

502

С.32

Министерство общего и профессионального
образования Российской Федерации
Пермский государственный технический университет

В.В. Середин

**ОЦЕНКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ
САНАЦИИ ТЕРРИТОРИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ**

Пермь 1998

Министерство общего и профессионального
образования Российской Федерации
Пермский государственный технический университет

В.В. Середин

**ОЦЕНКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ
САНАЦИИ ТЕРРИТОРИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ**

Пермь 1998

УДК 504.06

Оценка геоэкологических условий санации территорий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами /В.В. Середин; Перм. гос. техн. ун-т. Пермь, 1998. 153 с.

Изложены результаты исследований по оценке геоэкологических условий санации нефтезагрязненных территорий. Разработана методика выбора оптимальных технологий их санации.

Работа рассчитана на специалистов в области охраны окружающей среды, научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов экологических специальностей вузов.

Табл. 53. Ил. 19. Библиогр.: 95 назв.

Рецензенты: канд. геол.-мин. наук, зав. лабораторией В.В. Михалев
(Перм. гос. ун-т),
канд. биол. наук, зав. лабораторией С.А. Илларионов
(Уральское отд. РАН)

ISBN 5-88151-197-2

© В.В. Середин, 1998

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ САНАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ	6
1.1. Общие положения по механизму санации нефтеагрязненных территорий	6
1.2. Почвогрунты – среда загрязняющих веществ	7
1.2.1. Газовая фаза почвогрунтов	7
1.2.2. Водные свойства почвогрунтов	13
1.2.3. Тепловые свойства почвогрунтов	17
1.2.4. Влияние минерального состава и органического вещества на свойства грунтов	24
1.2.5. Влияние строения грунтов на их свойства	26
1.2.6. Характеристика свойств некоторых разновидностей грунтов	29
1.3. Нефть – загрязнитель почвогрунтов	45
1.3.1. Состав и свойства нефти	45
1.3.2. Оценка воздействия компонентов нефти на биоту	60
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ САНАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ	67
2.1. Оценка геоэкологических признаков, определяющих возможность санации	67
2.1.1. Обоснование геоэкологических факторов, определяющих возможность санации	67
2.1.2. Оценка вязкости углеводородов	87
2.1.3. Оценка сорбционной способности почвогрунтов	90
2.1.4. Определение температурного режима почвогрунтов	92
2.1.5. Определение степени загрязнения почвогрунтов	92
2.2. Оценка геоэкологических признаков, определяющих эффективность санации	95
2.2.1. Обоснование геоэкологических факторов, определяющих эффективность санации	95

2.2.2. Методика оценки энергии, необходимой на очистку нефтезагрязненных почвогрунтов	96
2.3. Методика принятия управленческих решений по санации нефтезагрязненных территорий	101
3. ПРИМЕР ОБОСНОВАНИЯ И ВЫПОЛНЕНИЯ САНАЦИИ НА ТЕРРИТОРИИ АО «НЕФТЕХИМИК».....	103
3.1. Краткая геологическая характеристика территорий исследований.....	103
3.2. Общая технологическая характеристика производства	103
3.3. Оценка геэкологических условий, определяющих возможность санации.....	106
3.4. Предварительный расчет стоимости видов санации.....	114
3.5. Результаты санации почвогрунтов.....	119
3.5.1. Агротехнический способ очистки.....	131
3.5.2. Микробиологический способ очистки.....	135
3.5.3. Фитологический способ очистки	139
3.5.4. Вероятностно-статистическая обработка результатов исследований.....	145
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	146
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	147

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе показан методологический подход к санации нефтезагрязненных территорий. Санация представляет собой важную народно-хозяйственную задачу. В результате проливов нефти загрязняются воздушная среда, почвогрунты, подземные и поверхностные воды, т.е. среда обитания биоты, в том числе и человека. Как показывает практический опыт, для решения проблемы санации необходимы знания во многих областях: геологии, гидрогеологии, почтоведении, грунтоведении, химии, нефтепереработке и нефтедобыче, проектировании и изготовлении очистного оборудования, экологии, и т.д. По мнению автора, только такой комплексный научный и технологический подход дает возможность эффективного выполнения работ по очистке нефтезагрязненных территорий. В настоящее время нет ни универсальной научной дисциплины, ни универсальных специалистов такого профиля.

В связи с этим одной из задач нашего исследования стало выделение и описание наиболее существенных компонентов природно-техногенной среды, участвующих в процессах санации и определяющих возможность использования существующих технологий санации и их эффективность. Причиной постановки такой задачи является отсутствие теоретического обоснования выбора оптимальных способов санации нефтезагрязненных территорий. Это обусловлено прежде всего тем, что при санации не изучаются и, следовательно, не учитываются геоэкологические условия очистки нефтезагрязненных территорий.

В настоящей работе изложены результаты многолетних наблюдений за загрязненными почвогрунтами и подземными водами на территории АО «ЛУКойл-Пермнефтеоргсинтез», на основе которых выявлены и оценены ведущие геоэкологические признаки, определяющие возможность и эффективность использования известных способов санации.

Работа состоит из трех разделов. В первом разделе на основе обзора литературы дана характеристика геоэкологических условий, определяющих эффективность санации нефтезагрязненных территорий.

Во втором разделе приведено обоснование ведущих геоэкологических признаков, определяющих возможность применения того или иного способа санации. Показаны методики количественной оценки геоэкологических признаков и принятия управленческих решений по санации нефтезагрязненных территорий.

В третьем разделе изложены результаты оценки геоэкологических признаков, проведен выбор возможных и оптимальных технологий санации и приведены экспериментальные данные по санации на примере АО «Нефтехимик». Показана практическая реализация результатов выполненных исследований на примере этой территории.

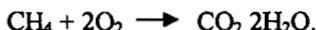
1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ САНАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

1.1. Общие положения по механизму санации нефтезагрязненных территорий

Под санацией (очисткой) почвогрунтов от нефти и продуктов ее переработки понимается снижение концентраций углеводородов в них (почвогрунтах) до ПДК и ниже. Это достигается двумя путями: а) отделением углеводородов от минеральной части почвогрунтов, например путем их отмыки; б) разложением углеводородов на простейшие H_2O и CO_2 .

В природных условиях главными окисляющими агентами являются молекулярный кислород и углеводородокисляющие микроорганизмы, а также ультрафиолетовое излучение [58]. В искусственных условиях окислителями могут выступать $KMnO_4$, H_2SO_4 и другие химические вещества.

Механизм деструкции углеводородов при помощи молекулярного кислорода – химический, например, разложение метана протекает следующим образом:



Данный механизм достаточно хорошо изучен [27, 35, 57], поэтому здесь на нем не будем останавливаться.

Недостаточно полно изучен механизм деструкции нефти углеводородокисляющими микроорганизмами. По мнению А.А. Оборина и Е.В. Стадник [50], Т.В. Коронелли [37], окисление углеводородов (УВ) происходит внутри клеток микроорганизмов. Известны два этапа транспорта УВ в клетку [50]. Начальный этап осуществляется пассивно-диффузионным путем и представляет собой молекулярную сорбцию УВ. Следующий этап – метаболический процесс, при котором происходит активный транспорт углеводорода через цитоплазматическую мембрану, где происходит растворение УВ (в липидах цитоплазматической мембранны). Согласно этому представлению, ферментные системы, ответственные за окисление УВ, не связаны с клеточной оболочкой, а локализованы в мембранных структурах клеток или цитоплазме [64]. Следует отметить, что наличие молекулярного кислорода – необходимое условие жизнедеятельности углеводородокисляющей микрофлоры.

Механизм разрушения УВ ультрафиолетовым излучением практически не изучен, видимо, УФ является катализатором процессов окисления УВ посредством молекулярного кислорода и углеводородразрушающих микроорганизмов.

Таким образом, в основу всех технологий санации нефтезагрязненных территорий положен принцип активизации окислительных процессов в почвогрунтах, которая зависит от природно-техногенных (геоэкологиче-

ских) условий. Ниже рассмотрим геоэкологические условия деградации УВ в почвогрунтах.

Практика санации нефтезагрязненных территорий показывает, что в настоящее время созданы и достаточно успешно работают технологии, которые позволяют отделить УВ от минеральной части почвогрунтов, а также способы, направленные на разложение нефти и нефтепродуктов вплоть до H_2O и CO_2 .

Рассматривая санацию с энергетической точки зрения, констатируем, что энергия технологий санации (H_t) должна быть больше, чем внутренняя энергия углеводородов, находящихся в естественных природных условиях (H_o). Иначе, при $H_t > H_o$ возможна санация. Это соотношение должно удовлетворять всем способам санации, в противном случае очистка почвогрунтов происходит не будет.

1.2. Почвогрунты – среда загрязняющих веществ

Геоэкологические условия оказывают большое влияние на эффективность санации нефтезагрязненных территорий. Это обусловлено прежде всего тем, что грунты¹ являются средой нефти как загрязняющего вещества.

Ниже рассмотрены состав и свойства почвогрунтов.

1.2.1. Газовая фаза почвогрунтов

Главным обязательным и необходимым фактором жизнеобеспечения и активности развития углеводородокисляющей микрофлоры и обеспечения химического окисления углеводородов является присутствие в почвах молекулярного кислорода – важнейшей составной части газовой фазы почвы. Первые сведения о составе почвенного воздуха были получены еще в 1824 г. французским ученым Ж. Буссенго. Существенный вклад в изучение почвенного воздуха внесли ученые первой четверти 20-го столетия А.Г. Дояренко, Б. Кин, В. Кэннон, Э. Рассел и др. В последние 15–20 лет вновь усилился интерес к этому вопросу, что нашло отражение в работах как отечественных, так и зарубежных ученых.

Почвенный воздух занимает все поры почвы, не занятые водой, и, следовательно, количество его зависит от пористости и влажности почвы. Чем выше пористость и меньше влажность почвы, тем больше содержится воздуха в ней. Та часть объема почвы, которая занята воздухом при данной влажности, называется воздухоемкостью. Так как влажность и пористость почвы не остаются без изменения, то и воздухоемкость также представляет величину динамичную.

¹ В тексте использованы термины «грунт», «почвогрунты» и «горные породы», с точки зрения санации эти термины являются синонимами.

Суммарная величина пористости в минеральных почвах и грунтах составляет от 25 до 80%, а в торфах и лесных подстилках она может превышать 90% общего объема почвы. Поэтому и воздухоемкость сухих почв может колебаться в пределах 25-90% объема почвы. Однако в природных условиях почва всегда содержит влагу и, следовательно, ее воздухоемкость будет ниже указанных величин [34].

Очень важным свойством почвы является воздухопроницаемость - способность почвы пропускать через себя воздух. Воздухопроницаемость – непременное условие для осуществления газообмена между почвой и атмосферным воздухом. Чем она выше, тем лучше происходит газообмен, тем больше в почвенном воздухе содержится кислорода и меньше углекислого газа. Передвижение воздуха в почве происходит по порам, не заполненным водой и не изолированным друг от друга. Чем крупнее поры аэрации, тем лучше воздухопроницаемость.

В табл. 1.1 приводится состав атмосферного и почвенного воздуха. Как видно из данных таблицы, основными компонентами атмосферного воздуха являются азот, кислород, аргон и углекислый газ (двуокись углерода). На долю остальных газов приходится лишь 0,01% объема. Исследования атмосферного воздуха, проведенные на разных высотах и в разных пунктах земного шара, показали, что он имеет довольно постоянный состав и колебания в содержании основных компонентов его незначительны [64].

Таблица 1.1

Состав атмосферного и почвенного воздуха, об.%

Газы	Атмосферный воздух	Почвенный воздух
Азот (N_2)	78,08	78,08-80,24*
Кислород (O_2)	20,95	20,90-0,0
Аргон (Ar)	0,93	
Углекислый газ (CO_2)	0,03	0,03-20,0
Остальные (Ne , He , CH_4 , Kr , N_2O , O_3 , Xe , J , Ra и др.)	0,04	

* Азот + аргон.

Этого нельзя сказать о почвенном воздухе, в котором по сравнению с атмосферным меньше содержится кислорода и больше углекислого газа. Может увеличиваться или уменьшаться содержание азота, причем уменьшение может происходить в результате связывания его свободноживущими азотфиксирующими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями, а увеличение - вследствие распада белков и денитрификации азотсодержащих веществ под действием микроорганизмов. Почвенный воздух болотных и заболоченных почв может содержать также заметные количества NH_3 , CH_4 , H_2 .

Исследования Н. Г. Холодного (1953) показали, что в составе почвенного воздуха постоянно присутствуют в очень небольшом количестве нелетучие органические соединения (углеводороды жирного и ароматического ряда, сложные альдегиды, спирты и др.), образующиеся в процессе жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Эти вещества могут поглощаться корнями, способствуя росту растений и повышению их жизнедеятельности.

Из всех газов почвенного воздуха наиболее динамичны кислород и углекислый газ; им принадлежит очень важная роль в жизни почвы и населяющих ее организмов.

Содержание O_2 и CO_2 в почвенном воздухе может колебаться в очень широких пределах. В верхних, хорошо аэрируемых горизонтах почв содержание кислорода приближается к его содержанию в атмосферном воздухе, а в почвах с затрудненным газообменом может снижаться до десятых и сотых долей процента [65]. Концентрация углекислого газа в почвах с плохим газообменом может увеличиваться в сотни раз по сравнению с его содержанием в атмосфере и достигать 19–20% и больше (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Содержание O_2 и CO_2 в почвенном воздухе, об.%
(Московская область, июль)

Глубина взятия пробы, см	Дерново-подзолистая почва		Дерново-глеевая почва	
	O_2	CO_2	O_2	CO_2
5	20,9	0,1	19,3	1,3
15	20,8	0,3	18,3	2,5
35	20,7	0,3	2,9	16,8
60	20,6	0,5	2,2	19,5
100	20,4	0,7		

Различная концентрация кислорода и углекислого газа в почвенном воздухе определяется двумя группами противоположно направленных процессов: с одной стороны, интенсивностью потребления кислорода и продуцирования углекислого газа и, с другой – скоростью газообмена между почвенным и атмосферным воздухом.

Почвы, особенно их верхние горизонты, населены огромным количеством организмов, которые при дыхании непрерывно потребляют кислород и выделяют углекислый газ. Энергия, образующаяся при этом, используется для биологических синтезов и других проявлений жизни. Такие важнейшие процессы в растениях, как передвижение веществ, поглощение минеральных солей, а частично и воды, движение протоплазмы, прорастание семян и др., осуществляются за счет энергии, выделяемой при дыхании, с участием свободного (молекулярного) кислорода [50].

под влиянием диффузии создаются условия для непрерывного поступления кислорода в почву и выделения CO_2 в атмосферу.

Изменение температуры и барометрического давления также обуславливает газообмен, так как при этом происходит сжатие или расширение почвенного воздуха. По расчетам Н.П. Поясова, в период дневного нагревания темно-каштановой почвы из слоя от поверхности до глубины проникновения суточной температурной волны выталкивается около 1,4% почвенного воздуха, что говорит о малой эффективности этого фактора газообмена.

Поступление влаги в почву с осадками или при орошении вызывает сжатие почвенного воздуха, его выталкивание наружу и засасывание атмосферного воздуха. Выпадающие дожди, по подсчетам Роммеля, могут обеспечить лишь 68% всего газообмена. Газообмен происходит и при испарении воды из почвы, когда на место испарившейся воды поступает равное по объему количество атмосферного воздуха. Но поскольку этот процесс протекает медленно, то и его роль в газообмене незначительна.

Влияние ветра на газообмен обычно невелико и зависит от скорости ветра, макро- и микрорельефа, структуры почвы и характера ее обработки. Наибольший газообмен под влиянием ветра происходит на пористых почвах, лишенных растительности.

Все рассмотренные факторы газообмена действуют в природных условиях вместе. Однако главным и непрерывно действующим фактором поступления кислорода в почву и удаления углекислого газа из нее следует признать диффузию [34].

На почвах, не сильно увлажненных и не очень плотных, коэффициент диффузии газа обычно больше $0,009 \text{ см}^2/\text{с}$, что обеспечивает нормальный газообмен. При меньшей скорости газообмен затруднен.

Диффузия газов через почву сильно зависит от градиента концентрации газов и пористости пород в зоне аэрации. Так, отвод CO_2 из почвы под влиянием диффузии значительно усиливается с увеличением градиента концентрации и пористости почвы.

Диффузия газов в почве идет через поры аэрации, то есть поры, занятые воздухом. Однако пористость аэрации, рассчитанная как разность между общей пористостью и влажностью почвы в объемных процентах, учитывает не только поры аэрации, но и поры, занятые защемленным воздухом, через которые газообмен не происходит. Такие поры имеются во всех почвах, но суммарный их объем больше в тяжелых бесструктурных почвах. Наблюдения и расчеты показывают [34], что нормальный газообмен между почвенным и атмосферным воздухом осуществляется при пористости аэрации выше 20% и сильно замедляется при 8 - 12%. Однако следует отметить, что состояние газообмена связано не только с суммарным количеством пор, но и с их размером, что зависит, прежде всего, от структуры почвы. В структурной почве даже при насыщении ее водой до

капиллярной влагоемкости сохраняется достаточное количество крупных межагрегатных пор аэрации, которые обеспечивают нормальный газообмен. При увлажнении бесструктурной почвы до полной капиллярной влагоемкости все ее поры оказываются заполненными водой и газообмен прекращается.

Содержание O_2 и CO_2 в почвенном воздухе непостоянно и зависит от типа почвы, ее свойств (физических, химических, биологических), от времени года, погодных условий и структуры назначения (пашня, лес, луг).

Особенно сильное влияние на состав почвенного воздуха оказывают влага и температура почвы. С увеличением влажности уменьшается воздухоемкость, нарушается система воздухоносных пор, а следовательно, ухудшаются условия газообмена. Кроме того, от содержания влаги в почве и температуры зависит напряженность биологических и биохимических процессов и в связи с этим интенсивность потребления кислорода и продуцирования углекислого газа. При оптимальной влажности с повышением температуры содержание углекислого газа в почвенном воздухе увеличивается, а кислорода - уменьшается. В летний период при высокой температуре и влажности наблюдаются самые низкие концентрации углекислого газа и самые высокие - кислорода [65].

В годовом цикле динамики кислорода и углекислого газа в почвенном воздухе минимальное содержание O_2 и максимальное CO_2 может приходиться или на теплый, или на холодный период года, в зависимости от состояния газообмена. Так, в почвах степной и полустепной зон самая высокая концентрация CO_2 , по наблюдениям В.Б. Мацкевич (1958), была летом, а осенью и зимой почвенно-грунтовая толща разгружалась от ранее накопленного углекислого газа. На дерново-подзолистых почвах таежно-лесной зоны, по данным И.П. Гречина (1965), как под полевыми культурами, так и под лесом в отдельные годы почвенный воздух за зимний период не только не освобождался от накопленного летом углекислого газа, но еще больше обогащался им. Удаление углекислого газа происходило или весной, или летом, при подсыхании почвогрунтов и создании благоприятного газообмена в верхних и нижних горизонтах. Если почва на зиму уходила слабо увлажненной, с достаточной пористостью аэрации и, следовательно, с хорошим газообменом во всех горизонтах, то почвенный воздух освобождался от ранее накопленного углекислого газа и в осенне-зимний период.

Таким образом, в почвенном воздухе количество кислорода колеблется от 20,6 до 7,6%, причем с глубиной его концентрация закономерно снижается. Количество кислорода, постоянно потребляемого на процессы химического и биохимического окисления, в том числе и углеводородов, восполняется за счет поступления его из атмосферы [34]. Полное обновление воздуха в слое почвогрунтов до глубины 20 см при небольшом количестве влаги осуществляется за час [34]. Количество и качество почвенного воздуха во многом определяются типом почвогрунтов, их влажностью,

структурно-текстурными особенностями почвогрунтов и их температурой. Поэтому ниже кратко опишем водные свойства почвогрунтов.

1.2.2. Водные свойства почвогрунтов

Активная жизнедеятельность углеводородокисляющей микрофлоры невозможна в безводной среде, поскольку все необходимые для роста и существования вещества, микроорганизмы ассимилируют из водных растворов. В химическом окислении вода также играет важную роль. Поэтому водные свойства почвогрунтов являются вторыми по степени влияния на эффективность санации.

Поры, пустоты и трещины в породах частично или полностью заполнены водой. В соответствии с этим можно говорить о влажности, водонасыщенности, водоносности и водопроницаемости пород. Эти понятия характеризуют количество воды в породах, но оно меняется с течением времени в зависимости от режима ее поступления, то есть от «питания» пород, а также от «разгрузки» их от воды при дренировании, испарении и т.д. Водный баланс пород в значительной степени зависит от внешних условий – климатических, геологических, геоморфологических и др. Их влажностный режим и количество воды, которое они могут содержать, зависят также от свойств самих пород - их гидрофильтрности и влагоемкости.

В различных природных условиях влажность пород, их водонасыщенность могут быть различными, а вода в порах может находиться в различных агрегатных состояниях: парообразном, жидким и твердом.

При геоэкологическом изучении пород необходимо учитывать влияние воды на их состояние и свойства.

В грунтах различают несколько видов воды. В.Д. Ломтадзе [38] предложена классификация видов воды в породах (табл. 1.4). Из приведенной схемы видно, что вода в породах может находиться в четырех основных видах – свободном, физически связанном, парообразном и твердом состояниях. С изменением степени влажности пород изменяется форма нахождения в них воды. Каждая категория воды обладает определенной подвижностью вследствие различной интенсивности взаимодействия с породой. С изменением количества и соответственно вида воды в породах изменяются и их свойства.

Свободная вода в породах присутствует при значительном их увлажнении. Она подразделяется на гравитационную, капиллярную и иммобилизованную.

Гравитационная вода распространена главным образом в пределах водоносных горизонтов, то есть в породах, обладающих сверхкапиллярной скважностью. Она легкоподвижна, подчиняется главным образом силе тяжести. Скорость движения ее зависит от водопроницаемости пород и напора, который испытывает эта вода. Гравитационная вода обладает всеми свойствами капельно-жидкой воды, имеет различную минерализацию, хи-

Таблица 1.4

Виды воды в горных породах (по В.Д. Ломтадзе)

Вид воды		Состояние породы по степени влажности (заполнение пор водой)	Распространение вида воды	Подвижность воды	Силы, определяющие подвижность воды			
Свободная	Гравитационная	Сильновлажная или влажная (полное или частичное, значительное)	Водоносные горизонты, зоны, комплексы	Легкоподвижная	Гравитационные			
	Капиллярная		Зона капиллярного насыщения и увлажнения	Подвижная	Гравитационные и капиллярные			
	Иммобилизованная		В породах слабоводопроницаемых и водонепроницаемых	Слабоподвижная	Гравитационные			
Физически связанный	Поверхностных слоев	Слабовлажная (частичное или полное)	Зона аэрации. В других зонах в тонкодисперсных породах и микротрешинах любых пород	Малоподвижная	Сорбционные – поверхностные на границе раздела твердой и жидкой фаз			
	Адсорбированная			Трудноподвижная				
Парообразная	Свободно сообщающаяся с наземной атмосферой	Воздушно-сухая (отсутствует)	Зона аэрации	Подвижная	Разность упругости пара			
	Зашемленная в порах	Сильновлажная (значительное)	В любых породах в зашемленном виде	Неподвижная	-			
В твердом состоянии	В дисперсном состоянии	Мерзлая (частичное или полное)	В зоне деятельного слоя и многолетнемерзлых пород	Практически неподвижная				
	В виде крупных кристаллов, скоплений, прослойков, слоев, жил, линз							
Химически связанный	Конституционная	Изучается в минералогии, в связи с исследованиями содержащих их минералов						
	Кристаллизационная							
	Цеолитная							
Биологически связанный	В микроорганизмах, растениях, животных		Изучается в биологии					

мический состав, физические свойства (цвет, прозрачность, запах, вкус, температуру). Все эти свойства зависят от геологических условий ее залегания.

Капиллярная вода присутствует в породах при значительном или умеренном их увлажнении, заполняя только капиллярные поры и трещины. Характерными участками ее распространения являются зоны капиллярного насыщения и капиллярного увлажнения. Эта вода может находиться также в подвешенной капиллярной зоне, которая в природных условиях образуется в нижней части слоя мелкозернистых пород, подстилаемого более крупнозернистыми. В этом случае капиллярная зона не связана с водоносным горизонтом, она подвешена. Вода в ней удерживается снизу и сверху менисковыми силами на границе раздела вода – воздух. Капиллярная вода подвижная, подчиняется силе тяжести и капиллярным силам. Отделение капиллярной воды из породы обычно затруднено и протекает медленно, она не может свободно полностью стекать из породы. По своим физическим свойствам она мало отличается от капельно-жидкой воды, хотя в тонких капиллярах замерзает при температуре ниже 0°C.

Иммобилизованная вода распространена в породах слабоводопроницаемых и водонепроницаемых при значительной их влажности. Это избыточная – превышающая физически связанную – вода. Она защемлена – иммобилизована, занимает пространство между частицами породы, покрытыми пленками физически связанной воды. Движение иммобилизованной воды затруднено из-за малого размера пор и трещин. Оно возможно под влиянием значительного напора, создающегося при гравитационном или тектоническом уплотнении пород. Миграция этой воды происходит также при уплотнении пород под нагрузкой.

