

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ

Рассмотрены некоторые методологические подходы к проблеме изучения динамики трансформации нефтяных структур в почвенных и водных экосистемах, загрязненных нефтью.

Органическое вещество (ОВ) экосистем, загрязненных нефтью складывается из двух компонентов - исходного и техногенного. Характер взаимодействия этих компонентов, в конечном итоге, определяет направленность, темпы и специфику процесса самоочищения нефтезагрязненных экосистем.

Нефть является продуктом преобразований живого вещества, сохранившим на всех стадиях литогенеза биогеохимическую информацию о своем биогенном происхождении. И если для живой природы характерно единство химизма, структуры и функций биосоединений, то геохимии биосоединений свойственно единство химизма, структуры и формы существования биомолекул и их геохимических дериватов в изменяющихся условиях геохимической среды [3, 4]. Таким образом, в силу принципа биогеохимического наследования, индивидуальным соединениям нефти присущи состав, свойства и типы химических и биохимических реакций, характерных для исходного ОВ.

Высокие энергетические показатели углеводородов (УВ) нефти, которые по выражению В.И.Вернадского, можно рассматривать как своеобразные аккумуляторы солнечной энергии, способствуют протеканию реакций в условиях, совершенно неблагоприятных с точки зрения химической термодинамики. Предельная восстановленность соединений и высокие энергетические запасы, с одной стороны, являются причиной токсичности нефти, а с другой - способствуют реанимации биофильности основных ее структур. Основными структурными элементами нефти, как и в ОВ живой природы, являются полиметиленовые и изопреноидные цепочки, частично изменившие в геомолекулах стереохимическую конфигурацию. Последнее касается прежде всего полициклических структур типа стеранов и тритерпанов, имеющих несколько хиральных центров и представляющих собой гидрированные аналоги биомолекул, в значительной степени стереохимически и структурно преобразованные. Таким образом, биофильность нефти, заложенная на молекулярном уровне, является отправной точкой включения нефтяных структур в биогеоценоотические круговороты вещества, энергии, информации.

Действительно, многочисленные литературные данные и собственные исследования автора свидетельствуют о том, что после непродолжительного периода адаптации экосистем к изменившимся условиям начинают протекать физико-химические и биохимические процессы трансформации нефти [5-8]. Понятно, что первым желаемым результатом трансформации является окисление

нефтяных структур. Окисление нефтей совершенно немыслимо без молекулярного или атомарного кислорода, поставщиком которого является исходное ОВ экосистем.

Исследователи различают фотохимическое, педохимическое, гидрохимическое и биохимическое окисление. Результатом окисления являются: полная минерализация; частичное окисление с выносом части метаболитов за пределы зоны загрязнения; гумификация с образованием геополимеров. Полная минерализация - явление достаточно редкое и присуще, очевидно, единичным представителям нефтяной смеси. Более эффективно оно протекает в идеальных условиях автоклавирования, что в действительности не встречается. Так, в зоне сухих субтропиков при среднегодовой температуре июля 25-28°C и безморозном периоде более 240 дней концентрация нефти ($p=0,935 \text{ г/см}^3$) за год снизилась на 65%, а количество минерализованной составило не более 27%.

Частичное окисление, катализируемое минеральной составляющей почв, вод или осуществляемое микроорганизмами в результате энзиматических процессов, является более вероятным механизмом деградации нефти. ИК-спектроскопия остаточных нефтей из дерново-подзолистых почв южной тайги показала, что окисление нефти идет в сторону образования алифатических и ароматических, простых и сложных эфиров (полосы поглощения (п.п.) 1000-1040, 1070, 1120, 1170, 1250-1290 см^{-1}), а также карбонильных соединений (1700-1750 см^{-1}). По данным хромато-масс-спектрометрии (ХМС), среди промежуточных продуктов окисления ароматики обнаружены хиноидные структуры, смещающие положение карбонила в ИК-спектре до 1650 см^{-1} (рисунок). Эфиры - устойчивые метаболиты, постоянно присутствующие в хлороформенных экстрактах исходного и техногенного ОВ, что объясняется как благоприятными условиями этерификации, так и принадлежностью эфиров к липидной составляющей ОВ экосистем. По мнению Е.А. Глебовской, эти малоподвижные структуры, известные своей способностью длительно сохраняться, являются преобладающей формой кислородных соединений битумоидов современных осадков [2].

