрованная через песчаник с карбонатным цементом	2,4	20	– " –	0,25	9,9	6,24	3,62	9,8	80,4	30	C <sub>1</sub> -C <sub>13</sub>	48	C <sub>17</sub> -C <sub>13</sub>	
Сорбированная песчаником с карбонатным цементом	2,4	20	– " –	2,34	14,4	8,7	5,7	13,8	72,5	20	C <sub>26</sub> -C <sub>22</sub>	37	C <sub>17</sub> -C <sub>13</sub>	

не опр. – не определялось.

В структурно-групповом составе нефти, фильтрованной и сорбированной известняками, отмечаются слабые изменения, сопровождающиеся некоторым повышением содержания асфальтенов, спиртобензолных смол и ароматических УВ. В парафино-нафтеновых УВ проявляется тенденция к снижению колец и увеличению числа углеродных атомов в парафиновых цепях. В ароматической фракции изменения структурных параметров выражены слабо.

*Органо-обломочные известняки* состоят преимущественно из останков животных и микрозернистого карбоната кальция. Фильтраты нефти отличаются от исходной нефти некоторым увеличением плотности, вязкости, содержания асфальтенов, спиртобензолных смол и ароматических УВ.

В нефти, фильтрованной через органо-обломочные известняки с глинистым цементом, происходят те же изменения в структуре парафино-нафтеновых и ароматических УВ, что и при фильтрации через алевролиты: преобладают УВ с более низкой циклизацией молекул и более длинными парафиновыми цепями.

Наиболее сильно изменяется состав нефти, фильтрованной через органо-обломочные и обломочные известняки в начальной стадии их миграции, когда через объем пор проходит два объема нефти, но по прошествии 12–14 суток изменения становятся мало заметными.

Результаты инфракрасной спектроскопии позволили предположить, что изменения, происходящие при фильтрации нефти через органо-обломочные известняки, могут быть связаны с возможным окислением нафтеновых УВ и появлением в парафиновых цепях вместо этильных групп сложноэфирных группировок [38].

В зависимости от состава известняков и степени перекристаллизации с образованием вторичных минералов меняется нефтепроницаемость известняков и состав мигрирующей нефти. Нефть, фильтрованная через известняки с некоторой примесью сульфатов, отличается повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, а при миграции через доломитизированные известняки количество этих компонентов в фильтрате снижается.

Сорбированная известняками нефть характеризуется повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых и ароматических УВ, в которых отмечена более высокая степень циклизации усредненных молекул.

*Пелитоморфные (микрористаллические) известняки* имеют тонкую структуру, на 90% состоят из  $\text{CaCO}_3$  и 1–2% доломита, сотые доли процента составляют оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , 6% – нерастворимый остаток. Проведенные эксперименты показали, что нефть не фильтруется через пелитоморфные известняки.

*Доломиты* – мелкозернистые плотные и пористые разности, иногда известковые и перекристаллизованные. Состав – 80%  $\text{CaO}$ , 18%  $\text{MgO}$ , 1% сульфаты. При фильтрации через доломиты состав нефти меняется так же, как и при фильтрации через известняки: повышается содержание смол,

асфальтенов, ароматических УВ. Структурные параметры углеводородных фракций изменяются так же, как у нефти, фильтрованной через глинистые породы: уменьшается число колец и увеличивается число углеводородных атомов в парафиновых цепях [38].

Таким образом, в случае пелитоморфных известняков фильтрация нефти через карбонатные породы не происходит. Кристаллические известняки проницаемы для нефти при давлении выше 5,9 МПа, органо-обломочные, органогенные и обломочные известняки и доломиты проницаемы для нефти при давлениях начиная от сотых долей МПа. Фильтрованная нефть отличается некоторым увеличением плотности и вязкости, повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и нафтеноароматических УВ, преобладанием УВ с меньшим числом колец в усредненной молекуле и более длинными парафиновыми цепями.

## 2.2. Изменение состава бензиновой фракции

В экспериментальных исследованиях проводилось изучение изменения состава бензиновой фракции нефти при фильтрации через алевролитовые, песчаные и карбонатные породы [38]. Содержание этой фракции в мигрировавшей нефти резко увеличивается, иногда более чем в 2 раза, по сравнению с ее количеством в исходной нефти (рис. 2.1).

Такое повышение обусловлено высокой подвижностью низкокипящих УВ по сравнению с более тяжелыми компонентами нефти. Особенно резкое увеличение количества бензинов наблюдается в нефти, прошедшей через алевролитовые породы. При этом возрастает содержание нафтеновых УВ и уменьшается относительное количество ароматических и метановых соединений. Метановые УВ в этом случае содержат больше атомов углерода в молекулах (до  $C_9-C_{12}$ ), чем нафтеновые соединения (до  $C_6$ ), и поэтому последние фильтруются легче. В целом, и в экспериментальных и в природных условиях в бензиновых фракциях нефти, фильтрованной через породы, происходят одинаковые изменения углеводородного состава: повышается содержание нафтеновых УВ и уменьшается содержание ароматических и метановых УВ *n*-строения, что можно считать показателем процесса фильтрации. На присутствие таких УВ указывает повышенное отношение изометановых соединений к нормальным и «нечетным» соединений к «четным». Определение группового состава конденсатов при фильтрации через алевролиты, известняки и доломиты показало слабые изменения метано-нафтеновой фракции (табл. 2.6).

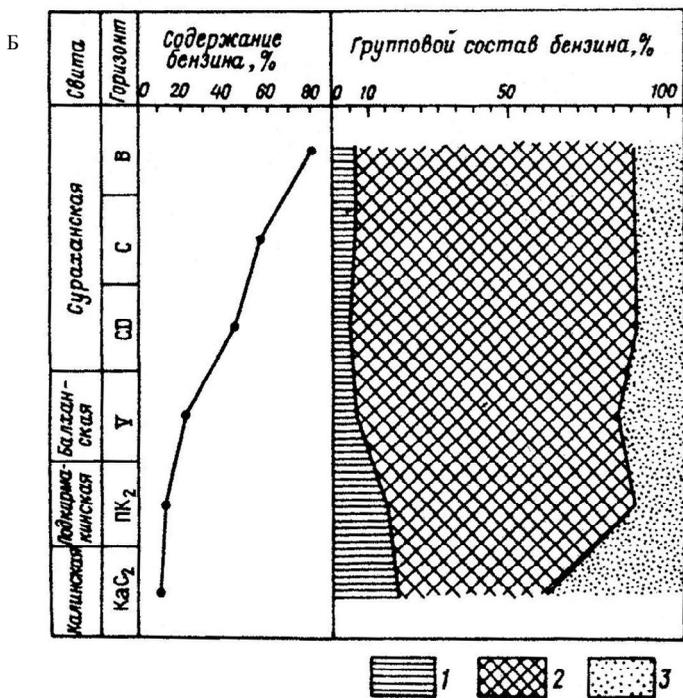
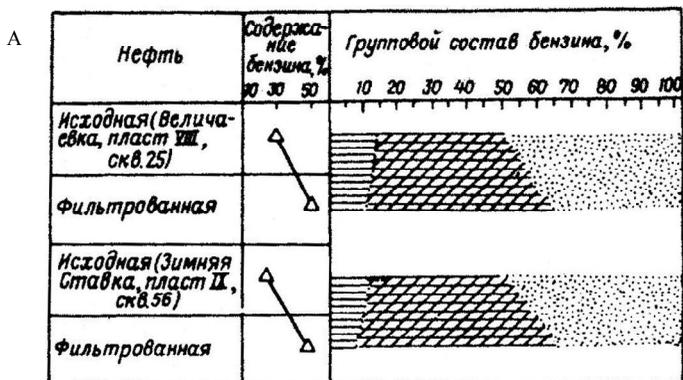


Рис. 2.1. Изменение состава бензиновой фракции (до 200°C) нефтей при фильтрации через глинисто-алевролитовые породы в условиях эксперимента (А) и по разрезу Сураханского месторождения (Б) [38].  
Углеводороды: 1 – ароматические, 2 – нафтеновые, 3 – метановые

Изменение состава (%) метано-нафтовой фракции конденсата  
Крестищенского месторождения при фильтрации через горные породы  
(по данным масс-спектрометрического анализа) [38]

Углеводороды и их соотношения	Состав исход- ного конден- сата, %	Состав конденсата (%), фильтрованного через					
		алевролит		известняк		доломит	
		воздушно- сухой	с влаж- ностью 3%	воздушно- сухой	с влаж- ностью 3%	воздушно- сухой	с влаж- ностью 3%
Парафиновые	46,5	48,3	46,3	47,0	46,6	47,6	46,8
Нафтовые	37,8	36,3	37,3	38,6	37,6	36,4	38,3
Моноцикли- ческие	22,3	19,9	21,9	21,0	23,4	22,0	21,3
Бициклические	8,2	8,7	8,9	9,3	7,8	10,0	9,4
Трицикли- ческие	7,0	6,8	6,9	7,5	6,4	4,0	7,0
Тетрацикли- ческие	0,3	0,9	1,0	0,8	0	0,4	0,6
Парафиновые	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,2
Нафтовые моно- + бицик- лические	4,2	3,6	3,9	3,6	5,0	7,2	4,0
Три- + тетра- циклические алкилбензолы	15,7	15,4	15,0	14,4	15,8	16,0	14,9
Парафиновые + нафтовые ароматические	5,4	5,4	5,7	5,9	5,4	5,2	5,6

### 2.3. Изменение индивидуального состава *n*-парафинов

*Метановые углеводороды (алканы, парафины)* представлены в нефти как нормальными, так и разветвленными структурами, причем относительное содержание обеих форм зависит от типа нефти. Отношение содержания разветвленных парафиновых углеводородов и углеводородов нормального строения в разных фракциях отличается. Изопарафины в нефти представлены слабоветвленными структурами, особенно в высших фракциях. Метановые УВ нормального и изопреноидного строения являются основной частью нефти [51]. Общая доля парафиновых структур в нефти с уче-

том их содержания в ароматических и смолистых компонентах составляет от 35 до 62%, а доля свободных парафинов – 19–47% [38]. Наиболее распространенными являются структуры *n*-парафинов длинноцепочечного ряда  $\text{CH}_3\text{--}[\text{CH}_2]_n\text{--CH}_3$ . Содержание *n*-парафинов в фильтрах нефти, прошедшей через *монтмориллонитовую глину*, уменьшается (табл. 2.7).

В первом фильтрате содержится больше низкомолекулярных УВ  $\text{C}_{11}\text{--C}_{15}$  по сравнению с исходной нефтью и вторым фильтратом. Это наиболее подвижная часть нефти. Углеводороды от  $\text{C}_{16}$  до  $\text{C}_{30}$  в большей степени задерживаются монтмориллонитом. Отношение *n*-парафинов с нечетным числом углерода в молекуле к *n*-парафинам с четным числом (нечетн./четн.) в первом фильтрате повышено (1,09), что вероятно связано с увеличенной миграцией парафинов нечетного ряда (табл. 2.7). Во втором фильтрате низкомолекулярных УВ содержится меньше, чем в исходной нефти, но больше, чем в первом фильтрате. Второй фильтрат по величине отношения «нечетные»/«четные» (оно составляет 1,02) приближается к исходной нефти.

При фильтрации нефти через алевролит, как и при фильтрации через монтмориллонитовую глину, происходит некоторое увеличение доли «нечетных» молекул в составе *n*-парафинов, при этом в фильтрате повышено содержание более низкомолекулярных УВ  $\text{C}_{17}\text{--C}_{22}$  и понижено содержание высокомолекулярных  $\text{C}_{24}\text{--C}_{28}$ . Состав сорбированной части нефти характеризуется преобладанием молекул УВ  $\text{C}_{23}\text{--C}_{30}$ , доля которых больше, чем в исходной нефти. Величина отношений «нечетные»/«четные» для парафиновых УВ  $\text{C}_{13}\text{--C}_{34}$  составляет для фильтрата 1,11, сорбированных УВ – 1,09, для исходной нефти – 0,96.

При фильтрации нефти через доломит в первом фильтрате содержалось значительно меньше *n*-парафинов (22,5%), чем в исходной нефти (34,1%). Эти соединения задерживались доломитом в большей степени, чем монтмориллонитом и алевролитом.

Таким образом, в фильтрате нефти, мигрировавшей через монтмориллонитовые глины, алевролиты и доломиты, содержатся низкомолекулярные *n*-парафины с преобладанием УВ с нечетным числом атомов углерода в молекулах. Сорбированная часть нефти содержит больше высокомолекулярных УВ. Эти характеристики могут служить показателем миграции нефти.

Оценивая влияние минералогического состава горных пород на нефтепроницаемость, авторы [38] на основании экспериментальных исследований заключили, что глинистые минералы (монтмориллонит и гидрослюда) не пропускают в фильтрат значительную часть смолисто-асфальтовых компонентов и ароматических УВ, а прочно удерживают их на поверхности своих частиц. Наличие в породах монтмориллонита и гидрослюды способствует четкому разделению ароматических и парафиновых структур, что отражается на содержании *n*-парафинов в фильтрате. При этом наиболее короткие цепи обнаруживаются в фильтрате нефти, мигрировавшей

Т а б л и ц а 2.7

Изменение состава *n*-парафиновых УВ парафино-нафтовой фракции нефти при фильтрации [38]

Нефть	Фильтрующая порода	Т, °С	<i>n</i> – сумма парафиновых УВ (C <sub>13</sub> – C <sub>34</sub> ), %	Нечетн. четн.	Положение максимума	$\frac{n-C_{17}-n-C_{22}}{n-C_{23}-n-C_{29}}$	$\frac{n-C_{17}}{n-C_{18}}$	$\frac{n-C_{19}}{n-C_{20}}$	$\frac{n-C_{21}}{n-C_{22}}$	$\frac{n-C_{23}}{n-C_{24}}$	$\frac{n-C_{25}}{n-C_{26}}$	$\frac{n-C_{27}}{n-C_{28}}$
<i>Величаевка, скв. 19, К<sub>1</sub>, пласт VIII</i>												
Исходная	–	20	28,94	1,02	C <sub>18</sub>	2,18	0,96	1,22	1,10	1,30	1,33	2,5
1-й фильтрат	Монтмориллонит	70	27,07	1,09	C <sub>15</sub>	2,45	1,02	1,13	1,18	1,25	1,64	1,7
2-й фильтрат	– " –	70	14,86	1,03	C <sub>18</sub>	2,37	0,86	1,08	1,30	1,20	1,25	1,57
<i>Величаевка, скв. 52, 58, 83, К<sub>1</sub>, пласт VIII</i>												
Исходная	–	20	34,1	0,96	C <sub>17</sub>	2,22	1,00	1,16	1,08	1,16	1,36	2,36
2-й фильтрат	Алевролит	70	31,6	1,11	C <sub>19</sub>	3,88	0,88	1,41	1,37	1,44	2,50	2,40
Сорбированная	– " –	70	34,2	1,09	C <sub>19</sub>	1,46	1,29	1,22	1,09	1,36	1,19	1,52
1-й фильтрат	Доломит	70	22,48	1,07	C <sub>17</sub>	2,01	1,15	0,84	1,50	0,90	1,47	1,80
<i>Зольный Овраг, скв. 17, D<sub>2</sub></i>												
Исходная нефть	–		16,6	1,09	C <sub>18</sub>	2,05	1,08	1,49	1,11	1,41	1,11	1,11
Фильтрат	Монтмориллонит	20	13,0	0,96	C <sub>16</sub>	3,05	1,42	1,11	1,17	1,21	1,16	1,03
– " –	Каолинит	20	10,7	1,04	C <sub>17</sub>	2,18	1,11	1,15	1,17	1,25	1,20	0,66
– " –	Известняк	20	3,2	1,04	C <sub>17</sub>	2,22	1,04	1,12	1,62	1,33	0,80	0,93
<i>Кенкияк, скв. 90, P<sub>1</sub></i>												
Исходная	–	20	10,26	Не определялись		2,27	1,16	0,96	1,21	1,06	0,90	1,5
Фильтрат	Алевролит	20	10,84	– " –		2,65	1,02	1,02	1,18	1,20	1,17	1,45
– " –	Доломит	20	10,58	– " –		2,33	0,95	1,01	1,12	1,16	1,14	1,42

через монтмориллонит, а более длинные – в фильтрате через гидрослюда. Иными словами, глинистые минералы влияют на перераспределение углеводородных групп нефти при фильтрации. Наличие монтмориллонита, гидрослюды и каолинита приводит к снижению циклизации в усредненных молекулах и увеличению длины парафиновых цепочек в УВ фильтрованной нефти.

В структурно-групповом составе нефти, фильтрованной и сорбированной известняками, отмечаются слабые изменения, сопровождающиеся некоторым повышением содержания асфальтенов, спиртобензольных смол и ароматических УВ.

### 3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ЗОНЫ АЭРАЦИИ

Основным механизмом формирования инфильтрационного тела является гравитационное перемещение нефтяного загрязнения. При исчерпании гравитационных возможностей загрязнение частично мигрирует в боковые субстраты за счет капиллярных сил. Таким образом происходит радиальное и латеральное перемещение вещества в менее загрязненные или незагрязненные горизонты почв и пород [55].

Нефтепроницаемость почв и пород обусловлена размерами и формой пор, расположением частиц твердой фазы, а также наличием и размерами капилляров, трещин и корневых ходов. В верхних горизонтах почв из-за значительного объема свободного порово-трещинного пространства происходит главным образом фронтальное просачивание нефти, которая может почти полностью насыщать массу этих горизонтов. Для этой части профиля характерны наиболее высокие концентрации НС и минимальные различия их между отдельными почвенными блоками. Интенсивность и характер проникновения нефти в более глубокие горизонты зависят от гранулометрического состава горизонта. При переслаивании грунтов разного гранулометрического состава радиальная миграция нефти резко тормозится. Это связано, по-видимому, с неодинаковыми капиллярными давлениями в слоях, что и определяет энергетический барьер, препятствующий движению поллютантов [55, 119].

#### **3.1. Глубина проникновения нефтяных соединений в зону аэрации**

Количественная оценка степени загрязнения почв и пород зависит от типа нефти. Легкая нефть мигрирует на большую глубину, чем тяжелая [1] (легкая нефть имеет плотность ниже  $0,83 \text{ г/см}^3$ , тяжелая – выше  $0,860 \text{ г/см}^3$ ). При распределении нефти в почвенном слое значительную роль играют барьеры-аккумуляторы – горизонты повышенной нефтеемкости. Это органометрические горизонты почв и торфов, а также горизонты легкого гранулометрического состава, имеющие высокую эффективную пористость [5]. С увеличением размера частиц, слагающих твердую фазу почвенного покрова, уменьшается способность почв к нефтенасыщению. Мелкозернистые

фракции почвы могут накапливать максимальные валовые количества нефтепродуктов, а также значительные количества полиядерных ароматических структур [16]. Разуплотнение верхних горизонтов почв усиливает радиальное просачивание нефти, вследствие чего в пахотных почвах при одинаковой техногенной нагрузке НС обнаруживаются в более глубоких горизонтах, чем в аналогичных целинных разностях. Радиальная миграция нефти и нефтепродуктов зависит также от насыщенности почв водой, в результате чего при прочих равных условиях наиболее глубоко НС просачиваются в сухие почвы [14].

Наиболее глубоко нефть и нефтепродукты продвигаются в субстратах легкого механического состава – гравелистых отложениях, песках, супесях, а также трещиноватых породах [18, 55]. Так, по наблюдениям Е. Айзенхута [81], нефтепродукты (мазут) через двое суток были обнаружены на глубине 2,25 м (суглинок с галькой); через два года после загрязнения – на глубине 8,65 м (глинистые лессы); устойчиво фиксировались через семь лет на глубине 8,5 м (песчаный суглинок). Изучение проникновения компонентов нефти по глубине в ненарушенной суглинистой почве при аварийном разливе показало, что нефть мигрировала, в основном, по старым корням и трещинам. В отдельных случаях НС распространялись до глубины 1–1,5 м [54, 57]. Проникновение *тяжелых* фракций нефти ограничивалось глубиной 0,5–2,5 м, тогда как *легкие* фракции нефти могли проникать на всю мощность зоны аэрации, сложенной глинистыми породами, до глубины 10 м и более [1, 42].

Наиболее токсичными компонентами нефти считаются ПАУ, особенно соединения бенз(а)пирен, бензперилен и бенз(б)флуорантен. Изучение содержания бенз(а)пирена и НС в почвах было проведено на примере пяти нефтяных месторождений юго-восточного района Калмыкии [62] (табл. 3.1). Загрязнение почв ПАУ затрагивало поверхностный слой до 20–30 см.

В вертикальной миграции ПАУ принимают участие растворимые низкомолекулярные соединения [13]. Наибольшее количество ПАУ, связанных с твердой или жидкой фазой почв, остается в верхнем органогенном горизонте, и лишь незначительная часть проходит в нижележащие слои [17, 82]. Второй максимум содержания ПАУ относится к более плотным глинистым породам нижней части профиля, где ПАУ также сорбированы на органическом веществе [12]. В целом, количество этих соединений, прошедшее в нижние минеральные горизонты почв и в грунтовые воды, сильно зависит от свойств почв и состава ПАУ и в некоторых случаях может быть даже больше их количества, накопленного в верхних горизонтах [76].

Была изучена глубина проникновения моторного масла через колонку, содержащую песок средней крупности, мелкий песок и монтмориллонитовую глину [32]. Результаты исследования показали, что наиболее интенсивная миграция моторного масла наблюдалась в первые сутки; наибольшая скорость проникновения отмечалась для песка средней крупности. Миграция масла в глинистой породе протекала с наименьшей скоростью.

Т а б л и ц а 3.1

## Содержание бенз(а)пирена и нефтяных соединений в исследуемых пробах почв [62]

№ п/п	Место отбора проб	Глубина, см	Бенз(а)пирен, мкг/кг	НС, г/кг
<i>Каспийское месторождение</i>				
1	Скважина № 70	0–20	0,075	19,7
2	Скважина № 70	20–30	0,039	7,43
3	Скважина № 100	0–20	0,068	13,5
4	Скважина № 100	20–30	0,002	0,82
5	Скважина № 67	0–20	0,026	6,31
6	Скважина № 67	20–30	0,0016	1,46
7	Скважина № 73	0–20	0	0,80
8	Скважина № 73	20–30	0	0,43
9	Скважина № 76	0–20	0,022	3,39
10	Скважина № 76	20–30	0	0,37
11	У рва	0–20	0	0,17
12	Фоновая	0–20	0	0,18
<i>Улан-Хольское месторождение</i>				
13	Скважина	0–20	0	0,8
14	Скважина	20–30	0	0,07
15	Фоновая	0–20	0	0,23
16	На рву у скважины	0–20	0	0,40
17	У шламоохранилища	0–20	0,01	1,57
18	У шламоохранилища	20–30	0,015	2,92
19	Берег шламоохранилища	0–20	0,002	0,041
<i>Комсомольское месторождение</i>				
20	Скважина	0–20	0,053	15,30
21	Скважина	20–30	0,068	20,00
<i>Состинское месторождение</i>				
22	У рва	0–45	0	0,03
23	Скважина № 3	0–20	0,093	11,60
24	Скважина № 3	20–50	0,001	1,10
25	Скважина № 9	0–50	0,002	0,08
26	Фоновая	0–20	0	0,96
<i>Баирское месторождение</i>				
27	Скважина № 7	0–20	0,002	2,95
28	Скважина № 5	0–40	0,016	11,60
29	Скважина № 3	0–20	0,003	1,10

Скорость миграции зависела от продолжительности загрязнения и с ее увеличением снижалась. В статье показана взаимосвязь между содержанием масла в породе и глубиной его проникновения в колонку. В песке содержание масла до глубины 140–150 мм оставалось постоянным (20–30 мг/кг) с незначительным ростом до глубины 480–490 мм, а затем наблюдался резкий рост (50–60 мг/кг). Авторы [32] предполагают, что в верхней части образца процесс фильтрации завершился, а ниже фильтрация еще продолжалась.