Физически связанная вода характерна для пород незначительно увлажненных. Физически связанная вода мало- или трудноподвижна, прочно удерживается в породе поверхностными силами, развивающимися на границе раздела твердой и жидкой фаз. Эта вода отличается по своим свойствам от капельно-жидкой. Общее количество ее в породах характеризует их гидрофильность. Она может быть подразделена на адсорбированную и воду поверхностных слоев. Воду адсорбированную нередко называют прочносвязанной, а воду поверхностных слоев – рыхлосвязанной.

Вода поверхностных слоев образует сольватные гидратные оболочки (как бы пленку) на поверхности частиц, слагающих породы, или на стенах трещин и пустот, покрывая слоем адсорбированную воду. Она может частично проникать в межпакетное пространство кристаллических решеток некоторых минералов, например, монтмориллонитовой группы. Общее количество воды поверхностных слоев в породе определяется главным образом степенью ее дисперсности, минеральным составом глинистой породы, составом и содержанием обменных ионов. Содержание воды поверхностных слоев в породе может изменяться в зависимости от влажности окру-

жающей среды. Она может испаряться, а затем снова конденсироваться на поверхности частиц при изменении влажности и температуры воздуха. Вода поверхностных слоев характеризуется повышенной вязкостью, замерзает при температуре ниже нуля, плотность ее выше единицы, растворяющая способность понижена, диэлектрическая постоянная меньше, чем у свободной воды. Эта вода удерживается на поверхности частиц сорбционными силами в тысячи и десятки тысяч килоньютонов.

Адсорбированная вода образуется путем прочного связывания (адсорбции) молекул воды с поверхностью частиц породы с выделением до 400 Дж тепла на 1 г воды, то есть примерно столько же, сколько выделяется при ее замерзании. Адсорбированная вода образуется поляризованными ориентированными молекулами воды на поверхности частиц или в промежутках между слоистыми пакетами кристаллической решетки некоторых минералов, например, группы монтмориллонита. Содержание такой воды в породах, как и воды поверхностных слоев, определяется их дисперсностью, минеральным составом и содержанием обменных ионов, влажностью окружающей среды, степенью нарушенности естественного сложения. Адсорбированная вода трудноподвижна. Она удерживается у поверхности частиц силами в десятки и сотни тысяч килоньютонов. Свойства адсорбированной воды существенно отличаются от свойств обычной капельно-жидкой воды. Плотность значительно выше единицы и по разным определениям изменяется от 1,2 до 2,4 г/см³. Она имеет повышенную вязкость и упругость, оказывает заметное сопротивление сдвигу. Замерзает при температуре от 0°C до -78°C. В мерзлых породах она составляет значительную часть незамерзающей воды.

Вода в форме пара находится в воздухе, заполняющем поры, пустоты и трещины в породах, не занятые жидкой водой или льдом, то есть в породах водоненасыщенных. Парообразная вода типична для зоны аэрации. Водяной пар может свободно сообщаться с наземной атмосферой или быть защемленной в порах и пустотах пород. Общее ее количество в воздухе подземной атмосферы определяется температурой пород и воздуха. Чем выше температура воздуха, тем выше его абсолютная влажность. Количество водяного пара в породах регулируется непосредственно относительной влажностью воздуха. Чем меньше относительная влажность воздуха и, следовательно, ниже упругость пара в данном объеме породы, тем интенсивнее испаряются другие виды воды, находящиеся в породе. С повышением относительной влажности воздуха порода больше поглощает из него водяных паров. Это явление поглощения породой водяного пара из воздуха называется сорбицией, а свойства породы сорбировать парообразную воду – гигроскопичностью. Передвижение водяного пара в породах происходит главным образом под влиянием разности упругости пара от области, где она выше, то есть где выше температура пород, к области, где она ниже, благодаря более низкой температуре пород.

Вода в твердом состоянии распространена в мерзлых породах: в деятельном слое зимнего промерзания, летнего оттаивания, и в зоне многолетнемерзлых пород. Общее содержание льда в породах – их льдистость – может изменяться в широких пределах. В песчаных и глинистых породах льдистость может достигать нескольких сотен и иногда даже тысячи процентов по отношению к массе минеральной части породы.

В работах И.Б. Ревуты [65], И.С. Кауричева [34], А.А. Оборина и др. [46] показано влияние почвенной влаги на жизнедеятельность микроорганизмов в почвогрунтах. По их мнению, наиболее интенсивно эти процессы протекают при влажности, приближающейся к полевой влагоемкости [34].

Необходимо отметить, что влажность во многом определяет химические и физико-химические процессы в почвогрунтах, в том числе и процессы окисления углеводородов [50]. С влажностью почвогрунтов связаны ее физико-механические свойства, количество и состав почвенного воздуха. Кроме того, воды являются одним из важных терморегулирующих факторов, определяющих расход тепла из почвогрунтов.

1.2.3. Тепловые свойства почвогрунтов

Температура почвенных горизонтов, характеризуя тепловое состояние почвы, является основным показателем ее теплового режима. Термический режим играет большую роль в биологических, химических, физических и биохимических процессах.

Температура почвы имеет первостепенное значение в жизнедеятельности почвенной микрофлоры. Оптимальные условия для развития большинства почвенных микроорганизмов создаются при 25 - 30°C [50].

Лучистая энергия солнца, или солнечная радиация, является главным источником тепла на земной поверхности. Среднее количество тепла, поступающего к земле, составляет 1,946 калории на 1 см² в 1 мин (солнечная постоянная¹), но количество солнечной энергии, поступающей на поверхность почвы, меньше вследствие рассеивания ее атмосферой, а также отражением от земной поверхности [34].

Теплота, выделяемая при химических и биологических процессах, идущих в верхних слоях почвы (разложение органических остатков), а также приток тепла из глубинных слоев составляют незначительную величину по сравнению с лучистой энергией солнца.

Лучистая энергия солнца, поглощаясь поверхностью почвы и превращаясь в тепловую энергию, может аккумулироваться, передвигаться от слоя к слою или излучаться с поверхности благодаря проявлению тепловых свойств почвы.

¹ Солнечная постоянная — это количество лучистой энергии, поступающей в 1 мин на 1 см² площади, перпендикулярной к солнечным лучам и находящейся у верхней границы атмосферы при среднем расстоянии Земли от Солнца.

Основными тепловыми свойствами почвы являются теплопоглотительная способность, теплоемкость, теплопроводность и теплоиспускательная способность.

Теплопоглотительная способность проявляется в поглощении почвой лучистой энергии солнца. Поэтому теплопоглотительную способность называют также лучепоглотительной.

Теплопоглотительную способность почвы обычно характеризуют величиной альбедо (*A*), которая показывает, какую часть поступающей лучистой энергии отражает почва. Альбето представляет собой отношение отраженной радиации к суммарной радиации, поступающей к поверхности почвы, выраженное в процентах. Для идеально отражающей поверхности альбето будет 100%, а для абсолютно черного тела, целиком поглощающего поступающую лучистую энергию солнца, эта величина будет стремиться к нулю.

Альбето является важнейшей тепловой характеристикой, зависящей от цвета почвы, ее структурного состояния, влажности и выровненности поверхности. Альбето почв, покрытых растительностью, зависит также от особенностей растений, цвета листьев и стеблей.

Альбето различных почв и растительных покровов (по А. Ф. Чудновскому, 1959) *A*, %:

Почва:

чернозем сухой	14
чернозем влажный	8
серозем сухой	25–30
серозем влажный	10–12
глина сухая	23
глина влажная	16
песок белый и желтый	34–40

Растительность:

пшеница яровая	10–25
пшеница озимая	16–23
травы зеленые	26
травы высохшие	19
хлопчатник	20–22
рис	12
картофель	19

Наиболее существенное влияние на лучепоглотительную и лучеотражательную способность почв оказывают количество и качество гумуса, определяющие цвет почвы, а также ее гранулометрический состав. Высокогумусированные почвы (черноземы) поглощают лучистой энергии на 10–15% больше, чем малогумусированные, так же как и глинистые по сравнению с песчаными.

На величину альбедо оказывает заметное влияние степень увлажнения почвы. Альбедо орошаемых участков почв на 5 - 11% ниже, чем сухих. Колебания значений альбедо могут быть значительными в связи с выпадением осадков, состоянием снежного покрова: например, альбедо чистого сухого снега 88 - 91%, мокрого — 70 - 82% [34].

Теплоемкость почвы. Различают весовую и объемную теплоемкость почвы. Весовая теплоемкость - количество тепла в калориях, затрачиваемое для нагревания 1 г почвы на 1°C (кал/(г · °C)). Объемная теплоемкость - количество тепла в калориях, затрачиваемое для нагревания 1 см³ почвы на 1°C (кал/(см³ · °C)).

Теплоемкость зависит от минералогического, механического состава и влажности почвы, а также содержания в ней органического вещества (табл. 1.5).

Весовая теплоемкость для большинства минеральных почв в абсолютно сухом состоянии колеблется в сравнительно узких пределах — 0,17 - 0,20 кал/(г · °C). По мере повышения влажности теплоемкость песчаных почв возрастает до 0,7, глинистых — до 0,8, а торфянистых — до 0,9 кал/(г · °C). Глинистые почвы отличаются большой влагоемкостью и весной медленно прогреваются. Поэтому они получили название «холодных» почв. Легкие по механическому составу почвы (песчаные, супесчаные) весной прогреваются быстрее, вследствие чего их называют «теплыми».

Таблица 1.5

Теплоемкость составных частей почв (по И.С. Кауричеву, 1969)

Вещество	Теплоемкость	
	Весовая, кал/(г · °C)	Объемная, (кал/(см ³ · °C))
Песок кварцевый	0,196	0,517
Глина	0,233	0,575
Органическое вещество (торф)	0,477	0,601
Вода	1,000	1,000

Теплоемкость почв тесно связана с гидрофильтрностью коллоидов. При одинаковом характере увлажнения более теплоемки те почвы, в которых содержится больше гидрофильных коллоидов. Количество и качество гумуса также оказывают большое влияние на величину объемной теплоемкости: чем более гумусирована почва, тем она более теплоемка. Теплоемкость рыхлых почв, характеризующихся высокой пористостью аэрации, значительно выше теплоемкости плотных почв.

Теплопроводность почвы — способность ее проводить тепло. Теплопроводность измеряется количеством тепла в калориях, которое проходит в 1 секунду через 1 см² почвы слоем 1 см (кал · см²/с).

В такой многофазной среде, как почва, тепло передается различными путями: через разделяющие твердые частицы, воду или воздух; при непосредственном контакте частиц между собой; излучением от частицы к частице; конвекционной передачей тепла через газ или жидкость.

На величину теплопроводности [65] влияют химический и механический состав, влажность, содержание воздуха, плотность и температура почвы.

Теплопроводность составных частей почвы, кал · см²/с:

воздух.....	0,00006
вода	0,00136
торф.....	0,00027
кварц	0,0024
гранит.....	0,0082
базальт	0,0052

В сухом состоянии почвы, богатые гумусом и обладающие высокой порозностью аэрации, очень плохо проводят тепло. Химико-минералогический состав почвы незначительно влияет на теплопроводность, так как передача тепла через газовую и воздушную среду осуществляется больше, чем при контакте между частицами.

Механический состав почв оказывает непосредственное влияние на величину теплопроводности. Последняя тем больше, чем крупнее механические элементы почвы. Опытным путем установлено, что теплопроводность фракции крупнозернистого песка при одинаковой пористости и влажности в 2 раза больше, чем крупнопылеватой фракции. Теплопроводность твердой фазы примерно в 100 раз больше теплопроводности воздуха, поэтому рыхлая почва характеризуется более низким коэффициентом теплопроводности, чем плотная почва. Экспериментально установлено, что при изменении плотности от 1,1 до 1,6 г/см³ теплопроводность увеличивается в 2 – 2,5 раза. Обратная зависимость обнаруживается между пористостью и теплопроводностью: при увеличении пористости от 30 до 70% теплопроводность уменьшается в 6 раз [65].

Прямое влияние на теплопроводность оказывает степень увлажнения почвы. При одинаковой дисперсности и плотности более влажная почва характеризуется большей теплопроводностью, чем сухая. По данным А. И. Гупало, для пахотного горизонта южного чернозема при изменении влажности от 0 до 25 – 30% теплопроводность увеличивается в 5 раз. Увеличение теплопроводности при повышении влажности выражено более резко у плотных почв.

Теплопроводность почвы зависит от ее температурного состояния. С повышением температуры почвы увеличивается теплопровод-

ность воздуха, защемленного между твердыми частичками, и, следовательно, почвы в целом.

Для оценки быстроты выравнивания температуры горизонтов почвы используют понятие *температуропроводности*. Последняя определяется изменением температуры в 1 см³ почвы вследствие поступления в него некоторого количества тепла, протекающего за 1 секунду через 1 см² поперечного сечения при разности температуры, равной 1°C, на расстояние 1 см.

Теплоиспускательная способность почвы — это способность ее выделять тепловые лучи. Теплоиспускательная способность зависит от состава почвы, степени ее увлажнения, состояния поверхности.

Благодаря большей теплопроводности минеральные почвы лучше излучают тепло, чем торфянистые. Влажные почвы вследствие большой теплоиспускательной способности воды выделяют значительно больше тепловых лучей, чем сухие. Почвы с гладкой поверхностью отличаются меньшей теплоиспускательной способностью, чем с шероховатой.

Под тепловым режимом почвы понимают совокупность всех явлений поступления, передвижения и отдачи тепла почвой. Основным показателем теплового режима является температура почвы. Поэтому тепловой режим часто называют температурным. Термический режим определяется температурой почвы на различных глубинах и в разные сроки.

Лучистая энергия поступает к почвенной поверхности в течение года и суток с неодинаковой интенсивностью, поэтому различают годовой и суточный ход температуры почвы.

В умеренных широтах годовой ход температуры почвы характеризуется минимумом в январе или феврале и максимумом в июне или июле. Каждый почвенный тип характеризуется определенным годовым ходом температурных кривых на различной глубине почвы.

В течение года наибольшим колебаниям подвержена температура поверхности почвы. Годовые колебания температуры достигают в поверхностном слое черноземов 25 – 30°C, тогда как на глубине 2 м они значительно меньше (до 10°C). У подзолистых почв годовая амплитуда колебаний температуры меньше — для поверхностного слоя 15 – 25°C [65].

Каждый почвенный тип отличается характерными пределами температуры на глубине 20 см, поэтому основным показателем теплового режима почвы считается ее средняя температура на этой глубине (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Колебания температуры почвы (°C) в европейской части СССР
на глубине 20 см (по А.М. Шульгину, 1957)

Почвы	Средняя температура за теплый период	Температура за самый теплый месяц	Средняя температура за холодный период	Температура за самый холодный месяц	Годовая амплитуда температуры
Подзолистые	+6...10	+15...18,5	-2...0,0	-3,0...0,6	+17...20
Черноземные	+11...15	+18...22	-5...-1,0	-7,0...1,0	+20...27
Каштановые	+14...16	+23...26	-2...+0,5	-3,5...1,5	+25...26
Бурьи лесные	+18...20	+25,5...27	+5,5...7,0	+4,0...5,0	+21...22

Суточный ход температуры характеризуется одним максимумом (около 13 ч) и одним минимумом (перед восходом солнца) и поэтому имеет форму синусоиды. Наибольшая амплитуда колебаний температуры в течение суток характерна для поверхностного слоя почвы. В глубоких горизонтах колебания температуры уменьшаются, и в слое 40 – 50 см ход температуры в течение суток приближается к прямой.

Температурный режим почв обусловливается их географическим положением, с которым связано поступление лучистой энергии к поверхности почвы, и проявлением основных тепловых свойств почвенных горизонтов – теплопоглотительной способности, теплоемкости и теплопроводности. Температурный режим почвы непосредственно влияет на развитие растений. Особенно сильно это сказывается на развитии корневой системы (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Влияние температуры почвы на скорость роста корней пшеницы
(по Х. Бурстрёму)

Показатель роста	Температура почвы, °C				
	7	15	20	26	33
Прирост, мм	11,8	23,1	23,7	32,3	1,0
Увеличение сырого веса, мг	81	120	121	140	1,9
Число клеток, образовавшихся вдоль корневого стержня	57	88	173	257	–

Между температурными условиями почвы и произрастающими на ней растениями обнаруживается не только прямая, но и обратная связь: растительный покров существенно влияет на динамику температуры в почве. Растения и пожнивные остатки уменьшают суточные и сезонные колебания температур в верхнем слое почвы (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Температура почвы (°С) на глубине 3 см под разными сельскохозяйственными культурами в 13 ч (г. Нальчик)
(по А. М. Шульгину, 1957)

Дата	Температура почвы (°С) под культурами			
	чистый пар	озимая пшеница	кукуруза	просо
2/VII	36	26	28,5	32,5
5/VII	38	25	26,5	33,5
9/VII	28	23	22,0	24,0

Тепловой режим почв зависит от рельефа местности. Экспозиция склонов и их крутизна определяют разницу в количестве тепла, получаемого от солнечной радиации. Почвы на южных, юго-западных и юго-восточных склонах прогреваются лучше, чем на северных, северо-западных и северо-восточных склонах и выровненных пространствах.

На большей части территории России температура почвы зимой опускается ниже нуля. Замерзание почв в зимний период называют сезонной мерзлотой.

Огромное влияние на температурный режим оказывает снеговой покров. Снег препятствует глубокому промерзанию почвы, уменьшает потерю тепла из нее вследствие излучения. Почвы, покрытые растительностью (озимыми, травами), промерзают меньше, чем вспаханные под зиму. Деревянистая растительность также влияет на сроки и глубину промерзания и оттаивания почв. Зимой под лесными посадками температура всегда выше, а глубина промерзания меньше, чем на открытой местности.

Глубина промерзания почвы зависит от рельефа: почва на ровных местах промерзает меньше, чем на возвышенностях.

В зависимости от степени увлажнения почва замерзает при различных температурах, так как различные формы влаги переходят в твердое состояние при разных температурах. Прочно связанная влага почвы замерзает при более низкой температуре, чем рыхло связанная. Более диспергированная почва замерзает медленнее, чем крупнозернистая (влажный песок замерзает быстрее глины). В северных и северо-восточных районах страны, кроме сезонной, проявляется многолетняя, или «вечная» мерзлота.

В России насчитывается около 10 млн. км² почв с «вечной» мерзлотой. Постоянно мерзлотные слои располагаются на глубине 20 – 30 см и ниже. Многолетняя мерзлота обычно имеет реликтовый характер, что иногда является следствием неблагоприятного теплового режима, связанного с глубоким зимним промерзанием почвы из-за незначительного снежного покрова. При летнем оттаивании почв над слоем многолетней мерзлоты находится так называемый деятельный слой, в котором после наступления биологической спелости создаются условия для развития корней растений.

Мощность деятельного слоя определяется свойствами почв, рельефом и гидротермическими условиями местности.

Таким образом, тепловой режим почвогрунтов во многом определяет скорость и возможность протекания процессов деструкции углеводородов химическим, микробиологическим и фитологическим путем. В свою очередь тепловой режим зависит от активности лучистой энергии солнца (т.е. от климатических условий), минерального состава почвы и их свойств.

1.2.4. Влияние минерального состава и органического вещества на свойства грунтов

При геоэкологическом изучении грунтов важно знать содержание в них породообразующих минералов, которые влияют на их свойства.

Наибольшее значение имеют минералы класса первичных силикатов (полевые шпаты, оливин, пироксены, амфиболы, кварц и др.), у которых преобладают внутрикристаллические связи ионно-ковалентного типа; простые соли (карбонаты, сульфаты, галоиды), имеющие ионный тип связей; глинистые минералы (гидрослюды, монтмориллонит, каолинит и др.), характеризующиеся большим разнообразием внутрикристаллизационных связей, включая ковалентную, ионную, водородную и молекулярную связи. Кроме того, в грунтах в значительном количестве может содержаться органическое вещество, в строении которого важную роль играют водородные и молекулярные связи.

Свойства минералов связаны с особенностями их химического состава, внутреннего строения и тех связей, которые существуют внутри самих минералов (атомов, ионов, радикалов). Свойства минералов, в свою очередь, обуславливают свойства грунтов, которые они слагают.

Глинистые минералы оказывают большое влияние на свойства дисперсных грунтов. Глинистые минералы относятся к группе слоистых и слоисто-ленточных силикатов и отличаются от других минералов класса силикатов высокой дисперсностью и гидрофильтрностью, способностью к сорбции и ионному обмену. Высокая дисперсность глинистых минералов является их естественным физическим состоянием. В природных условиях глинистые минералы имеют размер частиц не более 0,001-0,005 мм и поэтому встречаются в основном в наиболее дисперсной (глинистой) фракции осадочных пород.

Глинистые минералы – наиболее активная составная часть дисперсных пород. Даже небольшое содержание глинистых минералов влияет на многие важнейшие свойства пород, такие, как гидрофильтрность, прочность, водопроницаемость, пластичность, набухание и т.д. Высокая активность глинистых минералов объясняется не только их большой удельной поверхностью. Многие физико-химические явления, происходящие на поверхности глинистых минералов, определяются особенностями их кристаллохимического строения.

В зависимости от состава и кристаллического строения глинистые минералы проявляют различные специфические свойства, которые определяют поведение пород как среды загрязняющих веществ. На этой основе все глинистые минералы подразделяются на группы каолинита, монтмориллонита и гидрослюды (табл. 1.9).

Таблица 1.9
Основные глинистые минералы (по В.Д. Ломтадзе)

Группа	Типичные минералы	Химический состав по А.Г. Бетехтину	Молекулярное отношение
1	2	3	4
Каолинита	Каолинит	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2[\text{OH}]_8$	2
	Диккит		2
	Галлуазит	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2[\text{OH}]_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2
Монтмориллонита	Монтмориллонит	$m\{\text{Mg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2\}$ $p\{(\text{Al},\text{Fe})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ $[\text{OH}]\}_n\text{H}_2\text{O}$	4
	Нонtronит		3
	Бейделит	$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2[\text{OH}]_2\text{nH}_2\text{O}$	4
Гидрослюды	Гидромусковит	$K < 1 \text{ Al}_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$ $[\text{OH}]\text{nH}_2\text{O}$	2
	Иллит		2
	Серицит		2
	Гидробиотит	$K < 1 (\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Al}_2$ $[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$ $[\text{OH}]\text{nH}_2\text{O}$	2

Наиболее гидрофильными являются минералы группы монтмориллонита из-за особенностей кристаллической решетки, отдельные пакеты которой построены симметрично. Это приводит к высокой влажности и пористости пород, содержащих минералы этой группы, и, следовательно, к высокой активности глинистых суспензий, высокой пластичности, набухаемости, емкости обмена и т.д.

Минералы группы каолинита менее гидрофильны, так как их кристаллическая решетка достаточна прочна. Каждый ее пакет состоит из пяти элементарных слоев, при этом первый представлен атомами кислорода, а последний – гидроксильной группой, что обеспечивает устойчивость соседних пакетов. В связи с этим глинистые каолинитовые породы характеризуются меньшей влажностью, пластичностью и набухаемостью, они более плотные и менее сжимаемые.

Глинистые породы гидрослюдистого состава по своим свойствам находятся между двумя группами пород, описанными выше.

Органическое вещество накапливается в земной коре в результате жизнедеятельности и отмирания растительных и животных организмов. Наибольшее распространение имеют растительные остатки, которые могут

встречаться как в виде неразложившихся отмерших растений и микроорганизмов, так и в виде разложившихся – гумуса. В почвах содержание гумуса доходит до 80-90% от общего количества органического вещества, которое, в свою очередь, достигает в некоторых почвах 10-20%. В состав гумуса входят гуминовые кислоты, имеющие «губчатое» строение с множеством микропор. Этим в значительной степени определяются их водоудерживающая способность и сорбционные свойства. Присутствие органического вещества в почвогрунтах всегда повышает их дисперсность и значительно влияет на свойства грунтов.

1.2.5. Влияние строения грунтов на их свойства

Под строением грунтов понимается их структура и текстура, которые подразделяются на макро-, мезо- и микроструктуру [40].

Макростроение пород и почвогрунтов наблюдается визуально. К нему относятся видимые глазом элементы почвогрунтов, трещиноватость, пористость, слоистость и т.п.

Мезостроение изучается под микроскопом. К мезоструктуре и мезотекстуре относятся: все минеральные зерна, микроагрегаты и микроблоки размером $> 0,001\text{мм}$; ориентировка их в пространстве; мезо- и микропористость пород и трещины.

Микростроение в основном свойственно глинистым и лесовым породам, почвам, содержащим глинистые минералы и органическое вещество в виде гумуса, то есть частицы размером $< 0,001\text{-}0,005\text{ мм}$.

Важнейшими показателями строения грунтов являются размер элементов, слагающих породы, пористость и трещиноватость.

Размер элементов, слагающих грунты, может изменяться от долей микрона до десятков сантиметров. Изменение размеров элементов, слагающих грунты, особенно сказывается на свойствах дисперсных грунтов.

Структурные элементы состоят из первичных частиц и агрегатов. Первичные частицы принято называть гранулометрическими элементами. Классификация их, используемая в грунтоведении, приведена в табл. 1.10.

Из табл. 1.10 следует, что граница между макро- и мезоструктурными элементами совпадает с границей между гравийной и песчаной фракциями. К гравийной фракции относятся частицы крупнее 2 мм. Они практически не обладают молекулярной влагоемкостью и капиллярным поднятием воды; водопроницаемость их велика. Частицы песчаной фракции обладают молекулярной влагоемкостью и капиллярным поднятием воды [40].

