

УДК 502.05, 502.5, 504.05, 556

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЧЕРЕЗ ЗОНУ АЭРАЦИИ

© 2018 г. В.С. Путилина, Т.И. Юганова

*Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН,  
Уланский пер., 13, стр. 2, Москва, 101000 Россия. E-mail: vputilina@yandex.ru*

Поступила в редакцию 6.02.2017 г.

После исправления 10.04.2017 г.

Изучено изменение состава нефти при фильтрации через почвы и горные породы. Углеводороды (УВ), как неполярная часть нефти, адсорбируются в меньшей степени, чем смолистые компоненты, и первыми поступают в фильтраты. Фильтрованная нефть становится менее плотной, снижается степень циклизации нефтяных соединений, увеличивается число атомов углерода в парафиновых цепях. В бензиновой фракции нефти повышается содержание нафтеновых углеводородов, а ароматических – снижается. Глинистые минералы не пропускают в фильтрат значительную часть смолисто-асфальтеновых компонентов и ароматических УВ, а прочно удерживают их на своей поверхности. Присутствие в породах монтмориллонита и гидрослюда способствует четкому разделению ароматических и парафиновых структур. Охарактеризованы механизмы сорбции нефтяных соединений. Описаны признаки поступления нефтяных соединений в подземные воды.

**Ключевые слова:** нефть, нефтепродукты, миграция, фильтрация, сорбция, почвы, горные породы, подземные воды.

Проблема загрязнения окружающей среды токсичными органическими соединениями, в том числе нефтепродуктами, приобрела глобальный характер. По объему загрязнения и масштабу негативного воздействия приоритет принадлежит нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Потенциальными источниками загрязнения природной среды в зонах влияния предприятий нефтяной отрасли, кроме 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 на почву [2–4, 23].

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. Загрязненные подземные воды могут представлять опасность в случае просачивания в поверхностные водные объекты, водоносные горизонты, используемые для водоснабжения, верхние почвенные слои [9, 14, 17, 18, 28, 30].

Цель настоящей работы – изучение изменения состава нефти и нефтепродуктов при фильтрации через почвы и породы. Эти знания помогут специалистам, занимающимся оценкой нефтяного загрязнения почв, горных пород и подземных вод.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕННОЙ СРЕДЕ

При разливах и утечках нефти или нефтепродуктов на нефтеперерабатывающих заводах, при добыче и транспортировке нефтяные соединения (НС) попадают на поверхность почв. Важнейшую роль в загрязнении играют свойства почвы и ее механический состав, от которых зависят площадь поверхности, адсорбционные свойства, величина порово-капиллярных сил, возможности свободного гравитационного движения НС или их закрепления. Анализ содержания НС в вертикальном профиле почвы показал на их сложное перераспределение по генетическим горизонтам; при этом отмечается неодинаковый характер такого распределения в разных типах почв [21, 28]. Это обусловлено соотношением гравитационно-капиллярных и диффузных сил, действующих во всех направлениях. Закономерности радиального накопления/выноса НС связаны с нефтеемкостью/

нефтепроницаемостью почвенной массы, а также с наличием и структурой внутрпочвенных геохимических барьеров, где происходит постоянная аккумуляция или временная задержка загрязнителей. Каждый из этих барьеров неоднозначно “работает” в различных биоклиматических условиях и для разных типов загрязнителей. В условиях влажных субтропиков скорость внутрпочвенного движения нефтяных потоков может достигать 25 м/мес [19]; в ненасыщенных зонах почв нефть движется медленнее, чем вода [21]. Многокомпонентность нефти и многообразие свойств почвы как сложной гетерогенной системы определяют фракционирование нефтяных соединений при их миграции в природной среде: частичное расслоение по плотности, вязкости, активности взаимодействия с почвой. Последняя выступает как специфическая хроматографическая колонка и обеспечивает пространственную дифференциацию сложных смесей [19, 21]. Коллоидные свойства почв, почвенная влага и почвенный воздух определяют конкурентное распределение нефти.

