

© Л.П. ПАНИЧЕВА, Т.А. КРЕМЛЕВА, С.С. ВОЛКОВА

lpanicheva@list.ru, kreml-ta@yandex.ru, svolkova2008@mail.ru

УДК 556.461

АККУМУЛЯЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ В ФОНОВЫХ ВОДОЕМАХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

АННОТАЦИЯ. Для 22 малых фоновых озер различных природных зон Западной Сибири определена степень загрязнения нефтепродуктами вод и донных отложений, обусловленная процессами атмосферной и водной миграции. Показано, что содержание нефтепродуктов в донных отложениях фоновых озер может быть выше, чем в воде, в 218÷24667 раз. При этом способность донных отложений к аккумуляции нефтяных углеводородов зависит от содержания в них органического вещества. По результатам исследования особенностей распределения нефтепродуктов между водой и донными отложениями предложен механизм соосаждения коллоидных форм нефтепродуктов и малорастворимых гумусовых веществ, образующихся в процессе биохимической трансформации органического вещества в водной фазе водоема. Обратный процесс десорбции НП из донных отложений за счет пептизации мелкой фракции частиц твердой фазы и возврата УВ в водную фазу в виде микроэмульсии становится возможным только при совершении дополнительной работы. Однако содержание нефтепродуктов в воде при наличии контакта с донными отложениями, в которых депонируются значительные количества НП, не может быть ниже их молекулярной растворимости.

SUMMARY. This article determines the degree of oil pollution of waters and bottom sediments due to the processes of atmospheric and water migration for 22 small lakes in the background of various natural zones of West Siberia. It is shown that the oil content in the bottom sediments of the background lakes may be 218 ÷ 24667 times higher than in water. The capacity of bottom sediments to accumulate petroleum hydrocarbons depends on the content of organic matter in them. According to the results of the studies of the distribution of petroleum products between water and bottom sediments, a mechanism of co-deposition of colloidal forms of oil products and slightly soluble humus substances sparingly formed during the biochemical transformation of organic matter in the water phase of the pond has been offered. The reverse process of desorption of oil products from bottom sediments by peptizing small fraction of particles of the solid phase and the return of hydrocarbons in the water phase as micro emulsion is only possible due to performing additional work. However, petrochemicals content in water having a contact with bottom sediments, in which significant amounts of petroleum products are deposited, cannot be lower than their molecular solubility.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Природные воды, донные отложения, загрязнение, нефтяные углеводороды.

KEY WORDS. Natural waters, bottom sediments, pollution, petroleum hydrocarbons.

Введение. Актуальность геохимических исследований объектов окружающей среды в различных антропогенных ландшафтах Западной Сибири (ЗС) обусловлена как необходимостью теоретических обобщений по проблемам химического загрязнения окружающей среды, так и необходимостью оценки состояния окружающей среды и прогноза ее негативных изменений в условиях существующих и планируемых антропогенных воздействий.

В условиях интенсивного освоения нефтегазовых ресурсов ЗС ухудшение качества вод возможно не только в водоемах, подверженных антропогенному загрязнению, но и достаточно удаленных от источников загрязнения, что обусловлено вовлечением значительного количества органических загрязнителей, в том числе нефтяных углеводородов, в глобальный миграционный поток [1]. При соблюдении основных принципов исследования фоновых озер ЗС [2], включая принцип удаленности от каких-либо прямых антропогенных воздействий на озера, единовременности и сезонной сопоставимости данных, по результатам определения остаточного содержания нефтепродуктов (НП) в пробах воды 127 фоновых озер ЗС было показано, что медианные значения для всех природных зон (от тундры до лесостепи) не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов, однако для ряда озер тундры и северной тайги наблюдалось превышение ПДК в 7-10 раз [1].

В тех случаях, когда антропогенная нагрузка на озеро невелика, и за счет самоочищающей способности обеспечивается низкое остаточное содержание нефтепродуктов в воде, особый интерес представляет оценка уровня загрязнения нефтепродуктами донных отложений. Донные отложения аккумулируют загрязнители, поступающие с водосборов в течение длительного промежутка времени, их можно считать индикатором экологического состояния территории, своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности [3].

Целью данной работы было определение уровня загрязнения нефтепродуктами донных отложений водоемов Западной Сибири, достаточно удаленных от источников загрязнения, и изучение особенностей распределения нефтяных углеводородов между водой и донными отложениями.