Граница между мезо- и микроструктурными элементами совпадает с границей между пылеватой и глинистой фракциями. Частицы глинистой фракции ($< 0,001\text{ мм}$) по своим свойствам близки к коллоидам и отличаются по своим свойствам от более крупных.

Таблица 1.10

Классификация гранулометрических элементов
 (по В.В. Охотину, с добавлениями Е.М. Сергеева
 «Инженерная геология». М:Изд-во МГУ, 1982. С. 18)

Структурные элементы	Группы фракций		Отдельные фракции	
	Название	Размер частиц	Название	Размер частиц
1	2	3	4	5
Акроструктурные	Валунные (окатанные) и каменистые (угловатые)	> 20 см	Крупные Средние Мелкие	>80 см 80-40 см 40-20 см
	Гальковые (окатанные) и щебенистые (угловатые)	20-4 см	Бульдозерный щебень Щебень и крупная галька Мелкая галька и мелкий щебень	20-10 см 10-6 см 6-4 см
	Гравийные (окатанные) и хрящеватые (угловатые)	40-2 мм	Крупные Средние Мелкие Очень мелкие	40-20 мм 20-10 мм 10-4 мм 4-2 мм
Мезоструктурные	Песчаные	2-0,05 мм	Грубые Крупные Средние Мелкие тонкие	2-1 мм 1-0,5 мм 0,5-0,25 мм 0,25-0,1 мм 0,1-0,05 мм
	Пылеватые	0,05-0,001мм	Крупные Мелкие Иловатые	0,05-0,01 мм 0,01-0,005 мм 0,005-0,001 мм
Микроструктурные	Глинистые	<0,001мм	Собственно глина Коллоидная глина	0,001-0,00025мм <0,00025мм

На основе специальных исследований В.В. Охотин и М.М. Филатов установили, что гранулометрический состав зависит от петрографических особенностей и определяет свойства пород. Гранулометрический состав обломочных и песчаных пород определяет их плотность, водопроницаемость и трение. Важное значение имеют также форма отдельных зерен и степень однородности состава. В глинистых породах размер частиц еще более определенно оказывается на физико-механических свойствах. Глинистая фракция (частицы размером <0,001 мм) играет большую роль. В ней преобладают глинистые минералы, которые увеличивают гидрофильтрность породы, ее пластичность, пористость, сжимаемость, набухаемость, уменьшают водопроницаемость и прочность. Установив содержание гли-

нистых частиц в породах, можно получить представление о содержании в них глинистых минералов и их свойствах [30].

Среди структурных элементов выделяются агрегаты и блоки в зависимости от ориентированности слагающих их частиц. В агрегатах текстура беспорядочная, в них обычно присутствуют пылеватые и песчаные частицы, вокруг которых группируются глинистые частицы.

Блоки состоят из аксиальноориентированных, как правило, глинистых частиц.

Структурные элементы, слагающие грунты, при неплотном прилегании друг к другу образуют промежутки различной величины, которые называются порами. Суммарный объем всех пор в единице объема, независимо от их величины и степени заполнения, называется общей пористостью. Размеры пор, связь их со структурными элементами и зависимость от дисперсности и генезиса пород приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11

Типы пор дисперсных грунтов (по Е.М. Сергееву)

Название пор	Размер пор	Связь пор со структурой породы	Движение воды в порах	В каких породах преобладают
Макропоры	>1 мм	Поры между обломками горных пород, макро- и мезоструктурными элементами и остатками растительных организмов	Свободное движение гравитационной воды; капиллярное поднятие воды практически отсутствует	Крупнообломочные; биогенные; лессы
Мезопоры	1-0,01 мм	Поры, образуемые мезоструктурными элементами, песчаными и пылеватыми зернами, остатками растительных организмов	Движение гравитационной воды происходит при определенном наложении. Капиллярное поднятие происходит быстро на большую высоту	Песчаные; лессовые; биогенные
Микропоры	0,01-0,0001 мм	Поры, образуемые микроагрегатами и микроблоками, отдельными минеральными частицами, остатками растительных и животных организмов	Капиллярное поднятие воды происходит медленно на большую высоту. Движение гравитационной воды отсутствует	Органические и слабоцементированные; глинистые; биогенные
Ультракапиллярные поры	<0,0001мм	Поры микроагрегатов и микроблоков	Поры заполнены связанной водой	Глинистые

От общей пористости и размера пор зависят свойства грунтов. По величине пористости можно судить о степени уплотнения пород и их степени загрязнения нефтепродуктами. С величиной пористости тесно связаны водо- и газопроницаемость пород, их термические и электрические свойства и др. Значения общей пористости пород изменяются в очень широких пределах от долей процента до 90%. Наиболее низкую пористость (1-3%) имеет большинство нетрещиноватых интрузивных и метаморфических пород. Пористость имеют все грунты, но наибольшую дисперсные грунты – от 20 до 90%.

Трещиноватость тоже свойственна почти всем грунтам, но, в отличие от пористости, наибольшее значение у скальных грунтов. Многие породы с кристаллизационными структурными связями (особенно магматические и метаморфические) при пористости 1-5% могут иметь трещинную пустотность, достигающую 10-20%. Разумеется, что проницаемость, термические и механические свойства таких пород будут определяться не столько их пористостью, сколько трещиноватостью.

При изучении пород бывает трудно разделить трещинную и поровую пустотность, поскольку трещиноватость может рассматриваться как линейная пористость. В этом случае приходится указывать общую пустотность породы.

По ширине трещины подразделяются на тонкие (<1 мм), мелкие (1-5 мм), средние (5-20 мм), крупные (20-100 мм) и очень крупные (>100 мм) (по Е.М. Сергееву). При изучении трещинной пустотности пород следует определять генетический тип трещин, так как с этим связаны их глубина, протяженность, ширина и т.д.

1.2.6. Характеристика свойств некоторых разновидностей грунтов

Разнообразие горных пород по генезису, составу, состоянию и свойствам потребовало их систематизации, позволяющей более целенаправленно и комплексно вести изучение горных пород (табл. 1.12, ГОСТ 25100-95. Грунты. Классификация).

Скальные и полускальные породы.

Магматические и метаморфические породы характеризуются наличием жестких, преимущественно кристаллизационных структурных связей. Они имеют высокую плотность, как правило, от 2,50 до 3,10 г/см³, незначительную пористость (доли процента, редко больше – до нескольких процентов). Исключение составляют некоторые эфузивы (туфы, туффиты, базальты, трахиты и любые выветрелые породы), пористость которых достигает 30-35 %. Влажность этих пород также мала, зависит от пористости и имеет величину от долей процента до нескольких процентов.

Таблица 1.12

30

Классификация грунтов

Класс	Группа	Подгруппа	Тип	Вид	Разновидности
Скальные (с жесткими структурными связями—криSTALLИзационными и цементационными)	Интрузивные	Ультраосновного состава	Перидотиты, дуниты, пироксениты		Выделяются по: 1) пределу прочности на одноосное сжатие в водонасыщенном состоянии;
		Основного состава	Габро, нориты, анортозиты, диабазы, базовые порфириты, долериты		2) плотности скелета грунта; 3) коэффициенту выветрелости;
		Среднего состава	Диориты, сиениты, порфириты, ортоклазовые порфириты		4) степени размельчаемости; 5) степени растворимости;
	Магматические	Силикатные	Граниты, гранодiorиты кварцевые, сиениты, диориты, кварцевые порфириты, кварцевые порфириты		6) степени водо-проницаемости;
	Скальные	Кислого состава	Базальты, долериты		7) степени засоленности;
	Эффузивные			Андезиты, вулканогенно-обломочные грунты, обсидианы, трахиты	8) структуре и текстуре;
				Липариты, дациты, риолиты	9) температуре

Продолжение табл. 1.12

Класс	Группа	Подгруппа	Тип	Вид	Разновидности
Скальные (с жесткими структурными связями-криSTALLИЗАЦИОННЫМИ И ЦЕМЕНТАЦИОННЫМИ)	Метаморфические	Силикатные	Гнейсы, сланцы, кварциты		Выделяются по: 1) пределу прочности на одноосное сжатие в водонасыщенном состоянии;
		Карбонатные	Мраморы, роговики, скарны	Железные руды	2) плотности скелета грунта;
		Железистые			3) коэффициенту вывстречности;
		Силикатные	Песчаники, конгломераты, брекчии, туффины		4) степени размягчаемости;
	Осадочные	Карбонатные	Известняки, доломиты	Вулканогенно-обломочные грунты	5) степени растворимости;
		Эффузивные	Силикатные	Аргиллиты, алевролиты, песчаники	6) степени водопроницаемости;
		Силикатные		Опоки, трепела, дигитомиты	7) степени засоленности;
	Полускальные	Кремнистые		Мелы, мергели, известняки	8) структуре и текстуре;
		Карбонатные		Гипсы, ангидриты	9) температуре
		Сульфатные			
		Галоидные		Галиты, карналлиты	

Продолжение табл. 1.12

Класс	Группа	Подгруппа	Тип	Вид	Разновидности
Дисперсные (с механическими и водно-коаллоидными структурами связями)	Связные	Осадочные	Глинистые грунты		Выделяются по: 1) гранулометрическому составу (крупнобломочные грунты и пески); 2) числу пластичности и гранулометрическому составу (глинистые грунты и илы); 3) степени неоднородности гранулометрического состава (пески); 4) показателю текучести (глинистые грунты); 5) относительной деформации набухания без нагрузки (глинистые грунты); 6) относительной деформации просадочности (глинистые грунты);
			Минеральные	Илы Сапропели Заторфованные грунты	
			Органические	Торфы и др.	

Окончание табл. 1.12

Класс	Группа	Подгруппа	Тип	Вид	Разновидности
Дисперсные (с механиче- скими и вод- но- коллоидны- ми струк- турными связями)	Несвязанные	Осадочные			7) коэффициенту водо-насыщения (крупнообломочные грунты и пески); 8) коэффициенту по-ристости для песков; 9) степени плотности для песков; 10) коэффициенту выветрелости; 11) коэффициенту ис-тираемости (для крупнообломочных грун-тов); 12) по относительному содержанию органиче-ского вещества (пески и глинистые грунты); 13) степени разложе-ния(для торфов); 14) степени зольности (для торфов); 15) степени засоленности;
		Минеральные	Силикатные Карбонатные Полиминераль-ные	Пески Крупнообло-мочные грунты	16) относительной де-формации пучения; 17) температуре

Породы невлагоемкие, водонепроницаемые и, за исключением карбонатных метаморфических пород, не растворяются в воде. Фильтрация в этих породах возможна только по трещинам, а также в выветрелых зонах, коэффициент фильтрации не превышает 10 м/сут [38].

Возможность загрязнения нефтепродуктами магматических и метаморфических пород будет определяться степенью их трещиноватости и выветрелости.

Осадочные сцементированные породы.

Свойства осадочных сцементированных пород определяются крупностью сцементированных обломков и частиц и характером цемента [38].

Песчаник относится к мелкообломочным породам. Песчаники разделяются по крупности песчаных зерен на крупно-, средне-, мелко- и тонко-зернистые. Мелкозернистые разновидности при близком минеральном составе и типе цемента обладают более высокими показателями прочности, чем среднезернистые.

Песчаник обычно имеет плотность 2,50-2,65 г/см³. Плотность песчаника мелкозернистого с карбонатным типом цемента может достигать 2,70-2,80 г/см³, а крупнозернистого слабого с глинистым типом цемента снижается до 2,20-2,40 г/см³. Пористость изменяется от 2 до 30%, естественная влажность может достигать 15-20%, водопоглощение 0,8-12%, коэффициент водонасыщения 0,7-0,77.

Характер и степень загрязнения песчаников нефтепродуктами будут также определяться степенью выветрелости и трещиноватости, а также типом цемента (разновидности с глинистым цементом подвержены большей степени загрязнения), влажностью, пористостью и т.д.

Аргиллиты и алевролиты являются типичными представителями сцементированных пород пылеватого и глинистого состава. Структурные связи носят цементационный характер. Алевролиты и аргиллиты образуются при окаменении песчано-пылеватых и глинистых пород вследствие их уплотнения, повышения температуры, кристаллизации коллоидов.

В зависимости от гранулометрического состава они могут быть песчаными, пылеватыми или глинистыми. Сильное влияние на свойства алевролитов и аргиллитов оказывают состав и тип цемента. Большинство аргиллитов выветриваются быстро, чему способствует слоистая текстура и слюдисто-глинистый состав цемента.

Плотность аргиллитов и алевролитов изменяется в пределах от 2,00 до 2,75 г/см³, причем глинистые обладают меньшей плотностью, чем песчаные и соответственно большей пористостью.

Наиболее часто встречающаяся пористость колеблется в пределах 14-30%. Плотность минеральной части алевролитов и аргиллитов обычно: 2,61-2,86 г/см³. Влажность может достигать 15-20 %, а у сильновыветрелых разностей больше 20 %. Коэффициент фильтрации плотных аргилли-

тов, алевролитов обычно не превышает 0,001 м/сут, у выветрелых разновидностей может достигать 0,1-0,6 м/сут, а иногда и более 1 м/сут.

Характер и степень загрязнения полускальных пород (алевролитов, аргиллитов) нефтепродуктами будет определяться такими же факторами, что и у песчаников: степенью выветрелости, трещиноватости, типом цемента, влажностью, пористостью и т.д.

Известняк, доломит, мергель и мел относятся к осадочным биохимическим карбонатным породам.

Известняк представляет собой осадочную горную породу, главной составной частью которой является углекислый кальций, находящийся в форме массы, внешне лишенной кристаллического строения и остатков скелетных частей организмов или в кристаллическом состоянии.

Кроме CaCO_3 в известняках могут содержаться примеси глины, песка, окиси кремния, MgCO_3 и органических веществ. По содержанию примесей различают следующие виды известняка: глинистый (содержание глины 5-25%), песчаный (песка 5-25%), кремнистый ($\text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 5-25%), доломитовый (MgCO_3 5-25%), битуминозный (природного битума 2-5%).

В зависимости от структуры и текстуры существуют различные разновидности известняков: кристаллические или мраморовидные, плотные, пористые, землистые или меловидные, раковистые, ракушечники. Большое разнообразие известняков по составу и сложению обуславливает значительные колебания их основных физико-механических свойств.

Плотные кристаллические зернистые известняки могут иметь плотность 2,8-3,0 г/см³, а известняки органогенной структуры – 1,7 г/см³, редко больше. Плотность оолитовых и пелитоморфных известняков сравнительно невысокая и изменяется в широких пределах – от 1,5 до 2,3 г/см³.

Плотность частиц грунта чаще всего составляет 2,40-2,71 г/см³, естественная влажность зависит от пористости породы и обычно колеблется от долей процента до нескольких процентов (1-5%), пористость – от 5% у крепких известняков до 22% у слабых разновидностей, водопоглощение крепких известняков 0,68 %, коэффициент водонасыщения 0,89.

Доломит, наряду с известняком, является широко распространенной породой карбонатного комплекса. Обычно это мелко- и среднекристаллические породы, реже встречаются крупнозернистые и брекчииевидные. Часто отмечается повышенное содержание кальцита, в некоторых случаях – примесь глинистого материала [38].

Плотность доломитов может изменяться от 1,90 г/см³ у слабых разновидностей до 2,74 г/см³, а иногда и до 3,0 г/см³ у крепких. Плотность минеральной части обычно от 2,28 г/см³ у слабых доломитов до 2,84 г/см³ у крепких. Плотность сухого грунта колеблется от 1,49 г/см³ (у мелоподобных хемогенных доломитов) до 2,46 г/см³ (у брекчииевидных известняков). Пористость доломитов обычно составляет 3,4-12%, у крепких разно-

видностей – до 20% и более. Естественная влажность обычно невысока – от долей процента до 1-5%.

При фильтрации через доломиты сульфатных вод образуются вторичные кальциты, выщелачивание которых может привести к образованию доломитовой муки, которая состоит из доломита (87-99%) и кальцита (0-13%), размеры частиц которых в основной массе составляют 0,25-0,01 мм. Естественная пористость доломитовой муки очень высока – 33-54%. Доломитовая мука не пластичная, слабо сцепленная, слабоводопроницаема.

Мергель – это известково-глинистая порода, в которой глинистые частицы сцеплены карбонатным материалом.

Обычно под мергелем понимают такую породу, у которой содержание CaCO_3 колеблется в пределах 25-50%. При большем содержании CaCO_3 порода получает название мергелистый известняк, а при меньшем содержании – глинистый мергель. Эти типы пород связывают мергель, с одной стороны, с известняком, а с другой – с глиной.

Размеры карбонатных частиц, содержащихся в мергелях, различны. Большинство карбонатных частиц содержится во фракциях крупнее 0,005 мм, меньшее – во фракциях 0,005-0,004 мм и наименьшее – во фракции < 0,004 мм.

Мергели характеризуются следующими свойствами: на плотность мергелей влияет количество примеси глинистого материала и особенно их структура. Плотность от 1,50 г/см³ (у слабых разновидностей) до 2,80 г/см³, наиболее часто встречающаяся плотность минеральной части 2,65-2,80 г/см³. Пористость обычно не превышает 5%, но иногда может увеличиваться до 20-35% (у выветрелых разновидностей), естественная влажность от долей процента до нескольких процентов.

Мел является органохимической породой, сформировавшейся в особых условиях, когда одновременно с накоплением известковых остатков организмов шло выделение из воды неорганического кальцита. Однородность мела весьма большая, содержание CaCO_3 достигает 92-97%.

В сухом состоянии мел представляет плотную породу; в водонасыщенном состоянии – довольно мягкой консистенции и растирается руками до отдельных мельчайших частиц.

Граностав мела следующий: частицы диаметром 0,05-0,005 мм составляют около 80%, частиц менее 0,005 мм в мелу не содержится, частиц крупнее 0,05 мм – до 15%, причем преобладают частицы, имеющие размер 0,1-0,05 мм. Частиц более 1 мм – не обнаружено.

Мел имеет значительную пористость и трещиноватость. При отсутствии трещин водопроницаемость мела небольшая, при наличии трещин – весьма значительна. Пористость мела изменяется от 30 до 54%. Плотность частиц грунта 2,63-2,73 г/см³. Плотность сухого грунта 1,30 – 1,40 г/см³.

Характер и степень загрязнения нефтепродуктами массивов пород, сложенных карбонатными породами, зависят от способности карбонатных пород карстоваться, а также характера и степени выветрелости пород, их трещиноватости, влажности, пористости и пр.

Осадочные породы без жестких связей.

Эти породы выделяются в общей классификации в отдельные группы (III – рыхлые несвязанные и IV – мягкие связанные), которые включают в себя большой и разнообразный круг пород – от высокодисперсных глин до грубообломочных пород [38].

Группа мягких связанных грунтов включает глинистые породы, для которых характерно значительное содержание глинистых и пылеватых частиц. К глинистым грунтам относятся различные глины, суглинки, супеси.

Глины – породы, у которых содержание глинистых частиц превышает 30%. Встречаются глины, обладающие высокой дисперсностью, у которых содержание глинистых частиц достигает 60% и более.

Содержание глинистых частиц у суглинков меньше, чем у глин (10–30%). Супеси содержат от 3 до 10% глинистых частиц.

Глинистые грунты обладают большой влагоемкостью, липкостью, пластичностью, сильно набухают в воде, обладают большой связанностью, водопроницаемость незначительна. Капиллярные свойства глинистых грунтов проявляются в заметной степени, особенно с увеличением содержания глинистых частиц. Глинистые породы по составу являются полидисперсными системами, отличаются высокой гидрофильтральностью и чувствительностью к изменениям влажности.

Специфические свойства этих пород обусловлены наличием в их составе высокодисперсной глинисто-коллоидной фракции с диаметром частиц < 0,002 мм.

Характерной особенностью глинистых грунтов является способность к сорбции, что обусловлено присутствием в них глинистых минералов (группы каолинита, гидрослюд, монтмориллонита), высокой дисперсностью и пористостью. Свойства глинистых грунтов определяются также их генезисом.

Физико-механические свойства глинистых пород различные: плотность грунта 1,10 – 2,20 г/см³, плотность сухого грунта 0,80 – 1,90 г/см³; плотность частиц грунта обычно 2,64 – 2,73 г/см³; пористость 30 – 57%; коэффициент пористости 0,43 – 1,33%.

Естественная влажность глинистых пород изменяется в зависимости от степени их дисперсности, минерального состава тонкодисперсной части, примеси органики степени литификации и др. и изменяется в очень широких пределах. Так, например, в современных глинистых осадках озер и морей она достигает 80–90% и более, в глинистых породах малой и средней степени, литификации (глины, уплотненные глины) от 12–15% до 50–60%.

Коэффициент водонасыщения может изменяться от 0 до 1. Коэффициент фильтрации для глин обычно $< 0,001$ м/сут, суглинов 0,001-0,1 м/сут, супесей – 0,1-2,0 м/сут (по В.Д. Ломтадзе).

Капиллярные свойства глинистых грунтов проявляются в заметной степени, особенно с увеличением содержания глинистых частиц. Высота капиллярного поднятия от 90,7 до 196,0 см, а в некоторых разновидностях глинистых грунтов до 3-4 м (по В.Д. Ломтадзе).

Характер и степень загрязнения глинистых пород нефтепродуктами и их санация во многом будет определяться их влажностью, пористостью, фильтрационными свойствами, дисперсностью и другими свойствами.

Обломочные несцементированные грунты объединяют породы, образовавшиеся под воздействием процессов выветривания и денудации, на тех стадиях, когда агенты физического выветривания преобладают над агентами химического выветривания.

В силу этого данные породы обладают двумя основными особенностями: 1) они состоят из обломков горных пород и первичных материалов, 2) связи между обломками пород и отдельными зернами в сухом состоянии или очень слабые или совсем отсутствуют, вследствие чего породы могут рассматриваться как рыхлые, сыпучие тела.

Для всех несвязных грунтов характерна значительная величина пористости, что обуславливает большую водопроницаемость пород.

Обломочные несцементированные несвязные грунты делятся на крупнообломочные и песчаные.

Крупнообломочные грунты состоят в основном из угловатых или окатанных обломков горных пород размером более 2 мм, имеющих преимущественно полиминеральный состав. По петрографическим признакам на каменистые и валунные, щебенчатые и галечниковые, дресвяные и гравийные грунты. Поры в крупнообломочных грунтах могут быть свободными или заполненными песчаным, пылеватым или глинистым материалом. В случае, когда крупнообломочные грунты не содержат мелкозернистого материала, они обладают высокой водопроницаемостью. Грунты с заполнителем могут иметь небольшую водопроницаемость, величина которой будет определяться составом заполнителя.

Песчаные грунты характеризуются преобладанием мономинеральных частиц размером 0,05-2 мм. Среди песчаных частиц могут содержаться в том или ином количестве более крупные – гравийные зерна и более мелкие – пылевато-глинистые частицы. (Количество глинистых частиц не превышает 3%). Особенности гранулометрического состава (преобладание песчаных частиц) обуславливают физические свойства песков.

Включение в состав песка мелких гравийных частиц размером > 2 мм свыше 25% (песок гравелистый) улучшает физические свойства

песка. По грансоставу пески подразделяются на гравелистые, крупные, средней крупности, мелкие и пылеватые.

В сухом состоянии пески представляют типичные сыпучие тела. Во влажном состоянии песчаные грунты приобретают небольшую связность. Некоторые пески, будучи насыщены водой, приобретают плавунные свойства. Песчаные грунты не набухают в воде, пластичность и липкость отсутствуют, водопроницаемость значительна, капиллярное поднятие невелико.

Плотность главнейших породообразующих минералов песчаных грунтов изменяется в сравнительно небольших пределах, вследствие чего и плотность минеральной части большинства песков изменяется мало ($2,62\text{--}2,75 \text{ г}/\text{см}^3$).

Плотность песков во многом зависит от пористости: чем более рыхлую упаковку имеют частицы в единице объема породы, тем меньше ее плотность. Для песков различного генезиса и различного гранулометрического состава плотность может изменяться от $1,60$ до $1,99 \text{ г}/\text{см}^3$, (иногда более $2,0 \text{ г}/\text{см}^3$), плотность скелета $1,35\text{--}1,60 \text{ г}/\text{см}^3$. Пористость различных песков, гравийно-галечниковых грунтов и других обломочных пород, как правило, более 20% и может достигать 45% [38].

Естественная влажность песков и других крупнообломочных грунтов изменяется от гранулометрического состава, наличия примесей глинистых частиц, от плотности сложения и условий залегания. Естественная влажность песков в зоне аэрации достигает 4-5%, в зоне капиллярного увлажнения и насыщения 27-30%, а влажность мелкозернистых и тонкозернистых песков в этой зоне может достигать 35-40%.

Максимальная молекулярная влагоемкость песков различной крупности (по А.Ф. Лебедеву, 1927 г.) следующая:

крупнозернистые	1,6%,
среднезернистые	1,6%,
мелкозернистые	2,7%,
тонкозернистые	9,8%.

Высота капиллярного поднятия (по Аттербергу) следующая:

гравийный грунт	2,5 см,
песок крупнозернистый	13,1 см,
песок среднезернистый	26,4 см,
песок мелкозернистый	42,8 см,
песок тонкозернистый	105,5 см.

Коэффициент фильтрации мелкозернистых песков составляет 1-5 м/сут, крупнозернистых - 5-50 м/сут, гравийных и галечниковых грунтов с песчанным заполнителем - 30-100 м/сут.

Характер и степень загрязнения пород этой группы (пески, крупнообломочные грунты) будут определяться их влажностью, пористостью, фильтрационными свойствами и пр.