Миграция нефти и нефтепродуктов при прочих равных условиях зависит от растворимости отдельных компонентов. Наиболее хорошо растворимы в воде легкие нефтепродукты и ароматические вещества (до 1.78 г/л). Присутствие в растворах поверхностно-активных веществ (в частности, гуминовых кислот) активизирует растворимость углеводородов. Там, где в почвах поровые и почвенно-грунтовые воды обогащены органическими кислотами, миграционная активность отдельных компонентов нефти повышается. Интенсивность выноса углеводородов из почв в водные растворы меняется в зависимости от их температуры. С понижением температуры растворимость компонентов нефти падает, и процесс их выноса замедляется. Существенную роль в миграции нефти и нефтепродуктов играют их плотность и вязкость.

При гравитационно-капиллярном движении нефти и нефтепродуктов происходит опережающая сорбция высокомолекулярных (прежде всего смолистых) компонентов. Концентрации смолистых веществ в верхних горизонтах профиля относительно нижних горизонтов увеличиваются в несколько раз. Наблюдается постепенное снижение молекулярного веса НС, происходит их своеобразное “облегчение” на пути миграции. Отмечается опережающая миграция низкомолекулярных углеводородов.

Фракционирование нефти при ее сбросе в природную среду происходит не только при радиальной миграции; по мере удаления от источника выброса формируется первичная латеральная

зональность в объеме всего загрязненного почвенного пространства [19, 21].

В природных условиях нефть, нефтепродукты 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. Интегрированная характеристика фильтрационных свойств горных пород – коэффициент проницаемости. Если его значение 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. При движении 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 последнем случае поверхность стенок пустотных пространств обычно покрыта пленкой воды. Поверхность новых трещин, возникающих 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.

#### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕФТИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЧЕРЕЗ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

В последние годы в научно-технической литературе представлено много исследований по загрязнению нефтяными углеводородами почв и горных пород, поверхностных и подземных вод с количественными оценками, а также по процессам микробиологической трансформации [4, 9, 13, 17, 22, 24, 25, 30 и др.]. Однако практически отсутствуют и не отмечены работы по изучению состава нефтяного загрязнения при фильтрации через горные породы. В этом направлении наиболее подробное исследование было предпринято в 1983 г. А.Г. Милешиной с соавторами [15], которые провели экспериментальное изучение изменения состава нефти в ходе ее фильтрации через глинистые, песчаные и карбонатные породы. Был сделан вывод, что вязкая

нефть не фильтруется через чистые *глинистые породы*, в фильтрат проходит только более легкая и маловязкая нефть. Компоненты вязкой нефти, проникающие 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 углеводороды (УВ), как неполярная часть нефти, адсорбируются в меньшей степени, чем смолистые компоненты, и поступают в фильтрат. В составе фильтрата парафино-нафтенновые УВ преобладают над ароматическими, тогда как в сорбированной части накапливаются в основном смолистые компоненты и фракции ароматических УВ. Для УВ в фильтрате отмечается пониженное содержание нафтенновых и ароматических колец в усредненных молекулах по сравнению с УВ сорбированной и исходной частями нефти.

*Песчаные породы* неодинаково 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-нафтенновых УВ и уменьшение смолистости. УВ в фильтрованной нефти характеризуются менее циклическими структурами. По сравнению с исходной нефтью количественные соотношения между кольцевыми структурами и парафиновыми цепями в углеводородных группах фильтрованной и сорбированной нефти изменяются в связи с увеличением числа атомов углерода в парафиновых цепях.

Через *карбонатные породы* в случае пелитоморфных известняков фильтрация нефти не происходит. Кристаллические известняки проницаемы для нефти при давлении выше 5.9 МПа, тогда как органо-обломочные, органогенные и обломочные известняки и доломиты проницаемы для нефти при низких давлениях, начиная от сотых долей МПа. Фильтрованная нефть отличается некоторым увеличением плотности и вязкости, повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и нафтенно-ароматических УВ, преобладанием УВ с меньшим числом колец в усредненной молекуле и более длинными парафиновыми цепями.

В *бензиновых фракциях* нефти, фильтрованной через породы, происходят одинаковые изменения углеводородного состава: повышенное содержание нафтенновых УВ и небольшое количество ароматических и метановых УВ *n*-строения в бензинах, что

можно считать показателем процесса фильтрации. Изменение состава *высокомолекулярных n-парафинов* при фильтрации нефти через монтмориллоновые глины, алевролиты и доломиты происходит в сторону низкомолекулярных *n*-парафинов с преобладанием УВ с нечетным числом атомов углерода в молекулах. Сорбированная часть нефти содержит больше высокомолекулярных УВ. Эти характеристики могут служить показателем миграции нефти [15].