Материалы и методы. Одновременный отбор проб воды и донных отложений (ДО) в фоновых озерах различных природных зон ЗС проводился осенью 2011 года в соответствии с методикой [4]. В пробах воды определяли общий углерод и органический углерод методом элементного анализа с использованием прибора vario TOC, Elementar, в донных отложениях определяли содержание органического вещества фотометрически по методу Тюрина [5]. Определение остаточного содержания нефтепродуктов в воде и донных отложениях озер ЗС проводилось спектральными методами. Использовалась предложенная в [6, 7] комбинированная методика определения массового содержания нефтепродуктов методами ИК-спектрофотометрии и флуориметрии на основе известных методик определения НП в натуральных образцах воды методом ИК-спектрометрии (ПНД Ф 14.1:2.4.168-2000, 2004) и методом флуориметрии (ПНД Ф 14.1:2.4.128-98, 2007); почвы и донных отложений методом ИК-спектрометрии (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98, 2005) и методом флуориметрии (ПНД Ф 16.1:2.21-98, 2007).

Результаты и их обсуждение. Для комплексного исследования были выбраны 22 малых озера, расположенных в различных природных зонах Западной Сибири. Результаты определения содержания нефтепродуктов (Хнп) в воде

и донных отложениях, органического углерода (Сорг) элементным анализом в пробах воды и органического вещества (ОВ) по методу Тюрина в пробах донных отложений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание нефтепродуктов (Хнп), органического углерода (Сорг) и органического вещества (ОВ) в пробах воды и донных отложений озер ЗС

№	Природно-зональное положение	ВОДА		ДО			$\frac{(X_{нп})_{до}}{(X_{нп})_в}$
		Хнп, мг/дм ³	Сорг, мг/дм ³	Хнп, мг/кг	ОВ, г/кг	Хнп/ОВ, %	
1	тундра	0,070	4,2	31,0	5,8	0,54	443
2	тундра	0,030	3,5	19,5	3,3	0,60	651
3	тундра	0,050	3,4	10,9	4,1	0,26	218
4	тундра	0,040	2,7	81,0	40,0	0,20	2025
5	тундра	0,020	10,8	80,8	48,6	0,17	4041
6	тундра	0,040	6,9	629,0	95,6	0,66	15725
7	тундра	0,060	6,3	16,1	5,2	0,31	268
8	тундра	0,010	6,6	218,0	83,6	0,26	21800
9	северная тайга	0,040	7,2	50,7	12,0	0,42	1267
10	средняя тайга	0,020	5,2	10,5	2,6	0,40	525
11	средняя тайга	0,021	5,3	9,4	2,3	0,41	450
12	средняя тайга	0,015	13,4	7,4	2,5	0,30	496
13	средняя тайга	0,019	15,0	9,6	2,6	0,38	504
14	средняя тайга	0,019	13,8	10,0	29,9	0,03	1579
15	южная тайга	0,021	13,5	51,9	3,6	1,42	2471
16	южная тайга	0,021	19,8	43,5	3,4	1,29	2071
17	южная тайга	0,036	14,0	11,4	3,0	0,38	318
18	лесостепь	0,018	33,5	350,0	83,2	0,42	19444
19	лесостепь	0,015	27,3	370,0	76,8	0,48	24667
20	лесостепь	0,021	26,5	30,0	23,5	0,13	1429
21	лесостепь	0,035	26,6	27,0	17,1	0,16	771
22	лесостепь	0,024	19,0	79,0	14,6	0,54	3292

С учетом того, что исследовались «фоновые» водоемы, удаленные от источников загрязнения, можно предположить, что остаточное содержание нефтепродуктов в воде не должно быть большим. Согласно полученным данным (табл. 1), из 22 исследованных озер в 19 вода является относительно чистой — содержание нефтепродуктов $X_{нп} < ПДК$ для рыбохозяйственных водоемов (50 мкг/дм^3), 2 озера имеют содержание нефтепродуктов в воде $X_{нп} > ПДК$ и 1 озеро имеет $X_{нп} = ПДК$. Что касается загрязнения нефтепродуктами донных отложений (грунтов водоемов), то здесь ситуация неоднозначная. Для ДО медиана по содержанию НП равна 30 мг/дм^3 , квартиль (0,75) — 79 мг/дм^3 .