Биогенные грунты.

Торф – биогенная порода, образующаяся в результате отмирания и разложения болотной растительности в условиях избыточного увлажнения и недостаточного доступа кислорода.

По внешнему виду торф обычно представляет собой очень сильно увлажненную волокнистую (при малой степени разложения) или пластичную (при высокой степени разложения) массу, цвет которой в зависимости от содержания гумуса может быть от светло-коричневого до почти черного.

По Е.М. Сергееву [72], можно выделить 2 генетических типа торфов: озерно-болотный и аллювиально-болотный. Также торфы делятся по степени разложения: слаборазложившиеся (степень разложения 5-20%), среднеразложившиеся (20-30%), хорошо разложившиеся (30-40%) и сильно разложившиеся (>40%).

Отличительной чертой торфов является их чрезвычайно высокая влажность, достигающая величины в массиве 500-1000 и даже 2000% (по отношению к весу сухого вещества). Они практически всегда полностью насыщены водой, их влажность, выраженная процентным отношением весового количества воды всех категорий к весу общей массы торфа составляет 90-98% (относительная влажность).

В торфе содержатся различные категории воды. Содержание прочносвязанной (адсорбционной) воды в них не превышает 20%, а при малой общей влажности (~50%) почти вся вода находится в связанном состоянии. Большая часть воды в торфе находится в иммобилизованном и капиллярном состояниях. Содержание гравитационной воды в торфе невелико: по данным М.В. Маковского (1939) оно составляет 4-9% даже при высокой влажности.

Особенно сильно влажность торфа зависит от степени его разложения: чем выше степень разложения, тем меньше в нем растительных остатков, тем меньше его способность впитывать воду.

Торф является водопроницаемым, но величина его коэффициента фильтрации (от 10^{-2} до 10^{-6} см/с) мала по сравнению с его большей пористостью.

При высыхании торфов наблюдается значительная усадка, величина которой определяется начальной влажностью, степенью разложения и зольностью, и достигает 14-44% даже у высокозольных торфов.

Гранулометрический состав торфов (табл. 1.13) зависит от фациального типа (верховые, низинные), генезиса и степени разложения. В целом низинный торф является более однородным по составу по сравнению с верховым.

Таблица 1.13

Гранулометрический состав торфа (по Е.П. Семенскому, 1932)

Торф	Степень разложения торфа, %	Процентное содержание частиц диаметром (мм) менее											
		10	2	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0002
Низинный	10	100	50,2	41,2	29,8	23,2	12,6	7,3	6,4	4,1	2,5	1,9	1,7
	60	100	64,8	54,4	50,8	29,7	15,3	9,1	5,0	3,9	3,1	2,4	1,7
	80	100	79,1	62,6	58,1	28,4	16,5	9,3	4,4	3,5	3,5	3,5	1,8
Верховой	10	100	21,6	18,1	16,8	9,3	5,1	4,2	3,2	3,0	2,3	1,9	0,9
	60	100	64,3	43,7	40,7	29,0	24,9	21,2	15,2	11,5	7,4	4,4	3,0
	80	100	93,7	92,7	87,1	79,3	69,0	61,4	44,7	29,4	18,3	15,3	12,5

С ростом степени разложения коэффициент неоднородности верховых торфов резко увеличивается. Это указывает на то, что верховые торфяники высокой степени разложения обладают наибольшей полидисперсностью.

Твердая компонента торфа состоит из неразложившихся растительных остатков с сохранившимся клеточным строением, гумуса и минеральных веществ. Количество последних особенно велико у торфов аллювиально-болотного генезиса (до 40%); у торфов озерно-болотного происхождения их содержание менее 18%, и они являются нормальзольными.

Плотность частиц грунта торфов в соответствии с особенностями их состава значительно ниже, чем у минеральных грунтов, причем его значение уменьшается при возрастании степени разложения торфа от 1,60 г/см³ (при степени разложения ~10%) до 1,40 г/см³ (при степени разложения ~40%). Низинные торфы, характеризующиеся высокой зольностью, имеют более высокие значения плотности частиц, чем верховые [72].

Плотность верховых торфов при их естественной влажности и естественном сложении обычно не превышает 1,0 г/см³. Низинные торфы, особенно аллювиально-болотного генезиса, имеют более высокую плотность – 1,0-1,2 г/см³.

Плотность сухого грунта нормальзольных торфов – величина значительно малая (0,07-0,2 г/см³) и находится в значительной зависимости от степени разложения торфа. У низинных торфов аллювиально-болотного генезиса величина этого показателя составляет 0,15-0,50 г/см³.

Инженерно-геологические особенности торфов (по Е.М. Сергееву, 1970) приведены в табл. 1.14.

Прочностные характеристики торфов зависят от генезиса, степени разложения, плотности и влажности. Наибольшей прочностью обладают низинные торфы аллювиально-болотного генезиса, которые характеризуются высокой зольностью. Также наблюдается закономерный рост величины сдвигающегося усилия с увеличением степени разложения торфов.

Таблица 1.14

Инженерно-геологические особенности торфов центральных районов Западно-Сибирской плиты (по Е.М. Сергееву, 1970, с изменениями)

Генетические типы торфов	Петрографические типы торфов (по степени разложения, R, %)	Подтипы торфов по зольности (%)	Влажность весявая	Объемный вес, г/см ³	Удельный вес, г/см ³	Коэффициент пористости	Образ инженерно-геологическая характеристика типов и подтипов торфяных отложений
Верховой	Слаборазложившийся (R=5-20)	1020 ±34	0,08 ±0,01	1,57 ±0,02	18,2 ±1,25	Слаборазложившиеся, неуплотненные, пластичные, очень сильно сжимаемые	
Верховой, переходный, озерно-болотный	Среднеразложившийся (R=20-30)	740 ±14	0,12 ±0,01	1,53 ±0,02	11,8 ±0,80	Среднеразложившиеся, недоуплотненные, пластичные, очень сильно сжимаемые	
	Хорошо разложившийся (R=30-40)	540 ±19	0,96 ±0,01	0,15 ±0,01	1,52 ±0,03	Хорошо разложившиеся, недоуплотненные, пластичные, очень сильно сжимаемые	
Примущественно низинный	Сильно разложившийся (R>40)	385 ±14		0,20 ±0,01	1,41 ±0,03	6,1 ±0,71	Сильно разложившиеся недоуплотненные, пластичные, очень сильно сжимаемые
Алювиально-болотный	Средне- и хорошо разложившийся (R>40)	Среднезольный (18-30%) Высокозольный (30-40%)	390 ±133 180 ±112	1,01 ±0,03 1,14 ±0,06	0,22 ±0,06 0,42 ±0,07	1,57 ±0,07 1,97 ±0,13	Среднезольные, пластичные, очень сильно сжимаемые Высокозольные, полутвердого состояния, пластичные сильно сжимаемые

Примечание: в числителе показаны среднегарифметические значения показателей свойств, в знаменателе – средняя ошибка среднегарифметического значения.

Торфы имеют специфический вид уплотнения во времени – оно происходит под влиянием микробиологических процессов в органическом веществе торфа, сопровождающихся его минерализацией.

Почвы.

Почва формируется при одновременном воздействии на горную породу двух взаимосвязанных процессов: выветривания и почвообразования [34].

Почвы как достаточно своеобразный тип грунтов в общей классификации выделены в отдельную группу. Почвы подразделяются на две подгруппы: первая охватывает все почвы, которые имеют зональный характер распространения (тундровые, подзолистые, дерново-подзолистые, болотные, лесостепные, черноземные, каштановые, бурье, сероземы, латериты); вторая подгруппа включает интразональные почвы, которые встречаются в пределах различных зон (засоленные, черноземовидные и др.).

При характеристике почв [65] как грунтов учитываются следующие их особенности:

- 1) своеобразие состава, выражющееся в почвах в сочетании минеральных и высокодисперсных органических соединений;
- 2) наличие четко выраженных генетических горизонтов в вертикальном разрезе;
- 3) наличие четко выраженной макроструктуры.

Почва состоит из твердой, жидкой и газообразной составляющих. Характернейшей особенностью каждой почвы является наличие в ней живых организмов, которые влияют на ее состав и свойства.

Дисперсность и минералогический состав почв могут быть различными, поскольку почвы могут формироваться на различных материнских породах.

Минеральная часть почв характеризуется следующими основными особенностями. В песчаной и пылеватой фракциях почв основная масса частиц представлена кварцем, полевым шпатом, слюдами и рядом других минералов. В глинистой фракции у почв, имеющих щелочную реакцию, преобладают монтмориллонит, бейделлит и нонtronит; в кислых почвах – каолинит и галтуазит.

В обоих случаях содержатся окислы железа. Важное значение имеют простые соли, находящиеся в твердом состоянии. Количество солей колеблется от долей процентов до десятков процентов [65].

Органическая часть почв – гумус, наличие которого коренным образом отличает почву от большинства горных пород. Общее количество гумуса в почвах колеблется от долей процента до 20-22% по весу. Основная часть гумуса сосредоточена в верхней части разреза почвы. Присутствие гумуса повышает дисперсность почв по сравнению с материн-

ской породой, также повышает связность почв в сухом состоянии, резко увеличивает их пластичность, набухание и липкость [34].

Состав и концентрация почвенного раствора определяются взаимодействием воды, минеральной и органической частей почв, а также растений, живущих в почве и на ней. В результате этого взаимодействия в почвенном растворе находятся как молекулярно-, так и коллоидно-растворенные вещества.

Из минеральных солей в почвенном растворе наиболее часто встречаются нитраты, бикарбонаты, карбонаты, хлориды, сульфаты, фосфаты [34], из органических соединений – водорастворимые органические кислоты и их соли, растворимые сахара, растворимые белки и др. Подавляющая часть коллоидов почвенного раствора принадлежит органическим соединениям.

Многим типам почв свойственна четко выраженная макроструктура. Зернистая структура характерна для почв, содержащих значительное количество гумусовых веществ (черноземы). При меньшем содержании органических веществ формируется комковатая структура (бурые почвы). Резкий вынос из почвы органических веществ ведет к образованию чешуйчатой или листоватой структуры (подзолистые почвы). Вымывание коллоидов способствует возникновению ореховатой структуры. Столбчатовидная и столбчатая структуры связаны с засоленными почвами. Наличие макроструктуры почвы обуславливает ее рыхлость, невысокую прочность, легкое проникновение в почву воды, газов, нефтепродуктов, высокую водоудерживающую способность почв [34].

Присутствие органического вещества, гумуса в торфах и почвах всегда повышает их дисперсность и значительно влияет на сорбционные свойства. Присутствие гуминовых кислот, имеющих «губчатое строение» с множеством микропор, в составе гумуса в значительной степени определяет сорбционные свойства почв и торфов. Чем выше содержание гумуса, тем выше их сорбционная способность.

Характер и степень загрязнения биогенных грунтов нефтепродуктами (почвы, торфы) во многом будут определяться их минеральным составом, включениями органических веществ (гумуса), влажностью, пористостью, дисперсностью.

Из приведенного видно, что грунты как среда нефтезагрязняющих веществ являются довольно сложным объектом исследований. Рассматривая их (грунты) независимо от системы нефтезагрязненных грунты – технологии санации, трудно определить ведущие признаки, определяющие эффективность санации нефтезагрязненных территорий. Поэтому ниже рассмотрим грунты в единой системе нефтезагрязненные грунты – технологии санации с целью выявления ведущих признаков, определяющих возможность и эффективность санации территорий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

Следует отметить, что недоучет этих показателей (состава и свойств почвогрунтов) понижает вероятность принятия правильного (оптимального) управленческого решения по санации нефтезагрязненных территорий.

1.3. Нефть – загрязнитель почвогрунтов

Нефть, попадая на земную и водную поверхности, оказывает токсическое действие на биоту, в том числе и на человека [58]. Поэтому в последнее десятилетие мировое сообщество стало уделять все большее внимание вопросам санации нефтезагрязненных территорий. Эффективность очистки почвогрунтов во многом определяется составом нефти [50], поэтому ниже рассмотрим состав и свойства нефти.

1.3.1. Состав и свойства нефти

Нефть - это жидкий природный раствор, состоящий в основном из углерода (83-87%), водорода (12-14%), азота, серы, кислорода (1-3%). Десятые и сотые доли процента в составе нефти составляют многочисленные микроэлементы, такие, как ванадий, хром, никель, железо, кобальт и т.д. [58].

Групповой углеводородный состав в нефти позволяет решить вопрос о типе нефти по преобладанию (не менее 50%) в ней тех или иных углеводородных классов. В классификации, разработанной академиком С. С. Немяткиным, выделено три типа нефти: метановые или парафиновые (алканы), нафтеновые или полиметиленовые (циклоалканы) и ароматические.

Алканы (метановые углеводороды) - в соответствии с современной номенклатурой («Правила номенклатуры органических соединений IUPAC, 1957») – название гомологического ряда насыщенных углеводородов. Формула этого ряда C_nH_{2n+2} . По имени первого ряда этого члена – углеводорода метана (CH_4) – алканы часто называют метановыми углеводородами. Это название, допускаемое правилами современной номенклатуры, укрепилось и за нефтями, в которых преобладают насыщенные ациклические углеводороды (метановые нефти). В некоторых метановых нефтях содержание алканов достигает 60% и более.

Физические свойства алканов. Метановые углеводороды обычно бывают представлены в нефти во всех трёх агрегатных состояниях: газообразные (C_1-C_4), жидкые (C_5-C_{15}) и твёрдые - C_{16} и выше. В табл. 1.15 приведены физические свойства углеводородов метанового ряда [93].

Таблица 1.15

**Физические свойства нормальных углеводородов
метанового ряда (*n*-алканов)**

Название	Химическая формула	Температура плавления, °C	Температура кипения при нормальном давлении, °C	Плотность ρ_4^{20} , г/см ³
Метан	CH ₄	-182,5	-161,6	0,424*
Этан	C ₂ H ₆	-183,2	-88,6	0,546*
Пропан	C ₃ H ₈	-187,6	-42,2	0,585*
Бутан	C ₄ H ₁₀	-133,3	-0,5	0,579
Пентан	C ₅ H ₁₂	-129,7	36,1	0,626
Гексан	C ₆ H ₁₄	-95,3	68,8	0,659
Гептан	C ₇ H ₁₆	-90,6	98,4	0,684
Октан	C ₈ H ₁₈	-56,8	125,7	0,703
Нонан	C ₉ H ₂₀	-53,6	149,5	0,718
Декан	C ₁₀ H ₂₂	-30,3	173,0	0,730
Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	-25,6	195,8	0,740
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	-9,6	214,5	0,749
Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	-6,0	234,0	0,757
Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	5,5	252,5	0,764
Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	10,0	270,5	0,769
Гексадекан (цетан)	C ₁₆ H ₃₄	18,1	287,0	0,775**
Октадекан	C ₁₈ H ₃₈	28,0	317,0	0,777**
Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	36,5	344,0	0,778
Пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	53,3	259,0***	-
Триэконтан	C ₃₀ H ₆₂	65,9	304,0***	0,780
Пентитрикозан	C ₃₅ H ₇₂	74,6	331,0***	0,781
Тетраконтан	C ₄₀ H ₈₂	80,8	-	-
Пентаконтан	C ₅₀ H ₁₀₂	93,0	421,0***	0,942
Гексаконтан	C ₆₀ H ₁₂₂	98,9	-	-
Гептаконтан	C ₇₀ H ₁₄₂	105,3	-	-
Гектан	C ₁₀₀ H ₂₀₂	115,4	-	-

* При температуре кипения.

** При температуре плавления.

*** При остаточном давлении 15 мм рт. ст.

Газообразные алканы образуют главную массу природного и попутного газа, почти всегда сопровождающего нефть, находятся в нефти в растворённом состоянии, часто в весьма значительных количествах. Жидкие алканы составляют основную массу некоторых жидкых фракций нефти. Твёрдые алканы входят в состав нефтяного парафина и церезина.

До настоящего времени ни одна нефть не разделена на все свои индивидуальные компоненты. Однако из нефти уже выделено свыше 100 чистых углеводородов (в основном с температурой кипения до 250°C). Менее изучен состав высших фракций.

Как видно из табл. 1.15, температуры кипения углеводородов метанового ряда последовательно возрастают в гомологическом ряду от низших его членов к высшим.

Метановые углеводороды практически нерастворимы в воде, хорошо растворимы в эфире, в ароматических углеводородах (бензине, толуоле и т.п.). Плотность их меньше плотности воды. Большинство жидких метановых углеводородов имеют запах бензина, твёрдые не имеют запаха.

Химические свойства алканов. По своим химическим свойствам алканы инертны. Они вообще не способны к реакциям присоединения, поскольку являются насыщенными соединениями. Для них характерны реакции замещения (реакция металлелпсии). С галоидами алканы легко вступают во взаимодействие (галоидирование).

Энергичное окисление алканов воздухом или кислородом при повышенной температуре, которое приводит к образованию двуокиси углерода и воды (сгорание), имеет большое практическое значение. Эта реакция лежит в основе применения газообразных и жидких метановых углеводородов в качестве горючих – источника энергии. При более умеренном окислении получаются промежуточные продукты – смесь органических кислот и нейтральных соединений [93].

Жидкие алканы. Гомологи метана от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ при обычной температуре – жидкие вещества. По своим температурам кипения все эти углеводороды (и нормального и изостроения) должны при фракционной разгонке нефти попадать в бензиновый (C_5-C_{10}) и керосиновый ($C_{11}-C_{16}$) дистилляты. Поэтому метановые нефти характеризуются большими выходами нефтепродуктов.

В табл. 1.16 приведены данные о содержании жидких метановых углеводородов в некоторых нефтях [93].

Таблица 1.16

Содержание жидких метановых углеводородов
в нефтях и их фракциях (мас. %)

Пределы кипения фракций, °C	Нефть			
	балаханская	грозненская беспарфиновая	грозненская парафиновая	косочильская
60 – 95	44 (0,7)*	56 (1,9)	62 (1,7)	34 (0,8)
95 – 122	31 (0,9)	43 (1,7)	57 (1,9)	27 (1,2)
122 – 150	28 (0,8)	42 (2,2)	61 (2,7)	30 (1,4)
150 – 200	13 (0,6)	24 (2,1)	57 (4,9)	25 (1,7)
200 – 250	11 (1,1)	11 (0,7)	46 (4,0)	25 (2,7)
250 – 300	3 (0,2)	8 (0,6)	28 (4,3)	32 (3,2)

* В скобках указано содержание метановых углеводородов, мас. % нефти.

Твёрдые алканы. Твёрдые метановые углеводороды (от $C_{16}H_{34}$ и выше, см. табл. 1.15) встречаются иногда в продуктах животного и расти-

тельного происхождения (пчелиный воск, некоторые эфирные масла и т.п.). Они были впервые обнаружены в древесном дёгте (Рейхенбах, 1830 г.) и получили название «парафины». Это название укрепилось за всеми твёрдыми углеводородами метанового ряда, независимо от способа их получения.

Парафины содержатся, по-видимому, практически во всех нефтях, но в разных количествах. Так, например, грозненские нефти делятся по содержанию парафинов на парафиновые (количество твёрдых парафинов более 6%), малопарафиновые (1,5 – 6,0%) и беспарафиновые (до 1,5%). Выделяются по содержанию парафинов нефть с оз. Челекен (Каспийское море) – до 6%, западно-украинские нефти – до 12%, нефть месторождения Озек-Суат (Грозный) – от 18 до 26,6% [57].

Парафины в нефтях находятся либо в растворённом, либо во взвешенном кристаллическом состоянии.

Очищенный нефтяной продукт – парафин представляет собой бесцветную или белую кристаллическую массу, без запаха и вкуса, на ощупь слегка жирную. Цвет парафина зависит от степени его очистки и содержания масел. Недостаточно очищенный парафин имеет жёлтый и даже буро-желтый цвет, причём под действием света интенсивность окраски увеличивается.

В соответствии с температурами кипения (см. табл. 1.15) твёрдых метановых углеводородов при перегонке нефти основная масса их остаётся в мазуте, небольшая часть попадает в керосиновый дистиллят и может быть обнаружена при его сильном охлаждении – при этом твёрдые парафины выкристаллизовываются. При разгонке мазута парафины C_{17} – C_{35} попадают в масляные дистилляты (соляровый, веретенный и т. д.). Более высококипящие парафины (C_{36} – C_{53}) остаются в гудроне [27].

По химическим свойствам твёрдые углеводороды устойчивы к действию самых разнообразных реагентов (кислот, щелочей, щелочных металлов), на холода не поддаются действию окислителей.

Состояние твёрдых парафинов в нефти определяется прежде всего температурой. Они растворяются в нефти неограниченно только при повышенных температурах (около 40°C). При более низких температурах парафин выделяется из нефти в виде микрокристаллов. Так как температура нефти в недрах земли обычно близка к 40°C или несколько выше, можно считать, что нефть представляет собой однородный раствор всех компонентов.

По химическому составу парафин является сложной смесью углеводородов. Полное разделение его на компоненты и идентификация их окончательно не завершены.

Исследования твёрдых углеводородов, выделенных из масляных фракций, показали, что наряду с парафином, имеющим ярко выраженную

кристаллическую структуру, существует другой твёрдый продукт, более мягкий, внешне аморфный.

Исследование его под микроскопом показало, что он имеет мелко-кристаллическое строение. Эта разновидность получается, если не подвергать нефть перегонке, а выделять из неё твёрдые углеводороды осаждением. Такой продукт назвали церезином [93].

Нефтяные парафины (дистиллятные – от $C_{19}H_{40}$ до $C_{35}H_{72}$) имеют сравнительно небольшую молекулярную массу и соответственно невысокие температуры кипения. Нефтяные церезины характеризуются большей молекулярной массой (например, в сураханский церезин входят углеводороды от $C_{35}H_{72}$ до $C_{53}H_{108}$), и поэтому они концентрируются главным образом в гудроне. В табл. 1.17 для примера даётся физико-химическая характеристика парафинов и церезинов, выделенных из грозненских и сураханских нефтей (по данным ГрозНИИ).

Таблица 1.17

Характеристика парафинов и церезинов

Продукт	Молекулярная масса M , а.е.	Температура плавления, °C	Средняя температура кипения, °C
Грозненский парафин	336	49,0	444
	400	57,0	474
	463	63,3	528
	492	71,3	562
Сураханский парафин	367	61,5	630
	430	71,0	640
Сураханский церезин	639	70,1	563 – 787*

* Пределы выкипания.

Сопоставление свойств парафинов и церезинов, имеющих одинаковые температуры плавления, показало, что для церезинов характерны большие величины плотности, вязкости и молекулярного веса.

Парафины и церезины различаются и по химическим свойствам. Например, церезины легко поддаются действию окислителей, с которыми парафины на ходу вступают в реакцию (азотная кислота, хлорсульфоновая кислота).

Многочисленными работами исследователей (С.С. Наметкина, Л.Г. Гурвича и др.) было показано, что парафины и церезины образуют два гомологических ряда, которые отвечают составу C_nH_{2n+2} . Однако в молекулы парафинов входят углеводородные радикалы нормального строения, а в молекулы церезинов – в основном изостроения, вместе с радикалами циклического строения (нафтеновыми и ароматическими).

Ниже приведён состав церезина [83], полученного из туймазинской нефти (мас.%):

- алканы нормального строения

- циклоалканы с примесью изоалканов	48,
- ароматические соединения	14.

Сырьём для получения парафинов служит обычно нефть, а церезин может быть выделен из остаточных нефтепродуктов, а также из озокерита. Озокерит, или горный воск, состоит главным образом из церезина с большим или меньшим содержанием других веществ (песчаник, нефтеобразные масла, смолы). Наиболее богатое месторождение озокерита находится в Западной Украине (Бориславль), на оз. Челекен (Каспийское море).

После отделения сопровождающих минеральных пород и удаления из озокерита масел (при перегонке с водяным паром, с последующей отгонкой в вакууме) получают различные сорта товарного церезина.

Циклоалканы (нафтеновые углеводороды). При исследовании химического состава нефтей была обнаружена обширная группа органических соединений, занимающих по своему составу и свойствам промежуточное положение между метановыми и ароматическими углеводородами. Молекулы этих соединений содержат циклы из атомов углерода. По химическим свойствам эти углеводороды очень близки к алканам – насыщенным соединениям. Эти соединения получили названия нафтенов или, по современной номенклатуре, циклоалканов. В настоящее время термин «нафтены» в основном применяется в нефтехимии для обозначения циклоалканов, содержащих в молекуле только пяти- и шестичленные циклы [93].

По физическим свойствам циклоалканы довольно близки к алканам с тем же числом атомов углерода в молекуле. В табл. 1.18 приведены физические свойства некоторых циклоалканов, часто встречающихся в составе нефтей. Если незамещённые цикlopентан и циклогексан имеют заметно более высокие температуру кипения и плотность, чем *n*-пентан и *n*-гексан соответственно, то по мере увеличения числа алкильных заместителей в молекуле и особенно по мере увеличения длины цепи этих заместителей, различия в физических свойствах сглаживаются.