В целом, можно отметить, что глинистые минералы (монтмориллонит и гидрослюда) не пропускают в фильтрат значительную часть смолисто-асфальтеновых компонентов и ароматических УВ, а прочно удерживают их на поверхности своих частиц. Присутствие в породах монтмориллонита и гидрослюда способствует четкому разделению ароматических и парафиновых структур, что отражается на содержании *n*-парафинов в фильтрате. 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 парафиново-нафтенновых, так и ароматических УВ мигрировавшей нефти.

#### ГЛУБИНА ПРОНИКНОВЕНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В ЗОНУ АЭРАЦИИ

Нефтепроницаемость почв обусловлена размерами и формой пор, расположением частиц грунта, 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 специфика проникновения нефти в более глубокие горизонты зависят от их гранулометрического состава. 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 [21].

Количественная оценка степени загрязнения почв и пород зависит от типа нефти. Легкая нефть мигрирует на большую глубину, чем тяжелая [1]. При распределении нефти в почвенном слое

значительную роль играют барьеры-аккумуляторы — горизонты повышенной нефтеемкости. Это органогенные горизонты почв и торфов, а также горизонты легкого гранулометрического состава, имеющие высокую эффективную пористость [4]. С увеличением размера частиц, слагающих твердую фазу почвенного покрова, уменьшается его способность к нефтенасыщению. Мелкозернистые фракции почвы могут накапливать максимальные валовые количества нефтепродуктов, а также значительные количества полиядерных ароматических структур [10].

Наиболее глубоко нефть и нефтепродукты продвигаются в субстратах легкого механического состава — гравелистых отложениях, песках, супесях, а также трещиноватых породах [11, 21, 26]. По наблюдениям Е. Айзенхута [26], нефтепродукты (мазут) через два года после загрязнения были обнаружены на глубине 8.65 м (глинистые лессы); через двое суток — на глубине 2.25 м (суглинок с галькой); устойчиво фиксировались через семь лет на глубине 8.5 м (песчаный суглинок). 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 [7]. 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.

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 [20, 22]. 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, 18]. Один из примеров сильного загрязнения нефтяными УВ в результате разрывов и утечек при заполнении цистерн — территория Каспийского месторождения. В среднем нижний предел концентраций НС в загрязненной почве изменялся от 0.1 до 1.0 г/кг на глубине 20–30 см. Максимальное загрязнение составляло примерно 20 г/кг на глубине 20 см [24].

Экспериментальное изучение глубины проникновения моторного масла через колонку, содержащую песок средней крупности, мелкий песок и монтмориллонитовую глину, проводилось в [13]. Эти 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. Скорость миграции зависела от продолжительности загрязнения и с ее увеличением снижалась. Установлена взаимосвязь между содержанием масла в породе и глубиной проникновения. В песке концентрация масла до глубины 14–15 см оставалась постоянной (20–30 мг/кг) с незначительным ростом до глубины 48–49 см, а затем наблюдался резкий рост (50–60 мг/кг), так как в верхней части образца процесс фильтрации был завершен, а ниже еще продолжался [13].

Загрязнение грунта зоны аэрации и грунтовых вод формируется при инфильтрации утерянных нефтепродуктов в более глубокие слои земли. Наличие большого числа нефтехимических предприятий, нефтехранилищ, нефте- и продуктопроводов, а также отходов нефтепереработки приводит к сильному загрязнению природной среды. В геологическую среду попадают сотни тысяч тонн нефти. В результате часто формируются техногенные линзы углеводородов, плавающие на грунтовых водах. Так, в Чеченской Республике, территория которой на протяжении почти двух веков испытывала активное воздействие нефтяного комплекса, общий объем техногенных линз к концу восьмидесятых годов прошлого столетия оценивался разными исследователями в 1.5–2.0 млн т. Техногенные линзы нефтепродуктов создали реальную угрозу загрязнения источников питьевого водоснабжения г. Грозный [8]. Высокие концентрации нефти обнаруживаются в загрязненных почвах любых природных зон, при этом разброс 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.

#### МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ НЕФТЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сорбция — важный процесс, сопровождающий миграцию многих органических соединений, но механизм их взаимодействия с породами недостаточно изучен. Количество сорбированных нефтепродуктов в единице объема породы зависит от общего свободного объема капилляров, т.е. гранулометрического состава и влажности. 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 осадочных пород [18].

Влияние органического вещества почв очень сильно сказывается на поведении органических загрязнителей. Сорбция нефтяных соединений твердой фазой протекает сравнительно активно, если в ней присутствует минеральный углерод или органический материал. Взаимодействие УВ и минеральных поверхностей (глина, ил и песок) имеет значение только при содержании органического вещества  $< 0.1\%$  [18]. Глинистый компонент почв и отложений также играет важную роль в судьбе органических соединений, поступающих в окружающую среду. На примере сорбции фенола можно представить механизм адсорбции НС ароматического ряда, содержащих фенольную группу. Сорбция фенола монтмориллонитом включает способность фенола действовать как донор или акцептор протона из молекул межслоевой воды. Известно, что глины катализируют окислительную полимеризацию растворенных фенольных соединений. Предлагались два совершенно различных механизма, которые могут вносить вклад в такую полимеризацию. Первый включает реакцию фенолов с кислородсодержащими радикалами, которые могут формироваться на поверхностях глинистых минералов. Второй механизм предполагает формирование радикальных катионов из ароматических молекул в присутствии глин, содержащих на обменных участках ионы некоторых переходных металлов [12]. Структурные катионы силикатов, например Zn, Al, Fe и Cu, могут передавать электрон адсорбированной на поверхности молекуле кислорода, которая высвобождается с поверхности как гидропероксильный радикал. Он способен затем трансформироваться в гидроксильный радикал – мощный окислитель, который может либо добавить к фенолу, либо извлечь из него атом водорода, производя фенольные радикалы, образующие 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.

Отдельные исследования касались процессов, ведущих к повышению подвижности органических и неорганических поллютантов [27, 29]. Относительно сорбционных процессов рассматривались подвижные органические сорбенты

(MOS), например, растворенные и коллоидные фазы органических соединений, которые влияли на водный поток и миграцию растворенных разновидностей поллютантов, например НС в почвах. Взаимодействие НС с MOS влияло на основные процессы между раствором и твердой фазой, например, на сорбцию, распределение, трансформацию и ионный обмен.

В отличие от водных сред, в почвах MOS представляют собой растворенные компоненты и фазы коллоидного размера, являющиеся биотическими или органическими по своей природе, либо состоят из неорганического материала с органическими покрытиями. Из-за своих химических свойств (т.е. химического разнообразия и высокой концентрации функциональных групп) эти вещества взаимодействуют и с компонентами неподвижной твердой фазы, и с растворенными и коллоидными компонентами жидкой фазы поллютанта, например, с НС [29].

Обычные сорбенты для MOS – (гидр)оксиды железа, марганца и алюминия, глинистые минералы и твердое органическое вещество. В таких средах MOS может обусловить снижение общей подвижности загрязнителей (например, НС) вследствие собственной сорбции MOS и удерживания ассоциированных с ним поллютантов. Лежащий в основе этого процесс был описан как *косорбция*. Кроме того, сорбция подвижных органических сорбентов может привести к повышению содержания органического углерода в почве, увеличивая, таким образом, число потенциальных связывающих участков для поллютанта, – процесс, названный *кумулятивной сорбцией* [29].

В целом, хорошо сорбируются полярные компоненты нефти; способность к сорбции понижается в ряду: олефины > ароматические УВ > циклопарафины > парафины [20]. Наименее удерживаемыми оказываются относительно сильно растворимые УВ, например, бензол. Активно сорбируются почвами и горными породами полярные углеводородные соединения: нафтеновые кислоты, смолы и асфальтены [18].

#### ПОСТУПЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Нефтяные соединения попадают в зону аэрации от источников длительного действия и могут достигать уровня грунтовых вод. Основной механизм проникновения НС в подземные водоносные горизонты – инфильтрация. Миграция нефти и нефтепродуктов в водной среде происходит в пленочной, эмульгированной и растворенной

формах, а также в виде нефтяных агрегатов. При попадании нефти в воду сразу же образуется поверхностная пленка, которая далее подвергается множеству физических, химических, биохимических и механических процессов. Это прежде всего испарение, эмульгирование, растворение, окисление, биодegradация, седиментация [16].