Следует отметить, что проблема ПДК по содержанию нефтепродуктов для ДО, также как и для почв, практически не решена. Поэтому в работе [8] предложено оценивать степень нефтяного загрязнения почв по превышению содержания нефтепродуктов над фоновым значением в конкретном районе и на конкретной территории. При этом в частности, указано, что для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание НП в почве составляет 40 мг/кг , а для нефтедобывающих районов — 100 мг/кг . Однако для классификации степени нефтяного загрязнения донных отложений обычно используются более жесткие критерии.

Согласно классификации В.И. Уваровой [9] по содержанию нефтяных углеводородов (мг/кг сухого грунта) грунты могут быть разделены на: чистые — $0 \div 5.5$, слабо загрязненные — $5.5 \div 25.5$, умеренно загрязненные — $25.6 \div 55.5$, загрязненные — $55.6 \div 205.5$, грязные — $205.6 \div 500$, очень грязные — свыше 500 . Если придерживаться этой классификации, то среди 22 проб ДО исследованных озер ЗС (табл. 1) имеются следующие: чистые — 0; слабо загрязненные — 9 (41%); умеренно грязные — 6 (27.3%); загрязненные — 3 (13.6%); грязные — 3 (13.6%); очень грязные — 1 (4.5%).

Как отмечают И.А. Кузнецова и А.Н. Дзюбан [10], бактериальные сообщества четко выявляют «концентрационную границу» нефтяного загрязнения ДО, ниже которой микробиальные ценозы вода-грунт еще справляются с поступающими в донные отложения углеводородами и стабилизируют ситуацию — $40 \dots 60 \text{ мг/кг}$ сухого грунта.

Согласно этим данным, из 22 исследованных проб донных отложений в 7 (31.7%) превышена «концентрационная граница» нефтяного загрязнения (грязные и очень грязные по классификации В.И. Уваровой), хотя вода в соответствующих этим ДО озерах имеет содержание НП ниже ПДК (табл. 1).

Следует отметить, что для всех исследованных водоемов содержание НП в ДО существенно превышает содержание НП в воде, при этом соотношение $(X_{нп})_{до} / (X_{нп})_в$ варьирует в пределах $218 \div 24667$ (табл. 1).

Как показано на рис. 1, наблюдается корреляция данных по содержанию НП и содержанию органического вещества в донных отложениях ($R^2 = 0.7684$).

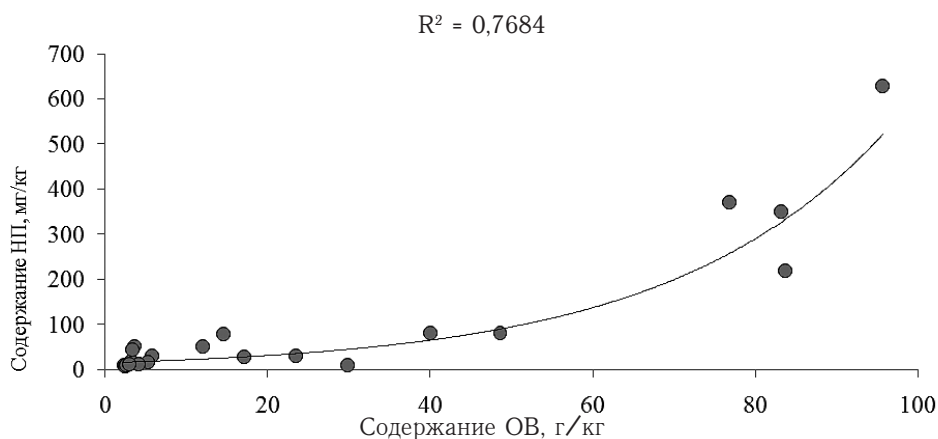


Рис. 1. Зависимость содержания НП от содержания ОВ в донных отложениях озер ЗС

Таким образом, сорбция нефтепродуктов в донных отложениях осуществляется преимущественно органическим веществом.

Однако механизм такой сорбции не согласуется с механизмом равновесия процессов адсорбции-десорбции молекул нефтепродуктов на границе раздела «вода-донные отложения». Это подтверждается тем, что корреляция данных по содержанию НП в ДО и содержанию НП в воде практически отсутствует ($R^2 = 0.0128$). Корреляция между содержанием НП, приведенном по содержанию ОВ ($X_{нп}/ОВ$)_{ДО}, в донных отложениях и содержанием нефтепродуктов в воде ($X_{нп}$)_В невелика ($R^2 = 0.1924$). Корреляция данных по содержанию органического вещества (ОВ) в ДО и содержанию органического углерода (Сорг) в воде также практически отсутствует ($R^2 = 0.0746$).