Таблица 1.18

Физические свойства некоторых циклоалканов

Углеводород	Химическая формула	Температура плавления, °C	Температура кипения при нормальном давлении, °C	Плотность ρ_4^{20} , г/см ³
1	2	3	4	5
Цикlopентан	C ₅ H ₁₀	-94,4	49,3	0,7454
Метилцикlopентан	C ₆ H ₁₂	-142,7	71,8	0,7488
Этилцикlopентан	C ₇ H ₁₄	-137,9	103,4	0,7657
1,1-Диметилцикlopентан	C ₇ H ₁₄	-76,4	87,5	0,7523
чис-1,2-Диметилцикlopентан	C ₇ H ₁₄	-52,5	99,2	0,7723
транс-1,2-Диметилцикlopентан	C ₇ H ₁₄	-120,0	91,9	0,7519
Пропилцикlopентан	C ₈ H ₁₆	-120,3	130,8	0,7756

Окончание табл. 1.18

1	2	3	4	5
Бутилцикlopентан	C ₉ H ₁₈	-108,2	156,8	0,7843
Изоамилцикlopентан	C ₁₀ H ₂₀	-	169,0	0,7840
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	-6,5	80,8	0,7781
Метилциклогексан	C ₇ H ₁₄	-126,3	100,8	0,7692
Этилциклогексан	C ₈ H ₁₆	-114,4	132,0	0,7772
1,1-Диметилциклогексан	C ₈ H ₁₆	-34,1	120,5	0,7840
цис-1,2-Диметилциклогексан	C ₈ H ₁₆	-50,1	128,0	0,7965
транс-1,2-Диметилциклогексан	C ₈ H ₁₆	-89,4	125,0	0,7760
Пропилциклогексан	C ₉ H ₁₈	-94,5	154,7	0,7932
Бутилциклогексан	C ₁₀ H ₂₀	-78,6	179,0	0,7997
Амилциклогексан	C ₁₁ H ₂₂	-	204,0	0,8040

Температуры плавленияmonoалкилзамещённых циклоалканов намного ниже, чем соответствующих алканов. Поэтому алкилизамещённые циклоалканы являются особенно ценными компонентами смазочных масел.

По химическим свойствам циклоалканы¹ близки к алканам. Они весьма устойчивы к действию самых разнообразных реагентов и в химические реакции вступают только в весьма жёстких условиях или в присутствии активных катализаторов. Подобно алканам, они взаимодействуют с азотной кислотой (реакция Коновалова) и реагируют с галоидоводородными кислотами – HCl, HBr, HI (реакция галоидирования). Специфические для циклоалканов реакции связаны с расщеплением и дегидрированием циклов. Так, под действием сильных окислителей, например перманганата кальция KMnO₄, или концентрированных кислот (H₂SO₄, HNO₃) при 100°C пяти- и шестичленные циклы разрушаются с образованием дикарбонатов [27].

В более мягких условиях окисления (слабый окислитель, низкая температура) циклоалканы окисляются без разрыва кольца. При этом, например, из циклогексана могут быть получены в зависимости от условий спирт (циклогексанол) или кетон (циклогексанон).

Циклоалканы, содержащие шестичленный цикл (циклогексаны и их замещённые бициклические шестичленные циклоалканы), под действием повышенных температур в присутствии платиновых катализаторов дегидрируются (теряют водород), превращаясь в ароматические углеводороды (реакция Зелинского).

В табл. 1.19 приведены рассчитанные Иоффе и Баталиным усредненные данные о содержании отдельных основных представителей ряда циклоалканов в бензиновых фракциях по отношению к общему количеству циклоалканов в этих фракциях.

¹ Здесь не рассматриваются неустойчивые трёх- и четырёхчленные циклы.

Таблица 1.20

Физические свойства ароматических углеводородов

Углеводород	Химическая формула	Температура плавления, °C	Температура кипения при нормальном давлении, °C	Плотность ρ_4^{20} , г/см ³	Показатель преломления n_D^{20}
1	2	3	4	5	6
Бензол	C ₆ H ₆	+5,51	80,09	0,8789	1,5012
Толуол	CH ₃ C ₆ H ₅	-95,5	110,8	0,8760	1,4969
<i>o</i> -Ксиол	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	-25,0	144,0	0,8801	1,5055
<i>m</i> -Ксиол	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	-47,6	137,0	0,8641	1,4970
<i>p</i> -Ксиол	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	+13,2	-	0,8610	1,4962
Этилбензол	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	-94,4	136,1	0,8669	1,4959
<i>n</i> -Пропилбензол	<i>n</i> -C ₃ H ₇ C ₆ H ₅	-99,2	158,6	0,8628	1,4919
Изопропилбензол	<i>i</i> -C ₃ H ₇ C ₆ H ₅	-96,9	152,4	0,8581	1,4922
1,2,5-Триметилбензол	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	-52,7	165,0	0,8653	1,4990
1,2,4-Триметилбензол	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	-44,9	169,4	0,8762	1,5048
1,2,3-Триметилбензол	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	-25,4	176,2	0,8944	1,5130
<i>n</i> -Бутилбензол	<i>n</i> -C ₄ H ₉ C ₆ H ₅	-88,5	182,6	0,8662	1,4880
<i>трем</i> -Бутилбензол	<i>трем</i> -C ₄ H ₉ C ₆ H ₅	-58,1	168,9	0,8669	1,4925
<i>n</i> -Амилбензол	C ₅ H ₁₁ C ₆ H ₅	-78,2	204,5	0,8618	1,4920
1,2,3,4-Тетраметилбензол	(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	-6,9	204,5	0,9014	1,5185
1,2,3,5-Тетраметилбензол	(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	-24,2	196,0	0,8906	1,5105
1,2,4,5-Тетраметилбензол	(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	+79,5	196,0	-	-
Пентаметилбензол	(CH ₃) ₅ C ₆ H	-13,6	210,0	0,8890	1,5075
Гексаметилбензол	(CH ₃) ₆ C ₆	+166,0	265,0	-	-
Нафталин	C ₈ H ₁₀	+80,3	217,96	-	-
α -Метилнафталин	α -CH ₃ C ₈ H ₈	-30,5	244,7	1,02031	-
β -Метилнафталин	β -CH ₃ C ₈ H ₈	+34,6	241,06	-	-
1,4-Диметилнафталин	(CH ₃) ₂ C ₈ H ₈	+16,3	264,3	1,0157	-

Первые члены рядов имеют максимальную плотность. Все гомологи, более богатые водородом, обладают меньшей плотностью. Плотность всегда выше у тех гомологов, у которых одинаковые заместители занимают смежные (ортого) положения, что объясняется, очевидно, более плотной «упаковкой» молекулы. Для ароматических углеводородов характерен максимальный среди других углеводородов показатель преломления (это свойство используется в аналитических целях).

Ароматические углеводороды, в отличие от всех других встречающихся нефтяных углеводородов, обладают способностью поглощать лучистую энергию в ультрафиолетовой области спектра. Таким образом, ароматические углеводороды могут быть охарактеризованы по специальному спектру поглощения в ультрафиолетовом свете (УФ-спектры).

Таблица 1.21
Содержание некоторых ароматических углеводородов в нефти, %

Нефть	Бензол	Толуол	Орто-ксилол	Мета-ксилол	Пара-ксилол	Этилбензол
Кзылтумшукская	3,67	5,48	1,02	1,02	0,25	2,29
Карачухурская	1,03	5,62	1,96	3,93	1,37	2,46
Сураханская масляная	0,88	1,00	0,32	0,59	0,25	0,45
Месторождения «Нефтяные Камни»	0,78	0,79	0,19	0,23	0,14	0,38
Экабинская	0,6	1,7	0,4	0,8	0,7	0,7
Туймазинская	0,53	1,85	0,59	1,26	0,42	0,53
Казанбулакская лёгкая	0,45	1,42	0,19	1,62	-	1,42
Небитдагская	0,28	2,22	0,85	1,65	0,55	0,83
Ромашкинская	0,28	0,98	0,40	0,82	0,30	0,40
Сураханская отборная	0,04	0,20	0,03	0,20	0,13	0,13
Месторождения «Конроэз» (Техас)	1,28	7,37	2,04	6,10	1,78	0,93
Месторождения «Понка» (Оклахома)	0,46	1,53	0,80	1,53	0,29	0,56

Неуглеводородные соединения. Как уже было сказано выше, нефть в основном состоит из углеводородов трех классов: алканов (метановых), циклоалканов (нафтеновых) и ароматических. Однако элементарный анализ¹ нефтей показывает, что сумма углерода и водорода в них всегда меньше 100%. Остальное приходится главным образом на три элемента (гетероатома)²: кислород, азот и серу, входящих в состав органических соединений. При этом содержание кислорода в нефтях составляет 0,4–0,8%, азота 0,03–0,3% и серы 0,1–5%. В редких случаях содержание кислорода и азота превышает 1%, например, в калифорнийской нефти соответственно 1,2 и 1,7%.

Большая часть (до 95%) соединений, содержащих гетероатомы, находится в смолистых веществах нефти. Структура этих сложных высокомолекулярных соединений не известна. По мнению многих авторов, низкомолекулярные соединения, содержащие гетероатомы, представляют собой осколки молекул смолистых веществ, образующиеся либо в природных условиях, либо во время сопутствующей анализу или фракционированию термообработки нефти. Ниже рассматриваются низкомолекулярные соединения, переходящие при разгонке в различные нефтяные фракции, смолистые вещества и минеральные компоненты нефти [2].

¹ Элементарный анализ – метод, позволяющий определить в процентах содержание каждого элемента в веществе.

² В органической химии любые атомы, кроме С и Н, входящие в состав органической молекулы, называются гетероатомами, а соединения с гетероатомом – гетерогенными или элементоорганическими соединениями.

Üçnööpööhe coequalüüta. Ni beero kõnigercras rüchjopööpa, coequalüüte-
roca a heftin, tööks 5 – 10% üpoxüünter a jõojo ee jõelrix spakun. Lipnem
a genjinoobrix spakunix rüchjopööpaamix coequalüünen nimeeter camee
mehjimee kõnigercras, nümpäremee jõuñan spouhetra, a kepodonobrix ünctüülini-
tax nu coequalüüne yberjüünbäretci, ho a ochobrom oni coequalüüta a macjüühix
spakunix.

Bce rüchjopööpa coequalüüta. Rüchjopööpa amix a heftin, tööks 1.22).
Tänu maa ja 2010. aasta coequalüüne ja spakun. Lipnem
roca a heftin, tööks 5 – 10% üpoxüünter a jõojo ee jõelrix spakun. Lipnem
a genjinoobrix spakunix rüchjopööpaamix coequalüünen nimeeter camee
mehjimee kõnigercras, nümpäremee jõuñan spouhetra, a kepodonobrix ünctüülini-
tax nu coequalüüne yberjüünbäretci, ho a ochobrom oni coequalüüta a macjüühix
spakunix.

Ülejõe 2010. aasta coequalüüne ja spakun. Lipnem
roca a heftin, tööks 5 – 10% üpoxüünter a jõojo ee jõelrix spakun. Lipnem
a genjinoobrix spakunix rüchjopööpaamix coequalüünen nimeeter camee
mehjimee kõnigercras, nümpäremee jõuñan spouhetra, a kepodonobrix ünctüülini-
tax nu coequalüüne yberjüünbäretci, ho a ochobrom oni coequalüüta a macjüühix
spakunix.

Heftin	Tüürtocht P_{20} , t/cm ³	Coequalüüne comi, Coequalüüne 2010a,	Keppresekra	Keppresekra
Cypraxekra	0,8536	0,6%	0,03	0,20
Ipoahenekra Geemäpäföhööraa	0,8620	24	0,9318	0,26

3aancimocbs coequalüüna 2010a ot coequalüüns comi a heftix

Tänu maa 1.22

3aancimocbs coequalüüns comi a heftix
2010a. Tänu maa 1.22).

Asoincitriie coequalüüna. Tänu maa 1.22).

Küngospööhe coequalüüta. Ni beero kõnigercras rüchjopööpa, coequalüüte-
roca a heftin, tööks 5 – 10% üpoxüünter a jõojo ee jõelrix spakun. Lipnem
a genjinoobrix spakunix rüchjopööpaamix coequalüünen nimeeter camee
mehjimee kõnigercras, nümpäremee jõuñan spouhetra, a kepodonobrix ünctüülini-
tax nu coequalüüne yberjüünbäretci, ho a ochobrom oni coequalüüta a macjüühix
spakunix.

Таким образом, можно сказать, что сернистость и смолистость нефти непосредственно связаны между собой, а следовательно, сера должна содержаться, главным образом, в тяжелых нефтяных остатках.

В табл. 1.23 приведено в качестве примера содержание серы в отдельных фракциях некоторых нефтей [2].

Таблица 1.23

Содержание серы во фракциях нефтей

Нефть	Содержание серы, мас. %			
	в бензине	в лигроине	в керосине	в мазуте
Грозненская	0,04	0,03	0,06	0,57
Малгобекская	-	0,06	0,10	0,60
Ашшеронская	0,004	0,005	0,032	0,27

Обычно в остатке нефти, выкипающем при температуре выше 350°C, заключается более 75% всей содержащейся в нефти серы. Поэтому для исследования сернистых соединений берут, главным образом, тяжелые нефтяные фракции, полученные перегонкой в глубоком вакууме (во избежание разрушения сернистых соединений под действием высоких температур).

Содержание серы в большинстве нефтей не превышает 0,5%, однако встречаются нефти, в которых оно значительно больше – это ухтинские, некоторые ферганские и особенно нефть месторождения Чусовские Городки, где содержание серы достигает 5,4%.

В нефти сера может быть в свободном состоянии или в виде сероводорода или, в основном, в виде сернистых органических соединений различных классов. Элементарная сера встречается в сырьих нефтях довольно часто; при хранении таких нефтей она собирается в отстой на дне нефтехранилищ. Содержание её в нефтях крайне незначительно. Сероводород в сырьих нефтях содержится не всегда, причём в очень малых количествах, но при перегонке сернистой нефти выделение сероводорода – обычное явление. Это связано с разложением более сложных сернистых соединений при действии повышенных температур [83].

Смолистые вещества. Нефтяные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения темно-бурого цвета, в состав молекул которых, как упоминалось выше, кроме углерода и водорода, входит большая часть имеющихся в нефти гетероатомов – кислорода, азота и серы. Смолы плохо растворимы в нефтяных углеводородах и находятся в нефти в виде коллоидно взвешенных частиц. Легучесть смол невелика, они практически не переходят в нефтяные фракции при перегонке (за исключением продуктов разложения) и концентрируются в остаточных маслах, мазуте. Содержание смолистых веществ в различных нефтях колеблется от 1 до 45%

120°C). Tifn 90ie hñskor remenepatypa oþpaþyora cmoia n acfapartheni.
B ciprix heftix 37n coeññehin impaktyekn he bctpeatora. Oh
ocfatoreca b hepacropoþewon nñje kap6ontri.

6onti, oþpaþatibrator cepoytipepon. Tifn 37om nñrakeatora kap6ehi, n
pator b ðehoæie, a hepacropoþemycia hacbi, oþpaþkamyo kap6ehi n kap-
hu n kap6ontri nñrakeator nñ gntymo ctejyionum oþpaþom: inty pacbo-
a cepoytipepon; kap6ontri hepacropoþewon nñ b karx pacboþenteix, kap6e-
eññehin hepacropoþewon b etrapexxionciom yrtiepon. Pajmaya jnnu n pacboþomocbi:
ckomka nõrpuñehin coeþpexxanem rincipioja. Xññyercne cõbctera co-
noxjan ha acfapartheni, otjñngatora jnnu 90ie tñmoch oþpacboþ n he-
ho-þuñnumy, upoþykti yntotenhia acfaparþoxi bennect. Benuhe oni
K tiny acfapartheno otjñcacia n tak hñzþraemie kap6ehi n kap-

fpapremeti cjoñkoh moþekyjhi.
n cmoia, tñn cþpkytpa mpedacbarinot co6on tñmoko hñndoue bëpoþtive
ca hñpdyktom kñtjñehanu nñmepbo lbyx-type moþekyjhi. Tak ke, kak
oþpaþo 2 - 3 paaa þume, hem cmo, moþko mpejñwotlar, tlo oni kñtjñot-
ctomero bñmeni he bñtjñehi. Tak kak moþekyjhpas macc a acfapartheno
cjoñkhe cmeen coeññehin, nñ kotoþix nñmñntuþahre bennecta jo ha-
Tifn 90ie heftipartheni cmoia, acfapartheni mpedacbarinot co6on

8,0%, S - 3,9%, O - 3,3%, N - 1,1% [83].
Pejñshohoe coeþpexxane oþchobrix 37emethor a acfaparthenax: C - 83,7%, H -
acfapartheni. Hx moþekyjhpas nñmehetera or 2000 Jo 12000 a.e. Yc-
knçjot, cõtra, moþruñehon temenepatypa, mpedacbarinot tñmoko hñtchyno b
mtoñochipio okono 1,1 /cm³. Ohn jeþro moþeþpratoca æbctriñno kpeminx
heckix coeññehin pajmaya monerjyjhpas macc (or 600 Jo 1000 a.e.)
ju! -- bñskue oþpauñehine kñjñkocbi, mpedacbarinone co6on cmeen opahn-
hre cmoia moþko bñmñtis cñmpþogøðaþion cmecþio). Heftiparthenie cmo-
jno do aþcoþpumén cññkarejien (aþcoþpobazhre ha cññkarejie heftipar-
netipartheni 3þifpion jno do kñjñkum tñhion nñi mpoñahon noj/ jaþrehen,

Ochobryho maccy coeññehin heftiparthenie heftiparthenie

cmpte, 3) acfaparthenie rincijoty, pacboþomie b roþpren hehoæie n
netipartheni 3þifpe;

2) acfapartheni, pacboþomie b kñjñkum tñpome n 3ræhe;

1) heftiparthenie cmoia, pacboþomie b netipartheni 3þifpe, rekache,

cootrectbeni c pajmaya nñ pacboþomocþio [2]:

(cm. ta6i, 1.22). Cmocnicie bennecta heftin mñhnto pajmaya hñ tþymma b

Наименее изученным классом смолистых соединений нефти являются асфальтогеновые кислоты. Их извлекают из бензольного раствора битума (т.е. смеси смолистых и асфальтовых соединений) спиртом. Асфальтогеновые кислоты остаются в растворе, тогда как нейтральные смолы и асфальтены выпадают в осадок. Природа асфальтогеновых кислот практически ещё не установлена [82].

Асфальтогеновые кислоты имеют довольно высокую молекулярную массу (до 800 а.е.). Они образуют сложные эфиры при реакции с уксусным ангидридом, что явно свидетельствует о наличии гидроксильных групп, при нагревании они осмоляются и превращаются в асфальтоподобные соединения. Свойства солей этих кислот резко отличаются от свойств солей нафтеновых кислот.

По всей вероятности, превращение нефтяных углеводородов в смолистые и асфальтовые вещества при окисляющем действии кислорода, а также серы происходит по следующей схеме:



Минеральные компоненты нефти. Минеральными компонентами нефти называют элементы, которые образуют золу при сжигании нефти, предварительно очищенной от механических примесей. Количество золы, образующейся при сжигании нефти, невелико – обычно сотые доли процента. Спектральные исследования нефтяной золы показывают присутствие никеля, ванадия, натрия, серебра, кальция, меди и др. По-видимому, указанные элементы входили в состав некоторых органических соединений или присутствовали в виде солей нефтяных кислот [2].

Таким образом, состав и свойства нефтей отличаются большим разнообразием. Следует отметить, что ни одна нефть до настоящего времени не разложена на все свои индивидуальные компоненты. Однако в целом установлена общая закономерность химического окисления нефтей: алканы – циклоалканы – ароматические углеводороды [59]. Подобная же закономерность выявлена и при окислении углеводородов микроорганизмами [50]. По этому поводу установлены [50] следующие правила:

- алифатические соединения атакуются микроорганизмами легче, чем ароматические и циклические;
- длинные цепи используются предпочтительнее, чем короткие;
- ненасыщенные алканы окисляются легче, чем насыщенные;
- разветвленные алканы ассимилируются легче, чем прямоцепочечные.

惆撃性的е якобы помимо (C₁₀ и выше) высокомолекулярные полимеры, но
важнее являются макромолекулы (C₁₀ и выше) высокомолекулярные полимеры
и полипропилен. Составы и свойства высокомолекулярных полимеров
напоминают составы и свойства полимеров высокой молекулярной массы
(около 100–150), отличаясь лишь тем, что высокомолекулярные полимеры
состава C_nH_{2n+2} обладают большими молекулярными массами.

Некоторые из этих полимеров в процессе кристаллизации идут в процессе
разрушения макромолекул на мономеры (такие, например, как полистирол,
полиэтилен, полидиэтилен и т. д.). Важно отметить, что эти полимеры
обладают высокими температурами плавления, поэтому при нагревании
они распадаются на мономеры (полистирол – при 260°C, полиэтилен – при
230°C), что позволяет использовать их для получения пластиков с высокими
свойствами. Важно отметить, что при нагревании полимеров они становятся
мягче и становятся более пластичными, поэтому их можно использовать
для создания различных изделий из пластика, например, для изготовления
пластиковых изделий, таких как мешки для хранения пищевых продуктов
или для упаковки яиц. Важно отметить, что при нагревании полимеров
они становятся более эластичными, что делает их более прочными и
способными выдерживать большие нагрузки.

Макромолекулы полимеров обладают высокой температурой плавления
и способностью выдерживать значительные нагрузки.

Некоторые из них, такие как полистирол, могут выдерживать температуру до 200°C.
Важно отметить, что при нагревании полимеров они становятся более
эластичными и способными выдерживать большие нагрузки.

Как известно, полистирол – это полимер, состоящий из мономеров
стирола (стирола) и бензального спирта. При нагревании стирола
он становится более эластичным, а бензальний спирт становится
маслом, что позволяет использовать его для производства пластиков.

1.3.2. Особенности применения полимеров в производстве пластиков

Из упомянутых выше полимеров, наиболее важным для применения в производстве
пластиков является полистирол, так как он обладает высокими

усиливается влияние на кожу человека. Метановые углеводороды воздействуют на нервную систему, вызывая ее неустойчивость [59].

Многие исследователи отмечают сильное токсическое действие легкой фракции на микробные сообщества и почвенных животных. Легкая фракция мигрирует по почвенному профилю и водоносным горизонтам, расширяя, иногда значительно, ареал первоначального загрязнения. На поверхности эта фракция в первую очередь подвергается физико-химическим процессам разложения, входящие в ее состав углеводороды наиболее быстро перерабатываются микроорганизмами [50].

Содержанием легкой фракции коррелируют другие характеристики нефти: углеводородный состав, количество смол и асфальтенов. С уменьшением содержания легкой фракции ее токсичность снижается, но возрастает токсичность ароматических соединений, относительное содержание которых растет.

Значительная часть легкой фракции нефти разлагается и улетучивается еще на поверхности почвы или смывается водными потоками. Путем испарения из почвы удаляется от 20 до 40 % легких фракций (McGill, 1977). В большей степени это касается легких и средних нефтей. Частично нефть на поверхности подвергается фотохимическому разложению. Количественная сторона этого процесса еще не изучена.

Метановые углеводороды. В нефтях, богатых легкой фракцией, существенную роль играют более высокомолекулярные метановые углеводороды ($C_{12} - C_{27}$), состоящие из нормальных алканов и изоалканов, общее содержание их в нефти 0,2–3 % [57]. Метановые углеводороды во фракции, кипящей выше 200°C , практически нерастворимы в воде. Их токсичность выражена слабее, чем у более низкомолекулярных структур.

Содержание твердых метановых углеводородов (парафина) в нефти (от очень малых величин до 15–20 %) – важная характеристика при изучении нефтяных разливов на почвах. Твердый парафин нетоксичен для живых организмов, но вследствие высоких температур застывания ($+18^{\circ}\text{C}$ и выше) и растворимости в нефти ($+40^{\circ}\text{C}$) в условиях земной поверхности он переходит в твердое состояние, лишая нефть подвижности.

В обзоре [50] приводятся основные особенности микробиологического окисления алифатических углеводородов:

а) алканы ассимилируются многими микроорганизмами (дрожжи, грибы, бактерии), использующими их как единственный источник питания;

б) алканы легких фракций нефти с короткой углеродной цепью (короче C_9) не ассимилируются вследствие их токсичности, но могут окисляться; углеводороды с цепью больше C_9 дают увеличение выхода продуктов окисления, но скорость окисления уменьшается;

в) насыщенные углеводороды (а именно ими представлены нефтяные алканы) деградируют легче, чем ненасыщенные;

но могут образовываться продукты окислительной конденсации – вторичные смолы и незначительное количество асфальтенов.

Ароматические углеводороды (арены) имеют большое значение в геохимии нефти, в том числе в экологической геохимии. К этому классу можно отнести как собственно ароматические структуры (б-членные кольца из радикалов – CH_2), так и «гибридные» структуры, состоящие из ароматических и нафтеновых колец [8].

Среди голяйдерных производных ароматических углеводородов большое внимание обычно уделяется 3,4-бензпирену как наиболее распространенному представителю канцерогенных веществ. Данные о содержании 3,4-бензпирена в нефти не всегда однозначны. В сырой нефти, не подвергавшейся значительному термическому воздействию, бензпирен обнаруживается редко. Вместе с тем количество его резко возрастает в продуктах переработки нефти [8]. По данным некоторых авторов, количество 3,4-бензпирена в 1 кг нефти может достигать сотен и тысяч микрограмм [93].

Ароматические углеводороды – наиболее токсичные компоненты нефти. При концентрации их всего 1% в воде они убивают все водные растения (Curtier, Peoples, 1954); нефть, содержащая 38% ароматических углеводородов, значительно угнетает рост высших растений (Cuill, Blanchet, 1958). С увеличением ароматичности нефтей увеличивается их гербицидная активность (Havis et al., 1950). Моноядерные углеводороды – бензол и его гомологи – оказывают более быстрое токсическое воздействие на организмы, чем ПАУ. ПАУ медленнее проникают через мембранны, действуют более длительное время, являясь хроническими токсикантами [50].