Почвы и породы считаются загрязненными, если концентрация НС достигает величин, при которых в природных комплексах возникают негативные экологические последствия. Одним из примеров сильного загрязнения нефтяными углеводородами в результате разрывов и утечек при заполнении цистерн является территория Каспийского месторождения (табл. 3.1). В среднем нижний предел концентраций нефтяных соединений в загрязненной почве изменялся от 0,1 до 1,0 г/кг [62].

Высокие концентрации нефти обнаруживаются в загрязненных почвах любых природных зон, при этом разброс ее содержания в почвах даже в пределах одного и того же месторождения весьма значителен. Однако при прочих равных условиях наиболее высокой нефтеемкостью обладают тундровые и болотные почвы, главным образом их торфяные горизонты. Органогенные горизонты почв более южных ландшафтов вмещают значительно меньше нефтяных соединений.

### **3.2. Удерживающая способность почв и пород при инфильтрации нефтяных углеводородов в зоне аэрации**

Важным свойством почв и пород является удерживающая способность, которая определяет доступность нефтяных углеводородов (НУ) в зоне аэрации. Эту способность можно описать посредством коэффициента удерживания ( $R$ ), который является важным параметром движения растворенных соединений [91]. Коэффициент удерживания зависит от типа почвы или породы, а также свойств растворенного вещества. Этот коэффициент можно рассчитать по уравнению:

$$R = 1 + (\rho \times K_d) / n, \quad (1)$$

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc}, \quad (2)$$

где  $R$  – коэффициент удерживания,  $\rho$  – объемная плотность (г/см<sup>3</sup>),  $K_d$  – коэффициент распределения (см<sup>3</sup>/г),  $K_{oc}$  – коэффициент распределения октанол–вода (см<sup>3</sup>/г),  $f_{oc}$  – содержание органического вещества (б/р),  $n$  – пористость [119].

Процесс инфильтрации НУ изучался в экспериментах с колонками [119]. Для исследования влияния агрегатов почвы использовались однородные пористые среды трех типов, содержащие тонкие, средние и грубые пески. В этих экспериментах были рассчитаны коэффициенты удерживания для трех размеров песка с различной пористостью и определены параметры уравнений (1) и (2).

В конце выщелачивания НУ, вымытые из колонки, могут быть рассчитаны по количеству фильтрата – уравнение (3). Поэтому степень инфильтрации, иными словами оценка риска от загрязнения поверхностной почвы НУ в ходе выщелачивания ненасыщенной почвы, вычислялась следующим образом:

$$P_0 = \frac{\sum_{i=0}^N Q_i \times \Delta t_i \times C_i}{m_0}, \quad (3)$$

где  $P_0$  – степень инфильтрации (%),  $Q_i$  – скорость потока (л/ч),  $C_i$  – концентрация (мг/л),  $\Delta t_i$  – время инфильтрации (ч),  $N$  – временной отрезок,  $m_0$  – исходное количество НУ (мг). Результаты расчетов представлены в таблице 3.2. Рассчитаны коэффициенты распределения НУ в песке [119].

По мере того как загрязняющие вещества выщелачивались с поверхности до нижней части колонки, происходили природные процессы истощения и концентрации НУ в фильтрате менялись со временем (рис. 3.1). В ходе инфильтрации эти соединения распределяются на четыре фазы (воздух, водная фаза, неводная жидкая фаза (NAPL) и НУ, адсорбированные почвой), и довольно часто происходит трансформация между фазами. Однако фазовые превращения не совершаются мгновенно: при специфических условиях НУ имеют тенденцию оставаться в регулярной фазе, пока не изменятся доминирующие процессы. Иными словами, в каждой фазе действует свой доминирующий механизм. Кривая концентрации представляет четкую картину разделения на четыре этапа в соответствии с экстремальными значениями (рис. 3.1).

Т а б л и ц а 3.2

Результаты инфильтрации в экспериментах с гомогенными средами [119]

Среда (песок)	$n$	$\rho$ г/см <sup>3</sup>	$f_{oc}$	$K_{oc}$ см <sup>3</sup> /г	$K_d$ см <sup>3</sup> /г	$R$	$P_0$ %
Тонкий	0,52	1,921	0,36	$3,98 \times 10^6$	$1,43 \times 10^6$	$5,30 \times 10^6$	16,4
Средний	0,35	1,856	0,22	$3,98 \times 10^6$	$8,77 \times 10^5$	$4,65 \times 10^6$	24,0
Грубый	0,30	1,724	0,15	$3,98 \times 10^6$	$5,98 \times 10^5$	$3,43 \times 10^6$	33,9

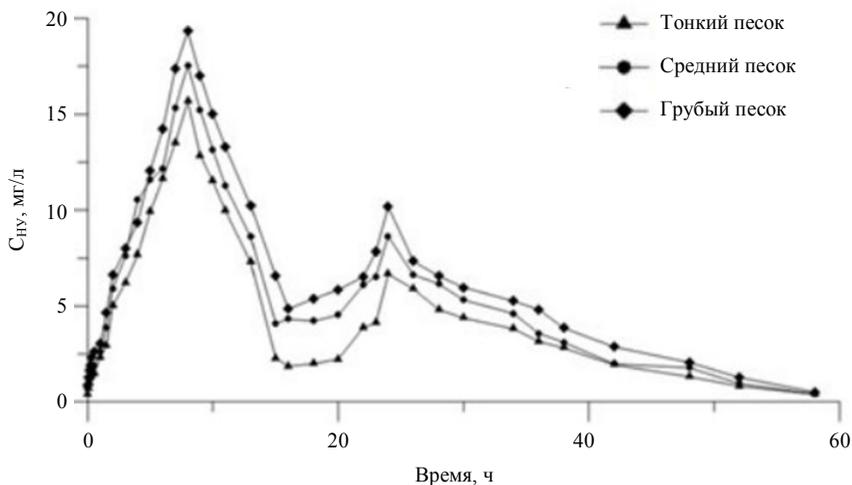


Рис. 3.1. Изменение содержания общих НУ при инфильтрации через песчаные породы [119]

По мере поступления инфильтрующейся воды в верхнюю часть колонки вода смешивалась с загрязненной почвой и затем растворяла НУ. Под действием силы тяжести соединения-загрязнители переносились инфильтрующейся водой и проникали вглубь почвы. На этом этапе соединения-загрязнители с поверхности почвы переносились на дно, и вся колонка была заполнена смесями НУ и воды. Эта стадия поддерживалась в течение 8 ч (рис. 3.1), а затем общие НУ достигли самых высоких значений: тонкий песок – 19,3 мг/л, средний – 17,5 мг/л, грубый песок – 15,7 мг/л. Сравнивая три колонки, можно видеть, что скорости изменения концентрации НУ ( $v = \Delta C / \Delta t$ ) различались из-за размера пор в почвах. У крупного песка были самые большие поры, которые позволяли смеси быстро передвигаться и соприкасаться с твердой фазой; поэтому скорость увеличения концентрации здесь была самой высокой среди трех колонок (2,2; 2 и 1,7 мг/л/ч для грубого, среднего и тонкого песка соответственно).

Нефтяные углеводороды могут легко адсорбироваться на поверхности почвенных агрегатов благодаря своим свойствам гидрофобности и вязкости. После того как вся колонка наполнилась загрязненной водой, область контакта между водой и почвой стала шире и длиннее, поэтому скорость адсорбции НУ увеличивалась и адсорбция распространялась внутри агрегатов почвы. Концентрация НУ в фильтрате снижалась до тех пор, пока процесс адсорбции не достиг равновесия; это продолжалось примерно 8 ч (рис. 3.1). Аналогичным образом уровни снижения концентрации варьировали между тремя колонками, поскольку органическое вещество в основном состояло

из гидрофобных материалов, которые могли сохраняться в почве и, таким образом, поглощать НУ. Адсорбция НУ в почвенных колонках управлялась органическим веществом. Тонкие пески содержали больше органического вещества, чем другие. Таким образом, большее количество НУ адсорбировалось, а их концентрация в воде снижалась быстрее (1,8; 1,6 и 1,5 мг/л/ч для грубого, среднего и тонкого песков соответственно). Одновременно происходила биодegradация, поскольку многочисленные НУ были доступны микроорганизмам в качестве источника углерода и энергии для роста и размножения.

Когда почвы достигли адсорбционного равновесия, НУ, прикрепившиеся к поверхности почвенных агрегатов, стали высвобождаться в результате промывания водой. Это был процесс десорбции, который приводил к повышению концентрации НУ в водной фазе. Чем крупнее почвенный агрегат, тем больше НУ высвобождалось, что объясняло самую высокую скорость изменения их концентрации в грубых песках – 0,6 мг/л/ч; в средних и тонких песках скорости были ниже, примерно по 0,5 мг/л/ч.

На этом этапе ранее высвобожденные НУ продолжали вымываться из колонки, поэтому их концентрации снижались до тех пор, пока оставшиеся НУ уже не могли быть высвобождены, и концентрация не стала равной фоновому значению в инфильтрующейся воде. Скорости снижения в колонках тонких, средних и грубых песков составляли 0,14; 0,21 и 0,26 мг/л/ч соответственно.

На протяжении всего процесса выщелачивания НУ изменялись из-за адсорбции/десорбции и биодegradации и, наконец, мигрировали к нижней части колонки. Многие из них все еще были захвачены внутри почвенных агрегатов и трудно высвобождались и, таким образом, представляли удерживающую способность ненасыщенной почвы.

Различное содержание НУ в почве и воде обусловлено слабой растворимостью и высокой вязкостью этих соединений, что приводит к адсорбции НУ в почве и удерживанию их водной фазы на стабильном уровне. Таким образом, даже если НУ проникали в грунтовые воды, количество их было небольшим. Это видно из таблицы 3.2, которая также объяснила захваченное почвой количество НУ, обусловленное в основном физическими свойствами зоны аэрации.

Удерживание НУ было положительно связано с пористостью почвы, которая обусловлена почвенными агрегатами: меньший почвенный агрегат может захватывать больше НУ, чем более крупный, что приводит к большему значению коэффициента удерживания. Поэтому в конце инфильтрации 34% исходных НУ оказались вымыты из колонки с грубым песком, но только 24 и 16% – из колонок со средним и тонким песком соответственно, то есть в колонках оставалось 66–84% НУ. *Следовательно, ненасыщенная почва обладает способностью удерживать загрязняющие вещества, защищая грунтовые воды.* Однако непрерывная миграция с инфильтрующимися осадками или поверхностными водами в течение дли-

тельного периода времени все-таки может переносить остатки НУ в подземные воды [119].

### 3.3. Механизм сорбции нефтяных соединений

Сорбция – важный процесс, сопровождающий миграцию многих органических соединений, механизм взаимодействия которых с отложениями и почвами недостаточно изучен.

Количество сорбированных нефтепродуктов в единице объема породы зависит от общего свободного объема капилляров, то есть от гранулометрического состава и влажности породы. **В условиях преобладания в отложениях зоны аэрации песков и супесей, особенно с пониженной влажностью, связывание нефтепродуктов идет слабо. Наибольшей сорбционной способностью отличаются почвенный слой, торфяники и суглинисто-глинистые разновидности пород [42, 119].** В таблице 3.3 приведена классификация основных видов пород по их способности поглощать НП [28].

Сорбция нефтяных соединений почвами и породами протекает сравнительно активно, если в них присутствует минеральный углерод или органический материал. Например, даже чистые монтмориллонитовые глины сорбируют нефть сравнительно слабо, но резко увеличивают свою сорбционную способность при добавке угольной пыли [42, 119].

Глинистый компонент почв и отложений играет важную роль в судьбе органических соединений, поступающих в окружающую среду. Известно, что глины катализируют окислительную полимеризацию растворенных органических соединений, например фенольных [115]. В литературе обсуждались два различных механизма, которые могут вносить вклад в такую

Т а б л и ц а 3.3

Классификация на основе коэффициента фильтрации ( $K_f$ ) основных видов пород по их способности поглощать нефтепродукты [28]

Порода	Порядок $K_f$	Количество сорбированных НП
	м/сут	л/м <sup>3</sup>
Крупный гравий, валуны	100	–
Гравий, грубозернистый песок	100–10	8
Песок крупный–средний	10–1	15
Песок средний–мелкий	1–0,1	25
Песок глинистый, глины	0,1–0,001	40

полимеризацию. Первый механизм включает реакцию фенолов с кислородсодержащими радикалами, которые могут формироваться на поверхностях глины. Второй – предполагает формирование радикальных катионов из ароматических молекул в присутствии глин, содержащих ионы некоторых переходных металлов на обменных участках [19, 100]. Структурные катионы силикатов, типа Zn, Al, Fe и Cu, могут передавать электрон адсорбированной на поверхности молекуле кислорода, которая высвобождается с поверхности как гидропероксильный радикал. Он способен далее трансформироваться в гидроксильный радикал – мощный окислитель, который может либо добавить к фенолу, либо извлечь из него атом водорода, образуя фенольные радикалы. Последние формируют полимеры. С другой стороны, формирование органических радикальных катионов может происходить путем перемещения электронов от ароматических разновидностей к катиону переходного металла, например  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ , с последующей полимеризацией органических соединений [88].

Отдельные исследования были посвящены процессам, ведущим к повышению подвижности органических и неорганических поллютантов [86, 112]. При изучении сорбционных процессов рассматриваются подвижные органические сорбенты (MOS), например растворенные и коллоидные фазы органических соединений, которые влияют на водный поток и миграцию растворенных разновидностей (поллютантов) в почвах. Взаимодействие поллютанта с MOS влияет на основные процессы между раствором и твердой фазой, например на сорбцию, распределение, трансформацию и ионный обмен.

В отличие от водных сред, в почвах большинство растворенных и коллоидных фаз являются биотическими или органическими по своей природе, либо состоят из неорганического материала с органическими покрытиями. Благодаря своим химическим свойствам (то есть химическому разнообразию и высокой концентрации функциональных групп) эти вещества взаимодействуют и с компонентами неподвижной твердой фазы, и с растворенными и коллоидными компонентами жидкой фазы. *Облегченная миграция* поллютанта в присутствии MOS происходит в таких условиях окружающей среды, при которых MOS следует считать нереактивными компонентами подвижной фазы, то есть когда не происходит их сорбция или распределение в неподвижной твердой фазе. Это характерно для пористой среды, которая либо находится в сорбционном равновесии с MOS, либо имеет неблагоприятные условия для сорбции или присоединения MOS. Однако в почвах MOS нужно считать реактивными и склонными к удерживанию из-за сорбционных взаимодействий с неподвижной твердой фазой [112].

Обычные сорбенты для MOS – (гидр)оксиды железа, марганца и алюминия, глинистые минералы и органическое вещество. В таких средах MOS может обусловить снижение общей подвижности поллютантов вследствие своей сорбции, и, следовательно, удерживания ассоциированных с MOS

поллютантов. Этот процесс был описан как *косорбция*. Кроме того, сорбция подвижных органических сорбентов может привести к повышению содержания органического углерода в почве, таким образом увеличивая число потенциальных связывающих участков для поллютанта, – процесс, названный *кумулятивной сорбцией* [112].

Сорбция НС происходит в жидкой фазе. Сорбируются в основном полярные компоненты нефти. Наименее удерживаемыми оказываются относительно сильно растворимые УВ, например бензол. Наибольшая склонность к переходу в сорбированное состояние отмечается у парафиновой группы углеводородных компонентов нефти. Активно сорбируются почвами и горными породами полярные углеводородные соединения: нафтенновые кислоты, смолы и асфальтены [42]. Способность к сорбции понижается в ряду олефины > ароматические УВ > циклопарафины > парафины [54].

#### 4. ПОСТУПЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Огромные масштабы добычи, транспортировки и переработки нефти сопровождаются широким распространением нефтяного загрязнения. В наибольшей степени его влиянию подвержены водные объекты суши, эстуарии, прибрежные и внутриконтинентальные акватории Мирового океана. В водных объектах происходит аккумуляция НС, поступающих с водосборных площадей суши. При единичном аварийном разливе на поверхности почвы образуется слой нефти значительной площади, откуда нефть инфильтруется через зону аэрации и далеко не всегда достигает уровня грунтовых вод. Однако, если НС попадают в зону аэрации от источников длительного действия, они достигают уровня грунтовых вод.

Основным механизмом проникновения нефтяных соединений в подземные водоносные горизонты является инфильтрация. Обычно загрязнению подвержены пресные грунтовые и сравнительно неглубоко залегающие напорные воды, используемые как для питьевых, так и для хозяйственно-бытовых, технических целей. В подземных водоносных горизонтах скорость потока вод достаточно высока. Ингредиенты их загрязнения могут попадать не только в места разгрузки, в речную сеть или другие водоемы, но и в скважины питьевой воды на глубине 20–30 м первого–второго водоносного горизонта [40]. В этой связи особую актуальность приобретает изучение природных процессов, обеспечивающих трансформацию нефтяного загрязнения в зоне аэрации и водных экосистемах.

При анализе распространения нефтяного загрязнения подземных вод существенное значение имеет представление об истории его формирования. Однако в большинстве случаев информация о загрязнении подземных вод доступна только по наблюдениям последних лет, в то время как загрязнение там формировалось десятилетиями. В этих условиях об истории формирования загрязнения можно судить исключительно по косвенным признакам, одним из которых являются изменения в макрокомпонентном составе подземных вод [6, 11, 31].

Данные о макрокомпонентном составе подземных вод часто легко доступны на многих объектах нефтяного загрязнения. Так, на нефтеперерабатывающих заводах, являющихся, в большинстве случаев, источниками наиболее интенсивного загрязнения, в большом количестве проводятся

инженерно-геологические изыскания, обязательные при реконструкции производства и включающие химический анализ подземных вод. Примером служат работы [7, 11], где рассматривается метаморфизация макрокомпонентного состава грунтовых вод под влиянием утечек нефти и нефтепродуктов. Изменение состава вод, как правило, обусловлено процессами десульфатизации и денитрификации в анаэробных условиях. Наблюдаемая на практике скорость этих процессов при техногенном источнике загрязнения обычно высока. Отмеченная техногенная метаморфизация состава воды может служить признаком наличия слоя свободных НС на поверхности грунтовых вод. Авторы [11] проводили мониторинг химического состава подземных вод на территории Московского нефтеперерабатывающего завода на основе результатов химических анализов проб воды, отобранных из скважин, пробуренных на территории завода в 1969–70 и 1993 гг. При бурении в 1969 г. был выявлен поток свободных НС, распространившийся по всей территории завода от площадок хранения нефти и сливной железнодорожной эстакады до области разгрузки потока грунтовых вод в буферный пруд и далее до берегового обрыва р. Москвы. При бурении скважин в 1993 г. нефть на поверхности подземного потока была обнаружена по всей территории завода.

Анализ макрокомпонентного состава подземных вод показал, что в 1969–70 гг. на территории завода существовали две зоны с различными по составу водами. Первая зона располагалась, главным образом, в западной части территории за пределами потока НС, вторая – под слоем НС. Вода в первой зоне содержала три аниона – хлор, сульфат и гидрокарбонат, причем их количество в воде было соизмеримым. В воде второй зоны сульфаты практически отсутствовали, а содержание гидрокарбонатов достигало 70–80 экв.-%, в отдельных случаях 100 экв.-%. В пробах 1993 г. практически по всей территории завода вода содержала только два аниона: хлор и гидрокарбонат; сульфаты отсутствовали полностью (за исключением четырех скважин). Состав остальных компонентов химического анализа воды с границами линзы НС не связан.

Для количественной оценки степени метаморфизации состава подземных вод использовался коэффициент десульфатизации – отношение концентрации (мг-экв/л) сульфатов и гидрокарбонатов. За пределами линзы нефти коэффициент десульфатизации воды составлял от 0,2 до 0,9, а под линзой уменьшался до сотых долей или был равен нулю. Граница зоны со значением коэффициента десульфатизации менее 0,1 приблизительно совпадала с границей свободных НС на поверхности потока грунтовых вод. Использование коэффициента десульфатизации для графического представления позволило выделить зону со значением коэффициента менее 0,1, которая приблизительно совпадала с границей потока свободных НС [11].

Потенциальными источниками загрязнения природных вод в зонах влияния предприятий нефтяной отрасли, кроме официальных сбросов сточных вод, могут быть пруды-накопители сточных вод, шламоотстойники,

места хранения отходов, а также многолетние скопления нефти и нефтепродуктов, образовавшиеся в результате эксплуатационных и аварийных утечек и проливов в почву. Примером интенсивного выхода НС с подземными водами является р. Белая в районе г. Ишимбая [60]. На этой территории на протяжении многих лет разрабатывалось крупное нефтяное месторождение, действовал нефтеперерабатывающий завод, а в настоящее время функционируют предприятия нефтяного профиля. Результаты анализа сточных вод нефтехимического завода (НХЗ), отобранных из сброса и отстойника очистных сооружений, а также проб подземных вод, отобранных из наблюдательных скважин, приведены в таблице 4.1.

Приоритетным загрязняющим веществом, обнаруженным в природных средах левобережья р. Белой в районе г. Ишимбая, являются нефтепродукты, поступление которых в подземную и поверхностную гидросферу исследуемого участка могло происходить как со сточными водами нефтехимического предприятия, так и за счет нефтяных линз, сформировавшихся в зоне аэрации [60].

Т а б л и ц а 4.1

## Содержание приоритетных органических соединений в подземных водах и в сточных водах НХЗ [60]

Определяемый ингредиент	Содержание загрязняющих веществ, мг/дм <sup>3</sup>							
	Сточные воды НХЗ	Ниже границы промплощадки предприятия		Сточные воды из отстойных прудов НХЗ	Ниже очистных сооружений НХЗ			
		Створ 4	Створ 3		Створ 4		Створ 3	
		Скв. № 12	Скв. № 7		Скв. № 16	Скв. № 17	Скв. № 10	Скв. № 11
Фенол	0,57	0,0014	0,093	0,095	0,0009	0,0012	0,0008	не обн.
Сумма алкилфенолов C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	0,18	0,001	0,020	не обн.	не обн.	не обн.	0,095	не обн.
Сумма алкилбензолов C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	4,412	0,011	0,091	не обн.	0,036	0,02	0,007	не обн.
Сумма изомеров спиртов C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O (n = 13, 14)	0,219	не обн.	не обн.	2,41	0,006	не обн.	0,01	не обн.
Карбоновые кислоты, в том числе этилгексановая	1,243 0,657	0,288 0,009	0,348 0,012	8,20 1,60	0,57 0,009	0,016 0,009	0,48 0,005	0,14 0,008
Бензойная кислота	0,412	не обн.	не обн.	2,66	0,001	0,001	не обн.	0,0003
Фталевый ангидрид	0,028	0,001	0,001	2,78	не обн.	не обн.	0,005	не обн.

не обн. – не обнаружено.

## 5. САМООЧИЩЕНИЕ ПОЧВ И ПОРОД

Компоненты нефти и продукты ее переработки характеризуются токсичными, мутагенными и канцерогенными свойствами и наносят существенный вред природной среде не только в месте разлива, но и по пути миграции. Скорость распространения нефти в различных средах, способность ее к естественной деструкции играют большую роль при оценке масштабов загрязнения и расчете экономического ущерба. Исследования процесса деградации нефти и нефтепродуктов чрезвычайно актуальны в связи с возрастающей необходимостью получения более точных оценок степени и характера загрязнения ими окружающей природной среды, а также разработки критериев для расчета экологического и экономического ущерба.

Загрязнение почв и пород зоны аэрации происходит при инфильтрации нефти и нефтепродуктов в более глубокие слои. Установлено многофазовое существование НС в подповерхностных условиях: а) свободная форма, не смешивающаяся с водой, в виде так называемых «линз», мигрирующих вместе с подземными водами; б) НС, адсорбированные почвами и горными породами зоны аэрации; в) растворенная в воде, эмульгированная и газовая фазы [31, 40].