Это может быть обусловлено тем, что нефтепродукты, поступающие в водоем в результате поверхностного и подземного стока с водосбора, находятся в молекулярно растворенном состоянии в малых количествах из-за низкой растворимости углеводородов в воде. В больших количествах нефтяные углеводороды присутствуют в воде в виде микроэмульсии (при отсутствии видимых капель макроэмульсии и пленок) и в адсорбированном состоянии на поверхности взвешенных твердых частиц, т.е. образуют устойчивые коллоидные системы.

В водоеме органическое вещество донных отложений за счет гидрофобных взаимодействий может способствовать седиментации взвешенных частиц вместе с адсорбированными молекулами НП и коалесценции капель микроэмульсии на границе раздела «вода — донные отложения». Однако более эффективным будет процесс соосаждения коллоидных форм нефтепродуктов и малорастворимых гумусовых веществ, образующихся в процессе биохимической трансформации органического вещества в водной фазе водоема. Многолетний процесс одновременного накопления органического вещества и нефтепродуктов на дне водоема позволяет объяснить наличие корреляции между содержанием ОВ и НП в донных отложениях. В этом случае обратный процесс десорбции НП из донных отложений за счет пептизации мелкой фракции частиц твердой фазы и возврата УВ в водную фазу в виде микроэмульсии может происходить толь-

ко при совершении дополнительной работы, например, при взмучивании донного осадка.

Такой процесс обычно приводит к «вторичному загрязнению» водной фазы при размыве донных отложений в реках, зависит от диаметра частиц ДО и скоростей речного потока. Однако в малых озерах в относительно статичных условиях преимущественно происходит «захоронение» НП в донных отложениях, где они подвергаются биохимическому разложению, преимущественно на границе фаз «вода — донные отложения», но с существенно меньшей скоростью, чем в объеме водной фазы.

Роль процессов молекулярной десорбции НП из донных отложений в воду возрастает в тех случаях, когда в результате биохимической деградаци в воде исчезает коллоидная фракция НП. Дальнейший процесс биотрансформации будет сопровождаться молекулярной десорбцией НП из ДО в воду до насыщения раствора молекулами углеводородов. Из этого следует, что даже в случаях самой высокой эффективности процессов самоочищения воды от нефтепродуктов при наличии контакта с донными отложениями, в которых депонируются значительные количества НП, содержание НП в воде не может быть ниже их молекулярной растворимости. Минимальное содержание НП в воде озер различных природных зон ЗС составляет 8÷13 мкг/дм³ в пределах погрешности измерений спектральными методами с использованием комбинированной методики [1].

Заключение. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что фоновые озера Западной Сибири, удаленные от источников загрязнения, подвержены нефтяным загрязнениям за счет процессов атмосферной и водной (поверхностной, подземной) миграции. При этом первой ступенью очищения природных вод от нефтепродуктов является аккумуляция нефтяных углеводородов донными отложениями. Способность донных отложений к аккумуляции нефтяных углеводородов зависит от содержания в них органического вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паничева Л.П., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А., Волкова С.С. Биохимическая трансформация нефтяных углеводородов в водах Западной Сибири // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 12. Серия «Экология». С. 38-48.
2. Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., Ларин С.И., Пологрудова О.А., Волкова Л.А. Методы исследования химического состава вод малых озер с целью выявления региональных особенностей его формирования // Вестник Тюменского государственного университета, 2010. № 7. С. 175-190.
3. Московченко Д.В., Валеева Э.И. Исследование состава донных отложений рек бассейна нижней Оби (в пределах Ханты-Мансийского автономного округа) // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2001. Вып. 2. С. 138-142.
4. Комплексное гидрохимическое и биологическое исследование качества вод и состояния водных и околоводных экосистем: Методическое руководство. Часть 1. Полевые исследования / Под общ. ред. Т.И. Моисеенко. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2011. 128 с.
5. Комплексное гидрохимическое и биологическое исследование качества вод и состояния водных и околоводных экосистем: Методическое руководство. Часть 2. Камеральные работы / Под общ. ред. Т.И. Моисеенко. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2012. 304 с.

6. Знаменщиков, А.Н. Определение структурно-группового состава и общего содержания углеводородов в нефтях и нефтяных загрязнениях спектральными методами. Дисс. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2012. 133 с.