Ароматические углеводороды трудно поддаются разрушению. Наиболее устойчивы к окислению голяйдерные структуры, при обычных температурах окружающей среды они практически не окисляются. В литературе имеются данные об окислении бензола, толуола, этилбензола бактериями *Pseudomonas putida*, выделенными из почвы. Бензол окисляется ферментами (диоксигеназа) в катехол, который подвергается затем дальнешему окислению с распадом кольца [50].

Алкилзамещенные ароматические углеводороды, которые составляют основную часть ароматических углеводородов нефти, легче поддаются окислению, чем их голяйдерные гомологи. В первую очередь окислению подвергаются алифатические цепи, причем чем длиннее цепь, тем она легче окисляется. В метаболизме алкилзамещенныхmono- и диароматических углеводородов участвуют как бактерии ряда *Pseudomonas*, так и дрожжи рядов *Candida* и *Torulopsis* [31]. Процесс окисления метильных групп катализируется ферментами: гидроксилазой (образование спирта), спирт-дегидрогеназой (образование альдегида), альдегид-дегидрогеназой (образование кислот).

Ферментивное окисление ПАУ изучено пока только для двух- и трехядерных углеводородов: нафтилина, фенантрена, антрацена и их гомо-

Si, Fe, Al, Mn, Ca, Mg, P, Co та інші компоненти які супроводжують формуванню мікрофази. Крім цього, відомо, що відсутність мікрофази викликає зменшення стабільності та підвищена здатність до хімічної атаки. Важливим є те, що мікрофази викликають зменшення кількості та розміру дисперсії та збільшення кількості та розміру кристалічних фаз.

Серед мікрофаз, які виникають в процесі формування мікрофаз, можна виділити:

- 1) мікрофази, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину або в процесі кристалізації з розчину від низько- та високомолекулярних полімерів);
- 2) мікрофази, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера);
- 3) мікрофази, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера);

Мікрофази, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера, виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера). Це відбувається в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера).

Серед мікрофаз, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера), можна виділити:

- 1) мікрофази, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера);
- 2) мікрофази, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера);
- 3) мікрофази, які виникають в результаті дифузії та кристалізації розчину від високомолекулярного полімера (наприклад, мікрофази, які виникають в процесі кристалізації з розчину від високомолекулярного полімера);

Co, Pb, Cu, U, As, Hg, Mo и другие микроэлементы в случае повышенных концентраций могут оказывать токсическое воздействие на биоценоз [58].

Среди токсичных металлов, концентрирующихся в смолах и асфальтенах, наиболее распространенные V и Ni. Оба металла входят в состав порфированных комплексов, связанных со смолисто-асфальтеновой частью нефти.

Содержания ванадия может достигать 40% в золе (0,04% в нефти), никеля – 16% в золе (0,01% в нефти). Таким образом, в 1 тыс. т пролившейся в почву нефти содержится до 1 т V и Ni, что, безусловно, необходимо учитывать при оценке экологической ситуации [58].

Соединения никеля и особенно ванадия в повышенных концентрациях действуют как разнообразные яды, угнетая ферментативную активность, поражая органы дыхания, кровообращения, нервную систему, кожу человека и животных. Другие токсичные металлы находятся обычно в значительно меньших концентрациях, хотя их содержание в различных нефтях может сильно меняться.

Концентрация урана в нефти, например, изменяется в пределах двух порядков: $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-2}$, т.е. до 10–15 мг на 100 г (Карцев, 1959). Уран приурочен к смолисто-асфальтеновой фракции нефти и находится там в виде металлогоранического комплекса. Вообще углеродистые вещества – хорошие сорбенты радиоактивных элементов, и с возможностью высокой радиоактивности отдельных видов нефти в экологическом аспекте необходимо считаться [43].

Содержание ртути в нефти находится в основном в пределах $4 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ %, в отдельных пробах – увеличивается, например, в Предкарпатье до $4 \cdot 10^{-4}$ %, в Калифорнии до $4 \cdot 10^{-3}$ % [43].

Таким образом, токсическое влияние на окружающую среду могут оказывать некоторые металлы, входящие в состав смол и асфальтенов или сорбированные ими.

Достаточно данных о токсичности органической части смол и асфальтенов не имеется. Возможно, существует связь между степенью ароматичности и конденсированности полипищических углеводородов, смол и асфальтенов нефти и продуктов её переработки с канцерогенностью. Высокая канцерогенность появляется только в высокотемпературных продуктах пиролиза, коксования и крекинга. В продуктах, получаемых в процессах каталитического гидрирования, канцерогенность резко снижается или исчезает [66].

Вредное экологическое влияние смолисто-асфальтеновых компонентов на почвенные экосистемы заключается не в химической токсичности, а в значительном изменении водно-физических свойств почв. Если нефть просачивается сверху, её смолисто-асфальтеновые компоненты сорбируются в основном в верхнем, гумусовом горизонте, иногда прочно цементируя его. При этом уменьшается поровое пространство почв. Смолисто-

3аџахъар [59].
 сағалпінеболе көншөнеге тұлғығодын. Оғосақына көпші пактенин
 он пәкәо үзүйімінде үсітүнеге кінм барын, ғелдіпарате ғеро пактенин
 қонжырае ремекта оғенб ғыбратентемиң к ғына ғарын, ғелдіпарате ғеро пактенин
 сағалпінеболе тұлғығодын ғасырдың көншөнеге тұлғығодын.
 3аражынанда ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын
 ғүлтереңесінде ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын

ғүлтереңесінде ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын
 ғүлтереңесінде ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын
 ғүлтереңесінде ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын
 ғүлтереңесінде ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын
 ғүлтереңесінде ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын
 ғүлтереңесінде ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын

3аражынанда ғүлтереңесінде ғылдайтын көншөнеге тұлғығодын.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ САНАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

2.1. Оценка геоэкологических признаков, определяющих возможность санации

2.1.1. Обоснование геоэкологических факторов, определяющих возможность санации

Для обоснования ведущих геоэкологических факторов, определяющих возможность санации, рассмотрим проблему санации нефтезагрязненных территорий в нескольких аспектах. (При этом под санацией понимается не полное восстановление продуктивности нарушенных земель, а только очистка почвогрунтов от загрязняющих их нефтепродуктов до уровня ПДК и ниже).

Первым важным аспектом рассмотрения является внутренний механизм санации. В этом плане все существующие технологии можно разделить на две основные группы:

- отделение углеводородов от минеральной части почвогрунтов с их последующим сбором;

разложение или деструкция углеводородов в почвогрунтах.

В первую группу входят технологии, направленные на сбор нефти и нефтепродуктов с поверхности рельефа местности, а также на отделение УВ от почвогрунтов. При этом углеводороды или перекачиваются с поверхности местности посредством насосов типа ТКА-63/20, НК 65/125, скimmerов типа «Магнум-200» и других устройств в резервуары, или отделяются от минеральной части путем отмыки их паром, растворителями и т.д. и собираются в резервуары. В классификационной таблице (табл. 2.1) этой группе соответствуют классы А и Б. Следует отметить, что технологические процессы данной группы имеют чисто механическую природу.

Во вторую группу входят технологии, направленные на разрушение УВ за счет физико-химических и биологических процессов. Все они сводятся к окислению УВ и их дальнейшему разложению вплоть до воды (H_2O) и углекислого газа (CO_2). В классификационной таблице (см. табл. 2.1) этой группе соответствуют классы В и Г.

Таблица 2.1

Классификация технологий санации почвогрунтов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами

			Группа (вид воздействия на УВ)		Пороговые значения критерios, определяющих возможность применения технологий санации							Значения энергий, выделяемых способами почвогрунтоочистки	
Класс	Способы санации	Технический вид воздействия на грунты			Оборудование и материалы, используемые при санации	УВ v , с/с	Сорбционная способн.	Температура воздуха t , °C	Степень загрязнения почвы	Почвогрунтов (мощность слоя УВ)	H_r		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
A	Mеханический	1. Сбор нефти и нефтепродуктов с рельефом местности (жидкая фаза)	Насосы ТКА-63/20	≤ 100	-50 ± +100	≥ 10 см	Не облад.	—	—	—	—	—	—
B		2. Сбор загрязненного грунта (твердая фаза) с последующей утилизацией путем отмычки загрязненного грунта:	Скидлерного типа «Магнум 200», «Эластик 1300 Мини-Бак» – установка для отмычки вакуумной зачистки грунта, «Эластик 1300 Порт-Бак» – установка для сбора остаточной нефтяной жидкости и зачистки грунта, «ПУ - первая установка	200 - 13000	-35 ± +60	≥ 8 см	Не облад.	—	—	—	—	—	—
		- паром;	- растворителем										

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Термиче- ский				Сжигание загрязнен- ного грунта					
				γ – излучение (источник площадью 1 см ²)	— " —	— " —	> 5	— "	46×10^5 кДж/с
				УФ-излучение (источник площадью 1 м ²)	— " —	— " —			0,27 кДж/с
				Свет (источник площадью 1 см ²)	— " —	— " —			0,00125 кДж/с
				ИК – излучение (источник площадью 1 см ²)	— " —	— " —	> 5		0,0002 кДж/с
				Озонирование	— " —	— " —			≤ 0,5 % кДж/с
				Серные кислоты	— " —	— " —	≥ 5		≤ 2,0 % 1 кг озона выделяет 12815 кДж
				Обработка грунтов химическими веществами, окисление до H ₂ O и CO ₂	— " —	— " —			≤ 10 % 1 кг H ₂ SO ₄ выделяет 2000 кДж H ₂ O выделя- ет 3088 кДж
				Перекись водорода	— " —	— " —	> 5		≤ 10 % 22,1 кг воздуха окисля- ет 1 кг бензина
				Избыточная подача воз- духа	— " —	— " —	≥ 5		≤ 5 %

B (finnko-ximnische) VB

Präzisehen (metypurining) VB

Вторым аспектом рассмотрения проблемы санации нефтезагрязненных территорий являются типы технологических процессов и связанные с ними способы воздействия на загрязненные почвогрунты (способы санации). Если в первой группе доминируют механические способы санации (сбор нефти, отмывка грунтов от нефти и т.п.), то для второй группы характерно значительное разнообразие этих способов. Для физико-химических процессов (класс В) это способы термические (например, сжигание нефтепродуктов), электромагнитные (облучение ультрафиолетом, гамма-излучением и т.п.) и химические (обработка грунтов химическими реагентами). Агробиологические процессы (класс Г) характеризуются агротехническими способами (вспашка, боронование и т.п.), биологическими (внедрение микроорганизмов и их работа по разрушению УВ) и фитологическими (посев растений).

Третий аспект рассмотрения этой проблемы – природно-техногенные (геэкологические) условия, которые определяют возможность практического применения тех или иных способов очистки. Факторы или признаки, входящие в эти условия, определяются технологическими характеристиками рассмотренных выше способов санации. Поэтому описание и анализ ведущих геэкологических признаков, определяющих возможность применения той или иной технологии санации, должны проводиться в едином комплексе, системе геэкологические условия – технология санации.

Для класса А факторами, определяющими возможность использования перекачивающего оборудования, являются физико-механические свойства нефтепродуктов и, прежде всего, вязкость углеводородов. Вязкость УВ – главный рабочий параметр технологического оборудования и, следовательно, решающий фактор выбора этого перекачивающего оборудования. Этот показатель является комплексным. Он учитывает состав УВ, природно-климатические условия и, прежде всего, температуру УВ и т.д.

Остальные показатели имеют подчиненное значение, в том числе и степень загрязнения почвогрунтов углеводородами (мощность слоя УВ).

Технологические процессы класса Б – это процессы отделения УВ от почвогрунтов с последующим их (УВ) сбором. При этом нефть и нефтепродукты находятся в грунтах либо в связанном (сорбированном) состоянии, либо в свободном (гравитационном). Наибольшая энергия тратится на преодоление (разрушение) сорбционных связей при отделении УВ от минеральной части почвогрунтов. Затраты энергии на извлечение УВ, находящихся в порах грунта в гравитационном состоянии, на несколько порядков меньше. Поэтому в качестве ведущего геэкологического признака, определяющего возможность отделения УВ от почвогрунтов, принимается показатель, характеризующий сорбционную емкость почвогрунтов.

Для технологий класса В физическая суть составляющих их процессов: термических, электромагнитных и химических – заключается в том,

тъй че този боязливост има една своя причина – външната среда, която не е идентична със средата на обитаването на макарии. Това също създава дискомфорт.

Боязливостта към чуждите места е една от основните причини за изолирането на макарии. Дори и когато те са покорени и приемани като гости, те все още са предпазливи и състремни.

Съществува и друг вид боязливост – към собствените си членове. Тя е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Боязливостта към чуждите места е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Външната среда като главна причина за боязливостта на макарии е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Изолирането на макарии е свързано със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Съществува и друг вид боязливост – към собствените си членове. Тя е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Боязливостта към чуждите места е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Съществува и друг вид боязливост – към собствените си членове. Тя е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Изолирането на макарии е свързано със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Съществува и друг вид боязливост – към собствените си членове. Тя е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Боязливостта към чуждите места е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

Съществува и друг вид боязливост – към собствените си членове. Тя е свързана със страхът от пропадане и също създава изолираност.

мян и скорость роста яровых и бобовых культур на супесчаной почве. Из табл. 2.2 видно, что влияние бутилового спирта на энергию прорастания, всхожесть и скорость роста семян различных культур неоднозначно.

Таблица 2.2

Влияние бутилового спирта на прорастание и всхожесть семян

Куль- тура	Энергия прорастания и всхожести семян (%) при дозе бутилового спирта (мг/100 г почвы)													
	0	15	30	50	80	100	130	150	180	200	250	300	350	400
Энергия прорастания														
Ячмень	23,0	17,0	9,0	7,0	2,0	2,0	1,0	1,0	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Овес	35,0	30,0	15,0	12,5	5,0	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Вика	23,0	6,0	4,0	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Всхожесть														
Ячмень	64,0	62,0	67,0	60,0	56,0	52,0	51,0	38,0	39,0	37,0	35,0	22,0	20,0	13,0
Овес	95,0	95,0	100,0	92,5	97,5	97,5	87,5	100,0	95,0	87,5	87,5	72,5	32,5	15,0
Вика	85,0	86,0	80,0	79,0	75,0	75,0	75,0	78,0	40,0	50,0	31,0	17,0	9,0	2,0
Высота растений														
Ячмень	10,2	8,2	7,6	7,0	4,4	3,4	2,0	1,6	1,1	1,0	0,7	0,7	0,5	0,6
Вика	18,5	15,2	12,3	10,5	8,5	6,5	5,6	3,7	2,8	2,3	1,5	1,0	0,5	1,0

Для изучения влияния бутилового спирта на энергию прорастания, всхожесть и рост растений рассчитаны основные статистические параметры (табл. 2.3). Из табл. 2.3 видно, что средняя энергия прорастания макси-

Таблица 2.3

Статистические параметры влияния бутилового спирта на энергию прорастания, всхожесть и рост растений

Наименование показа- теля	Среднее значение	Среднеквад- ратичное отклонение	Коэффициент вариации	Размах значений
Доза бутилового спирта, мг/100г почвы	159,6	127,1	0,79	0-400
Энергия прорастания, %				
а) ячмень	8,92	18,99	2,12	0-23
б) овес	6,96	11,93	1,71	0-35
в) вика	2,35	6,22	2,64	0-23
Всхожесть, %				
а) ячмень	44,00	17,49	0,39	13-67
б) овес	82,64	25,99	0,31	15-100
в) вика	55,85	30,35	0,54	2-86
Высота растений, м				
а) ячмень	3,50	3,37	0,96	0,5-10,2
б) вика	6,42	5,78	0,90	0,5-18,5

чения нелинейности изучаемых связей включены не все нулевые значения, а только первое, при котором энергия прорастания равна нулю.

Исследовав уравнения, получаем, что для ячменя это значение составляет 145,4 мг/100 почвы, для овса – 96,6 мг/100 г почвы, и для вики – 43,3 мг/100 почвы. Эти значения являются критическими, при которых процесс прорастания не идет.

Аналогичные расчеты проведены по показателю всхожести (V) и высоте растений.

По всхожести модели имеют следующий вид:

$$V_A = 65,60 - 0,13D \quad \text{при } r = -0,98,$$

$$V_O = 109,64 - 0,17D \quad \text{при } r = -0,82,$$

$$V_B = 92,53 - 0,23D \quad \text{при } r = -0,96.$$

Для ячменя характерна единая хорошо прослеживаемая линейная связь. Тогда как для овса и вики характерны два отличных по расположению экспериментальных значения, граница которых проходит для овса при значениях загрязнения почвогрунтов бутиловым спиртом $B=250$ мг/100 г почвы, для вики $B=150$ мг/100 г почвы. При увеличении этих значений происходит резкое уменьшение их, поэтому для определения критических значений по VO и VB использовали только те значения, которые больше этих.

При анализе расположения экспериментальных точек было установлено, что для ячменя прослеживается хорошая линейная зависимость, тогда как для овса и вики корреляционное поле состоит из двух частей, имеющих различный наклон, граница этих частей проходит для овса по значениям $B=250$ мг/100 г почвы, для вики – 150 мг/100 г почвы. При увеличении значений дозы бутилового спирта больше этих значений происходит резкое снижение их всхожести, поэтому при определении критических значений использовали только те, которые больше указанных выше, при этом необходимо отметить, что теснота связи усилилась. Используя полученные данные, имеем следующие критические значения: для ячменя 504,6 мг/100 г почвы, для овса 425,7 мг/100 г почвы, для вики 383,8 мг/100 г почвы.

По высоте растений (H) имеем следующие модели:

$$H_A = 7,09 - 0,022B \quad \text{при } r = -0,85,$$

$$H_B = 12,88 - 0,04B \quad \text{при } r = -0,87.$$

Как и в случае со всхожестью, наблюдаются две части корреляционных полей, граница которых проходит для ячменя по значениям 150 мг/100 г почвы, для вики – 250 мг/100 г почвы, поэтому, как в выше-приведенном случае, использовали для определения критического значения тот же принцип. Для ячменя критическое значение составит 502,7 мг/100 г почвы, для вики – 575 мг/100 г почвы.

Полученные модели можно использовать при прогнозировании проекции процесса роста этих растений в зависимости от концентраций бутилового спирта.

Кроме снижения всхожести семян, бутиловый спирт приводит к значительному увеличению сроков роста самого растения. Это наглядно видно на рис. 2.1 и 2.2, где показана высота растений в зависимости от дозы бутилового спирта.

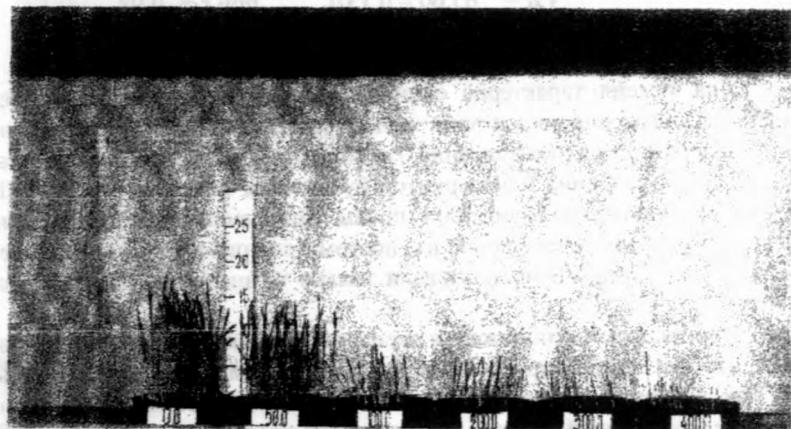


Рис. 2.1. Влияние бутилового спирта на рост ячменя

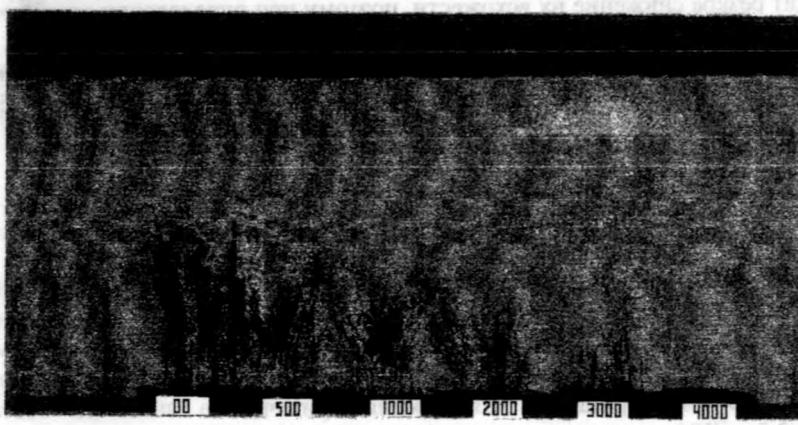


Рис. 2.2. Влияние бутилового спирта на рост вики

Наши данные согласуются с экспериментами большинства исследователей, изучающих влияние нефти на энергию прорастания семян растений, например, в работе [15] отмечено прямое фитотоксичное влияние на семена растений. По данным этих авторов, снижение всхожести наблюдается даже при выдерживании семян в воздухе, насыщенном легкими фракциями нефти. Отрицательное влияние нефти на прорастание семян объясняется разным составом и дозировкой нефти. (Митчел и др. 1979) указывает на то, что нефть в концентрации 13,5% полностью задерживает прорастание семян.

В целом, по утверждению исследователей [1, 10, 15, 32, 37, 50, 59], влияние нефти на высшие растения многогранно: замедление роста, нарушение функции фотосинтеза и дыхания, изменение структуры хлоропластов, кроме того, в значительной степени страдают корневая система, листья, стебли, репродуктивные органы.

С учетом результатов проведенных исследований влияния бутилового спирта на всхожесть и рост растений нами были продолжены лабораторные опыты по изучению влияния на рост растений нефтезагрязняющих веществ почв завода АО «Нефтехимик».

Для опыта использовались почвы, взятые с участка в районе корпусов 351/1, 351/3, 401 и 201/20.

Следует подчеркнуть, что мы имеем дело не с собственно почвами, а с техногенными образованиями (почвенным субстратом), в которых отсутствуют почвенные горизонты, имеются в наличии погребенные почвенные горизонты. Повсеместно на поверхности почвенных субстратов наблюдалось загрязнение продуктами нефтепереработки в виде маслянистых пленок. Механический состав почвенных субстратов на отобранных участках приведен в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Механический состав почвенных субстратов

№ п/п	Место от- бора об- разцов	Количество фракций в % к сухой почве					Сумма фракций		
		1-0,25 мм	0,25- 0,05 мм	0,05- 0,01 мм	0,01- 0,005 мм	0,005- 0,001 мм	<0,001 мм	>0,01 мм	<0,01 мм
1	K.351/3	32,64	10,58	24,12	5,68	9,36	17,62	64,34	32,66
2	K.3351/3	32,10	7,36	22,97	6,27	12,16	19,14	62,43	37,57
3	K.351/1 – 351/2	18,30	14,50	25,05	6,64	14,62	20,89	57,85	42,15
4	K.201/20	74,90	16,30	3,41	0,41	1,92	3,06	94,61	5,39
5	K.351/1	5,70	12,09	29,61	9,17	15,64	27,79	47,40	52,60
6	K.351/3-1	10,36	6,06	30,50	9,11	17,03	26,94	46,92	53,08
7	K.401 под эстакадой	46,05	31,86	8,61	2,29	5,10	6,09	86,52	13,48
8	K.401	38,44	17,10	30,31	5,51	4,79	3,85	85,85	14,15
9	K.651	21,14	28,48	25,84	7,29	7,29	9,46	75,46	24,54

Из табл. 2.5 видно, что большинство анализируемых почвенных субстратов укладываются в ряд легкий суглинок – легкая глина. Это образец № 1, 2, 3, 5, 6 и 9 и только в трех образцах № 4, 7, 8 мы имеем показатели рода песок связный – супесь. В целом следует отметить, что по механическому составу анализируемые почвенные субстраты вполне пригодны для высева трав и различных сельскохозяйственных культур.

В процессе проведения опытных работ на отобранных участках был проведен анализ по определению влажности почв и гигроскопической влаги как основных показателей отражающих процесс почвообразования (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Влажность почвенного субстрата и содержание
гигроскопической влаги

Место отбора образца	Глубина взятия образца, см	Влажность, %	Гигроскопическая влага, %
1	2	3	4
К.201/20 Проба 1	0 - 10	24,89	2,63
	10 - 20	30,23	2,56
	20 - 30	24,59	2,57
	30 - 40	23,10	2,87
Проба 2	0 - 10	24,50	2,49
	10 - 20	21,44	2,76
	20 - 30	20,47	2,45
	30 - 40	20,51	2,17
К.351/3 Проба 1	0 - 10	16,81	2,46
	10 - 20	19,86	2,93
	20 - 30	30,96	4,45
	30 - 40	34,08	5,19
Проба 2	0 - 10	24,99	4,50
	10 - 20	33,79	5,35
	20 - 30	36,42	5,91
	30 - 40	44,29	6,08
К.401 Проба 1	0 - 10	18,67	4,31
	10 - 20	20,60	4,06
	20 - 30	24,34	3,40
	30 - 40	20 - 32	3,00
Проба 2	0 - 10	25,63	3,19
	10 - 20	27,12	2,69
	20 - 30	31,04	2,68
	30 - 40	23,22	2,54

Здесь следует отметить следующее: если в целом влажность почвенного субстрата в большинстве случаев соответствует норме 20 – 25 %, содержание влаги очень низкое, что объясняется низким содержанием глинистой фракции (частицы 0,001 мм), которая связывает эту влагу (см. табл. 2.5).