После первичного поступления нефтяного загрязнения в почвы и породы и инфильтрации дальнейшая трансформация НС происходит в большей мере за счет их растворения, испарения, физико-химической сорбции, окисления, биологической переработки [84, 85, 93]. При этом существенное влияние на массоперенос нефтяного загрязнения оказывают его физические и физико-химические свойства: плотность, вязкость, растворимость, температура кипения, а также сорбционная способность пород.

### 5.1. Физико-химические процессы самоочищения

Нефть, плавающая на поверхности почвы или водоема, подвергается воздействию кислорода атмосферы и солнечной радиации. Интенсивность и скорость, с которой происходит фотохимическое окисление, в значительной степени зависят от того физического состояния, в котором находится нефть. Установлено, что нефть в тонких пленках или в виде мелких капелек будет конвертироваться быстрее, чем нефть, находящаяся в тол-

стом слое или в воде в виде водяного мусса или эмульсии. Некоторые сорта нефти за счет своей окраски обладают повышенной способностью к разрушению солнечными лучами. За восьмичасовой световой день приблизительно 0,2 тонны нефти на квадратный километр подвергаются разложению. Это было рассчитано для пятна разлива, толщина которого составляла 0,1 мм [42]. Существует связь между изменением температуры, толщиной пленки нефтяного происхождения, ее составом и интенсивностью перемешивания: при 30°C скорость газообмена в 1,22 раза выше, чем при 20°C, что совпадает с температурным градиентом диффузии для многих растворов – 1,24. С увеличением вязкости поверхностной нефтяной пленки ухудшается газообмен, затрудняется проникновение кислорода. Экспериментальные исследования показали, что при температуре воды 22–27°C потери нефти из пленки в результате испарения за первые трое суток достигли 26%, а при температуре 2–5°C – 12% [42].

Наиболее полно окисление нефти происходит в *аэробных* условиях. Этот процесс сопряжен с интенсивным поглощением кислорода. Полное потребление кислорода одним миллиграммом различных НС колеблется от 0,29 до 1,60 мг. Распад взвешенной нефти протекает медленно. За 18 суток разложение 1 мг нефти требует 0,5 мг кислорода. Исследования [36] показали, что кислород внедряется в молекулу углеводорода по С–Н связи, а не по С–С, хотя энергия разрыва связи С–Н для большинства углеводородов больше, чем С–С. Окислительному влиянию кислорода в той или иной степени подвержены все углеводороды, среди которых наибольшей реакционной способностью к окислению обладают углеводороды, содержащие в своем составе третичный углеводородный атом (нафтенноароматические углеводороды и др.). Продуктами окисления углеводородов при таких условиях чаще всего являются различные спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, смолы и другие вещества. Химическому окислению подвержены более легкие компоненты нефти.

## **5.2. Биodeградация нефтяных соединений. Окислительно-восстановительные процессы**

Биodeградация – главный процесс разложения сырой нефти и важный природный процесс истощения загрязнения. Скорости биodeградации варьируют в зависимости от типа микробных популяций, природы УВ и геохимических и гидрологических условий среды. Скорость биodeградации и степень, до которой разлагаются углеводороды, зависят также от специфических для исследуемой территории факторов и от размера и структурных особенностей индивидуальных компонентов УВ, а также их растворимости. Углеводороды могут содержать компоненты, которые являются алифатическими, ароматическими, циклическими (или алициклическими), полициклическими, ненасыщенными или разветвленными. Все эти компоненты

требуют различных типов микроорганизмов для своего разрушения. Некоторые компоненты являются довольно устойчивыми к биодegradации, например разветвленные группы, особенно полярные соединения, из-за разветвленной и циклической природы, которая и объясняет их продолжительную устойчивость в течение многих десятилетий [108].

В незагрязненных средах бактерии, разлагающие УВ, могут присутствовать в небольшом количестве; однако после контакта с компонентами выделившейся нефти микробные популяции могут приспособиться к новым условиям и достигнуть высокого удельного веса. В целом, нефтяные УВ и другие органические молекулы с множеством связей углерод–водород являются хорошими источниками питания – донорами электронов для микроорганизмов, поскольку содержат высокоэнергетические электроны.

В процессе дegradации УВ бактерии используют множество разнообразных природных акцепторов электронов. Расходование этих конечных акцепторов электронов не произвольно, а базируется на их доступности и эффективности передачи энергии [61, 118]. Самый обычный неорганический акцептор электронов в почвах и подземных водах – растворенный кислород. Когда кислород исчерпан, бактерии будут предпочтительно расходовать следующей наиболее эффективный акцептор электронов, обычно это нитрат ( $\text{NO}_3^-$ ) или нерастворимый марганец ( $\text{Mn}^{4+}$ ). После исчерпания  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Mn}^{4+}$  бактерии будут использовать трехвалентное железо ( $\text{Fe}^{3+}$ ), сопровождаемое сульфатом ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и углекислым газом ( $\text{CO}_2$ ). В ходе восстановления акцепторов электронов вырабатываются  $\text{CO}_2$ , аммиак ( $\text{NH}_3$ ), растворимые марганец ( $\text{Mn}^{2+}$ ) и железо ( $\text{Fe}^{2+}$ ), сульфид ( $\text{S}^{2-}$ ) и метан ( $\text{CH}_4$ ) [33, 56, 83]. Бактерии, ответственные за биодegradацию, обычно характеризуются своими конечными электроноакцепторными процессами (КЭАП). В процессах участвуют аэробные, использующие растворенный кислород как свой акцептор электронов, нитрат-, железо-, марганец- и серовосстанавливающие и метаногенные бактерии. Скорости биодegradации для различных типов нефтяных УВ зависят от действующих КЭАП. Последовательность предпочтительных электроноакцепторных процессов формирует в шлейфах загрязнителя зоны процессов, доминирующих в различных окислительно-восстановительных условиях. Можно использовать геохимические и микробиологические данные, чтобы очертить такие зоны и получить информацию относительно возможных скоростей дegradации [117].

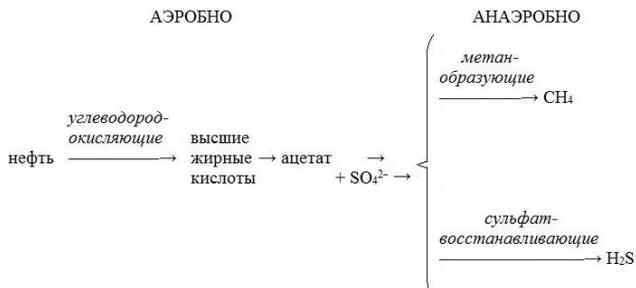
Большое влияние на скорость распада нефти оказывает присутствие солей азота, фосфора, калия. В отсутствие азота скорость окисления нефти уменьшается в 10 раз, в отсутствие фосфора – в 4 раза [42]. Это показывает возможности стимулирования естественной нефтеокисляющей микрофлоры путем внесения азотно-фосфорных удобрений, усиления аэрации и других мероприятий (см. далее раздел 13). В процессе санации происходит селекция активных углеводородоокисляющих бактерий, среди которых преобладают представители родов *Acinetobacter*, *Alcaligenes* и *Pseudomonas*.

### 5.3. Штаммы микроорганизмов, способных перерабатывать нефтяные углеводороды

Первые упоминания о микробиологической переработке нефти относятся к началу XX века. Учеными был выделен плесневый гриб, способный к активному росту на парафине [35].

Наиболее характерные виды микроорганизмов, перерабатывающих нефть, обнаружены в пластовых водах (в заводняемых пластах нефтяных месторождений) и отнесены к роду *Pseudomonas* – *P. putida*, *P. chlororaphis*, *Pseudomonas* sp. *P. putida* известен как один из наиболее часто упоминающихся в литературе окислителей углеводородов [8, 50]. Косвенным подтверждением деятельности углеводородокисляющих бактерий в заводняемых пластах являлось обнаружение прироста растворенных окисленных органических веществ на участках, несущих смеси пластовых и закачиваемых вод. Более того, с деятельностью углеводородокисляющей микрофлоры, образующей окисленные продукты из нефти, связывают распространение анаэробных микроорганизмов – метанобразующих и сульфатвосстанавливающих, потребляющих окисленные субстраты [8, 50]. Присутствие сероводорода в пробах показывало, что развивался процесс сульфатредукции. Содержание окисляющих углеводороды бактерий во всех этих пробах колебалось в пределах от тысячи до сотен тысяч в миллилитре. Число сульфатвосстанавливающих бактерий превышало десятки тысяч и достигало сотен тысяч в миллилитре. В культуральной жидкости указанного сообщества бактерий, развивающегося на минеральных средах с нефтью разного типа – метановой (сураханской), метаново-нафтеновой и нафтенно-ароматической, – количественно было выявлено появление ацетата и качественно – высших жирных кислот: C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>. Появление ацетата в культурах углеводородокисляющих бактерий является результатом деятельности бактерий, окисляющих нефть. В дальнейшем ацетат служит субстратом для анаэробных метанобразующих бактерий и используется в процессах сульфатредукции.

Была составлена трофическая цепь от углеводов к метану и сероводороду, особенностью которой является смена аэробных и анаэробных процессов [8, 50]:



Большое значение для процессов окисления углеводов имеют условия жизнеобеспечения микроорганизмов: температура, pH и Eh среды, необходимый комплекс минеральных и органических компонентов [19, 34]. Развитие нефтеокисляющей микрофлоры в природной среде, подвергшейся нефтяному загрязнению, ограничивается рядом факторов. Это низкая температура, недостаток биогенных элементов (прежде всего азота и фосфора), недостаток кислорода, избыточная кислотность, низкая эффективность деградации высоких концентраций нефти и НП; отсутствие катаболических плазмид в клетках микроорганизмов-нефтедеструкторов. Плазмиды – это генетические детерминанты, позволяющие содержащим их микроорганизмам катаболизировать устойчивые в окружающей среде соединения, например ароматические углеводороды, которые не способны разлагать большинство известных микроорганизмов. Плазмиды играют важную роль в адаптации микроорганизмов к изменяющимся условиям окружающей среды. Известно, что при биodeградации ароматических углеводов добавление микроорганизмов, являющихся потенциальными донорами плазмид, может интенсифицировать процессы очистки и, кроме того, повышать биodeградативный потенциал микробных популяций в местах, загрязненных полициклическими ароматическими соединениями, путем передачи плазмид и генов биodeградации в эндогенные микроорганизмы [10]. Как известно, ПАУ лучше разрушаются комплексом микроорганизмов, чем чистой культурой, благодаря включению процессов соокисления и кометаболизма [30].

#### **5.4. Механизмы биodeградации нефтяных углеводов**

Из-за крайне низкой растворимости углеводородного субстрата в воде доминирует представление о контактном механизме взаимодействия субстрата с клеткой [41]. Многие исследователи предполагают, что клетки потребляют эмульгированный субстрат с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Поэтому способность к синтезу природных ПАВ (биосурфактантов, биоэмульгаторов), обнаруженная у многих микроорганизмов-деструкторов, имеет решающее значение для эффективности процесса биodeградации и обуславливает способность бактерий усваивать углеводороды [24, 41]. Многие исследователи отмечают, что в процессе непосредственного взаимодействия углеводорода и микроорганизма важную роль играет строение клеточной стенки, то есть гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности. Поверхностная активность и гидрофобный характер способствуют взаимодействию между микроорганизмом и нерастворимым субстратом, что дает возможность преодолеть ограниченную диффузию при его транспорте в клетку [24, 44]. Углеводороды, попавшие в микробную клетку, подвергаются дальнейшей деструкции [35].

Все биохимические процессы проходят с участием ферментов – сложных органических соединений, вырабатываемых живыми организмами. Ферменты катализируют биохимические реакции, и их присутствие в живых организмах обуславливает процесс синтеза и распада сложных химических соединений в естественных условиях.

Только в микромире имеются формы, способные существовать за счет одних лишь углеводов. К таким организмам относятся представители нескольких родов бактерий, дрожжей и мицелиальных грибов. Эти микроорганизмы не являются узкоспециализированными, за исключением метанооксиляющих. Они используют различные органические вещества и присутствуют также в незагрязненных водах и почвах. От других членов гетеротрофного микробиоценоза эти организмы отличаются двумя особенностями: способностью к поглощению гидрофобных соединений и наличием углеводородоксиляющих ферментов. Поэтому в случае загрязнения почв, горных пород и вод нефтяными углеводородами такие микроорганизмы получают преимущество, и именно их размножением обусловлен эффект самоочищения [30].

## 5.5. Изменение типа нефти при биодegradации

Как известно, углеводородоксиляющие микроорганизмы относятся ко многим таксономическим группам. В настоящее время установлено свыше 100 родов бактерий, дрожжей и мицелиальных грибов, обладающих способностью усваивать углеводороды. От физиологических особенностей каждого рода микроорганизмов зависит направленность процесса деструкции индивидуальных углеводородов и их смесей, обладающих различной степенью устойчивости к окислению (табл. 5.1) [49].

Были проведены многолетние комплексные детальные исследования изменения различных по химическому составу типов нефти, некоторых их фракций и индивидуальных углеводородов при биодegradации [49]. В результате этих исследований на большом фактическом материале было показано, что при *биогеомном окислении в аэробных условиях* происходят существенные изменения в групповом углеводородном составе нефти, приводящие к переходу от одного геохимического типа нефти к другому (рис. 5.1).

*Высокопарафинистая* нефть метанового типа под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов становится более тяжелой, повышается ее вязкость и содержание асфальтово-смолистых веществ, уменьшается содержание твердых парафинов. В групповом углеводородном составе высокопарафинистой нефти происходит перераспределение в содержании отдельных групп углеводородов с уменьшением количества метановых (нормального и изостроения), а также ароматических углеводородов, входящих в состав керосиновых фракций. Общее содержание нафтеновых и ароматических

## Классификация компонентов нефти по их способности к биодegradации [49]

Тип	Отношение к воздействию микроорганизмов	Степень биодegradации, % к исходному содержанию	Компоненты нефти
I	Высокочувствительные	80–100	<i>n</i> -Алканы; изо-алканы
II	Чувствительные	60–80	Цикланы с 6, 1, 5 и 2 кольцами; 3-ароматика; моноароматика
III	Умеренно чувствительные	45–60	Циклоалканы с 3 и 4 кольцами; триароматические УВ
IV	Устойчивые	30–45	Тетраароматические УВ; стераны; тритерпаны; нафтоароматические УВ
V	Высокоустойчивые	0–30	Пентаароматические УВ; асфальтены; смолы

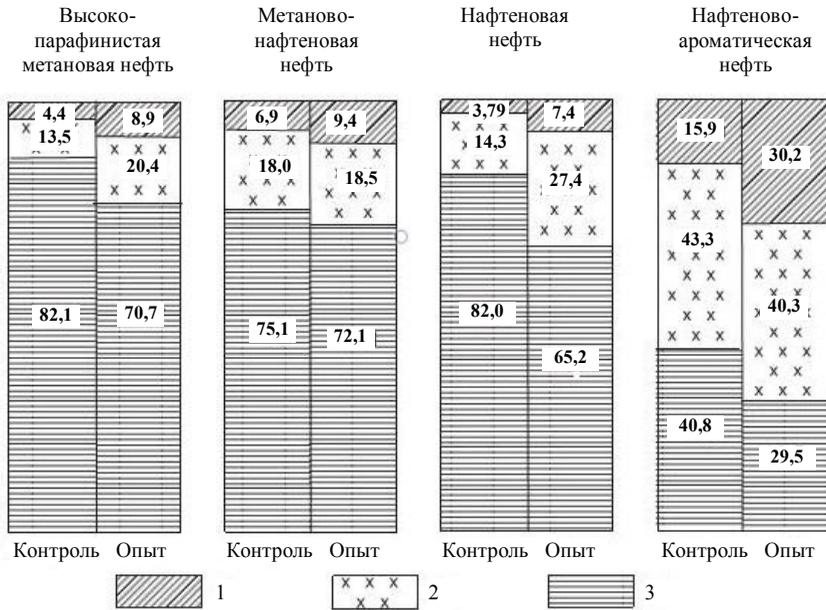


Рис. 5.1. Изменение группового химического состава нефти из различных месторождений под влиянием биогенного фактора: 1 – асфальтово-смолистые компоненты; 2 – ароматические УВ; 3 – метановые и нафтенные УВ (цифры на диаграммах соответствуют процентному содержанию УВ) [49]

углеводородов в нефти в целом возрастает. Таким образом, метановые нефти под влиянием биогенного фактора изменяются с приближением к метаново-нафтеновому типу [49].

Нефть *метаново-нафтенового* типа под влиянием биогенного фактора изменяется в том же направлении, что и высокопарафинистая нефть, то есть она утяжеляется, в ней также повышается содержание асфальто-смолистых веществ, уменьшается количество твердых парафинов. Углеводородный состав ее изменяется, как и в метановой нефти: уменьшается количество метановых углеводородов и ароматических соединений, но последние только в керосиновых фракциях. В целом, в составе метаново-нафтеновой нефти увеличивается содержание нафтеновых и ароматических углеводородов [49].

В условиях биогенного окисления в нефти *нафтенового* типа с высоким содержанием нафтеновых углеводородов растет удельный вес, вязкость, содержание асфальто-смолистых компонентов и кислотное число в маслах. В углеводородном составе такой нефти уменьшается содержание метановых и нафтеновых углеводородов. В отличие от других рассмотренных выше типов нефти количество ароматических углеводородов, входящих в состав керосиновых фракций нафтеновой нефти, увеличивается. Таким образом, в результате жизнедеятельности микроорганизмов окисление нафтеновой нефти сопровождается увеличением в ее составе доли ароматических и уменьшением доли метановых и нафтеновых углеводородов.

Окисление тяжелой нефти *нафтеново-ароматического* типа сопровождается дальнейшим ее осмолением со значительным повышением удельного веса и вязкости. В отличие от других изученных типов нефти, в результате биогенного окисления в маслах нафтеново-ароматической нефти повышается и кислотное, и эфирное число. В углеводородном составе такой нефти уменьшается содержание всех групп углеводородов: метановых, нафтеновых и ароматических – за счет повышения асфальто-смолистых компонентов.

Таким образом, при биодegradации исследованных типов нефти в их групповом составе происходят серьезные изменения: возрастает в 1,4–2 раза относительное содержание асфальто-смолистых компонентов, в 1,02–1,9 раза – ароматических углеводородов (исключение составляет нафтеново-ароматическая нефть). Относительное содержание метановых и метаново-нафтеновых углеводородов по сравнению с контролем снижается в 0,12–1,4 раза [49].

Как показали исследования [47, 52], в зависимости от состава нефтяного загрязнения одна и та же почва неоднозначно реагирует на антропогенную нагрузку. Почвы, различающиеся по минералогическому составу, содержанию органического вещества, численности и составу почвенного микробиоценоза, по-разному реагируют на одно и то же нефтяное загрязнение. Окислительно-восстановительная обстановка в загрязненной почве

оказывает влияние на направленность изменения как самой почвы, так и углеводородного загрязнения. Также было установлено, что одни и те же компоненты нефти в зависимости от физиологических особенностей углеводородокисляющих бактерий подвергаются различной степени окисления.

## 6. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ ПРИ САМООЧИЩЕНИИ ПОЧВ И ПОРОД. ЭТАПЫ САМООЧИЩЕНИЯ

Способность природной среды к самоочищению от нефти – уникальное свойство. Под самоочищением понимают совокупность физических, химических, биохимических и гидробиологических процессов, обуславливающих разложение и утилизацию микроорганизмами загрязняющих веществ и ведущих к восстановлению естественных характеристик среды [22, 27, 42]. Процессы самоочищения рассматриваются во многих работах с позиций гидрогеологии, гидрохимии, гидробиологии, санитарии и в зависимости от этого изучается влияние разбавления, осаждения, химического превращения и биологической переработки нефтяных углеводородов [5, 19, 27, 30, 42, 43, 49, 50, 64, 65 и др.]. Оценку самоочищения дают по отношению к легкоокисляемому органическому веществу, определяемому по показателю БПК (биологическое потребление кислорода) или ХПК (общее химическое потребление кислорода).

Естественное очищение почв от нефтяного загрязнения протекает в течение длительного периода, который в зависимости от почвенно-климатических условий и состава нефти варьирует от нескольких месяцев до 1,5 лет. Этот период можно разделить на несколько этапов по преобладающим процессам освобождения почвы от нефти [5].

*На первом этапе* нефть подвергается различным процессам выветривания. Эти процессы включают испарение, дисперсию, разложение микроорганизмами, растворение и фотоокисление. Все эти природные процессы совместно действуют на разлитую нефть в различной степени и с разной скоростью – в зависимости от природы исходной нефти, условий окружающей среды и продолжительности воздействия. В дополнение к этим природным процессам разлитая нефть также может подвергаться антропогенным воздействиям, включая контролируемое выжигание и диспергенты [90]. В результате процессов физико-химического выветривания происходит удаление из почвы низкомолекулярных составляющих нефти – газообразных и легколетучих соединений. Одним из первых процессов самоочищения является испарение. Оно касается в основном летучих фракций нефти. Алканы и алкены обычно более летучи, чем ароматические соединения. При выветривании наиболее существенные изменения в составе сырой нефти будут связаны с потерей алифатических углеводородов низкого

молекулярного веса. Именно они могут быть основными загрязнителями воздуха на участках разливов [118]. Асфальтены являются наиболее трудно перерабатываемым компонентом сырой нефти в процессе выветривания. Однако было показано, что они не являются консервативными и подвержены некоторым изменениям при деградации подповерхностной и по-верхностной нефти [90].

Наиболее интенсивно процесс испарения протекает в первые часы, и уже через 0,5 ч после попадания нефти на поверхность земли или воды летучих соединений не остается [27, 42]. К концу первых суток испаряется 50% соединений, содержащих  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ; к концу третьей недели – 50% соединений  $C_{17}$ . Экспериментально установлено, что в первые сутки при  $T = 20\text{--}22^\circ\text{C}$  испаряется до 80% технического бензина, 22% керосина, до 15% нефти и около 0,3% мазута. В целом потери при испарении составляют  $1/3\text{--}2/3$  от всей массы разлитой по поверхности нефти [26]. Снижение концентрации летучих углеводородов в почве ведет к резкому повышению численности углеводородоксилирующих микроорганизмов. Скорость испарения нефти зависит от ее плотности, температуры среды, ветровой деятельности и степени растекания нефти на поверхности. Чем быстрее растекается нефть, тем быстрее она испаряется. Ветер способствует испарению, и при скорости ветра до 6–8 м/с оно составляет около 60% [27, 42].

Существенный вклад в самоочищение почвы вносит фотоокисление. Лабораторные эксперименты показали, что за 8 ч эффективного освещения поверхности почвы фотоокислением могут быть разрушены 0,2 тонны нефти на квадратный километр [75]. Фотометрические превращения загрязняющих веществ в природной среде осуществляются под действием ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения  $\lambda = 310$  нм при участии свободных радикалов – соединений, имеющих неспаренный электрон и находящихся в возбужденном состоянии. Образование радикалов происходит несколькими путями: при иницировании химической реакции светом, под действием ионизирующего излучения (космическое и от рассеянных природных радионуклидов, техногенное радиационное загрязнение, электромагнитные поля), а также в присутствии ионов с переменной валентностью, например Fe, Cu, которые катализируют окислительные процессы.

В случае легкой аравийской сырой нефти наиболее примечательным изменением, вызванным облучением, было значительное уменьшение ароматической фракции с одновременным увеличением фракции смол и асфальтенов. При облучении нефти солнечным светом происходило снижение средней молекулярной массы компонентов нефти и образование окисленных соединений: содержание кислорода в нефти возрастало по мере усиления облучения. В результате фотоокисления повышалась биодоступность нефти [95].

В случае высокоасфальтеновой нефти под действием солнечного света происходило увеличение содержания кислорода в нефти и содержания  $^{13}\text{C}$

в асфальтенах. Увеличение массы асфальтенов могло быть результатом ассимиляции окисленных ароматических остатков, которые восприимчивы к добавлению кислорода в структуру [90].