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 [17].

При анализе распространения нефтяного загрязнения подземных вод существенное значение имеет представление об истории его формирования. Однако на большинстве объектов 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, один из которых — изменения в макрокомпонентном составе подземных вод [5, 6].

Изменение состава грунтовых вод под влиянием утечек нефти и нефтепродуктов сопровождается процессами десульфатизации и денитрификации в анаэробной обстановке [5, 6]. Наблюдаемая на практике скорость этих процессов вблизи техногенного источника загрязнения высока. Отмеченная техногенная метаморфизация состава воды может служить признаком наличия слоя свободных НС на поверхности грунтовых вод. 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 разливов. Примером интенсивного выхода НС с подземными водами является р. Белая в районе г. Ишимбай [23]. 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, отобранных из сброса и из отстойника очистных сооружений, а также проб подземных вод, отобранных из наблюдательных скважин, показали, что приоритетным загрязняющим веществом являются нефтепродукты. Их поступление 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной процесс изменения состава нефтяных соединений при фильтрации в почвах и горных породах — 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. В результате, углеводороды (УВ), как неполярная часть нефти, адсорбируются в меньшей степени, чем смолистые компоненты, и поступают в фильтрат. Глинистые минералы (монтмориллонит и гидрослюда) не пропускают в фильтрат значительную часть смолисто-асфальтеновых компонентов и ароматических УВ, а прочно удерживают их на поверхности своих частиц. 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.

При фильтрации нефти через алевролитовые, песчаные и карбонатные породы в фильтрате резко увеличивается содержание бензиновой фракции, иногда более чем в 2 раза, по сравнению с ее количеством в исходной нефти. Такое повышение обусловлено высокой подвижностью низкокипящих УВ по сравнению с более тяжелыми компонентами нефти.

На указанные 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.

В процессах накопления и перераспределения нефтепродуктов, загрязняющих почву, существует определенный интервал гранулометрического состава почв, в котором наблюдаются резкие изменения состава нефтяных углеводородов. Это позволяет относить данные процессы к критическим явлениям, с которыми связаны многие закономерности распространения нефтяного загрязнения по почвенному слою. Процессы самоочищения окружающей среды от нефтяного загрязнения будут рассмотрены в последующей публикации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. *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.
3. *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.
4. *Баландина А.В., Кузнецов Д.Б., Бурдова Л.В.* Самовосстановление нефтезагрязненных почв // Успехи современного естествознания. 2014. № 4. С. 85–88.
5. *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.
6. *Воронин В.Л., Неевечера И.К.* Изменения макрокомпонентного состава подземных вод как индикатор их нефтяного загрязнения. Тез. науч. конф. “Ломоносовские чтения”. Сек. “Геология”, апрель 2003. <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1169108> (дата обращения 3.02.2017).
7. *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: БФАН СССР, 1982. С. 232–233.
8. *Гайрабеков У.Т.* Геоэкологические изменения в природных комплексах горного региона в связи с воздействием нефтяного комплекса (на примере Чеченской Республики) // Разработка научно обоснованных мероприятий по экологической реабилитации почвогрунтов и подземных вод г. Грозный // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10. С. 429–432.
9. *Галицкая И.В., Позднякова И.А.* К проблеме загрязнения подземных вод и пород зоны аэрации нефтепродуктами и ПАУ на городских территориях // Геоэкология. 2011. № 4. 337–343.
10. *Галишев М.А., Бельшина Ю.Н., Фаргиев М.А.* Регрессионная модель перераспределения нефтяного загрязнения между гранулометрическими фракциями почвы // Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России. 2015. № 2. С. 57–64.
11. *Гольдберг В.М., Газда С.* Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984. 262 с.
12. *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.
13. *Красильников П.А., Середин В.В., Леонович М.Ф.* Исследование распределения углеводородов по разрезу грунтового массива // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. С. 3100–3104.
14. *Кржиж Л., Пашковский И.С.* Нефтезагрязненные подземные воды: санация или самоочистка? // Экология производства. 2007. № 12. С. 50–53.
15. *Милешина А.Г., Калинин М.Л., Сафонова Т.И.* Изменение нефтей при фильтрации через породы. М.: Недра, 1983. 175 с.
16. Моделирование процессов самоочищения вод шельфовой зоны моря / Под ред. *В.И. Заца, Г.А. Гольдберга*. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 230 с.
17. *Острожная Е.Е.* О загрязнении грунтовых вод Краснодарского края токсичными нефтепродуктами // Научный вестник Южного института менеджмента. 2015. № 2. С. 4–6.
18. *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.
19. *Пиковский Ю.И.* Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 1993. 209 с.
20. *Скрипко Т.В.* Физико-механическая и химическая диагностика нефтяного загрязнения почвы // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 8. С. 52–53.
21. *Солнцева Н.П.* Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1998. 376 с.
22. *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.
23. *Фахутдинов А.А., Сафарова В.И., Ткачев В.Ф., Магасумова А.Т. и др.* Влияние объектов нефтедобычи и нефтепереработки на качество природных вод // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 1. С. 87–93.
24. *Цомбуева Б.В.* Техногенное загрязнение почв в зоне влияния нефтедобывающего комплекса республики Калмыкия // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. С. 1038.