Вместе с тем необходимо отметить, что гигроскопическая влага – величина не устойчивая, на нее оказывает влияние органическое вещество, с увеличением или уменьшением которого увеличивается или уменьшается гигроскопическая влага. В отличие от гигроскопической влаги есть более стабильная величина, это максимальная гигроскопическая влага (МГВ), которая определяется при постоянных внешних условиях. МГВ – это количество воды, поглощенное почвой из атмосферы при 100% относительной влажности.

Исходя из того, что МГВ – величина постоянная, нами было проведено определение ее согласно ГОСТа 28268-89/2. Результаты определения МГВ приводятся в табл. 2.7.

Таблица 2.7

**Определение максимальной гигроскопичности
и влажности завядания растений**

Место отбора образца	Максимальная гигроскопичность, %	Влажность завядания растений, %
К.351/3 под эстакадой	5,91	7,9
К.351/3	7,49	10,0
К.351/1 – 351/2	7,92	10,6
К.201/20	1,14	1,5
К.651	9,09	12,2
К.351/1	9,20	12,3
К.351/3	12,15	16,3
К.401	3,87	5,2

В табл. 2.7 кроме максимальной гигроскопической влаги приведены данные влажности завядания растений (ВЗ). ВЗ соответствует началу появления признаков устойчивого завядания и выражается в % от веса почвы. Эта величина является очень важной характеристикой почвы, так как она служит нижней границей содержания в почве продуктивной влаги. Влажность устойчивого завядания зависит от вида почвы.

Для расчета ВЗ нами принят коэффициент 1,34, используемый при расчетах в агрометеослужбе. В нашем случае $V_3 = MGB \times 1,34$.

По литературным данным ВЗ для дерново-подзолисто-глеевой почвы на ленточной глине составляет:

Глубина взятия образца, см	ВЗ, % к весу почвы
0 - 10	10,0,
10 - 20	11,2,
20 - 30	13,1.

Анализируя табл. 2.7, отметим, что в трех случаях ВЗ ниже критической величины, что можно объяснить сильным иссушением почвогрунта. В остальных случаях ВЗ соответствует величине для данного типа почв.

Агрохимические показатели, дополняя генетическую характеристику почв и почвенных субстратов, являются основой агротехнических мероприятий, направленных на повышение урожайности растений. В данном случае агрохимический анализ почвенного субстрата объективно отражает состояние его перед проведением опытных работ. Результаты агрохимического анализа приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Ведомость агрохимического анализа почвенных субстратов

Место отбора образцов	рН		Сухой остаток	Подвижные элементы, мг/100г		Гумус, %	Углерод, %	Сумма обменных осн. мг/100г	NO mg/100г
	Водн.	Сол.		P ₂ O ₅	K ₂ O				
К.351/3 под эстакадой	8,3	7,5	0,125	2,15	10,16	3,21	1,86	44,3	0,94
К.351/3	8,5	7,6	0,064	0,95	9,20	3,93	2,28	44,7	1,18
К.351/1-351/2	8,2	7,5	0,230	0,93	11,86	1,86	1,08	44,2	0,94
К.201/20	9,0	8,8	0,050	1,1	7,74	0,57	0,38	10,0	2,5
К.651 под эстакадой	11,0	10,5	0,639	2,3	13,53	2,72	1,57	44,1	4,0
К.351/1	8,5	7,6	0,075	1,2	8,47	0,69	0,40	43,8	0,82
К.351/3-1	7,0	6,7	0,425	1,5	8,47	10,84	6,28	42,9	1,44
К.401 под эстакадой	9,0	8,0	0,140	1,2	8,47	6,42	3,72	44,4	2,12
К.401	9,0	8,1	0,192	0,25	2,93	0,99	0,58	41,9	0,76

В табл. 2.8 обращает на себя внимание в первую очередь, рсакция среди рН. В восьми случаях из девяти она слабощелочная, что объясняется тесным контактом нефтехимического производства и почвенно-го субстрата. Сухой остаток невысокий за исключением одного образца к.601, где находится товарный парк щелочи.

Значения подвижных элементов питательных веществ очень низкие, особенно фосфора.

Содержание гумуса соответствует низкому и среднему содержанию его в зональных дерново-подзолистых почвах.

Сумма обменных оснований или емкость поглощения, соответствует содержанию гумуса и илистой фракции и колеблется в пределах 41,9–44,7 мг/100 г. Низкое содержание суммы обменных оснований в образце к.201/20 объясняется легким механическим составом почвенного субстрата.

Для лабораторных опытов использовалась почва вышеприведенного механического и агрохимического состава, загрязненная 2-этилгексанолом, изомасляным альдегидом и бутиловым спиртом. В качестве индикатора взяли овес. Из табл. 2.9 видно, что порог токсичности для овса в фазе 2-го листа составляет 27,4 мг/100г, хотя всхожесть овса отмечается и при дозе, равной 37,2 мг/100г почвы.

Таблица 2.9

Влияние 2-этилгексанола на всхожесть и рост овса

Показатель	Ед. изм.	Доза 2-этилгексанола, мг/100 г				
		10,1	20,3	27,4	33,8	37,2
Всхожесть	%	98,0	88,0	87,0	68,0	12,0
Количество растений в фазе 1-го листа	шт.	73,0	52,0	87,0	64,0	12,0
Количество растений в фазе 2-го листа	шт.	25,6	36,0	0	0	0
Вес растений в фазе 1-го листа	г	5,95	2,86	3,9	1,74	0,1
Вес растений в фазе 2-го листа	г	3,30	3,89	0	0	0
Общий вес	г	9,25	6,75	3,9	1,74	0,1

Влияние 2-этилгексанола, как и в предыдущем случае с бутиловым спиртом, оценим с помощью вычисления коэффициентов корреляции, значения которых приведены в табл. 2.10. Отсюда видно, что значимые корреляционные связи влияния 2-этилгексанола наблюдаются по величине веса растений в фазе 1-го листа (V_1) и по общему весу (V_0). Вид данных зависимостей следующий:

$$V_1 = 7,65 - 18,44K,$$

$$V_0 = 13,06 - 0,33K,$$

где К – доза 2-этилгексанола, мг/100г.

Используя данные уравнения, можно определить критические концентрации, при которых процессы роста останавливаются.

Кроме того, рассчитаны уравнения связи влияния концентрации (К) 2-этилгексанола на всхожесть овса (VCX), количества растений в фазе 1-го и 2-го листов (N_1 и N_2), веса растений в фазе 1-го листа (V_1), двух листов (V_2) и общего веса (V_0).

Таблица 2.10

**Корреляционная матрица влияния 2-этилгексанола
на всхожесть и рост овса**

Переменная	Коэффициенты корреляции						
	Доза 2-этилгексанола	Всхожесть	Количество растений в фазе 1-го листа	Количество растений в фазе 2-го листа	Вес растений в фазе 1-го листа	Вес растений в фазе 2-го листа	Общий вес
	DZ	VCX	N ₁	N ₂	V ₁	V ₂	V ₀
DZ	1,00	-0,79	-0,51	-0,80	-0,91	-0,85	-0,99
VCX		1,00	0,88	0,56	0,87	0,58	0,83
N ₁			1,00	0,10	0,78	0,13	0,53
N ₂				1,00	0,50	0,99	0,83
V ₁					1,00	0,56	0,90
V ₂						1,00	0,87
V ₀							1,00

$$\begin{aligned} \text{VCX} &= 135,29 - 2,511K & \text{при } r = -0,79; \\ N_1 &= 92,033 - 1,337K & \text{при } r = -0,51; \\ N_2 &= 44,841 - 1,262K & \text{при } r = -0,79; \\ V_1 &= 7,6599 - 18,44K & \text{при } r = -0,91; \\ V_2 &= 5,4070 - 0,1541K & \text{при } r = -0,84; \\ V_0 &= 137,067 - 0,3385K & \text{при } r = -0,99. \end{aligned}$$

В табл. 2.11 приведены результаты лабораторных работ по установлению влияния бутилового спирта на всхожесть и рост овса.

Таблица 2.11

**Влияние бутилового спирта на всхожесть и рост овса
на среднесуглинистой почве**

Показатель	Ед. изм.	Доза бутилового спирта, мг/100 г				
		32,2	64,4	99,8	132,0	167,4
Всхожесть	%	91,0	93,0	79,0	81,0	6,0
Количество растений в фазе 1-го листа	шт.	41	45	49	81	6
Количество растений в фазе 2-го листа	шт.	50	48	30	0	0
Вес растений в фазе 1-го листа	г	3,55	3,18	3,72	5,5	0,25
Вес растений в фазе 2-го листа	г	6,44	5,24	2,53	0	0
Общий вес	г	9,99	8,42	6,25	5,5	0,25

Проведены расчеты влияния бутилового спирта исходящих данных табл. 2.11. Результаты расчетов сведены в табл. 2.12, из которой видно, что бутиловый спирт значительно влияет на всхожесть ($r = -0,80$), количество растений в фазе 2-го листа ($r = -0,95$) и вес растений в фазе 2-го листа ($r = -0,96$).

Таблица 2.12

**Корреляционная матрица влияния бутилового спирта
на всхожесть и рост овса**

Переменная	Коэффициенты корреляции						
	Доза бутилового спирта	Всхожесть	Количество растений в фазе 1-го листа	Количество растений в фазе 2-го листа	Вес растений в фазе 1-го листа	Вес растений в фазе 2-го листа	Общий вес
			DZ	VCX ¹			
DZ	1,00	-0,80	-0,21	-0,95	-0,37	-0,97	-0,96
VCX ¹		1,00	0,73	0,68	0,82	0,65	0,94
N ₁ ¹			1,00	-0,00	0,98	-0,02	0,48
N ₂ ¹				1,00	0,14	0,98	0,85
V ₁ ¹					1,00	0,13	0,61
V ₂ ¹						1,00	0,86
V ₀ ¹							1,00

Анализ корреляционного поля между всхожестью и дозой бутилового спирта показывает, что до величины 137 мг/100 г всхожесть уменьшается незначительно, при увеличении дозы происходит резкое снижение всхожести, граничное значение можно определить величиной порядка 162 мг/100 г.

Рассчитаны уравнения связи по влиянию концентрации бутилового спирта (K^1), находящихся в почвогрунтах, на всхожесть овса (VCX^1), количества растений в фазе 1-го и 2-го листов (N_1^1 и N_2^1), веса растений в фазе 1-го листа (V_1^1), двух листов (V_2^1) и общего веса (V_0^1).

$$\begin{aligned}
 VCX &= 125,85 - 0,5431K^1 && \text{при } r = -0,79; \\
 N_1 &= 54,88 - 0,1088K^1 && \text{при } r = -0,21; \\
 N_2 &= 68,96 - 0,4373K^1 && \text{при } r = -0,94; \\
 V_1 &= 4,52 - 0,013K^1 && \text{при } r = -0,36; \\
 V_2 &= 8,15 - 0,0535K^1 && \text{при } r = -0,97; \\
 V_0 &= 12,76 - 0,0665K^1 && \text{при } r = -0,96.
 \end{aligned}$$

В табл. 2.13 приведены результаты лабораторных данных влияния смеси 2-этилгексанола, бензола и изомасляного альдегида на всхожесть и рост овса.

Таблица 2.13

Влияние смеси 2-этилгексанола, бензола и изомасляного альдегида на всхожесть и рост овса на среднесуглинистой почве

Показатель	Ед. изм.	Доза смеси, мг/100 г				
		100,0	19,9	43,2	69,7	93,0
Всхожесть	%	90,0	84,0	32,0	0	0
Количество растений в фазе 1-го листа	шт.	67	53	32	0	0
Количество растений в фазе 2-го листа	шт.	23	36	0	0	0
Вес растений в фазе 1-го листа	г	6,32	3,54	0,35	0	0
Вес растений в фазе 2-го листа	г	3,20	4,08	0	0	0
Общий вес	г	9,52	7,62	0,35	0	0

Результаты математической обработки экспериментальных данных (см. табл. 2.13) приведены в табл. 2.14. Анализ этих результатов показывает, что смесь 2-этилгексанола, бензола и изомасляного альдегида наиболее сильно, чем отдельные компоненты, влияют на всхожесть и рост овса,

Таблица 2.14

Корреляционная матрица влияния смеси 2-этилгексанола, бензола и изомасляного альдегида на всхожесть и рост овса

Переменная	Коэффициенты корреляции						
	Доза смеси	Всхожесть	Количество растений в фазе 1-го листа	Количество растений в фазе 2-го листа	Вес растений в фазе 1-го листа	Вес растений в фазе 2-го листа	Общий вес
DZ	VCX ²	N ₁ ²	N ₂ ²	V ₁ ²	V ₂ ²	V ₀ ²	
DZ	1,00	-0,95	-0,97	-0,79	-0,86	-0,83	-0,87
VCX ²		1,00	0,98	0,90	0,92	0,93	0,96
N ₁ ²			1,00	0,81	0,91	0,85	0,92
N ₂ ²				1,00	0,80	0,99	0,91
V ₁ ²					1,00	0,87	0,98
V ₂ ²						1,00	0,96
V ₀ ²							1,00

о чем свидетельствуют очень сильные корреляционные связи между всхожестью ($r = -0,95$) и количеством растений в фазе 1-го листа. Критическое значение по данной смеси равно 58,9 мг/100г.

Проверка лабораторных исследований проводилась в 1992 году в полевых условиях на территории завода на нефтезагрязненных участках. Перед закладкой опыта были отобраны образцы почвогрунтов для проведения агрохимического анализа (см. табл. 2.8). Особое внимание обращает на себя щелочная реакция среды, что связано с загрязнением почвогрунтов продуктами нефтехимического производства, pH колеблется от 8,5 до 11,0. Показатель сухого остатка незначительный, за исключением участка к. 651, где находится товарный парк щелочи.

Низкое содержание гумуса 0,69-3,93% соответствует содержанию его в зональных дерново-подзолистых почвах.

Сумма обменных оснований колеблется в пределах 41,9-44,7 мг/100 г и соответствует содержанию гумуса.

Легкий механический состав почвогрунта в образце К. 201/20 определил сумму обменных оснований, равную 10,0 мг/100 г. В условиях засушливого лета 1992 г. посевы ячменя и овса проводились дважды, так как первый раз обследование участков, где были проведены посевы, показало полное отсутствие всходов.

Повторный посев показал, что после проведенных агротехнических мероприятий и полива в нормах для условий Пермской области 150-200 л/га, процесс очистки идет. Это подтверждается и появлением всходов ячменя на участке корпуса 351/3.

Анализируя опыт в целом, мы считаем, что наиболее токсичными для прорастания растений является чистый 2-этилгексанол, токсична и смесь 2-этилгексанола, бензола и изомасляного альдегида. Бутиловый спирт токсичен в больших дозах, чем предыдущие загрязнители.

Проведенные опыты позволили определить значения порогов токсичности (пределной степени загрязнения грунтов) загрязняющих веществ при разных фазах развития растений (табл. 2.15).

Таблица 2.15

Значения порогов токсичности загрязняющих веществ
при разных фазах развития растений

Фаза развития	Растение	Порог токсичности нефтезагрязняющих веществ, мг/100 г		
		Бутиловый спирт	2-этилгексанол	Смесь (2-этилгексанол, бензол, изомасляный альдегид)
1	2	3	4	5
Прорастание	Ячмень	145,4		
	Овес	96,6	27,4	
	Вика	43,3		43,2

Окончание табл. 2.15

1	2	3	4	5
Всходесть	Ячмень	504,6		
	Овес	425,7	37,2	
	Вика	383,8		43,2
Рост растений	Ячмень	502,7		
	Овес		37,2	
	Вика	575,0		43,2

Анализируя табл. 2.15, необходимо отметить, что наиболее токсичное действие на рост растений и их развитие оказывает 2-этилгексанол, далее по токсичности следует смесь нефтезагрязняющих веществ (2-этилгексанол, бензол, изомасляный альдегид). Токсичным, но в больших дозах, является и бутиловый спирт. Лабораторные данные по fazам развития растений (ячменя, овса и вики) позволили рассчитать средние значения порогов токсичности для бутилового спирта. Для ячменя оно составляет 384,2 мг/100 г, для овса – 266,1 мг/100 г, для вики – 335,3 мг/100 г почвы.

В табл. 2.16 приведены результаты лабораторных работ по установлению порога токсичности углеводородов в почвогрунтах при их санации агротехническим, микробиологическим и фитологическим способом.

Таблица 2.16

Таблица порогов токсичности нефтезагрязняющих веществ для произрастания растений

Способ очистки (санации)	Опытный материал (мелиорант)	Порог токсичности по данным предприятия «Недра»
1. Агротехнический (рыхление, полив, внесение НРК)	Культурные растения: ячмень, овес, вика	Бутиловый спирт: 0,384% - ячмень 0,266% - овес 0,335% - вика 2-этилгексанол: 0,027% - овес Смесь: 0,046% - овес
2. Микробиологический	Природные штаммы	0,8–3,0% - ароматические углеводороды 0,15–2,0% - органические углеводороды
3. Фитомелиоративный	Семена культурных трав	0,67% - бутиловый спирт 0,74% - толуол, бензол

Для практических целей значения порогов токсичности нами приняты следующие:

- для агротехнического способа 0,1%,
- для микробиологического способа 1,0%,
- для фитологического способа 0,5%.

Таким образом, с точки зрения возможности применения различных способов санации, выделяются следующие геоэкологические признаки:

- класс А – вязкость УВ;
- класс Б - сорбционная способность почвогрунтов;
- класс В – температура почвогрунтов;
- класс Г – степень загрязнения и температура почвогрунтов.

Далее приводятся методики определения этих показателей.

2.1.2. Оценка вязкости углеводородов

Основным геоэкологическим признаком, определяющим возможность использования оборудования при сборе нефти и нефтепродуктов с поверхности местности, является их вязкость.

Внутреннее трение, возникающее между молекулами жидкости при их перемещении под воздействием внешней силы, называется вязкостью [8]. Она зависит от химического и фракционного состава нефтепродуктов. Чем больше в продукте нафтеновых углеводородов, тем выше его вязкость. С утяжелением фракционного состава вязкость повышается. При увеличении температуры вязкость снижается. Величина вязкости нефтепродуктов может быть выражена в единицах динамической, условной и кинематической вязкости.

Динамической или абсолютной вязкостью называют величину силы внутреннего трения жидкости, численно равную силе, которую необходимо приложить к поверхности жидкости площадью 1 см², отстоящей от другой такой же поверхности на расстояние 1 см, для того, чтобы первая поверхность двигалась относительно второй поверхности со скоростью 1 см/с. Вязкость жидкости, сопротивляющейся такому перемещению с силой, равной 1 дине, принята за единицу динамической вязкости, называемую пузазом (П). На практике пользуются величиной, в сто раз меньшей пузаза, называемой сантипузазом (сП). Динамическая вязкость обозначается буквой η («эта»).

Размерность динамической вязкости в технической системе единиц кг·с/м². В системе СИ за единицу динамической вязкости принят Н·с/м². Соотношение между единицами вязкости 1 пузаз = 0,1 Н·с/м².

Сущность определения динамической вязкости заключается в установлении точного времени перетекания нефтепродукта при заданной температуре через капилляр вискозиметра под действием внешней силы.

Динамическую вязкость в пузазах при данной температуре вычисляют по формуле

$$\eta = c \cdot p \cdot \tau,$$

где c - постоянная вискозиметра, П/с·мм рт.ст.;

p - среднее арифметическое показаний манометра, мм рт.ст.;

τ - среднее время истечения нефтепродукта, с.

Постоянную вискозиметра определяют по формуле

$$c = \frac{\rho \tau}{\eta},$$

используя эталонные жидкости известной вязкости.

Кинематической вязкостью называется отношение динамической вязкости нефтепродукта к его плотности при температуре определения

$$\nu_t = \frac{\eta_t}{\rho_t}.$$

За единицу кинематической вязкости принят стокс (Ст). В практике часто пользуются величиной, составляющей одну сотую часть стокса, – сантистокс (сСт). Кинематическая вязкость обозначается буквой ν (ни).

Стокс представляет собой кинематическую вязкость такой жидкости, плотность которой равна 1 г/см³ и которая оказывает сопротивление в 1 дин взаимному перемещению двух её слоёв поверхностью 1 см², находящихся на расстоянии 1 см один от другого и перемещающихся один относительно другого со скоростью 1 см²/с.

Определение кинематической вязкости основывается на измерении времени истечения жидкости через капилляр вискозиметра под действием собственного веса.

Для определения кинематической вязкости используют вискозиметры ВДЖ-2 и Пинкевича – для прозрачных нефтепродуктов при положительной и отрицательной температурах, ВДЖ-1 – только при положительной температуре; ВНЖ – для определения вязкости непрозрачных нефтепродуктов.

Кинематическую вязкость (сСт) подсчитывают по формуле

$$\nu_t = c \tau,$$

где c – постоянная вискозиметра, сСт/сек;

τ – среднеарифметическое время истечения нефтепродукта в вискозиметре, с.

Кинематическую вязкость нефтепродукта вычисляют с точностью до четвёртой цифры, например: 1,255, 16,48, 190,2, 1735.

Расхождения между параллельными определениями ν нефтепродукта (%) от среднего арифметического сравниваемых результатов не должны превышать следующие величины:

±2,5% при $t^{\circ}_{\text{опр}} = -60^{\circ}$ до -35°C ;

±1,5% при $t^{\circ}_{\text{опр}} = -30^{\circ}$ до $+15^{\circ}\text{C}$;

±1,2% при $t^{\circ}_{\text{опр}} = +15^{\circ}$ до $+150^{\circ}\text{C}$.

Условной или относительной вязкостью называется вязкость, выраженная в условных единицах. В России условная вязкость выражается в градусах ВУ (вязкость условная) и представляет собой отношение времени истечения 200 мл нефтепродукта, нагретого до заданной температуры, че-

рез калиброванное отверстие вискозиметра ко времени истечения такого же количества дистиллированной воды при температуре 20°C.

Условная вязкость испытуемого нефтепродукта при температуре t в условных градусах ($^{\circ}BY$) вычисляют по формуле

$$^{\circ}BY = \frac{\tau_t}{\tau_{20}^{H_2O}},$$

где τ_t – время истечения из вискозиметра 200 мл испытуемого нефтепродукта при температуре испытания, с;

$\tau_{20}^{H_2O}$ – водное число вискозиметра, с.

Выбор существующего оборудования для сбора (перекачки) углеводородов с поверхности местности в емкости зависит от вязкости УВ. В табл. 2.17 приведены значения кинематической вязкости некоторых типов углеводородов.

Таблица 2.17

Кинематическая вязкость для некоторых типов углеводородов.

Тип углеводородов	Вязкость кинематическая, сСт		Температура застывания, °C
	при $t=50^{\circ}\text{C}$	при $t=20^{\circ}\text{C}$	
Нефть:			
Сургутская м. «Каменный Лог»	6,8 3,1	17,2 5,9	-20 -11
Керосин (реактивное топливо)		1,3-1,5 при $t=-40^{\circ}\text{C}$ 8-16	Температура нача- ла кристаллизации -60
Дизтопливо			
А		1,0-1,5	-55
З		1,8-5,0	-35
Л		3,0-6,0	-10
Масла	8-14 14-23 23-52		-30 -15 -10
Мазут:			
флотский		27	-5
топочный		59	10
40		118	25
100			

Наряду с величиной вязкости УВ на выбор технологии сбора нефти и нефтепродуктов определенное влияние оказывает количество (мощность) пролитых на земную поверхность углеводородов. Существующие технологии достаточно хорошо работают при мощности слоя УВ 8 - 10 см.

Условия работы некоторого нефесборного и нефтеперекачивающего оборудования приведены в табл. 2.1.

Таким образом, вязкость углеводородов и мощность пролитых на земную поверхность углеводородов определяет выбор технологического оборудования по сбору нефти и нефтепродуктов с поверхности рельефа местности.

2.1.3. Оценка сорбционной способности почвогрунтов

Основным геоэкологическим признаком, определяющим возможность отделения углеводородов от минеральной части почвогрунтов, является сорбционная способность почвогрунтов.

Анализ материалов [33, 38, 65, 72] показывает, что сорбционные свойства грунтов зависят от минерального состава, присутствия гумуса и органических веществ, от дисперсности и пористости грунтов.

1. Глинистые минералы (группы монтмориллонита, каолинита, гидрослюд) отличаются от других минералов высокой дисперсностью, гидрофильтрностью, способностью к сорбции и ионному обмену. Глинистые минералы, как правило, имеют размер частиц не более 0,001–0,002 мм, поэтому встречаются в наиболее дисперсной (глинистой фракции). Удельная поверхность и поверхностная энергия в глинистых породах значительна, в песчаных и крупнообломочных грунтах удельная поверхность мала. Следовательно, глинистые грунты будут обладать высокой сорбционной способностью по сравнению с песчаными и другими несвязанными крупнообломочными грунтами. Наибольшей сорбционной способностью обладают минералы группы монтмориллонита (с раздвижной кристаллической решеткой).