*Второй этап* естественной микробиологической деградации нефти занимает более длительный промежуток времени. Каждый следующий вегетационный период характеризуется в среднем потерей около 20% нефти. На данном этапе процессы биodeградации НС идут в двух противоположных направлениях. С одной стороны, окисление нефти приводит к упрощению ее соединений, что связано с деятельностью углеводородокисляющих микроорганизмов. Благодаря их активности происходит трансформация, главным образом, нормальных алканов и простых ароматических углеводородов. Для данного этапа характерны соокислительные условия биodeградации. В почве постепенно увеличивается видовое разнообразие биоты, встречаются мелкие беспозвоночные, появляются некоторые виды цианобактерий, преобладают споровые и микроскопические грибы.

*Третий этап* деградации является наиболее длительным и малоизученным. В почвах и породах в этот период присутствуют в основном самые сложные компоненты нефти, трудно разлагаемые микроорганизмами. Для большинства из этих компонентов известны главным образом кометаболические пути биodeградации. Количество микроорганизмов может быть близким к их содержанию в контрольном образце, но качественный состав по-прежнему сильно отличается. Эти загрязненные почвы и породы еще долго характеризуются более высокой численностью углеводородокисляющих микроорганизмов.

Таким образом, естественная деградация нефти в природных условиях протекает в течение длительного периода времени и включает последовательное разложение ее компонентов возрастающей сложности и конденсацию промежуточных продуктов. На разных этапах трансформации нефти ведущую роль играют различные процессы: физико-химическое выветривание, разрушение соединений нефти под действием микробного метаболизма и, наконец, кометаболические процессы их деструкции [5].

В связи с проблемой биологической очистки природных экосистем от нефтяного загрязнения возрос интерес к вопросу деструкции нефти и НП углеводородокисляющими микроорганизмами. Нефтяные углеводороды – парафины, циклопарафины (иначе циклоалканы или нафтены), циклические насыщенные УВ (имеют замкнутые структуры-циклы), ароматические (в структуре имеют бензольное кольцо) – являются наиболее распространенными загрязнителями окружающей среды. Их чувствительность к химическим и биологическим процессам различна. Парафины устойчивы к химическим воздействиям, но легко поддаются ферментативному (микробиологическому) окислению. Циклопарафины и ароматические УВ, напротив, более чувствительны к химическому окислению, чем к биологическому. При благоприятных условиях практически все соединения, вплоть до самых тяжелых фракций, подвергаются биодеструкции. Ее скорость

быстро снижается в направлении *n*-алканы (алифатические разветвленные и неразветвленные предельные УВ) > олефины (непредельные УВ, не содержат циклы в структуре) > низкомолекулярные ароматические УВ > изоалканы (разветвленные алканы) > циклоалканы (нафтены) > ПАУ > смолисто-асфальтеновые (высокомолекулярные маслянистые и твердые компоненты) соединения [75].

Микробиальная деградация НУ является основным процессом, связанным с удалением НУ в почвах. Это биологически опосредованный процесс, который химически изменяет структуры соединений, причем общий результат состоит в разложении химического вещества на более мелкие соединения. Микробиальная деградация сложных смесей НУ в почвах вызывает биотрансформацию исходной смеси к различным конечным продуктам в зависимости от структуры молекул НУ. Кроме того, на процесс биodeградации влияют виды микроорганизмов, химический состав НУ, свойства почвы (такие как агрегаты почвы, органическое вещество и активность ферментов) и качественные характеристики инфильтрующейся воды (например, концентрация растворенного кислорода, значение рН и электропроводность). Поэтому информация о микроорганизмах в почве и геохимические характеристики являются необходимыми предпосылками при изучении процесса трансформации нефти.

## 7. САМООЧИЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Решение задачи защиты природных вод от загрязнения НУ можно найти в рамках исследования проблемы самоочищающей способности водных объектов. Понятие самоочищения включает совокупность всех природных процессов, обуславливающих распад, трансформацию и утилизацию загрязняющих веществ и приводящих к восстановлению первоначальных свойств и состава водной среды. Оценку самоочищения дают по отношению к легко окисляемому органическому веществу, определяемому по показателю БПК или ХПК. Интенсивность процесса самоочищения можно рассчитать по формуле Шниолиса [53]:

$$CC = (S_1 - S_2) / S_1 \times 100 (\%),$$

где  $CC$  – самоочищающаяся способность водоема;  $S_1$  и  $S_2$  – БПК<sub>20</sub> ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) в двух створах выше и ниже определяемого пункта.

В процессе частичного растворения нефти в воде плотность и вязкость нефтяной пленки постепенно увеличивается, поверхностное натяжение уменьшается, растекание прекращается. Водные течения вызывают развитие турбулентных движений, и нефтяные пленки распадаются на отдельные пятна и капли. Нефть очень быстро абсорбирует воду в количестве от 50 до 80% своего объема и формирует эмульсию типа «вода в нефти». Эмульгирование нефтяных соединений зависит от физико-химических свойств нефти и гидрометрических факторов: волнения, вертикальной турбулентности, температуры воды, наличия взвесей и твердых частиц. В зависимости от этого эмульсии могут всплывать или опускаться на дно водоема.

Помимо эмульсии «вода в нефти» образуется эмульсия типа «нефть в воде» при участии диспергирующих химических соединений. В этом случае происходит образование мельчайших капель нефти, что резко увеличивает поверхность раздела сред и способствует ускорению физико-химических и биохимических процессов разрушения нефтяных углеводородов. Под влиянием физических процессов вязкость эмульсии повышается, происходит слипание капель в агрегаты, размер которых колеблется от миллиметров до сантиметров, и под действием сил тяжести агрегаты оседают на дно водоема. В состав агрегатов входят в основном парафиновые

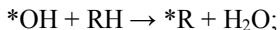
и ароматические углеводороды. Это очень стойкие образования, которые существуют годами [19].

## 7.1. Процессы и механизмы самоочищения вод

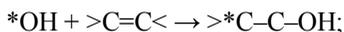
Как уже отмечалось, нефть и нефтепродукты, попавшие в водную среду, подвергаются многочисленным процессам, направленным на их разрушение и переработку, но наиболее значимые из этих процессов – химические и микробиологические (биохимические), в основе которых лежат окислительно-восстановительные и гидролитические реакции. На долю химического окисления приходится 10–50% биохимического окисления органического вещества, на долю микробиологической переработки – свыше 60% (в экспериментальных условиях окислялось до 80% органического вещества) [27].

Свободнорадикальный механизм трансформации загрязняющих соединений в водной среде – наиболее характерный механизм самоочищения в водоемах, осуществляемый не только в результате фотохимических, но и биохимических реакций. Образование радикалов происходит несколькими путями: при иницировании химической реакции светом, под действием ионизирующего излучения (космическая и естественная радиация, радиационное загрязнение, электромагнитные поля), а также в присутствии ионов с переменной валентностью, например Fe, Cu, которые катализируют окислительные процессы с участием растворенного кислорода и перекиси водорода, приводящие к образованию радикалов. В природной водной среде, содержащей растворенное органическое вещество (РОВ), присутствуют металлы переменной валентности –  $M^{2+}/M^+$ , а также  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ; в большом количестве образуются радикалы  $*OH$  и  $*O_2^-$  – под действием солнечного света, а также при радиационном разложении воды либо за счет растворения активных газов из атмосферы (кислород, озон). Это наиболее активные радикалы, и им принадлежит особая роль в радикальных процессах окисления. Время жизни радикала  $*OH$  определяется участием в реакциях РОВ с образованием новых радикалов органических соединений:

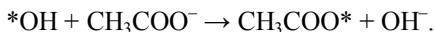
отрыв водорода:



присоединение по двойной связи:

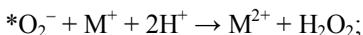


перенос электрона:

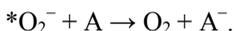


Радикал \*ОН взаимодействует со всеми растворенными в воде органическими и неорганическими соединениями.

Радикал \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> обладает двойственной реакционной способностью, то есть является как окислителем, так и восстановителем и взаимодействует с ионами металлов переменной валентности:



является донором электронов в реакциях с окислителями:



В роли акцепторов электронов могут также выступать ионы нитратов, железа и сульфатов [33, 56]. Например, для полного окисления 1 мг НС в анаэробных условиях необходимо примерно 4 мг нитратов [42].

Изучение процесса окисления органического вещества в водоемах показало, что его распад и синтез в воде осуществляются с участием многоступенчатых ферментных и биохимических реакций, в которых металлы с переменной валентностью и элементоорганические соединения активизируют действие растворенного кислорода. Окислительные свойства кислорода усиливаются в протонной среде, где есть возможность одновременного переноса электрона и связывания образующегося аниона кислорода с ионом водорода или с ионом металла. Процесс активации O<sub>2</sub> тесно связан с каталитической активацией перекиси водорода, которая образуется в водоемах в процессе клеточного дыхания как внутри клетки, так и во внешней среде [63]. Внутри водоема круговорот перекиси водорода включает реакции пероксидазного окисления органических субстратов, а также абиотические каталитические процессы, сопровождающиеся образованием реакционноспособных частиц. В присутствии восстановителей (продукты метаболизма микроорганизмов) перекись водорода разлагается с образованием свободных радикалов \*ОН; процесс катализируется ионами меди.

## 7.2. Условия протекания процессов самоочищения вод

Главным и необходимым условием для полного протекания реакции окисления органического соединения до конечных продуктов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O является достаточность кислорода: его должно быть в 7–9 раз больше, чем углеводов, или на 1 мг различных углеводов должно приходиться 3–4 мг кислорода [19]. При температуре 18°C в воде содержится 5–6 мг/л O<sub>2</sub>. Снижение биохимической активности отмечается при концентрации кислорода в воде ниже 2 мг/л. В этой связи важен процесс газообмена, то есть конвективного обмена за счет движения жидкости. Существует связь между изменением температуры, толщиной пленки нефтяного происхождения, ее составом, интенсивностью перемешивания и скоростью растворения

кислорода воде: при 30°C скорость газообмена в 1,22 раза больше, чем при 20°C, что совпадает с температурным градиентом диффузии для многих растворов – 1,24. С увеличением вязкости поверхностной нефтяной пленки газообмен ухудшается, затрудняется проникновение кислорода в воду. Интенсивное турбулентное перемешивание значительно увеличивает поступление кислорода, способствует диспергированию нефти, что, в свою очередь, приводит к увеличению площади контакта реагирующих масс и оказывает значительное влияние на скорость биodeградации.

Температура воды является одним из наиболее значимых факторов, определяющих скорость биохимического окисления нефти и нефтепродуктов. Оптимальные условия создаются при температуре 20–28°C; в интервале температур 6–15°C интенсивность трансформации нефти снижается в 2,5–4,0 раза, а при 37°C рост бактерий резко замедляется. Полностью прекращается деятельность микроорганизмов при температуре выше 45°C. Однако известны случаи окисления углеводородов в интервале температур 0–60°C. Для морских нефтеокисляющих микроорганизмов существует температурный градиент в интервале 0–40°C, который равен 3, то есть при увеличении температуры в указанном интервале на каждые 10°C скорость утилизации возрастает в 3 раза [19].

Определяющим фактором скорости трансформации нефтяных углеводородов является наличие биогенных элементов: азота, фосфора, калия, оптимальные концентрации которых усиливают биodeградацию до 70%. Наибольшая скорость окисления нефти бактериями отмечается при использовании аммонийного азота. К источнику фосфора микроорганизмы относятся избирательно: из двух соединений  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  второе в значительно большей степени влияет на биodeградацию благодаря оптимальному соотношению концентрации ионов калия и фосфора. Во многих микробиологических средах комбинация упомянутых соединений, помимо источника биогенных солей, является буферной смесью, служащей для стабилизации кислотности (pH) раствора, величина которой заметно влияет на скорость окисления нефтяных углеводородов. Известно, что микроорганизмы сами могут регулировать pH среды в нужную для них сторону, но эта их способность ограничена.

Оптимальные значения pH для благоприятного развития бактериальной деятельности составляют 6,0–7,5, при  $9 < \text{pH} < 4$  рост микроорганизмов подавлен.

Отрицательное влияние на скорость биodeградации нефтяных углеводородов оказывает рост солености среды: при изменении солености на 1% период их полураспада увеличивался на 22 часа.

При сравнении значимости перечисленных факторов для деструкции нефтяных углеводородов влияние температурного фактора намного больше, чем влияние pH и солености. Так, изменение периода полураспада нефти в зависимости от температуры было в 25 раз больше, чем от изменения pH, и в 8 раз больше, чем от изменения солености [22, 39].

Все перечисленные факторы (концентрация растворенного кислорода, температура, pH среды, биогенные элементы, соленость) относятся к так называемым экофакторам, которые меняются во времени. Но существуют еще и такие зависимости, как изменение химического состава углеводов, изменения в структуре микробного сообщества, появление продуктов распада и жизнедеятельности микроорганизмов, которые могут оказывать существенное влияние на биodeградацию нефтяных углеводов.

Концентрация органического субстрата (нефть и нефтяные углеводороды) регулирует интенсивность роста бактерий. Существует порог насыщения, при котором скорость роста максимальна. В разбавленной культуре степень утилизации органического вещества выше, чем в концентрированной, то есть при равных условиях поступления органического вещества в культуру скорость роста бактерий выше в разбавленной среде. При высоких концентрациях органических веществ в водоеме происходит резкое обеднение кислородом, в результате чего в воде накапливаются недоокисленные продукты, способные взаимодействовать между собой, полимеризоваться, конденсироваться и образовывать твердые продукты, оседающие на дно. С увеличением молекулярного веса соединений и образованием устойчивых форм пищевая ценность органических соединений падает [75].

## 8. СРАВНЕНИЕ АЭРОБНОЙ И АНАЭРОБНОЙ МИКРОБИАЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для биодegradации органического вещества необходимо наличие в среде акцепторов электронов. Условием протекания биодegradации НС является присутствие кислорода, выступающего в качестве акцептора электронов для окислительных процессов. В аэробных условиях (например, в почвах и породах зоны аэрации) – это кислород из воздуха. (В природе широко распространены ферменты, способные вводить атом кислорода в углеводородные группы  $\text{CH}_3-$  или  $\text{CH}_2-$ .) Кроме того, в роли акцепторов могут выступать также ионы нитратов, а после их исчерпания – ионы железа и сульфатов [33, 56].

Было проведено сравнение аэробной и анаэробной биодegradации на примере биодegradации фенантрена (ПАУ) в речных осадках [73, 120]. В *аэробных условиях* получены скорости биодegradации фенантрена, 5 мг/г, для пяти образцов донных осадков, отобранных в различных местах р. Keelung River (Тайвань). Скорости изменялись в интервале 0,12–1,13 /сут, периоды полураспада – 0,61–5,78 сут (табл. 8.1).

В таблице 8.2 приведены данные по влиянию различных добавок на скорость разложения фенантрена. Исследование [120] показало, что на *аэробную* дegradацию фенантрена существенно не влияло добавление источников углерода: ацетата, пирувата и экстракта дрожжей. Однако добавки аммония, фосфата и сульфата заметно ее снижали [73, 120].

Исследования [73], проведенные через год с теми же речными отложениями на тех же участках в нитратвосстанавливающих условиях, показали, что при переходе к *анаэробным условиям* оставшееся (неразложенное) количество фенантрена после 56 сут инкубации в образцах 2 и 3 в стерильном контроле составляло 90,2 и 92,0%, соответственно. В образце 2 с отложениями, содержащем бактерии, фенантрен полностью дegradировал, а в образце 3 оставалось 43,2% (табл. 8.3). Для сравнения, через 30 сут в образце 2 «культуры без отложений» (только бактерии) фенантрен полностью дegradировал, а в образце 3 оставалось 32,0%, то есть скорость разложения была значительно выше, чем в образцах с отложениями. Это важное свидетельство того, что анаэробная дegradация фенантрена в речных отложениях являлась результатом микробной активности и что

Т а б л и ц а 8.1

Константы скорости биodeградации фенантрена ( $k_1$ ), периоды полураспада ( $t_{1/2}$ ), значения БПК и размер микробных популяций в образцах, отобранных на пяти участках р. Keelung River [120]

Участки опробования <sup>a</sup>	$k_1$	$t_{1/2}$	БПК	Микробные популяции
	/сут	сут	мг/л	КОЕ <sup>b</sup> /мл
Образец 1	0,12	5,78	14	$2,6 \times 10^6$
Образец 2	1,13	0,61	52	$9,9 \times 10^7$
Образец 3	0,58	1,19	34	$3,8 \times 10^7$
Образец 4	0,32	2,17	17	$4,7 \times 10^6$
Образец 5	0,49	1,41	27	$9,6 \times 10^6$

<sup>a</sup> Образец 1 – в среднем течении, образцы 2, 3, 4 и 5 – ниже по потоку.

<sup>b</sup> КОЕ – колониеобразующая единица (colony-forming unit – CFU) – показатель, указывающий на число образующих колонию бактерий.

Т а б л и ц а 8.2

Влияние обработок с различными источниками углерода, аммонием или сульфатом на константы скорости ( $k_1$ ) и периоды полураспада ( $t_{1/2}$ ) биodeградации фенантрена в двух образцах отложений [120]

Обработка	Образец 2		Образец 3	
	$k_1$	$t_{1/2}$	$k_1$	$t_{1/2}$
	/сут	сут	/сут	сут
Контроль	1,13 <sup>a</sup>	0,61	0,58 <sup>a</sup>	1,19
Ацетат	1,09 <sup>a</sup>	0,64	0,51 <sup>a</sup>	1,36
Лактат	1,12 <sup>a</sup>	0,62	0,54 <sup>a</sup>	1,28
Пируват	1,11 <sup>a</sup>	0,63	0,56 <sup>a</sup>	1,24
Экстракт дрожжей	1,08 <sup>a</sup>	0,64	0,59 <sup>a</sup>	1,18
Аммоний <sup>b</sup>	0,85	0,82	0,37	1,87
Фосфат <sup>b</sup>	0,41	1,69	0,39	1,78
Сульфат <sup>г</sup>	0,42	1,73	0,40	1,73

<sup>a</sup> Данные незначимы при  $P = 0,05$ ; во всех остальных случаях значимые различия получены при  $P = 0,05$ .

<sup>b</sup> Концентрация аммония 0,2 г/л.

<sup>b</sup> Концентрация фосфата 0,1 г/л

<sup>г</sup> Концентрация сульфата 2 г/л.

Процент оставшегося фенантрена в стерильном контроле и в культурах с отложениями и без них после 56 сут инкубации [73]

Обработка	Процент оставшегося фенантрена (%) <sup>а</sup>	
	Образец 2	Образец 3
Стерильный контроль	90,2 ± 1,9	92,0 ± 1,2
Культура без отложений	— <sup>б</sup>	32,0 ± 1,9 <sup>г</sup>
Культура с отложениями	— <sup>в</sup>	43,2 ± 0,9 <sup>г</sup>

<sup>а</sup> Значения – среднее ± стандартное отклонение.

<sup>б</sup> Фенантрен полностью деградировал в течение 30 сут.

<sup>в</sup> Фенантрен полностью деградировал в течение 56 сут.

<sup>г</sup> Значимые различия получены при  $P = 0,05$ .

в образцах «культуры без отложений» такая активность повышается. Замедленное разложение в отложениях, возможно, связано со склонностью фенантрена адсорбироваться к твердой фазе, что может понизить эффективность биоразложения микроорганизмами или биодоступность фенантрена, таким образом сдерживая процесс.

Сравнение анаэробной деградации фенантрена, образования метана, значений рН и значений окислительно-восстановительного потенциала при трех различных восстановительных условиях представлено на рисунке 8.1. Скорость убывания процента оставшегося (неразложенного) фенантрена для образца отложений 2 следует порядку: нитратвосстанавливающие условия > сульфатвосстанавливающие условия > метаногенные условия (рис. 8.1а). Скорость повышения образования метана следует порядку: метаногенные условия > сульфатвосстанавливающие условия > нитратвосстанавливающие условия (рис. 8.1в). Максимальная концентрация метана в этих условиях после 56 сут инкубации составляла 930, 830 и 350 мг/л, соответственно.

Скорость деградации нефтяных углеводородов изменяется при добавлении различных доноров или акцепторов электронов. Так, деградация фенантрена в анаэробных условиях подавлялась в присутствии пирувата, лактата, ацетата, диоксида марганца и трихлорида железа, по сравнению с контрольным экспериментом (рис. 8.2) [73]. Возможно, хлориды железа (III) и марганца (IV) служат акцепторами электронов для восстанавливающих железо и марганец бактерий и в результате тормозят рост денитрифицирующих бактерий [92].

Рассмотренные исследования показали, что в аэробную и анаэробную деградацию вовлечены различные микроорганизмы и оба процесса протекают достаточно эффективно. Отмечено [33], что *анаэробная биодеградация устраняет даже ароматическую часть нефтяного загрязнения*.

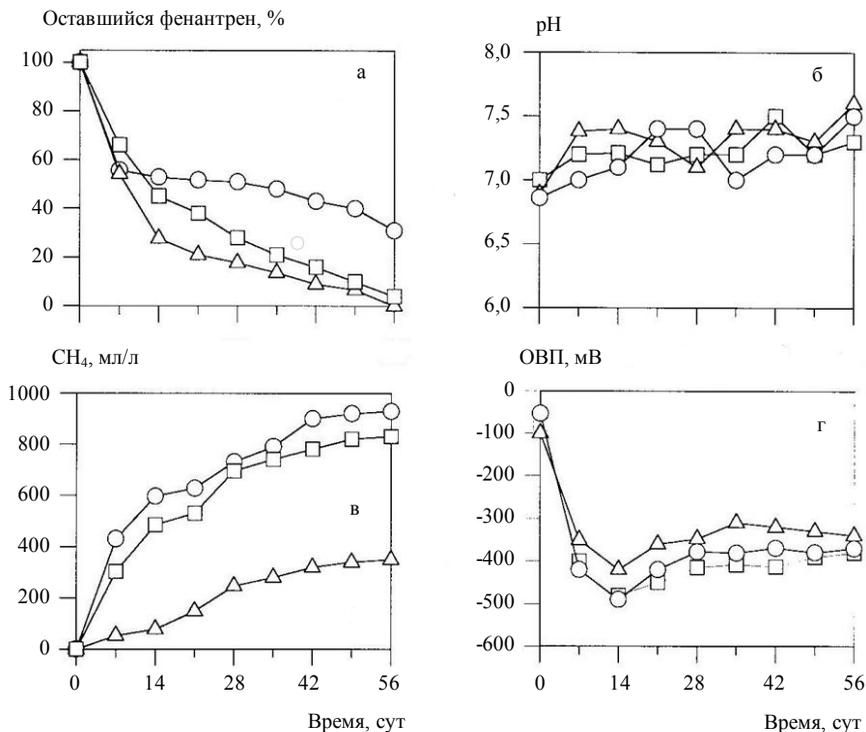


Рис. 8.1 . Сравнение влияния трех восстановительных условий на деградацию фенантрена (а), значение pH (б), образование метана (в) и значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) (г) в образце отложений 2 [73].

○ – метаногенные, □ – сульфатвосстанавливающие; △ – нитратвосстанавливающие условия

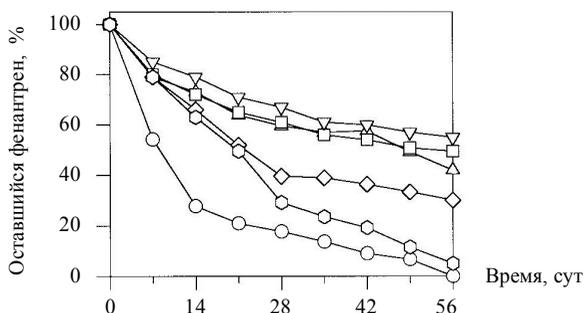


Рис. 8.2. Влияние различных доноров или акцепторов электронов на деградацию фенантрена в образце отложений 2 [73].

○ – контроль с затравкой, □ – лактат, △ – ацетат, ▽ – пируват, ◇ – FeCl<sub>3</sub>, ○ – MnO<sub>2</sub>

Сравнение *анаэробной* деградации НС в присутствии различных акцепторов электронов привело к последовательности убывания эффективности их действия: нитратвосстанавливающие условия > сульфатвосстанавливающие условия > метаногенные условия [73].