25. Das N., Chandran P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: An overview // *Biotechnology Research International*. 2011. V. 2011, Article ID941810. 13 p.
26. Eizenhut E. Gesteinsabhängigkeit bei Auswirkung von Olunfällen // *Gesundheits-Ingenieur*. 1969. V. 90. № 2. P. 49–51.
27. Gao B., Wang X., Zhao J., Sheng G. Sorption and cosorption of organic contaminant on surfactant-modified soils // *Chemosphere*. 2001. V. 43. № 8. P. 1095–1102.
28. Onwurah I.N.E., Ogugua V.N., Onyike N.B., Ochonogor A.E., Otitoju O.F. Crude oil spills in the environment, effects and some innovative clean-up biotechnologies // *International Journal of Environmental Research*. 2007. V. 1. № 4. P. 307–320.
29. 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. V. 3. № 3. P. 352–367.
30. 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. <https://pubs.usgs.gov/sir/2005/5104/PDF/SIR20055104.pdf> (дата обращения 3.02.2017)
6. Voronin, V.L., Nevecherya, I.K. *Izmeneniya makrokomponentnogo sostava podzemnykh vod kak indikator ikh neftyanogo zagryazneniya* [Changes in macrocomponental groundwater composition as the indicator of their oil pollution]. *Lomonosovskie chteniya, sektsiya "Geologiya", podsektiya "Aktual'nye problemy inzhenerno-geologicheskikh, gidrogeologicheskikh i geoekologicheskikh issledovaniy i vozmozhnosti ikh resheniya sovremennymi geofizicheskimi metodami"*, 2003. (in Russian). Available at: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1169108>. (accessed 3.02.2017)
7. Gainutdinov, M.Z., Khramov, I.T., Gilyazov, M. Yu. *Vliyaniye neftyanogo zagryazneniya pochvy na eyo plodorodie* [Influence of soil oil pollution on its fertility]. *Tez. dokl. X nauch. konf. pochvedovedov, agrokhimikov i zemledel'tsev Yuzhnogo Urala i Povolzh'ya* [Proceedings of the Xth Sci. Conf. of Soil Scientists, Agrochemists and Farmers of the Southern Urals and Volga region], Ufa, 1982, pp. 232–233. (in Russian).
8. Gairabekov, U.T. *Geologicheskie izmeneniya v prirodnykh kompleksakh gornogo regiona v svyazi s vozdeystviem neftyanogo kompleksa (na primere Chechenskoj Respubliki)* [Geocological changes in the natural complexes of the mountainous region in connection with the impact of the oil complex (by the example of the Chechen Republic)]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 2013, no. 10. pp. 429–432. (in Russian).
9. Galitskaya, I.V., Pozdnyakova, I.A. *K probleme zagryazneniya podzemnykh vod i porod zony aeratsii nefteproduktami i PAU na gorodskikh territoriyakh* [Contamination of groundwater and unsaturated zone deposits with oil products and PAH in urban areas]. *Geoekologiya*, 2011, no. 4, pp. 337–343. (in Russian).
10. Galishev, M.A., Bel'shina, Yu.N., Fargiev, M.A. *Regressionnaya model' pereraspredeleniya neftyanogo zagryazneniya mezhdru granulometricheskimi fraktsiyami pochvy* [Regression model of oil pollution redistribution between soil grain-size fractions]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta Gosudarstvennoi protivopozharnoi sluzhby MChS Rossii*, 2015, no. 2, 5 p. (in Russian).
11. Gol'dberg, V.M., Gazda, S. *Gidrogeologicheskie osnovy okhrany podzemnykh vod ot zagryazneniya* [Hydrogeological bases of groundwater protection from pollution], Moscow, Nedra Publ., 1984, 262 p. (in Russian).
12. Gol'dberg, V.M., Putilina, V.S. *Protsessy samoochishcheniya poverkhnostnykh vod ot neftyanogo zagryazneniya* [Processes of surface water self-purification from oil pollution]. *Geoekologicheskie issledovaniya i okhrana nedr: obzor. inform.* Moscow, AOZT "Geoinformmark", 1996, is. 2, 19 p. (in Russian).
13. Krasil'nikov, P.A., Seredin, V.V., Leonovich, M.F. *Issledovanie raspredeleniya uglevodorodov po razrezu gruntovogo massiva* [Research of hydrocarbons distribution by the ground profile]. *Fundamental'nye issledovaniya*, 2015, no. 2, pp. 3100–3104. (in Russian).
14. Krzhizh, L., Pashkovskii, I.S. *Neftezagryaznennyye podzemnyye vody: sanatsiya ili samoochistka?* [Petropolluted groundwater: sanitation or self-purification?]. *Ekologiya proizvodstva*, 2007, no. 12, pp. 50–53. (in Russian).
15. Mileshina, A.G., Kalinko, M.L., Safonova, T.I. *Izmenenie neftei pri fil'tratsii cherez porody* [Oil transformaiton upon