По данным ХМС, в водных вытяжках нефтей идентифицированы эфиры муравьиной, уксусной, фталевой, лауриловой, стеариновой и олеиновой кислот. Самих кислот в анализируемом субстрате не обнаружено в силу их высокой химической и миграционной мобильности; представлены только производные - описанные выше эфиры, окси- и оксокарбоновые кислоты, амиды. Наличие в водных вытяжках свободных спиртов ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{O}$; $i\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$; $i\text{-C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$; $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$; $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}$), не задействованных в синтезе простых и сложных эфиров, свидетельствует о том, что эквивалентное количество жирных кислот связано в виде солей.

Образование О-содержащих соединений не носит деструктивного характера, на что указывают стабильно высокие интенсивности п.п. углерод-углеродных и углерод-водородных связей алифатических и ароматических структур. Вышесказанное подтверждается и данными по дыханию почвы: количество CO_2 , выделяемое загрязненной почвой через год инкубации, составило 0,44 кг на 1 га за час, при контроле - 0,60 кг на 1 га за час.

Частичное окисление нефтяных структур не всегда способствует снижению токсичности ксенобиотика. Так, среди продуктов окисления нефти в воде обнаружено хиноидное производное бинафталина - [1,2 -бинафтален]-5,5',8,8'-тетрон, 1',4-дигидрокси, 2,3'-диметил. По данным А.Р.Суздорфа с соавторами, подобные хиноидные структуры превращаются в гидро-гидроксипроизводные, являющиеся порой большими канцерогенами, чем исходные ПАУ [8].

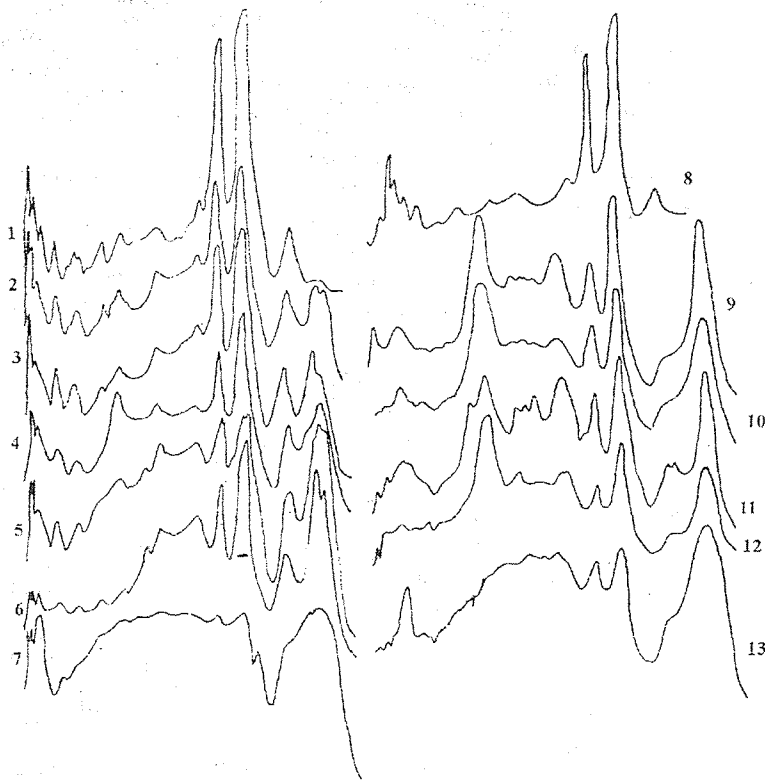


Рис. Инфракрасные спектры нефтей, ВРОВ и ХБА почв: 1 – пластовая нефть Ярино-Каменнолоожского месторождения; нефти различных сроков инкубации в почве, А₁: 2 – 3 дня, 3 – 4 мес., 4 – 15 мес., 5 – 39 мес., 6 – 72 мес.; 7 – ХБА незагрязненной почвы, А₁; 8 – товарная нефть Западно-Сургутского месторождения; 9 – 12 – «нефть + вода» 1, 7, 21 сутки и 1,5 мес. контакта; 13 – ВРОВ незагрязненной воды