Когда акцепторы электронов ограничены, продукты распада нефти – метаболиты нефти – могут непрерывно генерироваться в течение нескольких лет. Это, вероятно, является причиной того, почему шлейфы нефтяного происхождения могут сохраняться в подземных водах в течение многих десятилетий [83, 108].

## 9. ОСОБЕННОСТИ БИОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### 9.1. *n*-Алканы

Алканы (парафины), состоящие из длинных или коротких углеводородных цепей с одной или двумя ответвленными группами (изо-соединения), являются субстратами, доступными для многих микроорганизмов.

Парафины могут служить единственным источником углерода и энергии для сапрофитных микобактерий и микроорганизмов, для некоторых видов псевдомонад, нескольких родов дрожжей и некоторых грибов. Два фактора обуславливают микробиологическое окисление парафинов: присутствие сложных ферментов – оксидаз смешанных функций (оксигеназ), осуществляющих введение одного атома кислорода из его молекулярной формы в концевую метильную группу углеводорода, и наличие в клетке структур, обеспечивающих поглощение гидрофобного и нерастворимого в воде субстрата, каким являются *n*-алканы. Ферменты, ответственные за окисление углеводородов, связаны с мембранными структурами клеток [29].

Воздействию бактерий наиболее доступны алифатические (нециклические) углеводороды нефти. Штаммы рода *Mycobacterium* активно окисляют алканы с углеродной цепью C<sub>3</sub>–C<sub>16</sub>; штаммы бактерий *Pseudomonas* усваивают алканы нормального строения C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>–C<sub>16</sub>, но ни один из них не окисляет C<sub>8</sub>. Более длинные цепи с небольшим числом боковых радикалов (C<sub>18</sub>, C<sub>21</sub>) окисляются видами *Pseudomonas*, но очень медленно. При изучении роста бактерий рода *Pseudomonas* на *n*-алканах C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub> низкокипящие алканы усваивались 495 штаммами, эти бактерии также хорошо росли на тяжелых углеводородах парафинового ряда до гексадекана.

Алканы с разветвленными цепями окисляются легче, чем с прямыми.

Возможны три механизма окисления *n*-алканов [2, 19]:

- монотерминальное окисление метильной группы с образованием спирта, альдегида, монокарбоновой кислоты;
- окисление как вариант монотерминального с образованием через вторичный спирт соответствующего метилкетона;
- детерминальное окисление с образованием жирных дикарбоновых кислот:



## 9.2. Циклоалканы и ароматические углеводороды

Трансформация циклоалканов микроорганизмами описана мало. Циклоалканы более устойчивы к окислению, чем парафиновые углеводороды, но наличие в их молекулах боковой цепи из *n*-алкана помогает окислению. Длительность деградации циклоалканов зависит от наличия боковых цепей и от относительного обилия нормальных парафинов. Как правило, циклоалканы перерабатываются смешанными культурами. Известно [39], что разрушение циклопентана происходит с участием ферментов через кетон: циклопентан → циклопентанол (спирт) → циклопентанон (кетон) → 5-валеролактон (сложный эфир) → оксивалериановая кислота,  $O=C(OH)-(CH_2)_3-CH_2OH$  → дикарбоновая кислота (глутаровая).

О переработке микроорганизмами ароматических соединений известно намного больше [20, 39]. Так, бензол, толуол, ксилол потребляют бактерии родов *Mycobacterium* и *Pseudomonas*. Существенное внимание исследователей уделялось выяснению роли фототрофных микроорганизмов в деградации ароматических соединений. Это представители пурпурных бактерий, цианобактерий, зеленых, диатомовых, красных и коричневых водорослей. Расщепление кольца идет с участием ферментов через стадию образования промежуточных структур – *o*, *n*-фенолов с двумя и более гидроксильными группами. Ароматические углеводороды – нафталин, бензол, толуол, этилбензол – окисляются до соответствующих дигидродиолов (спирты), которые затем преобразуются в дифенолы. Промежуточные диолы подвергаются дегидрированию и декарбоксилированию. При окислении разветвленных бензольных углеводородов вначале происходит процесс окисления боковой цепи с постепенным ее укорачиванием и образованием кислородного производного бензола – бензолкарбоновой кислоты, фенолов. Практически все фенолы и полифенолы используются микроорганизмами. Предельные концентрации этих веществ, при которых возможно развитие бактерий, составляют 0,025–0,05%. Концентрация ароматических кислот не должна превышать 1%. Это не распространяется на соединения, нерастворимые в воде. В этом случае их окисление зависит от степени аэрации, pH среды и наличия катализаторов. Были признаны разлагаемыми следующие ароматические углеводороды: с однокольцевой структурой – бензол, толуол, ксилол, триметилбензол, тетраметилбензол, алкилбензол, циклоалкилбензол; с двукольцевой структурой – нафталин, метилнафталин, диметилнафталин; с трехкольцевой структурой – фенантрен, антрацен; полициклические соединения – пирен, бенз(а)пирен, бенз(а)антрацен, дибенз(а)антрацен, бензперилен [45].

### 9.3. ПАУ

Полициклические ароматические углеводороды являются одними из очень опасных загрязнителей, вследствие их токсичных, канцерогенных и мутагенных свойств, а также из-за их медленного разложения в природных условиях. Было обнаружено, что главную роль в трансформации полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде играет микробиальная деградация. ПАУ способны полностью минерализоваться или только частично трансформироваться сообществами микроорганизмов либо отдельными микроорганизмами [71, 107, 114].

Несмотря на высокую канцерогенность ароматических углеводородов и их производных, в природе существуют микроорганизмы, которые способны использовать эти соединения в качестве источников углерода и энергии. Ароматические углеводороды трансформируются микроорганизмами до гидроксированных производных с последующим разрывом бензольного кольца и образованием большого количества утилизируемых субстратов. Последние деградируют до продуктов цикла Кребса через *орто*- и *мета*-расщепление [25].

Существуют основные различия в механизмах расщепления полициклических ароматических молекул, осуществляемых разными видами микроорганизмов. Бактерии и некоторые зеленые водоросли окисляют ПАУ, используя оба атома молекулярного кислорода (реакция катализируется диоксигеназой), при этом образуется *цис*-дигидродиол, который затем подвергается дегидрогенизации, образуя катехол. Некоторые грибы способны окислять ПАУ с помощью цитохрома Р-450 монооксигеназ посредством включения одного из атомов молекулы кислорода в ПАУ [114].

К настоящему времени известны общие принципы микробного метаболизма ПАУ:

1. Скорость деструкции полициклических ароматических углеводородов обратно пропорциональна числу колец в молекуле ПАУ. Это связано с их низкой водорастворимостью, которая снижается с увеличением числа ароматических колец. Так, растворимость нафталина в воде при 25°C составляет 34 мг/л, фенантрена – 1,3 мг/л, однако даже в столь низких концентрациях ПАУ способны подвергаться микробиологической деструкции [106].

2. Механизмы биодеструкции прокариот и эукариот требуют присутствия кислорода, инициирующего ферментативную атаку на кольца ПАУ. Но некоторые ферментативные системы, такие как метан монооксидазы и лигнин пероксидазы, участвуют в анаэробном разложении ПАУ [89].

3. Микробиальная деградация низкомолекулярных ПАУ (нафталин, фенантрен, антрацен, бифенил), их биохимические пути и генетическая регуляция достаточно хорошо изучены. Но очень мало известно о микроорганизмах, способных утилизировать ПАУ с высокой молекулярной массой.

Недостаточно информации о генетических и регуляторных механизмах, включенных в бактериальный катаболизм таких ПАУ.

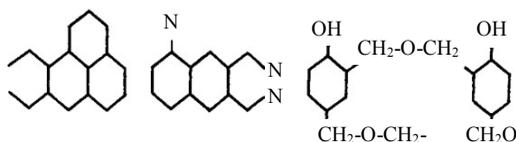
4. На микробиальную деградацию ПАУ в биоценозах влияют многие абиотические и биотические факторы, такие как температура, pH среды, тип почвы, доступность кислорода и воды, скорость диффузии в почву и в воду, адаптация микроорганизмов, питание, предварительное воздействие ксенобиотиков на микробную популяцию, биодоступность, концентрация, физические и химические свойства ПАУ [109].

Обнаружено, что бактериальная деструкция ПАУ начинается с монооксигеназной или диоксигеназной атаки на ароматическое кольцо. Формирующиеся дигидроксилированные ПАУ подвергаются расщеплению с разрывом ароматического кольца, образуя карбоксилированные соединения, которые, при наличии в штамме ферментов дальнейшего окисления, могут утилизироваться до интермедиатов цикла Кребса [109, 124].

#### 9.4. Смолы и асфальтены

При окислительной деградации нефти в почвах идет накопление смолисто-асфальтовых соединений, которые содержат основную часть тяжелых металлов [51].

Нефтяные смолы и асфальтены – это смесь олигомеров и полимеров, образованных из окисленных компонентов нефти. Они имеют твердую или вязкую консистенцию, термопластичны, устойчивы к окислению в водоемах. Эмпирическая формула –  $C_nH_{2n-m}O_p$  ( $n, m, p$  – целые числа); основные структурные единицы:



Асфальтены являются фракцией нефтяного загрязнения, устойчивой к разложению микроорганизмами. Процесс деградации происходит медленно, поскольку молекулы асфальтенов являются сложными структурами, включающими парафины, ароматические циклы и гетероциклические углеводороды [111]. Это обуславливает их низкую доступность для микроорганизмов природных экосистем. Возможные механизмы биодеградации асфальтенов включают фрагментацию молекулы за счет фотоокисления; разрушение линейных составляющих; трансформацию разветвленных алканов, гетеросоединений и ПАУ. Время деградации этих компонентов может варьировать от одной недели до 5 лет [102].

Несмотря на существующие пробелы в понимании механизмов биодegradации асфальтенов, в последнее время стали появляться работы, в которых имеются данные по снижению концентрации асфальтенов в модельных системах. Например, биодegradация асфальтенов продемонстрирована как в лабораторных опытах с применением жидких сред и углеводородокисляющих бактерий, выделенных из нефтезагрязненных почв, так и непосредственно в натуральных экспериментах при биоремедиации почв, загрязненных сырой нефтью [72]. Возможность биодegradации асфальтенов демонстрируется применением ландфарминга (технологии, основанной на использовании почвенных микроорганизмов и агротехнических приемов в аэробных экосистемах для снижения загрязнения через его трансформацию, иммобилизацию и детоксикацию). Общая убыль асфальтенов и смол при этом составила 85% в течение одного года [98].

Таким образом, к настоящему времени накоплено огромное количество материала о способности микроорганизмов утилизировать различные углеводороды нефти. По степени снижения окисляемости микроорганизмами компонентов нефти и нефтепродуктов последние располагаются в ряду: *n*-алканы → разветвленные алканы → разветвленные алкены → низкомолекулярные *n*-алкил ароматические соединения → моноароматические соединения → полициклические ароматические углеводороды → асфальтены [87, 114].

## 10. СРАВНЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕ И ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

Для представления фактического процесса инфильтрации НУ в зоне аэрации и понимания изменений, происходящих с ними в гомогенных и гетерогенных средах, были проведены эксперименты на примере тонкого песка [119]. Предложена схема процесса трансформации НУ и рассмотрена их инфильтрация в грунтовые воды. В результате этих процессов в почве химический состав НУ смещается от широкого диапазона молекулярных масс к соединениям с обычно высокой молекулярной массой и более разветвленными цепями. Биodeградация представляет собой изменение химического состава НУ со временем в зависимости от их свойств, включая различную подвижность, чувствительность к биodeградации и стабилизацию химической структуры. Поэтому, хотя разные группы соединений находятся в одной и той же среде, процессы их биodeградации могут отличаться друг от друга по продуктам, продолжительности деградации и количественно. Цепные алканы (ChA) считаются наиболее разлагаемыми группами в НУ, поскольку их химические структуры простые и легко разрушаются. Кроме того, большинство микроорганизмов могут использовать ChA в качестве источника энергии и углерода. Напротив, ароматические соединения (Ags) (подразделяемые на два основных класса: моноароматические и ПАУ) состоят из одной или нескольких циклических углеводородных структур с двойными связями атомов углерода, что затрудняет разрушение Ags микроорганизмами, но эти соединения легко испаряются. Циклоалканы (CyA) сильно отличаются от других НУ из-за своей циклической структуры, которая не позволяет им ни разлагаться, ни улетучиваться, они скорее остаются в почве. Поэтому процент ChA и Ags в образце воды резко уменьшался от 72% (начальный) до 42% (конечный) и от 11% (начальный) до 1% (конечный) соответственно, тогда как преобразование в CyA были слабыми (от 5 до 8%) (рис. 10.1).

Биodeградация в почве четко выражена, поскольку многочисленные НУ адсорбируются почвой и не могут быть вымыты путем инфильтрации. Поэтому CyA накапливаются с течением времени, пока система не достигнет адсорбционного равновесия, а затем микроорганизмы начинают разлагать НУ, количество которых быстро уменьшается. Продуктами биodeградации являются соединения, содержащие азот, кислород, серу или металлы,

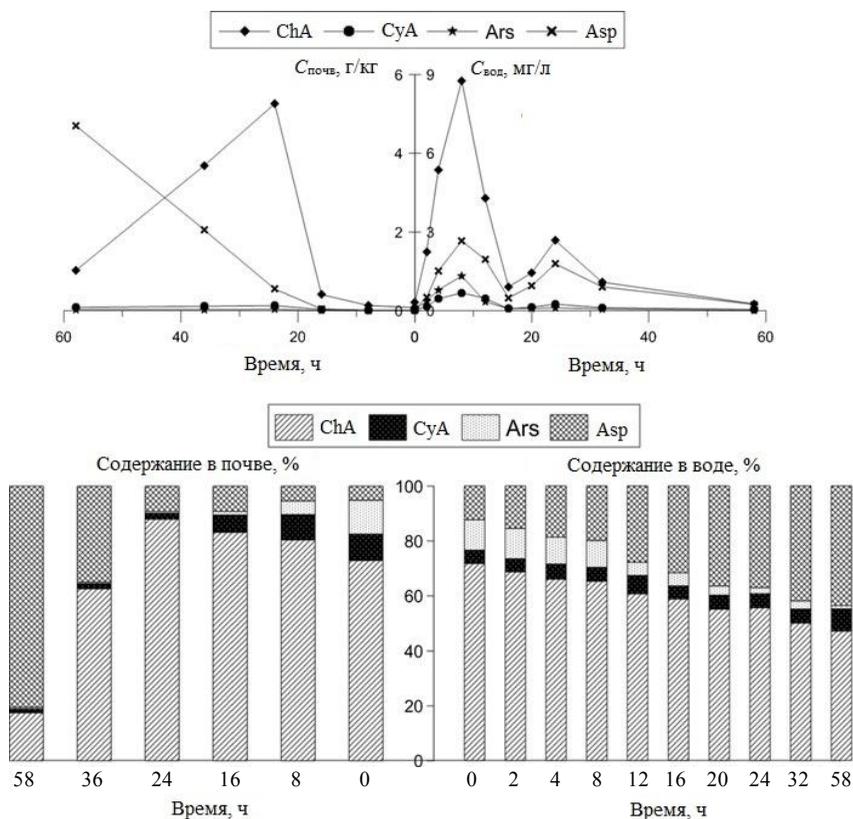


Рис. 10.1. Изменения содержания фракций в колонке с тонким песком и в грунтовых водах [119]

связанные в образовавшейся молекулярной структуре. Было показано, что количество продуктов биodeградации возрастало после начала адсорбции и адсорбция прекращалась (после достижения равновесия), когда микроорганизмы становились неактивными. Тем не менее все еще существовал остаток НУ, которые были неразлагаемыми или трудно разрушались в почве. Кроме того, на заключительной стадии биodeградация протекала медленнее, поскольку биодоступность органического вещества и питательных веществ снижалась [99]. Эта часть НУ представляла собой устойчивые соединения, адсорбированные внутри частиц почвы с низкой подвижностью; таким образом, даже продолжение инфильтрации воды не могло обеспечить проникновение этих соединений в более глубокие слои почвы или грунтовые воды.

Содержание в почве СуА и Агс немного изменилось (содержание СуА увеличилось с 10,3 до 131 мг/кг, Агс – с 13,2 до 36,1 мг/кг), что было связано с трудностью деградации их химических структур. Асфальтены (Асп) считались продуктами биodeградации, поскольку их содержание в почве росло в процессе разложения УВ. В начале инфильтрации содержание Асп в почве составляло 5,5 мг/кг, но конечная величина быстро возростала до уровня 4703 мг/кг, что убедительно доказывало существование процесса биodeградации.

Очевидно, что природная деградация в воде и в почве существенно отличалась: а) содержание НУ в водной фазе было намного ниже, чем в почве, поскольку их растворимость в воде была довольно низкой; поэтому изменения НУ в двух средах показали разный диапазон; б) микроорганизмы в основном присутствовали в почве, а не в воде, что создавало больше возможностей контакта для биodeградации; в) активность ферментов была выше в почве. Все эти причины привели к различиям в миграции НУ в ненасыщенной зоне.

## 11. МЕТАБОЛИТЫ

При загрязнении компонентов природной среды сырой нефтью или нефтяным топливом в результате реакций частичного окисления образуется множество новых соединений – метаболитов, которые более растворимы, чем исходные НУ, из-за своей полярности и соответствующей низкой летучести, так как содержат атомы азота, серы и кислорода. Метаболиты нефти с более высокими молекулярными массами и алифатическими структурами менее растворимы.

Основные процессы трансформации НУ связаны с их биodeградацией в присутствии тех или иных конечных акцепторов электронов, например кислорода, железа, марганца, нитратов и  $\text{CH}_4$ . Акцепторы постепенно истощаются, что приводит к замедлению биodeградации загрязняющих веществ. В результате метаболиты нефти могут накапливаться в течение многих лет, что является причиной длительного сохранения в подземных водах шлейфов нефтяного происхождения.

При попадании в подземные воды метаболиты мигрируют от очага загрязнения по потоку, образуя шлейф. Благодаря большей растворимости в подземных водах преобладают метаболиты нефти, а не НУ [68, 90, 108, 123].

### 11.1. Формирование метаболитов

Биodeградация – основной процесс деструкции сырой нефти и важный природный процесс снижения загрязнения. Скорость биodeградации изменяется в зависимости от условий: микробной популяции, структуры УВ, геохимических и гидрогеологических условий подповерхностной среды. На участках, где происходит биodeградация, процесс трансформации обеспечивается большим сообществом различных микроорганизмов. Исследования микробных популяций показали, что за природное истощение и геохимическое поведение нефтяных углеводородов отвечают микробially опосредованные реакции, находящиеся в прямой зависимости от наличия акцепторов электронов, таких как кислород, ионы марганца и железа, метан. Недостаток кислорода или других окислительно-восстановительных кофакторов, а также образование промежуточных токсичных продуктов для микроорганизмов могут ограничить степень расщепления УВ.

Временные изменения процесса биодegradации при переходе от аэробной к анаэробной зоне можно контролировать путем измерения концентраций растворенного органического углерода (DOC), растворенного кислорода (DO), восстановленных ионов марганца ( $Mn^{2+}$ ) и железа ( $Fe^{2+}$ ), а также концентрации метана ( $CH_4$ ) в пробах, отобранных из скважин на уровне грунтовых вод. В процессе биодegradации содержание ионов  $Mn^{2+}$  увеличивается, достигнув максимума, а затем уменьшается. Концентрация  $Fe^{2+}$  начинает расти после снижения содержания  $Mn^{2+}$  и достигает максимума. Концентрация метана начинает расти примерно в то же время, что и  $Fe^{2+}$ , и их содержание постепенно выравнивается. Таким образом, процессы биодegradации ограничивают миграцию и распространение шлейфа метаболитов в зависимости от последовательного расходования конечных акцепторов электронов, которое направлено от восстановления марганца к восстановлению железа и метаногенезу. Тенденции в изменении концентраций кислорода,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $CH_4$  указывают на состояние окислительно-восстановительных условий и направление процессов дegradации органического вещества [67].

При данных условиях для каждого присутствующего типа УВ необходимый микроорганизм может катализировать только несколько шагов дegradации, в результате могут накапливаться промежуточные продукты разложения – метаболиты. Возможно формирование тысяч таких индивидуальных полярных соединений [108]. Полярные соединения (диполи), найденные в подземных водах на участках нефтяного загрязнения, как правило, представляют собой кислородсодержащие метаболиты биодegradации углеводорода: спирты, фенолы, кетоны, альдегиды и органические кислоты. Известно, что большинство нелетучего растворенного органического углерода, связанного с хорошо изученными разлагающимися нефтяными шлейфами выбросов нефти, представляет собой органические кислоты. Была определена представительная молекулярная формула  $C_{19}H_{24}O_6$  для нелетучих растворенных органических кислот (то есть полярных соединений) [101, 110]. В подземных водах на участках разлива сырой нефти могут также присутствовать молекулы полярных соединений с атомами серы или азота [104, 116, 123].

Установлено [110], что метаболиты в шлейфах сырой нефти могут отличаться от метаболитов, присутствующих в шлейфах бензина.

Из-за присутствия в молекулах метаболитов сильно электроотрицательных атомов эти полярные соединения более растворимы в воде, чем нефтяные углеводороды. Структурно они ограничены ароматическими углеводородами с 14 или меньшим количеством атомов углерода и алифатическими углеводородами с 6 или менее атомами углерода. Напротив, метаболиты нефти с более высокими молекулярными массами и алифатическими структурами остаются слаборастворимыми [94].

В подземных водах метаболиты обнаруживаются до тех пор, пока существуют остаточные, продолжающие разлагаться углеводороды в зоне нефтяного загрязнения.

## 11.2. Дегградация метаболитов

Образующиеся метаболиты в свою очередь подвергаются дегградации, которая находится в зависимости от природы исходных углеводов. Так, алканы (алифатические углеводороды) дегградируют в пределах или вблизи очага загрязнения при метаногенных условиях с локальным накоплением алифатических и алициклических органических кислот.

Например, после 30 лет дегградации *n*-алканы и алкилированные боковые цепи алкилциклогексанов существенно дегградировали, но разветвленные алканы в значительной степени не были затронуты [101].

Из ароматических соединений толуол и *o*-ксилол дегградируют вблизи источника, другие соединения, особенно бензол и этилбензол, как правило, растворяются, а затем мигрируют, прежде чем подвергнутся разложению в зоне восстановления железа [78].

Известный и хорошо изученный пример метаболитов нефти – нафтенновые кислоты. Это сложная смесь моноциклических и полициклических алканов, содержащих карбоксильную группу, и многие из циклических соединений имеют метильную группу. Дегградации подвержены соединения нафтенновых кислот с содержанием углерода в молекуле менее  $C_{17}$ , тогда как крупные соединения более устойчивы [105]. В ходе эксперимента по биодегградации было установлено, что разветвленные и циклические карбоновые кислоты с  $C_{20}$  или более появлялись в газовых хроматограммах как нераспознанные сложные смеси (unresolved complex mixture – UCM), которые были стойкими к дальнейшей биодегградации в течение всего эксперимента. Вначале образовывались значительные концентрации карбоновых кислот среднего молекулярного веса ( $C_{10}$ – $C_{20}$ ), но по мере протекания процесса биодегградации возрастали концентрации карбоновых кислот с большим молекулярным весом ( $C_{20}$  или выше) [116]. Полярные соединения в UCM сопротивляются дегградации из-за своей разветвленной и циклической природы, которая объясняет их устойчивость на некоторых участках в течение десятилетий. Молекулярный состав полярных соединений UCM в подземных водах варьирует в пространстве в зависимости от степени разложения.

На участке нефтяного загрязнения со временем развивается шлейф устойчивого нелетучего растворенного органического углерода (NVDOC) – нелетучие растворенные органические кислоты, которые распространяются ниже по потоку от очага загрязнения. Состав и концентрации NVDOC в шлейфе изменяются во времени и пространстве в результате процессов дегградации [77, 108].