## REFERENCES

1. Abdrakhmanov, R.F., Leshan, I. Yu., Akhmetov, R.M. *Monitoring podzemnykh vod zony aktivnogo vodoobmena v neftedobyvayushchikh raionakh Bashkortostana* [Groundwater monitoring of an active water exchange zone in oil-extracting areas of Bashkortostan]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*, 2014, vol. 19, no. 4, pp. 1242–1248. (in Russian).
2. Antonova, I.A., Guman, O.M., Makarov, A.B. *Problemy organicheskogo zagryazneniya promyshlennykh territorii i ikh reabilitatsii* [Organic pollution problems of industrial territories and their rehabilitation]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no. 4, pp. 376–383. (in Russian).
3. Akhmetzhanova, Z. Kh. *Migratsionnyye potoki zagryaznenii v ekologo-landshaftnykh geokhimicheskikh sistemakh Kazakhstanskogo Prikaspiya* [Pollution migratory streams in environmental landscape geochemical systems of the Caspian Sea region in Kazakhstan]. *Prioritetnyye nauchnyye napravleniya: ot teorii k praktike*, 2013, no. 5, pp. 11–17. (in Russian).
4. Balandina, A.V., Kuznetsov, D.B., Burdova, L.V. *Samovosstanovlenie neftezagryaznennykh pochv* [Self-restoration of petropolluted soils]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2014, no. 4, pp. 85–88. (in Russian).
5. Belousova, I.A., Kosterin, A.V. *Zashchitnyye svoystva treshchinovato-poristoi zony aeratsii pri zagryaznenii gruntovykh vod uglevodorodnymi zhidkostyami* [Protective properties of a fractured-porous vadose zone under groundwater pollution by hydrocarbonic liquids]. *Vodnyye resursy*, 2004, no. 2, pp. 242–246. (in Russian).