7. Кудрявцев А.А., Знаменщиков А.Н., Волкова С.С., Паничева Л.П. Модельная смесь углеводородов для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии нефтепродуктов // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 5. Серия «Химия». С. 63-70.

8. Рогозина Е.А. Актуальные вопросы проблемы очистки нефтезагрязненных почв // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2006. № 1. С. 1-11. URL: <http://www.ngtp.ru>

9. Уварова В.И. Современное состояние уровня загрязненности вод и грунтов Обь-Иртышского бассейна // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ. Вып. 305. 1989. С. 23-33.

10. Кузнецова И.А., Дзюбан А.Н. Микробиологическая оценка последствий нефтяного загрязнения водоемов // Современные проблемы гидробиологии Сибири: Тез. докл. Всесоюз. конф. Томск, 2001. С. 123-124.

REFERENCES

1. Panicheva, L.P., Moiseenko, T.I., Kremleva, T.A., Volkova, S.S. Biochemical transformation of petroleum hydrocarbons in the waters of Western Siberia. *Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2012. № 12. Series «Ecology». Pp. 38-48. (in Russian).

2. Moiseenko, T.I., Panicheva, L.P., Larin, S.I., Pologrudova, O.A., Volkova, L.A. Methods for studying the chemical composition of waters of small lakes in order to identify regional characteristics of its formation. *Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2010. № 7. Pp. 175-190. (in Russian).

3. Moskovchenko, D.V., Valeeva, Je.I. The study of the bottom sediments of the lower Ob river basin (within the Khanty-Mansi Autonomous Okrug). *Vestnik jekologii, lesovedenija i landshaftovedenija — Ecology, Forestry and Landscape Science Herald*. 2001. Issue 2. Pp. 138-142. (in Russian).

4. *Kompleksnoe gidrohimicheskoe i biologicheskoe issledovanie kachestva vod i sostojanija vodnyh i okolovodnyh jekosistem: Metodicheskoe rukovodstvo. Chast' 1. Polevyje issledovanija* [Comprehensive hydrochemical and biological study of water quality and the state of aquatic and semi-aquatic ecosystems: Methodological Guide. Part 1. Field studies] / Ed. T.I. Moiseenko. Tyumen, 2011. 128 p. (in Russian).

5. *Kompleksnoe gidrohimicheskoe i biologicheskoe issledovanie kachestva vod i sostojanija vodnyh i okolovodnyh jekosistem: Metodicheskoe rukovodstvo. Chast' 2. Kameral'nye raboty* [Comprehensive hydrochemical and biological study of water quality and the state of aquatic and semi-aquatic ecosystems: Methodological Guide. Part 2. Laboratory works] / Ed. T.I. Moiseenko. Tyumen, 2012. 304 p. (in Russian).

6. Znamenshnikov, A.N. *Opredelenie strukturno-grupppovogo sostava i obshhego sodержanija uglevodorodov v neftjah i neftjanyh zagryaznenijah spektral'nymi metodami* (diss. kand.) [Determination of structural-group composition and total hydrocarbons content in the oils and oil pollutions by using spectral methods (Cand. Diss.)]. Tyumen, 2012. 133 p. (in Russian).

7. Kudryavcev, A.A., Znamenshnikov, A.N., Volkova, S.S., Panicheva, L.P. Hydrocarbon mixture model for IR spectrophotometry and fluorimetry of oil products. *Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2011. № 5. Series «Chemistry». Pp. 63-70. (in Russian).

8. Rogozina, E.A. Topical issues of oil-contaminated soils cleaning. *Neftegazovaja geologija. Teorija i praktika — Petroleum Geology. Theory and practice*. 2006. № 1. Pp. 1-11. URL: <http://www.ngtp.ru>. (in Russian).

9. Uvarova, V.I. Current state of water and soil pollution level of the Ob-Irtysh basin // *Sb. nauch. tr. GosNIORH. Vyp. 305*. [Collection of scientific papers. GosNIORH]. Issue 305. 1989. Pp. 23-33. (in Russian).

10. Kuznecova, I.A, Dzuban, A.N. Microbiological assessment of the effects of water bodies oil pollution [Микробиологическая оценка последствий нефтяного загрязнения водоемов]. *Sovremennye problemy gidrobiologii Sibiri: Tez. dokl. Vsesojuz. konf.* (Modern Problems of Hydrobiology of Siberia: The All-Union Conference Abstracts). Tomsk, 2001. Pp. 123-124. (in Russian).