Формирующийся шлейф устойчивого NVDOC – это промежуточные продукты трансформации алкилароматических, нафтоароматических и содержащих серу компонентов сырой нефти, включая, возможно, смолы и асфальтены с  $C_{18}$  или с большим количеством атомов углерода. Это полярные метаболиты биодегградации сырой нефти с представительной молеку-

лярной формулой  $C_{19}H_{24}O_6$ . Соединения содержат функциональные группы с атомом кислорода и включают первичный и вторичный спирты, фенольные гидроксилы, эфиры, лактоны, кетоны, альдегиды, хиноны, карбоновые кислоты и альфа-кето-карбоновые кислоты. Часть шлейфа NVDOC представляют низкомолекулярные (LMW) органические кислоты, которые являются сложной смесью алифатических, алициклических и ароматических кислот. *Низкомолекулярные алифатические и алициклические кислоты деградируют вблизи очага загрязнения, но ароматические кислоты мигрируют к анаэробной части шлейфа.* Ароматические кислоты включают алкил-замещенные бензойные кислоты, и прежде всего молекулярные структуры  $C_3$  и  $C_4$ .

Органические кислоты LMW формируются не только путем биodeградации родительских углеводородов, но также и при деградации более сложных кислот. Исследования органических кислот LMW показывают, что молекулярный состав в пределах шлейфа находится в состоянии непрерывного изменения и варьирует в пространстве [77, 110]. Многочисленные исследования показали, что значительная остаточная масса деградировавших соединений может поддерживать постоянные шлейфы метаболитов нефти, непрерывно их генерируя.

### 11.3. Вторичные шлейфы метаболитов

Вторичное загрязнение подземных вод метаболитами связано с обедненным кислородом, повышенным содержанием POB, Mn, Fe,  $CH_4$ , DIC (растворенный неорганический углерод),  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и снижением pH.

Расчеты баланса массы Fe определяют важность оксидов Fe как основного КЭАП, вносящего вклад в биodeградацию органического углерода, на порядок больший, чем аэробные процессы, и, вероятно, обеспечивающего большую часть увеличения шлейфа DIC. Результаты экстракции показывают, что почти все восстановленное Fe(II) (> 99%) удерживается на отложениях, обеспечивая основной механизм истощения медленно растущего шлейфа Fe(III). Процесс биodeградации замедляется. Восстановленное железо в отложениях может стать будущим источником шлейфа растворенного  $Fe^{2+}$  с последующим окислением до Fe(III). И как следствие – формированием вторичного загрязнения [101].

Исследования показывают, что молекулярные структуры некоторых соединений метаболитов сильно разветвлены и это может вызывать устойчивость к биodeградации [70, 97]. Однако результаты [68] показали, что значительная часть NVDOC подвергается биodeградации в зоне восстановления железа. Доказательства биodeградации включают массовый баланс NVDOC с уменьшением содержания гидроксида железа в отложениях, а также с увеличением DIC [66, 67, 69, 101].

Большая часть углерода во вторичном шлейфе связана с *n*-алканами, ароматической нерастворимой фракцией  $C>18$ , смолами и асфальтенами, которые формируют NVDOC с общей формулой  $C_{19}H_{24}O_6$ . Также небольшая часть углерода происходит от ВТЕХ (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы) [101]. Однако подавляющая часть (82–93%) продуктов биодеградации углерода улетучивается и не влияет на грунтовые воды, что подчеркивает актуальность газовой фазы для вторичного загрязнения грунтовых вод. Из судеб углерода: шлейф  $CH_4$  в водной фазе медленно растет, а итоговые концентрации в шлейфе малы по сравнению с повышенным DIC. Это указывает на то, что, хотя и имеет место начало метаногенеза,  $CH_4$  значительно истощается за счет аэробного или Fe-опосредованного окисления метана и улетучивания газовой фазы.

Таким образом, присутствие акцептора электронов, такого как оксиды Fe(III), оказывает существенное влияние на перенос углеводородов вниз по потоку и за пределы источника сырой нефти. Изучение изменений в распределении этого акцептора электронов как в шлейфе, так и в водовмещающих породах дает представление об эволюции биогеохимических зон, которые позволяют шлейфу загрязнения продвигаться и сохраняться. Из-за локально измененных геохимических условий доминируют процессы разложения нефти с вторичным эффектом увеличения подвижности металлов, например мышьяка, ранее адсорбированного на гидроксидах железа.

## 11.4. Моделирование шлейфа метаболитов

Исследования, которые проводились на участках разлива нефти, позволили получить данные за длительный период времени и использовать их при моделировании процессов растворения, миграции и трансформации углеводородов. Это обеспечило более глубокое понимание процессов, влияющих на долгосрочную судьбу шлейфов загрязненных подземных вод [67, 68, 79, 83, 108].

Рассмотрены результаты моделирования растворения, биодеградации и миграции соединений ВТЕХ в насыщенной зоне [83]. Цель этого исследования – оценить специфичные для компонентов ВТЕХ скорости природной анаэробной биодеградации, скорость растворения, удаление ВТЕХ из нефтяного тела путем растворения, удаление ВТЕХ из шлейфа грунтовых вод путем аэробной и анаэробной биодеградации, а также влияние биодеградации на растворение. Были оценены концентрации ВТЕХ в нефти и концентрации ВТЕХ и DO в грунтовых водах. Скорость анаэробного биоразложения для толуола и *o*-ксилола ( $0,2$  и  $0,03 \text{ сут}^{-1}$  соответственно) была выше, чем скорость растворения ( $0,007 \text{ сут}^{-1}$ ), что ограничивало распространение шлейфа. Тем не менее скорость анаэробной биодеградации для бензола, этилбензола и *m,p*-ксилола ( $0,0007 \text{ сут}^{-1}$ ,  $0,0007 \text{ сут}^{-1}$  и  $0,002 \text{ сут}^{-1}$  соответственно) была ниже, чем скорость растворения, что

привело к формированию шлейфов, которые распространялись в аэробную зону водоносного горизонта. Откалиброванная модель использовалась для определения массового баланса ВТЕХ в шлейфе загрязнения в грунтовых водах. Анаэробная биodeградация привела к удалению 77% общего количества ВТЕХ, которые растворялись в водной фазе, а аэробная биodeградация – к удалению 17%. Однако расчетная анаэробная биodeградация отдельных растворенных углеводородных соединений варьировала от 51% для этилбензола до максимума 98% для толуола. Соединения, которые подверглись меньшей анаэробной деградации, мигрировали вниз по потоку до окислительной зоны водоносного горизонта и, следовательно, подвергались большей аэробной деградации. Эти результаты хорошо согласуются с прогнозами массового баланса, подтверждающими важность анаэробной биodeградации при природном истощении и иллюстрирующими, что относительная важность анаэробных процессов специфична для соединений.

Результаты моделирования показали, что в начале исследований 3% всех летучих углеводородов, диффундирующих вверх от плавающей нефти, подверглись биологическому разложению на нижней границе зоны аэрации. Со временем этот показатель увеличился до 52%, причем метаногенез обусловил примерно половину удаления. Таким образом, на ранних стадиях эволюции шлейфа улетучивание является основным механизмом удаления углеводородов, но на поздних стадиях доминирующей становится биodeградация, поскольку концентрации летучих углеводородов в нефти снижаются, а популяции микроорганизмов растут [74].

Создание и применение моделей деградации и миграции НУ в подповерхностной среде – важное дополнение к анализу *in situ* на участке разлива нефти, подтверждающее или опровергающее концептуальные представления, выработанные на основе натуральных и экспериментальных наблюдений. Моделирование все более сложных процессов позволило совершенствовать количественную оценку скорости биodeградации и удаления нефтяной массы.

## 11.5. Потенциал токсичности метаболитов

Продукты окисления нефтепродуктов являются одними из наименее изученных компонентов нефтяных разливов. Частично это связано с ограничениями, присущими традиционной газовой хроматографии (GC), где эти соединения образуют UCM. Исследователи, которые пытались использовать GC для выявления или идентификации индивидуальных соединений, присутствующих в UCM части анализов экстрагированных соединений НУ, сообщают, что существуют тысячи совместно элюирующихся соединений и только некоторые из них могут быть найдены в библиотеках масс-спектров [97]. Примерно 750 соединений можно было сопоставить с известными

стандартами, но это составило лишь 23% от общей хроматограммы. Некоторые из этих соединений были идентифицированы как спирты, органические кислоты [77], альдегиды, кетоны и сложные эфиры [68, 122]. Но были идентифицированы и сложные структуры с несколькими молекулами кислорода, которые трудно вписать в группу перечисленных соединений [96].

Текущие нормативные показатели для мониторинга на объектах, загрязненных нефтью, обычно включают концентрации ВТЕХ, полициклических ароматических углеводородов и общих нефтяных углеводородов, определенных как органические соединения бензинового диапазона (GRO, C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>), дизельного диапазона (DRO, C<sub>10</sub>–C<sub>28</sub>) или диапазона масел (C<sub>20</sub>–C<sub>35</sub>). Нормативы не включают данные о концентрациях или свойствах отдельных соединений, которые формируются как продукты трансформации. Тем не менее в местах проведения исследований, где присутствует остаточное загрязнение, общая концентрация продуктов трансформации может превышать концентрации ВТЕХ на один–два порядка [94, 101]. В дополнение к возможным опасениям относительно токсичности эти шлейфы метаболитов расходуют электроноакцепторную способность водоносного горизонта, что приводит к замедлению биодеградации загрязняющих веществ.

Токсичность в водной среде предположительно или определено была объяснена наличием полярных метаболитов, полученных из нефти, которые вносили существенный вклад в общую токсичность [97].

Исследования токсичности продуктов окисления нефти для млекопитающих и водных организмов дают представление о некоторых соединениях, которые могут вызывать наибольшую озабоченность с точки зрения охраны окружающей среды и здоровья человека. Например, образование карбоновых кислот при конечном окислении *n*-алкильных цепей алкилциклогексанов приводит к метаболитам, которые попадают в классификацию нафтеновых кислот. Нафтеновые кислоты менее C<sub>17</sub> подвержены биодеградации, тогда как крупные соединения более устойчивы [105].

Нафтеновые кислоты обладают острой и хронической токсичностью для водных разновидностей и являются первичным токсикантом в воде прудов. Эти соединения растворимы и имеют низкую изменчивость, относительно устойчивы, а сорбция к органическому веществу ограничена их полярностью. Установлено хроническое воздействие на крыс экологически значимых концентраций нафтеновых кислот, действие которых негативно сказывалось на функции печени. В прошлом озабоченность по поводу токсичности в местах, загрязненных нефтью, была вызвана бензолом, для которого, согласно стандарту США, токсичность для водных организмов составляет 46 мкг/л [68].

С другой стороны, проводились многолетние исследования природы и токсичности метаболитов нефти на участках разлива топлива [123]. В результате было показано, что метаболиты, идентифицированные в подземных водах вблизи участков деградирующих выбросов топлив, находятся

в классах низкой токсичности для человека и, как ожидается, не создадут значимого риска для здоровья. В статье [123] представлена сводка ранжирования токсичности для человека пяти классов соединений, относящихся к полярным метаболитам. Токсичность этих классов оценена от умеренной до низкой, причем наиболее высокой она является для алкилфенолов (результат трансформации нафтоароматических соединений), за которыми следуют кетоны, спирты, альдегиды и органические кислоты [122, 123].

Идентифицированные метаболиты истощались природным путем, с общей тенденцией к все более высокой доле органических кислот и эфиров и к более низкому профилю токсичности для человека. Жизненный цикл этих метаболитов согласовывался с представлением о природном истощении с низким риском, принятым многими регулирующими органами для участков выброса нефти. Кроме того, авторы [122] также отметили, что концентрации метаболитов и сложность молекулярных структур уменьшаются с расстоянием, и предположили, что токсичность метаболитов наиболее велика вблизи остаточных источников.

Однако, пока эти соединения в комбинации с их токсичностью не будут лучше изучены, необходимо помнить, что там, где присутствуют остаточные источники нефтяного загрязнения, они могут образовывать распространяющиеся шлейфы метаболитов, и мониторинг этих шлейфов будет оправданным.

## 12. ФОРМИРОВАНИЕ ШЛЕЙФА НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Формирование шлейфа нефтяного загрязнения подробно рассмотрено на примере участка разлива сырой нефти вблизи Bemidji штат Миннесота США. 20 августа 1979 г. примерно в 16 км к северо-западу от Bemidji, шт. Миннесота, поверхность земли и неглубокое подповерхностное пространство были загрязнены в результате разрыва трубопровода с сырой нефтью, когда на флювиогляциальные отложения было разлито примерно 1 700 000 л (10 700 баррелей) сырой нефти. Сырая нефть также была разбрызгана к юго-западу, охватывая приблизительно 7500 м<sup>2</sup> поверхности (зона разбрызгивания). После окончания работ по удалению нефти около 400 000 л (примерно 2500 баррелей) сырой нефти еще оставались в окружающей среде. Вблизи участка разрыва (Северная залежь нефти) немного сырой нефти инфильтровалось через зону аэрации до уровня подземных вод. Часть этой разбрызганной нефти текла по поверхности к небольшому заболоченному участку, формируя вторую область значимой инфильтрации нефти (Южная залежь нефти).

Поверхность земли представляет собой флювиогляциальную равнину, подстилаемую стратифицированными отложениями за пределами ледника. Уровень подземных вод располагается в диапазоне от 0 до примерно 11 м ниже поверхности земли (рис. 12.1).

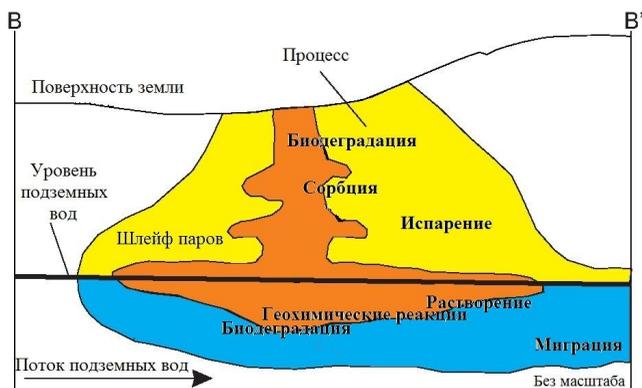


Рис. 12.1. Процессы, критичные для понимания судьбы и миграции углеводородов в подповерхностной среде на участке Bemidji (по [79])

## 12.1. Геохимические зоны

Ранняя характеристика шлейфа углеводородов в подземных водах [67, 69] идентифицировала пять различных геохимических зон ниже уровня грунтовых вод (рис. 12.2).

Зона 1 состояла из насыщенных кислородом природных грунтовых вод с очень низким содержанием нитратов, аммиака и сульфата. Зона 2, находящаяся под зоной разбрызгивания на поверхности, характеризовалась пониженной концентрацией кислорода и наличием трудноразлагаемых высокомолекулярных углеводородов, мигрирующих из нефтяных остатков на поверхности суши. Зона 3, расположенная под и ниже по потоку от нефтяного тела, была бескислородной с высокими концентрациями углеводородов и растворенных марганца, железа и метана. Кроме того, концентрации нитратов и аммония были несколько выше, чем в фоновых водах, возможно, из-за присутствующих в нефти азотсодержащих соединений и/или инфильтрации удобрений, используемых на поверхности земли, чтобы способствовать росту деревьев после выброса нефти. В зоне 4 произошел переход от бескислородных условий к полностью кислородным условиям с соответствующим быстрым снижением концентрации углеводородов в результате аэробной биodeградации. Зона 5 состояла из кислородсодержащей воды ниже по потоку от нефтяного тела с незначительно повышенными концентрациями растворенных неорганических и органических компонентов. Относительно стабильное распространение шлейфа по сравнению со скоростью потока грунтовых вод привело к заключению, что миграция шлейфа ограничивалась природными процессами затухания, включая как аэробную, так и анаэробную биodeградацию.

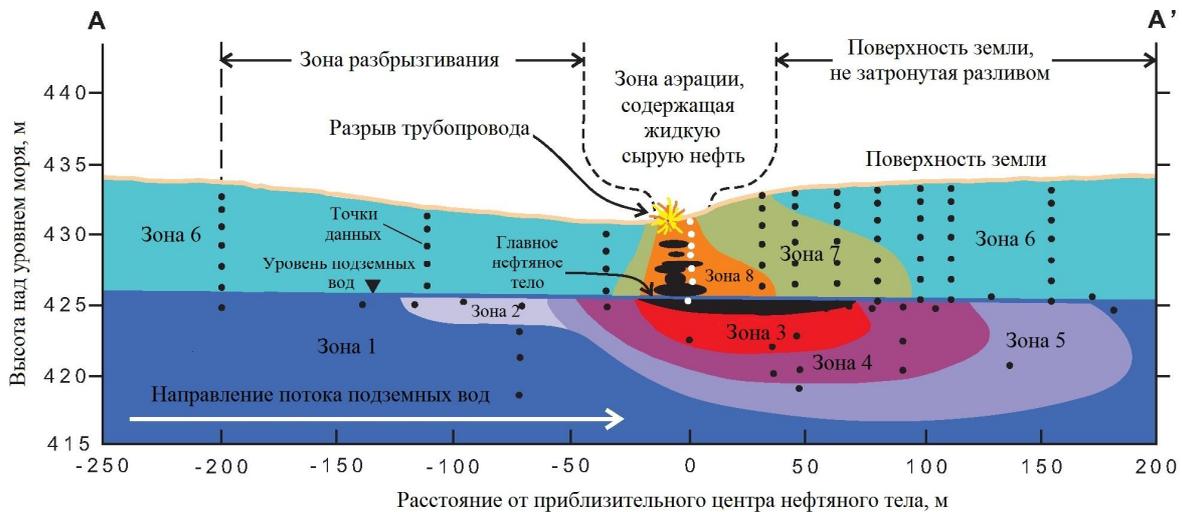


Рис. 12.2. Геохимические зоны в ненасыщенной и насыщенной зонах в Северной залежи нефти, 1997 г. (модифицировано из [67] и [79])

## 12.2. Временные изменения в шлейфе

Временные изменения в шлейфе отслеживались путем измерения концентраций DOC, DO, марганца ( $Mn^{2+}$ ), железа ( $Fe^{2+}$ ) и концентрации метана ( $CH_4$ ) в образцах, отобранных из скважин на уровне грунтовых вод в 1986–1992 гг. [67, 69, 80]. DOC был разделен на две функционально определенные фракции [67]: летучий (VDOC) и нелетучий (NVDOC) растворенный органический углерод. VDOC состоит в основном из бензола, алкилбензолов и низкомолекулярных алканов и алициклических соединений, за исключением метана. NVDOC – из полисахаридов, гуминовых и фульвокислот, низкомолекулярных органических кислот, алканов  $C_{15-28}$  и полиароматических углеводородов [80]. На рисунке 12.3 показана временная эволюция концентраций в скважине, проходящей через бескислородную зону (зона 3) примерно на 40 м ниже по потоку от центра нефтяного тела. Концентрации VDOC и NVDOC достигали относительно стабильных значений. Концентрации  $Mn^{2+}$  увеличились, достигнув максимума в 1987 г., а затем уменьшились, что свидетельствует об истощении доступного для восстановления марганца. Концентрации  $Fe^{2+}$  начали расти после падения  $Mn^{2+}$  и достигли максимума в 1990 г. Концентрация метана начала расти примерно в то же время, что и  $Fe^{2+}$ , и выровнялась в 1987 г. Эта последовательность показала, что анаэробные (в дополнение к аэробным) процессы биodeградации ограничивали миграцию и распространение шлейфа с последовательным расходом конечных акцепторов электронов, которое шло от восстановления марганца к восстановлению железа и метаногенезу. Тренды концентраций  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $CH_4$  и изотопно более тяжелого неорганического углерода указывали на то, что часть шлейфа со временем стала более восстановительной и что процессы, истощающие органический материал, непрерывно эволюционировали [67].

Еще одно доказательство важности анаэробного биоразложения было получено из бескислородных лабораторных экспериментов с микрокосмами, показавших, что разложение бензола и алкилбензола одновременно с увеличением водных концентраций  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  указывает на биodeградацию углеводородов в сочетании с восстановлением Fe и Mn [67]. Кроме того, авторы [77] исследовали геохимическую эволюцию низкомолекулярных органических кислот в грунтовых водах ниже по потоку от нефтяного тела в течение пятилетнего периода (1986–1990 гг.). Органические кислоты представляли собой метаболические промежуточные продукты биodeградации сырой нефти и структурно были связаны с углеводородными предшественниками [77, 110]. Концентрации органических кислот повышались по мере развития микробиальных изменений в углеводородах. Пул органических кислот изменялся по составу и концентрации, поскольку процессы биodeградации сдвигались от восстановления железа к метаногенезу. Эксперименты с лабораторным микрокосмом, проведенные авторами [77], поддержали гипотезу о том, что органические кислоты, наблюдаемые

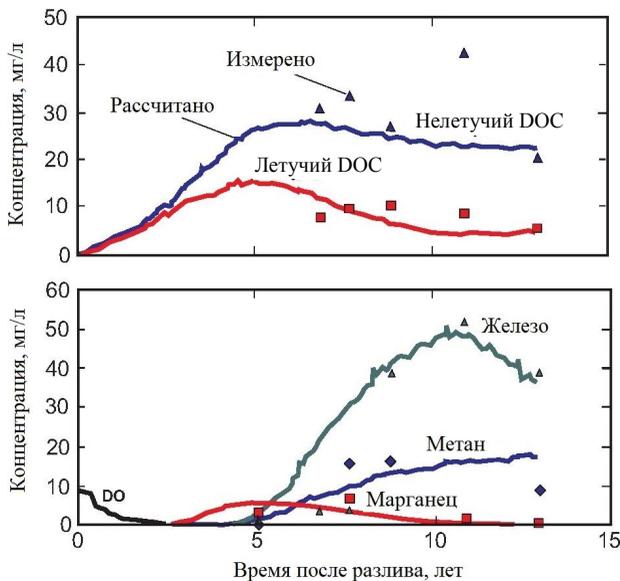


Рис. 12.3. Расчетные и измеренные концентрации некоторых компонентов в 36 м ниже по потоку от центра нефтяного тела [79]

в грунтовых водах, формируются при микробиальной биодegradации ароматических углеводородов в бескислородных условиях.

Дополнительным геохимическим свидетельством анаэробной биодegradации углеводородов был изотопный состав метана и железа, ассоциированного с отложениями. Изотопные соотношения углерода и водорода в  $\text{CH}_4$  и изотопное фракционирование углерода между  $\text{CH}_4$  и DOC подтверждали гипотезу образования  $\text{CH}_4$  путем анаэробного разложения ацетата (ферментация), а не восстановления  $\text{CO}_2$  [103]. Кроме того, окисление растворенного  $\text{CH}_4$  вдоль пути потока от нефтяного тела было минимальным. Среднее содержание экстрагируемого железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) в отложениях, наиболее близких к нефтяному телу, было на 30% ниже, чем фоновые значения  $\text{Fe}^{3+}$ . Содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в отложениях в бескислородной зоне было в четыре раза выше, чем в фоновых отложениях, что свидетельствовало о включении  $\text{Fe}^{2+}$  в минералы [113]. Эта гипотеза была также подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) аутигенного железистого кальцита. В переходной зоне от бескислородных до кислородных условий наблюдалось 70% увеличение общего экстрагируемого Fe, что указывало на переокисление и осаждение Fe, мобилизованного из отложений в бескислородном шлейфе. SEM подтвердила присутствие избыточных концентраций гидроксидов  $\text{Fe}^{3+}$  на границе бескислородной

и кислородной зон. Также было найдено значительное количество ионообменного  $\text{Fe}^{2+}$  в отложениях, содержащих частицы Fe в виде покрытия на карбонатных фрагментах, что указывало на незначительное осаждение железистого кальцита в областях водоносного горизонта с повышенными концентрациями растворенного  $\text{Fe}^{2+}$  [121].