- its filtration through rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1983. 175 p. (in Russian).
16. *Modelirovanie protsessov samoochishcheniya vod shel'fovoi zony morya* [Modelling of water self-purification processes in the shelf zone]. V.I. Zats, G.A. Gol'dberg, Eds. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1991, 230 p. (in Russian).
  17. Ostrozhnaya, E.E. *O zagryaznenii gruntovykh vod Krasnodarskogo kraia toksichnymi nefteproduktami* [About groundwater pollution in Krasnodar krai by toxic mineral oil]. *Nauchnyi vestnik Yuzhnogo instituta menedzhmenta*, 2015. no. 2, pp. 4–6. (in Russian).
  18. Pavlik, E.D. *Prognozirovanie protsessov destruktivnykh neftyanykh zagryaznenii v prirodnoi srede s ispol'zovaniem matematicheskikh modelei. Diss. kand. tekhn. nauk* [Forecasting of oil pollution degradation processes in the natural environment with use of mathematical models. Extended Abstract of Cand. Sci. (Techn.) Dissertation]. Rostov-on-Don, 1999, 193 p. (in Russian).
  19. Pikovskii, Yu.I. *Prirodnye i tekhnogennye potoki uglevodorodov v okruzhayushchei srede* [Natural and technogenic streams of hydrocarbons in the environment]. Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1993, 209 p. (in Russian).
  20. Skripko, T.V. *Fiziko-mekhanicheskaya i khimicheskaya diagnostika neftyanogo zagryazneniya pochvy* [Physico-mechanical and chemical diagnostics of soil oil pollution]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*, 2008, no. 8, pp. 52–53. (in Russian).
  21. Solntseva, N.P. *Dobycha nefi i geokhimiya prirodnykh landshaftov* [Oil recovery and geochemistry of natural landscapes]. Moscow, Moscow St. Univ. Publ., 1998, 376 p. (in Russian).
  22. Sotnikova, E.G., Lipatov, D.N. *Migratsiya uglevodorodov nefi v pochvakh severo-vostoka ostrova Sakhalin* [Migration of oil hydrocarbons in soils of northeast of Sakhalin island]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 17. Pochvovedenie*, 2010, no. 1, pp. 35–42. (in Russian).
  23. Faukhutdinov, A.A., Safarova, V.I., Tkachev, V.F., Magasumova, A.T., et al. *Vliyanie ob"ektov neftedobychi i neftepererabotki na kachestvo prirodnykh vod* [Influence of oil extracting and oil refining objects on natural water quality]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2008, vol. 15, no. 1, pp. 87–93. (in Russian).
  24. Tsombueva, B.V. *Tekhnogennoe zagryaznenie pochv v zone vliyaniya neftedobyvayushchego kompleksa respubliki Kalmykiya* [Technogenic pollution of soils in a zone of influence of an oil-extracting complex of Kalmykia Republic]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2013, no. 6, 8 p. (in Russian).
  25. Das, N., Chandran, P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: An overview. *Biotechnology Research International*, 2011, vol. 2011, Article ID941810. 13 p.
  26. Eizenhut, E. Gesteinsabhängigkeit bei Auswirkung von Ölunfällen. *Gesundheits-Ingenieur*. 1969, vol. 90, no. 2, pp. 49–51.
  27. Gao, B., Wang, X., Zhao, J., Sheng, G. Sorption and co-sorption of organic contaminant on surfactant-modified soils. *Chemosphere*, 2001, vol. 43, no. 8, pp. 1095–1102.
  28. Onwurah, I.N.E., Ogugua, V.N., Onyike, N.B., Ochonogor, A.E., Otitoju, O.F. Crude oil spills in the environment, effects and some innovative clean-up biotechnologies. *International Journal of Environmental Research*. 2007, vol. 1, no. 4, pp. 307–320.
  29. 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, no. 3, pp. 352–367.
  30. 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. Available at: <https://pubs.usgs.gov/sir/2005/5104/PDF/SIR20055104.pdf>. (accessed 3.02.2017)

## CHANGE IN OIL POLLUTANT COMPOSITION UPON FILTRATION THROUGH VADOZE ZONE

V.S. Putilina, T.I. Yuganova

*Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences  
Ulansky per. 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia. E-mail: vputilina@yandex.ru*

The change in oil composition upon its filtration through the soil and rocks is studied. Non-polar hydrocarbons of oil are adsorbed to a lesser extent than the resinous components, and non-polar hydrocarbons first enter the filtrate. The filtered oil becomes less dense, the degree of petroleum compounds cyclization decreases, and the number of carbon atoms in paraffin hydrocarbons increases. The content of naphthenic hydrocarbons increases, whereas that of aromatic hydrocarbons is reduced in the gasoline fraction of oil. Clay minerals do not filter a significant portion of resinous-asphaltenic components and aromatic hydrocarbons and retain them on the surface of their particles. The presence of montmorillonite and hydromicas in the rock promotes separation of aromatic and paraffinic structures. Oil compounds sorption mechanisms are characterized. The features of oil compounds penetrating to groundwater are described.

**Key words:** oil, oil product, migration, filtration, sorption, ground, rocks, groundwater.