Гармонизация нефтезагрязненных экосистем связана с включением остаточной нефти в органоминеральные комплексы исходного ОВ и их гумификацией. Гумус - всегда сложная, многокомпонентная система, включающая три группы веществ: исходные органические остатки (растительные, планктонные и т.д.); промежуточные продукты трансформации органических остатков; гумусовые кислоты и их производные. Все три группы веществ универсальны и присутствуют в любых типах скоплений ОВ в биосфере [1]. Остаточную нефть, обогащенную смолисто-асфальтовыми веществами и достаточно подготовленную окислительными процессами, можно отнести именно к промежуточным продуктам трансформации. Данные о составе промежуточных продуктов разложения мертвого ОВ в почвах и водах однозначно свидетельствуют о принципиальной схожести со структурно-групповыми характеристиками остаточной нефти. Выделим лишь наиболее принципиальные моменты:

- комплекс промежуточных продуктов разложения в исходном ОВ и ксенобиотике представляет собой две категории веществ - группу высокомолекулярных продуктов (смолисто-асфальтоновые фракции водорастворенного ОВ (ВРОВО), хлороформенный экстракт (ХБА) почв, торфов, остаточных нефтей) и группу низкомолекулярных продуктов (азотсодержащие соединения, соединения спиртовой и фенольной природы, органические кислоты, фталаты, стероиды и их геохимические аналоги - стераны, нормальные алканы и алкены);

- в комплексе процессов трансформации остаточной нефти и гумификации органических остатков ведущее место принадлежит биологическим факторам и, прежде всего, биогеохимической деятельности микроорганизмов. В отличие от многих органических субстратов, ОВ нефти не относятся к категории нормальных метаболитов, а такие структуры, как ПАУ с числом ядер в молекуле больше трех, микроорганизмами практически не потребляются. Вовлечение таких структур нефти в процессы метаболизма реализуется в условиях соокисления, при котором ростовыми субстратами являются низкомолекулярные промежуточные продукты;

- идентичность углеродных скелетов биомолекул и остаточных нефтей, а также наличие химически активных центров с противоположными знаками, способствует образованию смешанных органоминеральных комплексов, способных как к гумификации, так и синтезу вторичных метаболитов. Кинетика этих физико-химических и биохимических процессов определяется характером взаимодействия продуктов трансформации между собой и конкретными фациальными условиями.

Список литературы

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980.
2. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л.: Наука, 1971.
3. Лейфман И.Е. Принцип биогеохимического наследования в генезисе органического вещества осадочных пород // Накопление и преобразование

органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1990. С.59-75.

4. Оборин А.А., Калачникова И.Г., Масливец Т.А. и др. Самоочищение и рекультивация нефтезагрязненных почв Предуралья и Западной Сибири // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С.140-159.

5. Оборин А.А., Калачникова И.Г., Масливец Т.А., Пиковский Ю.И. Биогеохимическая деградация нефтяных углеводородов в почвах, загрязненных нефтью // Аспекты генетических связей нефти и органического вещества пород. М.: Наука, 1986. С.123-125.

6. Одинцова Т.А. Методические особенности контроля за органическим загрязнением природных вод // Комплексное освоение недр Западного Урала: Материалы науч. сессии Горного ин-та УрО РАН. Пермь, 1998. С.130-133.

7. Одинцова Т.А. Применение хромато-масс-спектрометрии при идентификации нефтяных загрязнений торфяников // Проблемы горного недроведения и системологии: Материалы науч. сессии Горного ин-та УрО РАН. Пермь, 1999. С.57-60.

8. Суздорф А.Р., Морозов С.В., Кузубова Л.И. и др. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде - источники, профили и маршруты превращений // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т.2, № 2-3. С. 511-540.

Получено 10.01.2000

УДК 624.131:550.4

И. Л. Долгих, Б. А. Бачурин
Горный институт УрО РАН

О ХАРАКТЕРЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ГЕОСИСТЕМ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ СКВАЖИН НА НЕФТЬ И ГАЗ

Рассмотрены некоторые аспекты органического загрязнения природных геосистем при строительстве скважин на нефть и газ. Приведены данные по количественному и качественному составу органических поллютантов в буровых отходах, результаты эколого-геохимического обследования районов бурения.

Строительство скважин на нефть и газ неизбежно связано с техногенным воздействием на объекты окружающей среды. Одним из видов такого воздействия является загрязнение природных геосистем органическими поллютантами, многие из которых относятся к категории экотоксикантов. Как показывает опыт эколого-геохимического обследования, основным источником поступления данных соединений в окружающую среду являются буровые отходы, содержащие в своем составе широкий спектр органических соединений, суммарное количество которых достигает в отдельных случаях до 30-40 т [1].