### 12.3. Поведение углеводов в бескислородной зоне

По мере того как анаэробная биodeградация DOC в шлейфе Bemidji становилась хорошо документированной, исследователи начинали сравнивать и противопоставлять поведение отдельных углеводородных компонентов в бескислородной зоне. Было проведено сравнение концентраций ряда моноароматических углеводов в образцах нефти и грунтовых вод, отобранных в пределах бескислородной зоны северной залежи [80]. Непосредственно ниже по потоку от нефтяного тела некоторые ароматические углеводороды (такие как бензол) находились в водных концентрациях, близких к ожидаемым в равновесных системах нефть–вода, и эти концентрации проявляли относительно небольшие колебания в течение девятимесячного периода (8–20%). Другие соединения (такие как толуол) имели водные концентрации значительно ниже прогнозируемого равновесного значения, и их концентрации показали значительно большие временные колебания (20–130%). По мере того как растворенные углеводороды перемещались через бескислородную зону шлейфа углеводородов в грунтовых водах, концентрации более стойких соединений, таких как бензол, снижались медленно, тогда как концентрации легкоразлагаемых соединений, таких как толуол, снижались быстро (рис. 12.4).

Это позволяет предположить, что состав летучих углеводородов в бескислородных грунтовых водах вблизи нефтяного тела регулируется балансом между скоростями растворения и удаления, причем только самые стойкие соединения достигали равновесия с нефтяной фазой. Степень миграции отдельных растворенных углеводородов через бескислородную зону вниз по потоку объяснялась не различиями сорбции, а контролем со стороны скоростей структурно-специфической биodeградации. Соединения, более устойчивые к анаэробной биodeградации, находились дальше от нефтяного тела.

Расход углеводов и протяженность шлейфа находились в зависимости от потока грунтовых вод, летучести специфических соединений, скоростей растворения и биodeградации, а также присутствия акцепторов электронов. Многолетние натурные исследования в Bemidji показали, что поведение углеводов эволюционирует со временем и одномоментное исследование углеводородного шлейфа может не дать адекватной информации относительно долговременного поведения шлейфа при природном источении.



Рис. 12.4. Концентрации в подземных водах выбранных соединений алкилбензола у северной залежи, демонстрирующие влияние селективной структурно-зависимой биodeградации углеводородных соединений на их присутствие в шлейфе [83]

### 13. СТИМУЛЯЦИЯ ПРИРОДНОЙ НЕФТЕОКИСЛЯЮЩЕЙ МИКРОФЛОРЫ

Начиная с 1970-х гг. ведется активный поиск способов интенсификации биологической деградации углеводов в воде и почве. Биологические методы разрушения углеводов используются в тех случаях, когда объем загрязнения слишком мал, чтобы применять механические средства сбора, но, с другой стороны, слишком велик, чтобы использовать загрязненные земли и воду в хозяйственных целях. В акваториях такому уровню соответствует нефтяная пленка толщиной до 1 мм, в почвах – содержание углеводов до 5% от веса почвы. Существуют два принципиальных подхода к биодegradации нефтяных углеводов в естественной среде: 1) стимуляция природной нефтеокисляющей микрофлоры путем создания оптимальных условий для ее развития (внесение азотно-фосфорных удобрений, аэрация и пр.) и 2) введение в загрязненную экосистему активных углеводородоокисляющих микроорганизмов наряду с добавками солей азота и фосфора. Оба подхода активно разрабатываются фирмами разных стран.

Развитие нефтеокисляющей микрофлоры в природной среде, подвергшейся нефтяному загрязнению, ограничивается следующими основными факторами: низкой температурой, недостатком биогенных элементов (прежде всего азота и фосфора), недостатком кислорода, избыточной кислотностью. Для водной среды наиболее существенны первые два фактора, тогда как для почвы значимы все. В исследованиях по стимуляции основополагающим является принцип создания оптимальных условий для развития природной нефтеокисляющей микрофлоры. Реализация этого принципа в водной среде сопряжена со значительными методическими трудностями, поскольку повысить температуру в акваториях практически невозможно. Таким образом, единственным путем стимуляции нефтеразрушающей микрофлоры в водной среде остается внесение азотно-фосфорных удобрений. Однако задача осложняется тем, что водорастворимые соединения азота и фосфора легко вымываются за пределы нефтяного пятна, что делает невозможным поддержание оптимальных для биодegradации концентраций этих соединений. Кроме того, увеличение содержания азота и фосфора в воде может привести к нежелательным последствиям, например к бурному развитию водорослей. Одним из путей решения этой проблемы является применение удобрений, покрытых парафиновой оболочкой, которая

не растворяется в воде, но растворяется в нефти. Однако при этом вместе с удобрениями вносится также некоторое количество углеводов. Позднее французские исследователи разработали смесь удобрений в виде эмульсии, состоящей из мочевины, лаурилфосфата и олеиновой кислоты [30].

Косвенное стимулирующее действие на биodeградацию углеводов в водной среде оказывают вещества с поверхностно-активными свойствами, если они не токсичны. Роль ПАВ заключается в превращении нефтяной пленки в мелкодисперсную эмульсию, что приводит к увеличению площади контакта нефтяных капель с бактериями и к улучшению аэрации. Кроме того, диспергаторы биологического происхождения (биосурфактанты) облегчают поступление гидрофобных соединений в клетки. Было установлено, что синтетические диспергаторы (финазол OSR-5, корексит 9527) более токсичны, чем сурфактанты микробного происхождения, которые в большинстве своем являются гликолипидами [30].

Что касается почвы, то здесь значительно больше возможностей для стимулирования природной нефтеокисляющей микрофлоры. Существенные успехи в этом направлении достигнуты в Германии, где разработана инженерная технология санации загрязненных почв [30]. В основу технологии положен принцип создания оптимальных условий для развития природного углеводородокисляющего микробиоценоза. Сюда входит внесение азотно-фосфорных удобрений, усиление аэрации и другие мероприятия. В процессе санации происходит селекция активных углеводородокисляющих бактерий, среди которых преобладают представители родов *Acinetobacter*, *Alcaligenes* и *Pseudomonas*.

В США разработана технология уничтожения жидких нефтяных отходов [30]. Стоки вывозят на большие грунтовые площадки, где они перемешиваются с верхним слоем почвы мощностью около 75 см. Нефть разрушается под действием бактерий. После обработки в течение определенного времени уплотненный материал, содержащий смесь почвы и остатков нефти, подвергается сушке. Весь цикл деградации при оптимальных условиях занимает 3 месяца. Каждое поле используется несколько раз в течение 3–5 лет. В 1984 г. объем обработанных стоков составил 2,5 млн баррелей.

Положительным качеством германской, американской и других технологий, направленных на стимуляцию природного процесса самоочищения, является также то, что они создают благоприятные условия для разрушения труднорастворимых углеводов, таких как полиароматические углеводороды и циклопарафины. Эти вещества, как известно, лучше разлагаются комплексом микроорганизмов, чем чистой культурой, благодаря включению процессов соокисления и кометаболизма.

В России в начале 1990-х годов были начаты исследования, касающиеся восстановления окружающей среды от нефтяного загрязнения. Специалистами ВНИГРИ и ВНИИСХМ, имеющими большой опыт работы

в области нефтяной и сельскохозяйственной микробиологии, геохимии и анализа нефти, нефтепродуктов и органического вещества и, что особенно важно, практической интродукции бактерий в почву, был разработан способ очистки и технология рекультивации нефтезагрязненных почвенных экосистем [49]. На основе углеводородоокисляющих бактерий создана серия биопрепаратов, которые, в отличие от большинства биопрепаратов, применяемых в российской практике нефтеочистных работ, не предусматривают высушивания углеводородоокисляющих бактерий. Естественная активность микроорганизмов усилена специально подобранными органическими и минеральными добавками. Биопрепараты прошли лабораторные и полевые испытания и показали высокую эффективность утилизации нефтяного загрязнения.

В процессе создания и испытания биопрепаратов российскими исследователями накоплен большой фактический материал, позволяющий судить о дифференцированном воздействии выделенных штаммов на НС при окислении нефтей и нефтепродуктов, об устойчивости к биодegradации отдельных компонентов нефти и о балансовой стороне утилизации микроорганизмами нефтяного загрязнения почв [46–48]. Было установлено, что одни и те же компоненты нефти в зависимости от физиологических особенностей углеводородоокисляющих бактерий подвергаются различной степени окисления. Как показали лабораторные исследования, испытанные штаммы углеводородоокисляющих микроорганизмов в оптимальных вариантах опытов окисляли (в процентах от первоначального содержания) керосин на 95,5%, дизельное топливо на 76, нефть на 40,6, мазут на 36,4%. Составляющие нефти и нефтепродуктов максимально окислялись: масла – 70,6%, метановые УВ – 70,4 (макс. 95,8%), ароматические УВ – 55,7 (макс. 87%) и *n*-алканы на 99% (табл. 13.1).

Было проведено исследование биодegradации углеводородов нефти плазмидосодержащими микроорганизмами-деструкторами и разработан микробный консорциум как основа биопрепарата для очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и НП [10]. Впервые продемонстрировано,

Т а б л и ц а 13.1

Степень утилизации составляющих нефти различными штаммами микроорганизмов в лабораторных условиях [49]

Штамм	Утилизация, % от исходного содержания				
	углеводороды			<i>n</i> -алканы	<i>n</i> -алканы + изпреноиды
	метановые	нафтеновые	ароматические		
№ 1	70,4	27,4	51,0	99,0	72,1
№ 2	61,1	34,3	–	95,5	83,9
№ 3	36,9	–	55,7	61,1	49,5

что присутствие кatabолических плазмид в штаммах-деструкторах увеличивает степень деградации нефти и способствует приросту биомассы плазмидосодержащих штаммов по сравнению с бесплазмидными бактериями. Как основа биопрепарата для биоремедиации почвенных и водных экосистем, загрязненных нефтью и НП, создана микробная ассоциация, которая состоит из штаммов-деструкторов родов *Rhodococcus*, *Pseudomonas* и *Acinetobacter*, содержащих кatabолические плазмиды. Бактерии этого микробного консорциума способны к деградации углеводородов нефти при концентрации до 30% в температурном диапазоне 4–42°C в присутствии 5% соли при pH от 4 до 10 [10].

Таким образом, активизация процессов естественного самоочищения, в основе которого лежит деятельность углеводородокисляющих микроорганизмов, приводит к быстрому разрушению нефтяных углеводородов и экономически целесообразна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной процесс изменения состава нефтяных соединений при фильтрации в почвах и горных породах – это адсорбционно-хроматографическое распределение. Процесс фильтрации нефти через глинистые породы находится в тесной связи с ее плотностью. Вязкая нефть не фильтруется через чистые глинистые породы, в фильтрат проходит только более легкая и маловязкая нефть. Песчаные породы не одинаково изменяют состав мигрирующей нефти: кварцевые песчаники, в силу слабых адсорбционных свойств, практически не изменяют состав нефти в отличие от глинистых песчаников. В случае пелитоморфных известняков фильтрация нефти через карбонатные породы не происходит. Кристаллические известняки проницаемы для нефти при давлении выше 5,9 МПа; органо-обломочные, органогенные и обломочные известняки и доломиты проницаемы для нефти при давлениях начиная от сотых долей МПа.

В ходе фильтрации изменяется состав и тип нефти. На эти изменения нефтяных соединений в ходе миграции влияют температура, градиенты давления и вещественный состав пород. С увеличением температуры и давления возрастает число углеродных атомов в парафиновых цепях и снижается степень циклизации в усредненных молекулах как в парафиново-нафтеновых, так и в ароматических УВ мигрировавшей нефти.

Ключевую роль в самоочищении окружающей среды от нефтяного загрязнения играют биохимические процессы, протекающие с участием микроорганизмов. Только благодаря им происходит полный распад нефти до простых соединений, легко включающихся в общий круговорот веществ в водных экосистемах.

Интенсивность микробиологического разложения НС может существенно различаться в зависимости от сорта нефти или нефтепродукта. Свежая нефть оказывает токсическое воздействие на микроорганизмы, пока не испарятся ее летучие компоненты. При благоприятных условиях практически все остающиеся соединения, вплоть до самых тяжелых фракций, подвергаются биодеструкции. Ее скорость снижается в направлении *n*-алканы > олефины > моноароматические углеводороды > изоалканы > циклоалканы > ПАУ > смолисто-асфальтеновые соединения.

Скорость разложения нефтяных соединений зависит от концентрации и видового состава нефтеокисляющих микроорганизмов. Наиболее активно

в этом процессе участвуют бактерии родов *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, *Arthrobacter*, *Caulobacter*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Nocardia*.

При микробиальном окислении НУ образуются различные метаболитические промежуточные соединения, в том числе ароматические, алифатические и алициклические органические кислоты, фенолы и альдегиды – метаболиты, которые более растворимы, чем исходные нефтяные углеводороды. Содержание метаболитов зависит от развития окислительно-восстановительных условий и присутствия конечных акцепторов электронов, а также от строения исходных углеводородных соединений. Биodeградация НУ проходит в присутствии конечных акцепторов электронов, например кислорода, нитратов, сульфатов, железа, марганца,  $\text{CH}_4$ . Акцепторы постепенно истощаются, что приводит к замедлению биodeградации загрязняющих веществ. В результате метаболиты нефти могут накапливаться в течение многих лет, и это является причиной длительного сохранения в подземных водах шлейфов нефтяного происхождения.

Наиболее эффективно деградация углеводородов проходит при восстановлении железа (III). Когда  $\text{Fe}^{+3}$  истощается, преобладающим анаэробным процессом биodeградации становится метаногенез. Метаногенная биodeградация не столь эффективна при удалении углеводородных соединений, как восстановление железа, и в шлейфе загрязнения наблюдается повышение содержания углеводородов. Таким образом, процесс биodeградации замедляется. Со временем условия в водоносном горизонте изменяются так, что подземные воды содержат больше окисленных продуктов деградации углеводородов и восстановленных форм железа, марганца и азота. Увеличение содержания восстановленного железа и изменение щелочных условий приводит к образованию минеральных форм  $\text{Fe(II)}$  и накоплению его в осадках. При последующем изменении окислительно-восстановительных условий происходит окисление  $\text{Fe(II)}$ , что становится толчком для возрождающегося процесса биodeградации с участием железа (III). В результате формируется вторичное загрязнение.

Присутствие в системе акцептора электронов, такого как оксиды  $\text{Fe(III)}$ , оказывает значительное влияние на миграцию углеводородов от источника загрязнения сырой нефтью. Изучение изменений в распределении этого акцептора электронов в масштабе шлейфа дает представление о развитии биогеохимических зон и эволюции шлейфа метаболитов. Этот тип информации необходим для прогнозирования длительного воздействия разливов углеводородов на химический состав водоносных горизонтов и для оценки потенциала миграции углеводородов через водоносный горизонт.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдрахманов Р. Ф., Лешан И. Ю., Ахметов Р. М.* Мониторинг подземных вод зоны активного водообмена в нефтедобывающих районах Башкортостана // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 1242–1248.
2. *Алимбетова А. В.* Углеводородоокисляющие микроорганизмы, выделенные из нефтезагрязненных почв Кумкольского месторождения Кызылординской области, и оценка их деградационного потенциала : дис. ... д-ра филос. наук / Казахский национальный университет им. аль-Фараби. – Алматы, 2018. – 116 с.
3. *Антонова И. А., Гуман О. М., Макаров А. Б.* Проблемы органического загрязнения промышленных территорий и их реабилитации // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4. – С. 376–383.
4. *Ахметжанова З. Х.* Миграционные потоки загрязнений в эколого-ландшафтных геохимических системах Казахстанского Прикаспия // Приоритетные научные направления: от теории к практике. – 2013. – № 5. – С. 11–17.
5. *Баландина А. В., Кузнецов Д. Б., Бурдова Л. В.* Самовосстановление нефтезагрязненных почв // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 4. – С. 85–88.
6. *Белоусова А. П., Галактионова О. В., Шмаков А. И.* Оценка техногенного влияния нефтедобычи на формирование водно-солевого режима в системе почва–грунтовые воды // Водные ресурсы. – 1997. – Т. 24, № 3. – С. 352–360.
7. *Белоусова И. А., Костерин А. В.* Защитные свойства трещиновато-пористой зоны аэрации при загрязнении грунтовых вод углеводородными жидкостями // Водные ресурсы. – 2004. – № 2. – С. 242–246.
8. *Беляев С. С., Розанова Е. П., Борзенков И. А., Чарахчьян И. А., Миллер Ю. М., Соколов М. Ю., Иванов М. В.* Особенности микробиологических процессов в заводняемом нефтяном месторождении Среднего Приобья // Микробиология. – 1990. – Т. 59, № 6. – С. 1075–1081.
9. *Боревский Б. В., Закутин В. П., Палкин С. С., Палкин С. В.* Обоснование возможности совместной эксплуатации Усольского месторождения питьевых подземных вод и нефтяных месторождений, расположенных на его границах // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 10. – С. 17–23.
10. *Ветрова А. А.* Биодegradация углеводородов нефти плазмидосодержащими микроорганизмами-деструкторами : автореф. дис. ... канд. биол. наук / Биологический ф-т МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 2010. – 26 с.
11. *Воронин В. Л., Невечера И. К.* Изменения макрокомпонентного состава подземных вод как индикатор их нефтяного загрязнения // Ломоносовские чтения, секция «Геология», подсекция «Актуальные проблемы инженерно-геологических, гидрогеологических и геоэкологических исследований и возможности их решения современными геофизическими методами». – 2003. – URL: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1169108> (дата обращения: 15.02.2019).

12. *Габов Д. Н., Безносиков В. А., Кондратенко Б. М.* Полициклические ароматические углеводороды в подзолистых и торфянисто-подзолисто-глеевых почвах фоновых ландшафтов // Почвоведение. – 2007. – № 3. – С. 282–291.
13. *Габов Д. Н., Безносиков В. А., Кондратенко Б. М., Яковлева Е. В.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах техногенных ландшафтов // Геохимия. – 2010. – № 6. – С. 606–617.
14. *Гайнутдинов М. З., Храмов И. Т., Гилязов М. Ю.* Влияние нефтяного загрязнения почвы на ее плодородие // Тез. докл. X науч. конф. почвоведов, агрохимиков и земледельцев Южного Урала и Поволжья. – Уфа, 1982. – С. 232–233.
15. *Галицкая И. В., Позднякова И. А.* К проблеме загрязнения подземных вод и пород зоны аэрации нефтепродуктами и ПАУ на городских территориях // Геоэкология. – 2011. – № 4. – С. 337–343.
16. *Галишев М. А., Бельшина Ю. Н., Фаргиев М. А.* Регрессионная модель перераспределения нефтяного загрязнения между гранулометрическими фракциями почвы // Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. – 2015. – № 2. – 5 с.
17. *Геннадиев А. Н., Цибарт А. С.* Факторы и особенности накопления пирогенных полициклических ароматических углеводородов в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий // Почвоведение. – 2013. – № 1. – С. 32–40.
18. *Гольдберг В. М., Газда С.* Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. – М. : Недра, 1984. – 262 с.
19. *Гольдберг В. М., Путилина В. С.* Процессы самоочищения поверхностных вод от нефтяного загрязнения // Геоэкологические исследования и охрана недр : обзор. информ. / АОЗТ «Геоинформмарк». – 1996. – Вып. 2. – 19 с.
20. *Гумеров Р. С., Абзалов Р. З., Мамлеев Р. А.* Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды : обзор. информ. // Борьба с коррозией и защита окружающей среды / ВНИИОЭНГ. – 1987. – Вып. 6. – 55 с.
21. *Дашко Р. Э., Ланге И. Ю.* Прогнозирование изменения несущей способности песчано-глинистых грунтов в процессе их контаминации нефтепродуктами // Записки Горного института. – 2015. – Т. 211. – С. 16–21.
22. Динамика и прогноз загрязнения океанических вод. Т. 1. / под ред. *А. И. Сиимонова*. – Л. : Гидрометеоздат, 1985. – 145 с.
23. *Жузе Т. П.* Миграция углеводородов в осадочных породах. – М. : Недра, 1986. – 188 с.
24. *Звягинцева И. С.* Деградация нефтяных масел некардиоподобными бактериями // Микробиология. – 2001. – Т. 70, № 3. – С. 270–276.
25. *Зеленкова Н. Ф., Аринбасаров М. У.* Анализ продуктов микробиологической деградации толуола методом обращено-фазной жидкостной хроматографии // Прикладная биохимия и микробиология. – 2003. – Т. 39, № 2. – С. 199–201.
26. *Измайлов В. В.* Трансформация нефтяных пленок в системе океан–лед–атмосфера. – Л. : Гидрометеоздат, 1988. – 145 с.
27. *Израэль Ю. А., Цыбань А. З.* Антропогенная экология океана. – Л. : Гидрометеоздат, 1989. – 528 с.
28. *Казеннов С. М., Арбузов А. И., Ковалевский Ю. В.* Воздействие объектов нефтепродуктообеспечения на геологическую среду // Геоэкология. – 1998. – № 1. – С. 54–74.
29. *Коронелли Т. В.* Микробиологическая деградация углеводородов и ее экологические последствия // Биологические науки. – 1982. – № 3. – С. 5–12.

30. *Коронелли Т. В.* Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 579–585.
31. *Косткина А. Д.* Экологические проблемы безопасности использования подземных вод для обеспечения питьевых нужд населения г. Комсомольск-на-Амуре // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 8. – С. 51–52.
32. *Красильников П. А., Середин В. В., Леонович М. Ф.* Исследование распределения углеводов по разрезу грунтового массива // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – С. 3100–3104.
33. *Кржижж Л., Паиковский И. С.* Нефтезагрязненные подземные воды: санация или самоочистка? // Экология производства. – 2007. – № 12. – С. 50–53.
34. *Кузнецов А. Н.* Закономерности трансформации нефтяного загрязнения в водных экосистемах : автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – Ростов-на-Дону, 2005. – 27 с.
35. *Курапов А. А., Умербаева Р. И., Гриднева В. В.* Микроорганизмы в процессах деструкции нефти в водоемах // Юг России: экология, развитие. – 2010. – № 4. – С. 86–88.
36. *Ланге И. Ю.* Инженерно-геологический анализ и оценка изменения несущей способности дисперсных грунтов при их контаминации нефтепродуктами : дис. ... канд. геол.-мин. наук / Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». – СПб., 2016. – 234 с.
37. *Леднев А. В.* Влияние нефтяного загрязнения на физико-химические свойства дерново-подзолистой суглинистой почвы // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. – 2006. – № 8. – С. 90–94.
38. *Милешина А. Г., Калинин М. Л., Сафонова Т. И.* Изменение нефтей при фильтрации через породы. – М. : Недра, 1983. – 175 с.
39. *Мионов О. Г.* Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. – Л. : Гидрометеиздат, 1985. – 127 с.
40. *Острожская Е. Е.* О загрязнении грунтовых вод Краснодарского края токсичными нефтепродуктами // Научный вестник Южного института менеджмента. – 2015. – № 2. – С. 4–6.
41. *Павленко Н. И., Хенкина Л. М., Бега З. М.* Эмульгирующая активность углеводородсваивающих микроорганизмов // Микробиологический журнал. – 1994. – Т. 56, № 1. – С. 90–91.
42. *Павлик Е. Д.* Прогнозирование процессов деструкции нефтяных загрязнений в природной среде с использованием математических моделей : дис. ... канд. техн. наук. – Ростов-на-Дону, 1999. – 193 с.
43. *Пархоменко А. Н.* Влияние загрязнения нефтепродуктами и серой на микрофлору почв аридной зоны (на примере Астраханской области) : автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Уфа, 2011. – 22 с.
44. *Патин С. А.* Нефть и экология континентального шельфа. – М. : Изд-во ВНИРО, 2001. – 247 с.
45. *Платица В.* Биологические последствия нефтяного загрязнения // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. Вып. 6. – Л. : Гидрометеиздат, 1988. – С. 210–220.
46. *Розозина Е. А., Хотянович А. В.* Биорекреация нефтезагрязненных почвенных и водных экосистем // Поиски нефти, нефтяная индустрия и охрана окружающей среды : докл. 1-й Всерос. конф. 17–22 апреля 1995. – СПб. : ВНИГРИ. – 1995. – С. 131–136.

47. *Рогозина Е. А., Архангельская Р. А., Свечина Р. М.* Модели изменения различных типов почв под действием углеводородного загрязнения // Новые идеи, теоретические обобщения и методические решения в нефтяной геологии. – СПб. : Недра, 2004. – С. 131–139.
48. *Рогозина Е. А., Калимуллина Г. М.* Мониторинг эффективности утилизации микроорганизмами нефтяного загрязнения почвы // Нефтегазгеологические исследования и вопросы рационального освоения углеводородного потенциала России. – СПб. : ВНИГРИ, 2009. – С. 264–277.
49. *Рогозина Е. А.* Геохимические изменения в составе нефтей при биодegradации // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 4. – С. 63–68.
50. *Розанова Е. П., Назина Т. Н.* Углеводородокисляющие бактерии и их активность в нефтяных пластах // Микробиология. – 1982. – Т. 51, № 2. – С. 342–348.
51. *Рябов В. Д.* Химия нефти и газа : 2-е изд. – М. : Техника, 2004. – 287 с.
52. *Саркисов Г. А., Григорьева И. Ю.* Оценка влияния углеводородного загрязнения дисперсных грунтов на их влажностные характеристики // Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи. Вып. 18. – М. : РУДН, 2016. – С. 420–424.
53. *Синельников В. Е.* Механизм самоочищения водоемов. – М. : Стройиздат, 1980. – 112 с.
54. *Скрипко Т. В.* Физико-механическая и химическая диагностика нефтяного загрязнения почвы // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 8. – С. 52–53.
55. *Солнцева Н. П.* Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. – М. : Изд-во МГУ, 1998. – 376 с.
56. *Сорокоумова Я. В., Расторгуев А. В.* Характеристика углеводородного загрязнения и рекомендации по усовершенствованию мониторинга вблизи нефтеперерабатывающего завода // Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи. Вып. 18. – М. : РУДН, 2016. – С. 425–428.
57. *Сотникова Е. Г., Липатов Д. Н.* Миграция углеводородов нефти в почвах северо-востока острова Сахалин // Вестник Московского университета. Сер. 17. Почвоведение. – 2010. – № 1. – С. 35–42.
58. *Сыркин А. М., Мовсумзаде Э. М.* Основы химии нефти и газа. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2002. – 109 с.
59. *Фаргиев М. А.* Методика изучения перераспределения нефтяного загрязнения в фазах почв при анализе чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса : дис. ... канд. техн. наук / Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России. – СПб., 2015. – 121 с.
60. *Фахутдинов А. А., Сафарова В. И., Ткачев В. Ф., Магасумова А. Т., Шайдулина Г. Ф., Сафаров А. М., Колчина А. А., Шихова Л. К., Теплова Г. И.* Влияние объектов нефтедобычи и нефтепереработки на качество природных вод // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15, № 1. – С. 87–93.
61. *Хаустов А. П., Редина М. М.* Трансформации нефтяных загрязнений геологической среды под влиянием живого вещества // Нефть. Газ. Новации. – 2013. – № 10. – С. 22–30.
62. *Цомбуева Б. В.* Техногенное загрязнение почв в зоне влияния нефтедобывающего комплекса республики Калмыкия // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – 8 с.

63. Штамм Е. В., Батовская Л. О., Скурлатов Ю. И., Зенн П. Т. Роль микроводорослей в регуляции содержания перекиси водорода в природных водах // Поведение пестицидов и химикатов в окружающей среде. – Л. : Гидрометеоздат, 1991. – С. 280–292.
64. Abed R. M. M., Köster J. The direct role of aerobic heterotrophic bacteria associated with cyanobacteria in the degradation of oil compounds // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2005. – Vol. 55, № 1. – P. 29–37.
65. Alvarez P. J. J., Anid P. J., Vogel T. M. Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material // Biodegradation. – 1991. – Vol. 2, № 1. – P. 43–51.
66. Amos R. T., Bekins B. A., Cozzarelli I. M., Voytek M. A., Kirshstein J. D., Jones E. J. P., Blowes D. W. Evidence for iron-mediated anaerobic methane oxidation in a crude oil-contaminated aquifer // Geobiology. – 2012. – Vol. 10, № 6. – P. 506–517.
67. Baedecker M. J., Cozzarelli I. M., Eganhouse R. P. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater // Applied Geochemistry. – 1993. – Vol. 8, № 6. – P. 569–586.
68. Bekins B. A., Cozzarelli I. M., Erickson M. L., Steenson R. A., Thorn K. A. Crude oil metabolites in groundwater at two spill sites // Groundwater. – 2016. – Vol. 54, № 5. – P. 681–691.
69. Bennett P. C., Siegel D. E., Baedecker M. J., Hult M. F. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – I. Hydrogeology and inorganic geochemistry // Applied Geochemistry. – 1993. – Vol. 8, № 6. – P. 529–549.
70. Booth A. M., Sutton P. A., Lewis C. A., Lewis A. C., Scarlett A., Chau W., Widdows J., Rowland S. J. Unresolved complex mixtures of aromatic hydrocarbons: Thousands of overlooked persistent, bioaccumulative, and toxic contaminants in mussels // Environmental Science & Technology. – 2007. – Vol. 41, № 2. – P. 457–464.
71. Cerniglia C. E. Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons // Advances in Applied Microbiology. – 1984. – Vol. 30. – P. 31–37.
72. Chaillan F., Chaineau C. H., Point V., Saliot A., Oudot J. Factors inhibiting bioremediation of soil contaminated with weathered oils and drill cuttings // Environmental Pollution. – 2006. – Vol. 144, № 1. – P. 255–265.
73. Chang B. V., Chang J. S., Yuan S. Y. Degradation of phenanthrene in river sediment under nitrate-reducing conditions // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2001. – Vol. 67, № 6. – P. 898–905.
74. Chaplin B. P., Delin G. N., Lahvis M. A., Baker R. Long term evolution of biodegradation and volatilization rates in a crude-oil-contaminated aquifer // Bioremediation Journal. – 2002. – Vol. 6, № 3. – P. 237–255.
75. Chikere C. B., Okpokwasili G. C., Chikere B. O. Monitoring of microbial hydrocarbon remediation in the soil // 3 Biotech. – 2011. – № 1. – P. 117–138.
76. Cousins I. T., Gevao B., Jones K. C. Measuring and modeling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I: PCB and PAHs soils care data // Chemosphere. – 1999. – Vol. 39, № 14. – P. 2507–2518.
77. Cozzarelli I. M., Baedecker M. J., Eganhouse R. P., Goerlitz D. F. The geochemical evolution of low-molecular-weight organic acids derived from the degradation of petroleum contaminants in groundwater // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – Vol. 58, № 2. – P. 863–877.
78. Cozzarelli I. M., Bekins B. A., Baedecker M. J., Aiken G. R., Eganhouse R. P., Tuccillo M. E. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume // Journal of Contaminant Hydrology. – 2001. – Vol. 53, № 3–4. – P. 369–385.

79. *Delin G. N., Essaid H. I., Cozzarelli I. M., Lahvis M. H., Bekins B. A.* Ground water contamination by crude oil near Bemidji, Minnesota: U.S. Geological Survey Fact Sheet 084-98. – USGS, 1998. – URL: [http://pstrust.org/docs/usgs\\_doc1.pdf](http://pstrust.org/docs/usgs_doc1.pdf) (дата обращения: 15.02.2019).
80. *Eganhouse R. P., Dorsey T. F., Phinney C. S., Westcott A. M.* Processes affecting the fate of monoaromatic hydrocarbons in an aquifer contaminated by crude oil // *Environmental Science & Technology*. – 1996. – Vol. 30, № 11. – P. 3304–3312.
81. *Eizenhut E.* Gesteinsabhängigkeit bei Auswirkung von Olunfällen // *Gesundheits-Ingenieur*. – 1969. – Vol. 90, № 2. – P. 49–51.
82. *Enell A., Reichenberg F., Warfvinge P., Ewald G.* A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 54, № 6. – P. 707–715.
83. *Essaid H. I., Bekins B. A., Herkelrath W. N., Delin G. N.* Crude oil at the Bemidji site: 25 years of monitoring, modeling, and understanding // *Ground Water*. – 2011. – Vol. 49, № 5. – P. 706–726.
84. *Fan W., Yang Y. S., Du X. Q., Lu Y., Yang M. X.* Finger-printing biodegradation of petroleum contamination in shallow groundwater and soil system using hydrobiogeochemical markers and modeling support // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2011. – Vol. 220, № 1–4. – P. 253–263.
85. *Farhadian M., Vachelard C., Duchez D., Larroche C.* In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99, № 13. – P. 5296–5308.
86. *Gao B., Wang X., Zhao J., Sheng G.* Sorption and cosorption of organic contaminant on surfactant-modified soils // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 43, № 8. – P. 1095–1102.
87. *Huesemann M. H., Hausmann T. S., Fortinau T. J.* Assessment bioavailability limitations during slurry biodegradation of petroleum hydrocarbons aged soils // *Environmental Toxicology & Chemistry*. – 2003. – Vol. 22, № 12. – P. 2853–2860.
88. *Isaacson P. J., Sawhney B. L.* Sorption and transformation of phenols on clay surfaces: effect of exchangeable cations // *Clay Minerals*. – 1983. – Vol. 18, № 3. – P. 253–265.
89. *Leahy J. G., Colwell R. R.* Microbial degradation of hydrocarbons in the environment // *Microbiology Reviews*. – 1990. – Vol. 54, № 3. – P. 305–315.
90. *Lewan M. D., Warden A., Dias R. F., Lowry Z. K., Hannah T. L., Lillis P. G., Kokaly R. F., Hoefen T. M., Swayze G. A., Mills C. T., Harris S. H., Plumlee G. S.* Asphaltene content and composition as a measure of Deepwater Horizon oil spill losses within the first 80 days // *Organic Geochemistry*. – 2014. – Vol. 75. – P. 54–60.
91. *Li M. H., Wang T. H., Teng S. P.* Experimental and numerical investigations of effect of column length on retardation factor determination: a case study of cesium transport in crushed granite // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 162, № 1. – P. 530–535.
92. *Lovley D. R., Coates J. D., Woodward J. C., Phillips E. J. P.* Benzene oxidation coupled to sulfate reduction // *Applied & Environmental Microbiology*. – 1995. – Vol. 61, № 3. – P. 953–958.
93. *Lovley D. R.* Cleaning up with genomics: applying molecular biology to bioremediation // *Nature Reviews Microbiology*. – 2003. – Vol. 1, № 1. – P. 35–44.
94. *Lundegard P. D., Sweeney R. E.* Total petroleum hydrocarbons in groundwater – Evaluation of nondissolved and nonhydrocarbon fractions // *Environmental Forensics*. – 2004. – Vol. 5, № 2. – P. 85–95.

95. *Maki H., Sasaki T., Harayama S.* Photo-oxidation of biodegraded crude oil and toxicity of the photo-oxidized products // *Chemosphere.* – 2001. – Vol. 44, № 5. – P. 1145–1151.
96. *Mao D., Lookman R., van de Weghe H., Weltens R., Vanermen G., de Brucker N., Diels L.* Combining HPLC-GCXGC, GCXGC/ToF-MS, and selected ecotoxicity assays for detailed monitoring of petroleum hydrocarbon degradation in soil and leaching water // *Environmental Science & Technology.* – 2009. – Vol. 43, № 20. – P. 7651–7657.
97. *Melbye A. G., Brakstad O. G., Hokstad J. N., Gregersen I. K., Hansen B. H., Booth A. M., Rowland S. J., Tollefsen K. E.* Chemical and toxicological characterization of an unresolved complex mixture-rich biodegraded crude oil // *Environmental Toxicology & Chemistry.* – 2009. – Vol. 28, № 9. – P. 1815–1824.
98. *Mishra S., Jyot J., Kuhad R., Lai B.* Evaluation of inoculum addition to stimulate in situ bioremediation of oily sludge contaminated soil // *Applied & Environmental Microbiology.* – 2001. – Vol. 67, № 4. – P. 1675–1682.
99. *Mohajeri L., Aziz H. A., Isa M. H., Zahed M. A., Mohajeri S.* Ex-situ bioremediation of crude oil in soil, a comparative kinetic analysis // *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology.* – 2010. – Vol. 85, № 1. – P. 54–58.
100. *Mortland M. M., Halloran L. J.* Polymerization of aromatic molecules on smectite // *Soil Science Society of America Journal.* – 1976. – Vol. 40, № 3. – P. 367–370.
101. *Ng G.-H. C., Bekins B. A., Cozzarelli I. M., Baedecker M. J., Bennett P. C., Amos R. T.* A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN // *Journal of Contaminant Hydrology.* – 2014. – Vol. 164. – P. 1–15.
102. *Pineda-Fores G., Mesta-Howard A. M.* Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms // *Revista Latinoamericana de Microbiología.* – 2001. – Vol. 43, № 3. – P. 143–150.
103. *Revesz K., Coplen T. B., Baedecker M. J., Glynn P. D., Hult M. F.* Methane production and consumption monitored by stable H and C isotope ratios at a crude oil spill site, Bemidji, Minnesota // *Applied Geochemistry.* – 1995. – Vol. 10, № 5. – P. 505–516.
104. *Rojo F.* Degradation of alkanes by bacteria // *Environmental Microbiology.* – 2009. – Vol. 11, № 10. – P. 2477–2490.
105. *Scott A. C., Mackinnon M. D., Fedorak P. M.* Naphthenic acids in Athabasca oil sands tailings waters are less biodegradable than commercial naphthenic acids // *Environmental Science & Technology.* – 2005. – Vol. 39, № 21. – P. 8388–8394.
106. *Shuttleworth K. L., Cerniglia C. E.* Bacterial degradation of low concentration of phenanthrene and inhibition by naphthalene // *Microbial Ecology.* – 1996. – Vol. 31, № 3. – P. 305–317.
107. *Sims J. I., Sims R. N., Matthews J. E.* Approach to bioremediation of contaminated soil // *Hazardous Waste & Hazardous Materials.* – 1990. – Vol. 7, № 2. – P. 117–149.
108. *Stenson R., Hellmann-Blumberg U., Elias D., Brown K., Fry N., Naugle A., Meillier L., Prowell C.* Petroleum Metabolites. Literature Review and Assessment Framework: Technical Resource Document / San Francisco Bay Regional Water Quality Control Board. – 2016. – 56 p. – URL: [http://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/publications\\_forms/documents/SF\\_WB\\_Petroleum\\_Metabolites.pdf](http://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/publications_forms/documents/SF_WB_Petroleum_Metabolites.pdf) (дата обращения: 15.02.2019).
109. *Sutherland J. B., Rafil F., Khan A. A., Cerniglia C. E.* Mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon degradation // *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals.* – N. Y. : Willey-Liss, Inc. – 1995. – P. 269–306.

110. *Thorn K. A., Aiken G. R.* Biodegradation of crude oil into nonvolatile organic acids in a contaminated aquifer near Bemidji, Minnesota // *Organic Geochemistry*. – 1998. – Vol. 29, № 4. – P. 909–931.
111. *Thouand G., Bauda P., Oudot J., Kirsch G., Sutton C., Vidahe S.* Laboratory evaluation of crude oil biodegradation with commercial or natural microbial inocula // *Canadian Journal of Microbiology*. – 1999. – Vol. 45, № 2. – P. 106–115.
112. *Totsche K. U., Kögel-Knabner I.* Mobile organic sorbent affected contaminant transport in soil: Numerical case studies for enhanced and reduced mobility // *Vadose Zone Journal*. – 2004. – Vol. 3, № 3. – P. 352–367.
113. *Tuccillo M. E., Cozzarelli I. M., Herman J. S.* Iron reduction in the sediments of a hydrocarbon-contaminated aquifer // *Applied Geochemistry*. – 1999. – Vol. 14, № 5. – P. 655–667.
114. *Van Hamme J. D., Singh A., Ward O. P.* Recent advances in petroleum microbiology // *Microbiology & Molecular Biology Reviews*. – 2003. – Vol. 67, № 4. – P. 503–549.
115. *Wang T. S. C., Li S. W., Ferng Y. L.* Catalytic polymerization of phenolic compounds of clay minerals // *Soil Science*. – 1978. – Vol. 126, № 1. – P. 15–21.
116. *Watson J. S., Jones D. M., Swannell R. P. J., van Duin A. C. T.* Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes // *Organic Geochemistry*. – 2002. – Vol. 33, № 10. – P. 1153–1169.
117. *Wen M., Ma Z., Jiang P.* Study on redox zones of petroleum hydrocarbon contamination in groundwater environment // *Advances in Materials, Machinery, Electronics (AMME 2017)*. – AIP Publishing, 2017. – P. 040025-1–040025-7. – (*AIP Conference Proceedings*. Vol. 1820).
118. *Williams S. D., Ladd D. E., Farmer J. J.* Fate and transport of petroleum hydrocarbons in soil and ground water at Big South Fork National River and Recreation Area, Tennessee and Kentucky, 2002–2003: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005-5104. – Reston, Virginia: USGS, 2006. – 29 p. – URL: <https://pubs.usgs.gov/sir/2005/5104/PDF/SIR20055104.pdf> (дата обращения: 15.02.2019).
119. *Yang M., Yang Y. S., Du X., Cao Y., Lei Y.* Fate and transport of petroleum hydrocarbons in vadose zone: Compound-specific natural attenuation // *Water, Air & Soil Pollution*. – 2013. – Vol. 224, № 3, art. 1439. – 14 p.
120. *Yuan S. Y., Chang J. S., Yen J. H., Chang B.-V.* Biodegradation of phenanthrene in river sediment // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 43, № 3. – P. 273–278.
121. *Zachara J. M., Kukkadapu R. K., Gassman P. L., Dohnalkova A., Fredrickson J. K., Anderson T.* Biogeochemical transformation of Fe minerals in a petroleum-contaminated aquifer // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68, № 8. – P. 1791–1805.
122. *Zemo D. A., O'Reilly K. T., Mohler R. E., Tiwary A. K., Magaw R. I., Synowiec K. A.* Nature and estimated human toxicity of polar metabolite mixtures in groundwater quantified as TPHd/DRO at biodegrading fuel release sites // *Groundwater Monitoring & Remediation*. – 2013. – Vol. 33, № 4. – P. 44–56.
123. *Zemo D. A., O'Reilly K. T., Mohler R. E., Magaw R. I., Devine C. E., Ahn S., Tiwary A. K.* Life cycle of petroleum biodegradation metabolite plumes, and implications for risk management at fuel release sites // *Integrated Environmental Assessment & Management*. – 2017. – Vol. 13, № 4. – P. 714–727. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ieam.1848/epdf> (дата обращения: 16.06.2019).

124. Zylstra G. J., Wang X. P., Kirn E., Didolcar V. A. Cloning and analysis of the genes for polycyclic aromatic hydrocarbon degradation // Recombinant DNA technology II. Annals of the New York Academy of Sciences. – 1994. – Vol. 721. – P. 386–398.

## СОКРАЩЕНИЯ

БПК	биологическое потребление кислорода
КЭАП	конечный электроакцепторный процесс
НП	нефтепродукты
НС	нефтяные соединения
НУ	нефтяные углеводороды
ПАВ	поверхностно-активные вещества
ПАУ	полициклические ароматические углеводороды
РОВ	растворенное органическое вещество
УВ	углеводороды
ХПК	общее химическое потребление кислорода
Ars	ароматические соединения
Asp	асфальтены
ВТЕХ	бензол, толуол, этилбензол, ксилолы
ChA	цепные алканы
CyA	циклоалканы
DIC	растворенный неорганический углерод
DO	растворенный кислород
DOC	растворенный органический углерод
MOS	подвижные органические сорбенты
NVDOC	нелетучий DOC
UCM	нераспознанная сложная смесь

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Путилина Вера Сергеевна – ведущий научный сотрудник ИГЭ РАН,  
кандидат химических наук,  
тел. (495) 607-78-73,  
e-mail: putili@rambler.ru
- Галицкая Ирина Васильевна – заведующая лабораторией гидрогео-  
экологии ИГЭ РАН, доктор геолого-  
минералогических наук,  
тел. (495) 607-82-84,  
e-mail: galgeoenv@mail.ru
- Юганова Татьяна Игоревна – старший научный сотрудник ИГЭ РАН,  
тел. (495) 607-78-73,  
e-mail: tigryu@gmail.com

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕФТИ.....	4
1.1. Органические компоненты.....	4
1.2. Неорганические компоненты .....	6
1.3. Растворимость нефтяных углеводородов .....	6
2. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИНФИЛЬТРАЦИИ В ПОЧВАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ.....	12
2.1. Особенности инфильтрации нефти через различные горные породы .....	12
2.1.1. Глинистые породы .....	13
2.1.2. Песчаные породы .....	17
2.1.3. Карбонатные породы.....	18
2.2. Изменение состава бензиновой фракции .....	26
2.3. Изменение индивидуального состава <i>n</i> -парафинов .....	28
3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ЗОНЫ АЭРАЦИИ .....	32
3.1. Глубина проникновения нефтяных соединений в зону аэрации .....	32
3.2. Удерживающая способность почв и пород при инфильтрации нефтяных углеводородов в зоне аэрации.....	35
3.3. Механизм сорбции нефтяных соединений .....	39
4. ПОСТУПЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ.....	42
5. САМООЧИЩЕНИЕ ПОЧВ И ПОРОД .....	46
5.1. Физико-химические процессы самоочищения .....	46
5.2. Биодegradация нефтяных соединений. Окислительно-восстановительные процессы .....	47
5.3. Штаммы микроорганизмов, способных перерабатывать нефтяные углеводороды.....	49
5.4. Механизмы биодegradации нефтяных углеводородов .....	50
5.5. Изменение типа нефти при биодegradации .....	51
6. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ ПРИ САМООЧИЩЕНИИ ПОЧВ И ПОРОД. ЭТАПЫ САМООЧИЩЕНИЯ .....	55

7. САМООЧИЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД .....	59
7.1. Процессы и механизмы самоочищения вод .....	60
7.2. Условия протекания процессов самоочищения вод .....	61
8. СРАВНЕНИЕ АЭРОБНОЙ И АНАЭРОБНОЙ МИКРОБИАЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	64
9. ОСОБЕННОСТИ БИОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	69
9.1. <i>n</i> -Алканы .....	69
9.2. Циклоалканы и ароматические углеводороды .....	71
9.3. ПАУ .....	72
9.4. Смолы и асфальтены .....	73
10. СРАВНЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕ И ГРУНТОВЫХ ВОДАХ .....	75
11. МЕТАБОЛИТЫ .....	78
11.1. Формирование метаболитов .....	78
11.2. Дегградация метаболитов .....	80
11.3. Вторичные шлейфы метаболитов .....	81
11.4. Моделирование шлейфа метаболитов .....	82
11.5. Потенциал токсичности метаболитов .....	83
12. ФОРМИРОВАНИЕ ШЛЕЙФА НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ .....	86
12.1. Геохимические зоны .....	87
12.2. Временные изменения в шлейфе .....	89
12.3. Поведение углеводородов в бескислородной зоне .....	91
13. СТИМУЛЯЦИЯ ПРИРОДНОЙ НЕФТЕОКИСЛЯЮЩЕЙ МИКРОФЛОРЫ .....	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	97
ЛИТЕРАТУРА .....	99
СОКРАЩЕНИЯ .....	108
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....	109

Путилина Вера Сергеевна  
Галицкая Ирина Васильевна  
Юганова Татьяна Игоревна

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ  
В ПОЧВАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ, ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ.  
ЗАГРЯЗНЕНИЕ, ИНФИЛЬТРАЦИЯ, МИГРАЦИЯ, ДЕГРАДАЦИЯ.  
МЕТАБОЛИТЫ

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калужной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 5,2

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 3046, ЛИСА.