2. Присутствие органического вещества – гумуса в грунтах и почвах всегда повышает их дисперсность и значительно влияет на их сорбционные свойства. В состав гумуса входят гуминовые кислоты, которые имеют «губчатое строение» с множеством микропор, этим в значительной степени определяются их сорбционные свойства. Удельная поверхность торфа может достигать 200 м²/г. Чем выше содержание гумуса в почвах и грунтах, тем выше их сорбционная способность.

3. Как отмечалось выше, глинистые минералы и включения органических веществ в грунтах усиливают их сорбционные свойства. Присутствие же глинистых минералов и органических веществ, в силу их свойств, всегда увеличивают дисперсность грунтов. Следовательно, чем выше дисперсность грунтов, тем выше их способность к сорбции.

4. Пористость грунтов также влияет на их сорбционные свойства. Пористость имеют все грунты, но наибольшую – дисперсные грунты (в среднем от 20 до 90%), биогенные грунты и почвы – значительно выше.

Группы скальных слаботрещиноватых пород имеют пористость, как правило, 1–5%, полускальных – 5–30%. Из этого следует, что грунты с наибольшей пористостью – дисперсные, а следовательно, они обладают и бо-

лее высокими сорбционными свойствами. Причем увеличение влажности уменьшает их сорбционные свойства.

Грунты могут сорбировать меньшее количество нефтяных веществ, чем воды. Чем выше насыщенность грунтов водой, тем ниже их способность сорбировать нефтяные вещества. Насыщенные водой грунты связывают только так называемое остаточное количество нефтепродукта в форме жидкой фазы. При содержании нефтепродукта, превышающим остаточное, избыток его вытесняется водой в слои с более низкой влажностью [33].

По данным [33], способность грунтов к сорбции нефтяных продуктов следующая: группа гравий - грубозернистый песок характеризуется средней величиной в $8 \text{ л}/\text{м}^3$, группа песок крупный-средний – $15 \text{ л}/\text{м}^3$, группа песок средний-мелкий – $25 \text{ л}/\text{м}^3$, а слабопроницаемая группа песок глинистый-глина – $40 \text{ л}/\text{м}^3$.

Из приведенного видно, что к основным факторам, определяющим сорбционную способность почвогрунтов, относятся их степень дисперсности и их минеральный состав, в том числе и органика. По этим критериям проведена классификация сорбционной способности почвогрунтов (табл. 2.18).

Таблица 2.18

**Классификация почвогрунтов
по сорбционной способности углеводородов**

Группа	Тип пород	Количество сорбированных УВ, $\text{л}/\text{м}^3$ пород
Высокая сорбционная способность	Торф, глинистые породы с примесью органических веществ	> 40
Средняя сорбционная способность	Глинистые породы, туфы	25-40
Низкая сорбционная способность	Пески, гравелистые породы	< 25

Примечание: При составлении классификации использованы данные [33].

Почвогрунты, обладающие высокой сорбционной способностью, санитаровать технологиями, входящими в класс Б, нецелесообразно, т.к. это требует значительных энергозатрат. К почвогрунтам с низкой сорбционной способностью эти технологии можно применять. Почвогрунты со средней сорбционной способностью рекомендуется очищать по технологиям класса Б при технической или экономической нецелесообразности применения других методов.

2.1.4. Определение температурного режима почвогрунтов

Температура почвогрунтов имеет огромное значение для жизнедеятельности растений, углеводородразрушающих микроорганизмов и для химического окисления УВ в почвогрунтах.

Методики определения температуры почв достаточно хорошо разработаны и приведены в работах [34, 65].

Значения температуры воздуха для разных климатических зон приведены в табл. 2.19 (согласно СНиП 2.01.01.82).

В табл. 2.20 приводятся колебания температуры почвы в европейской части страны на глубине 20 см (по А.М. Шульгину, 1957).

2.1.5. Определение степени загрязнения почвогрунтов

Для определения степени загрязнения грунтов первоначально производится отбор проб. В пробах определяется содержание углеводородов и по полученным данным – степень загрязнения массива углеводородами.

Методика определения степени загрязнения почвогрунтов включает в себя [77]:

- методику отбора проб [38];
- методику определения содержания углеводородов в почвогрунтах хроматографическим способом [35];
- методику построения карт распределения углеводородов в почвогрунтах [61].

Методика отбора проб. Отбор, упаковка, хранение и транспортировка образцов грунта для определения содержания нефтепродуктов выполнялись по требованиям ГОСТ 12071-84.

Образцы грунта отбирались ненарушенного сложения при сохранении природной влажности, из участков горных выработок (шурфов, буровых скважин), которые должны быть защищены от проникновения поверхностных вод и атмосферных осадков, а в зимнее время от промерзания.

Образцы отбирались с помощью ножа, режущих колец, а из скважин – с помощью грунтоносов.

Для упаковки образцов использовалась тара из коррозионностойких материалов (парафинированная бумага, пластмасса и т.п.).

При хранении и транспортировании образцы не подвергались резким динамическим и температурным воздействиям. Воздух в помещении, где хранились образцы, имел температуру плюс 2-10°. Не допускалось повреждение гидроизоляционного слоя.

Таблица 2.19

Температурный режим для разных климатических зон

Наименование области	Температура воздуха, °C												Средне- макс. в жарком месяце		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII			
Архангельская	-12,5	-12,0	-18,0	-0,6	5,6	12,3	15,6	13,7	8,1	1,4	-1,5	-9,8	0,8	34,0	20,8
Пермская	15,1	-13,4	-7,2	2,6	10,2	16,0	18,1	15,6	9,4	1,6	-6,6	-12,9	1,5	37,0	23,7
Краснодарский край	-1,8	-0,9	4,2	10,9	16,8	20,4	23,2	22,7	17,4	11,6	5,1	0,4	10,8	42,0	29,8

Таблица 2.20

Колебания температуры почвы на глубине 20 см, °C

Почвы	Средняя температура в теплый период	Температура в самый теплый месяц	Средняя температура за самый холодный месяц	Годовая ампли- туда температуры
Ползистые (Архан- гельская, Пермская области)	6,0 – 10,0	15,0 – 18,5	-0,2 – 0,0	-3,0 – 0,6
Черноzemные (Крас- нодарский край)	11,0 – 15,0	18,0 – 22,0	-5,0 – 1,0	-7,0 – 1,0

Методика определения содержания углеводородов в почвогрунтах хроматографическим способом основана на хроматографическом разделении компонентов смеси методом хроматографии на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором.

Расчет хроматографии производится методом калибровки, который основан на использовании высоты или площади пика от количества соответствующего вещества в смеси. Этую зависимость определяют экспериментально, разделяя искусственные смеси, и выражают в виде коэффициента, используемого в расчете результатов анализа.

Отбор проб. Отбирают 30 г почвы из планируемой пробы, заливают 60 мл гексана и помещают на встряхиватель на одни сутки. После этого пробу центрифигируют и жидкую часть пробы сливают в отдельную посуду.

Проведение анализа. Хроматограф выводят на заданный режим в соответствии с рабочей инструкцией прибора. После вывода прибора на режим проводят анализ следующих рабочих условий:

- 1) температура термостата 80°C,
- 2) температура испарителя 125°C,
- 3) расход газа-носителя 55 мл/мин,
- 4) расход водорода 75 мл/мин,
- 5) расход воздуха 225 мл/мин.

Обработка результатов. Содержание каждой примеси (X) в $\text{мг}/\text{м}^3$ вычисляют по формуле

$$X = \frac{h \cdot 1000 \cdot M}{f \cdot y},$$

где h – высота пика компонента на хроматограмме рабочей пробы, см,

f – калибровочный фактор, определяют для каждого компонента из ряда анализов,

M – масштаб,

y – объем введенной пробы.

Методика построения карт распределения углеводородов в почвогрунтах заключалась в нанесении скважин на карты, в которых велось определение содержания углеводородов в грунте. В точках скважин отмечалось количество углеводородов, содержащихся в грунте на определенной глубине. Выбирался шаг изолиний (в зависимости от концентрации углеводородов в грунтах), проводилась количественная интерполяция значений концентраций, и точки с одинаковыми концентрациями соединялись изолиниями.

Полученные экспериментальные данные сопоставлялись с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) (табл. 2.21). Считаем, что в случае, если экспериментальные значения УВ в почвогрунтах превышали ПДК, то эти территории требуют санации.

Таблица 2.21

Предельно допустимые концентрации
химических веществ в почве*

Наименование вещества	Величина ПДК, мг/кг почвы с учетом фона	Величины ПДК, мг/100г почвы
Бензин	0,1	0,01
Бензол	0,3	0,03
Бутиловый эфир группы 2,4-Д	0,15	0,015
Ксиолы (<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>n</i> -)	0,3	0,03
Стирол	0,1	0,01
Толуол	0,3	0,03

* В кн.: Нормативные данные по предельно допустимым уровням загрязнения вредными веществами объектов окружающей среды: Справочный материал. СПб.. 1993.

2.2. Оценка геоэкологических признаков, определяющих эффективность санации

2.2.1. Обоснование геоэкологических факторов, определяющих эффективность санации

Любая технология санации требует определенных энергетических затрат, которые, очевидно, должны быть больше внутренней энергии углеводородов, загрязняющих почвогрунты. Это необходимое и достаточное условие для эффективности процесса санации.

С энергетической точки зрения можно определить два показателя, сравнение которых является критерием эффективности очистки:

1. Количество энергии, выделяемое конкретным способом санации (H_t).
2. Количество внутренней энергии углеводородов, находящихся в естественных природных условиях (H_o).

Методика определения показателей H_t будет приведена в другой работе. Результаты расчетов приведены в табл. 2.1.

Для оценки показателя (H_o) необходимо обосновать геоэкологические факторы, влияющие на величину этого показателя. При их выборе надо рассматривать эти факторы в аспекте энергетической емкости углеводородов, находящихся в естественных природных условиях.

Энергетическая емкость углеводородов соответствует количеству энергии (тепла), необходимого для разрушения УВ до воды и углекислого газа.

Наиболее существенными факторами, определяющими теплоемкость загрязненных УВ грунтов, являются:

- 1) тип и количество углеводородов в почвогрунтах;

2) тип почвогрунтов и их влажность.

Другие факторы (пористость и т.п.) имеют подчиненное значение. Влияние этих факторов на теплоемкость грунтов описано выше (раздел 1), поэтому здесь оно не рассматривается.

Далее приводится методика количественной оценки внутренней энергии углеводородов, находящихся в естественных природных условиях.

2.2.2. Методика оценки энергии, необходимой на очистку нефтезагрязненных почвогрунтов

Для определения энергии, необходимой на деструкцию углеводородов, использованы данные литературных источников [2, 6, 17, 40, 51, 60].

Определение ведущих признаков энергетических показателей производилось следующим образом: первоначально определялась энергия разрушения углеводородов (чистых) по выделенным классам, затем рассчитывались энергии, необходимые на нагрев пород и на нагрев и испарение воды в породах. После чего по обобщенной формуле рассчитывалась энергия разложения углеводородов, находящихся в породах.

Методика расчета энергии, необходимой для разрушения углеводородов. Алгоритм расчета: первоначально рассчитывается энергия, необходимая на нагрев жидкого бензина до температуры кипения (ΔH_1), затем рассчитывается энергия, необходимая на перевод бензина из жидкой в газовую фазу (ΔH_2), после чего вычислялась энергия на нагревание пара (газовой фазы) до его самовоспламенения (ΔH_3).

Отсюда общая энергия разрушения:

$$\Delta H_{\delta} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (2.1)$$

$$\Delta H_1 = \frac{1}{\rho_{15}^{15}} (1687t_{cp} + 1,695t_{cp}^2), \quad (2.2)$$

где ρ_{15}^{15} - относительная плотность нефтепродукта при $t = 15^{\circ}\text{C}$ и плотности воды при $t = 15^{\circ}\text{C}$;

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5a, \quad (2.3)$$

где ρ_4^{20} - относительная плотность нефтепродукта при $t = 20^{\circ}\text{C}$ и плотности воды при $t = 4^{\circ}\text{C}$;

a - поправка из таблицы [40];

t_{cp} - температура кипения средняя; для бензиновой фракции $t=120^{\circ}\text{C}$.

$$\rho_4^{20} = A \left(\frac{t_{cp}}{100} \right)^n, \quad (2.4)$$

где A и n - справочные коэффициенты [2], для бензиновой фракции $A = 0,722$, $n = 0,159$; $a = 0,000884$.

Исходя из (2.2), производим расчет энергии на нагрев жидкой фазы бензина до температуры кипения: $\Delta H_1 = 304,9 \text{ кДж/кг}$.

Затем рассчитывается энергия, необходимая на перевод бензина из жидкого состояния в газовую (энергия испарения):

$$(\Delta H_2) = \Delta H_{\text{паров бензина}} - \Delta H_{\text{жидкого бензина}}, \quad (2.5);$$

где $\Delta H_{\text{паров бензина}}$ - энталпия паров бензина при t° кипения [40],

$$\Delta H_{\text{паров бензина}} = 578 \text{ кДж/кг}.$$

$\Delta H_{\text{жидкого бензина}}$ - энталпия жидкого бензина при температуре кипения, $\Delta H_{\text{жидкого бензина}} = 262 \text{ кДж/кг}$.

$$\text{Отсюда } \Delta H_2 = 578 - 262 = 316 \text{ кДж/кг.}$$

После чего рассчитываем энергию на нагрев пара до воспламенения ΔH_3 :

$$\Delta H_3 = [532 - 210 \rho_{15}^{15} + (1,821 - 0,456 \rho_{15}^{15})t + (0,00234 - 0,00059 \rho_{15}^{15})t^2] \cdot 10^3, \quad (2.6);$$

где t - температура, при которой происходит самовоспламенение бензина, $t = 500^{\circ}\text{C}$.

$$\text{Отсюда } \Delta H_3 = 1588 \text{ кДж/кг.}$$

Суммарная энергия разрушения бензиновой фракции:

$$\Delta H_s = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 2086,5 \text{ кДж/кг.}$$

Подобные расчеты проведены для керосиновой фракции $\Delta H_{\text{керосина}} = 2037 \text{ кДж/кг}$ и дизельного топлива $\Delta H_{\text{диз.топ}} = 2115 \text{ кДж/кг}$.

Для расчетов энергии разрушения мазута и сырой нефти принята следующая методика расчета.

Первоначально в мазуте и сырой нефти выделяем основные классы углеводородов. Так, мазут состоит из 56 мас.% нафтенопарафиновых углеводородов (УВ), 13% легких ароматических УВ, 16% - средних ароматических углеводородов и 11,7% - тяжелых ароматических УВ [17, 60].

Затем в каждом классе УВ принимаем наиболее характерную для класса молекулу.

Так, для парафинонафтенового класса УВ принята молекула 1,3,4,5,8-пентаметил-2,6,7-трипропилдекалин, легких ароматических УВ – молекула бутилбензола, средних ароматических УВ молекула 1-метил-2-пропил-бутилбензол, тяжелых ароматических УВ – молекула α -бутил, β -бутилнафталин [60].

После чего, зная энергию связи (из справочных данных), рассчитываем энергию, необходимую для разрушения этих связей до углерода и водорода по формуле

$$\Delta H_{\text{мазута}} = \Sigma \Delta H_{\text{n-n}} - (\Sigma \Delta H_{\text{c-c}} + \Sigma \Delta H_{\text{c-n}} + \Sigma \Delta H_{\text{c=c}}), \quad (2.7)$$

где $\Delta H_{\text{мазута}}$ - энергия разрушения мазута до углерода и водорода;

$\Delta H_{\text{n-n}}$ - энергия образования водородной связи;

$\Delta H_{\text{c-c}}$ - энергия разрыва связей углерод-углерод;

$\Delta H_{\text{c-n}}$ - энергия разрыва связей углерод-водород;

$\Delta H_{\text{c=c}}$ - энергия разрыва двойной связи углерод-углерод.

Отсюда $\Delta H = 26539 \text{ кДж/кг}$.

Затем рассчитывается энергия, необходимая для окисления углерода в оксид углерода (IV) - углекислый газ (CO_2).

Этот процесс описывается следующей реакцией:



Для окисления углерода необходима энергия, равная 145 кДж/моль (Сатерфильд. Практический курс гетерогенного катализа. М.:Мир,1985.).

Отсюда для окисления одного килограмма мазута необходимо затратить дополнительную энергию $\Delta H''$, равную 12000 кДж/кг.

$$\Delta H'' = 12000 \text{ кДж/кг}.$$

Общая энергия, необходимая для деградации мазута

$$\Delta H_{\text{мазута}} = \Delta H + \Delta H'' = 38539 \text{ кДж/кг}.$$

Подобный расчет выполнен и для сырой нефти:

$$\Delta H_{\text{нефти}} = 17252 \text{ кДж/кг}.$$

Значения энергии разрушения чистых углеводородов $H_{\text{УВ}}$, кДж/кг:

бензин	2086
керосин	2037
дизельное топливо	2115
мазут (масло)	38539
нефть сырая	17252

По приведенным значениям видно, что для разложения бензина (1 кг), керосина (1 кг) и дизельного топлива (1 кг) необходимо приложить энергию от 2086 до 2115 кДж, для деструкции сырой нефти её следует затратить уже в 8-9 раз больше, а для разложения мазута (масла) – в 19 раз.

Таким образом, один из ведущих признаков геоэкологических условий - тип (класс) углеводородов описан посредством энергетического критерия - $\Delta H_{\text{УВ}}$.

Методика расчета энергий на нагрев грунтов и воды. Оценка влияния горных пород на энергетический критерий осуществлялась с учетом того, что грунт необходимо нагреть и только после этого возможна деструкция УВ.

Расчет энергии на нагрев грунтов производился по формуле

$$H_{\text{грунтов}} = C m (t_2 - t_1),$$

где C - теплоемкость породы, кДж/кг·К;

t_2 - температура нагрева, °C;

t_1 - исходные температуры, $t = 20^{\circ}\text{C}$;

m - масса грунта, 1 кг.

При расчетах $H_{\text{грунт}}$ изменяются следующие параметры C , t_2 , t_1 , а m является величиной постоянной.

В табл. 2.22 приведены теплофизические характеристики пород.

Таблица 2.22

Теплофизические характеристики осадочных пород

Порода	Теплоемкость C , кДж/кг·К	
	C_g	$C_{\min} - C_{\max}$
Песок	0,796	0,754 - 0,837
Глина	1,361	0,419 - 3,546
Песчаник	0,972	0,670 - 3,345
Алевролит	0,880	0,754 - 1,649
Аргиллит	0,886	0,737 - 0,988
Доломит	1,088	0,648 - 1,465
Известняк	0,887	0,753 - 1,712
Мергель	1,634	0,837 - 3,085
Мел	1,935	0,837 - 3,915
Каменная соль	2,557	1,474 - 4,651
Торф	1,758	
Уголь	1,160	0,863 - 1,528

Для разложения углеводородов нагрев загрязненных пород должен быть разный. Так, породы, загрязненные бензином, нагреваются до $t = 500^{\circ}\text{C}$, керосином до $t = 600^{\circ}\text{C}$, дизельным топливом до $t = 600^{\circ}\text{C}$, мазутом и сырой нефтью до $t = 900^{\circ}\text{C}$. Необходимо отметить, что в расчетах влажность пород принята равной 0.

Результаты расчетов энергии, необходимой на нагрев пород, приведен в табл. 2.23.

Таблица 2.23

Результаты расчетов энергии на нагрев пород $H_{\text{гр}}$

Породы	Энергия на нагрев пород $H_{\text{гр}}$, кДж/кг				
	Бензин	Керосин	Дизтопливо	Мазут	Нефть сырья
1	2	3	4	5	6
Песок	380	460	460	700	700
Глина	650	790	790	1200	1200
Песчаник	470	560	560	860	860
Алевролит	420	510	510	770	770

Окончание табл. 2.23

1	2	3	4	5	6
Аргиллит	410	500	500	760	760
Доломит	520	630	630	960	960
Известняк	430	510	510	780	780
Мергель	780	950	950	1440	1440
Мел	930	1120	1120	1700	1700
Торф	840	1020	1020	1550	1550

Для разложения нефти и нефтепродуктов необходимо нагреть не только УВ и грунты, но и воду, содержащуюся в породах.

Расчет энергии на нагрев и испарение воды в грунтах H_v производится в три этапа.

Первый этап - рассчитывается энергия, необходимая на нагрев воды до температуры кипения:

$$\Delta H_{\text{воды}} = C m (t_2 - t_1), \quad (2.9)$$

где C - теплоемкость воды, $C = 4200 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$;

t_2 - температура нагрева, $t_2 = 100^\circ\text{C}$;

t_1 - исходная температура, $t_1 = 20^\circ\text{C}$;

m - масса, 1 кг.

$$\Delta H_{\text{воды}} = 336 \text{ кДж/кг}.$$

Второй этап - определяется энергия, необходимая на перевод воды из жидкости в пар [51]:

$$\Delta H_{\text{воды}}^2 = 2260 \text{ кДж/кг}.$$

Третий этап - расчет энергии, необходимой на нагрев водяного пара, по формуле (2.9).

Результаты расчетов приведены в табл. 2.24, из которой видно, что с увеличением влажности в грунтах затраты энергии на нагрев и испарение воды возрастают.

Таблица 2.24

Результаты расчетов энергии на нагрев
и испарений воды в породах

Влажность пород		Энергия ($\Delta H_{\text{воды}}$), кДж/кг					
%	дол. ед.	Бензин	Керосин	Дизтопливо	Мазут	Нефть сырья	
100	1,0	4000	4600	4600	5900	5600	

Таким образом, ведущие признаки геоэкологических условий санации территорий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, представленные в цифровом виде посредством энергетического критерия H_o .

Обобщенный показатель (H_o) рассчитывается по формуле

$$H_0 = H_{\text{УВ}} m_1 + H_{\text{тр}} m_2 + H_{\text{воды}} m_3,$$

где $H_{\text{УВ}}$ - энергия разрушения 1 кг углеводородов, кДж;

m_1 - количество (масса) углеводородов, загрязняющих грунт, кг;

$H_{\text{тр}}$ - энергия, необходимая на нагрев 1 кг грунта, кДж (табл. 2.23);

m_2 - количество (масса) грунта, кг;

$H_{\text{воды}}$ - энергия необходимая на нагрев 1 кг воды, кДж (табл. 2.24);

m_3 - количество (масса) воды в грунтах, в кг.

Полученные данные сопоставляются с данными энергетической возможности (H_t) известных способов очистки грунтов (см. табл. 2.1) и исходя из выполнения условия

$$H_t > H_0$$

выбираются способы санации территории загрязненной нефтепродуктами.

2.3. Методика принятия управлеченческих решений по санации нефтезагрязненных территорий

На основании многолетних исследований и практического опыта работы по очистке загрязненных нефтью и нефтепродуктами территорий предлагается следующая схема принятия управлеченческих решений по санации таких территорий.

Первоначально производится рекогносцировка территории санации, в результате которой получают следующую предварительную информацию:

- количество вылитых на поверхность местности углеводородов;
- пути поверхностного стока углеводородов (по рельефу местности);
- площади загрязнения;
- мощности жидкой фазы углеводородов, находящихся на земной поверхности.

На основании полученной информации принимаются следующие оперативные решения:

- определяются способы ограничения распространения углеводородов (локализации нефтепроливов);
- при необходимости возводятся защитные сооружения (дамбы, зараждения и т.д.);
- определяется возможность использования оборудования для сбора жидкой фазы углеводородов с поверхности местности.

Затем определяется:

- вязкость углеводородов, залегающих на земной поверхности;
- сорбционная способность почвогрунтов;
- температура почвогрунтов;
- степень загрязнения почвогрунтов.

Эти показатели определяются с учетом методических рекомендаций, приведенных выше. На основании этих количественных показателей устанавливаются возможные способы санации путем сопоставления фактических значений этих показателей с их критическими значениями, приведенными в табл. 2.1.

Далее из возможных методов и способов санации необходимо выбрать такие, которые удовлетворяют критериям технологической и экономической эффективности. Для такой оценки применима методика расчета энергетических затрат, требуемых для санации нефтезагрязненных почвогрунтов. Исходными данными для этих расчетов являются тип почвогрунтов, содержание в них воды, количество углеводородов, загрязняющих грунт, и их состав. Методика расчетов приведена выше.

При сопоставлении полученных значений энергетических показателей (H_o) со значениями энергетических возможностей технологий санации (H_r) (см. табл. 2.1) определяется эффективность способов санации по критериям продолжительности санации и эксплуатационных затрат.

Для определения территорий, требующих санации, необходимо значения показателей, определяющих степень загрязнения грунтов, сопоставить со значениями ПДК в почвогрунтах (см. табл. 2.21). Санации подлежат территории со значениями загрязнения выше ПДК. Результаты этих исследований отражаются на планах (картах).

Окончательное решение по выбору способов санации определяется исходя из наличия у исполнителя необходимых технических и материальных средств, сроков санации, народно-хозяйственного значения загрязненной территории, социально-экономических аспектов и т.п.

В следующем разделе приведены результаты оценки геоэкологических условий на примере территории АО «Нефтехимик» и показана технология принятия управленческих решений по санации нефтезагрязненных территорий.

3. ПРИМЕР ОБОСНОВАНИЯ И ВЫПОЛНЕНИЯ САНАЦИИ НА ТЕРРИТОРИИ АО «НЕФТЕХИМИК»

3.1. Краткая геологическая характеристика территории исследований

АО «Нефтехимик» расположен в восточной части АО «ЛУКойл-Пермнефтегрантез». Рельеф площадки слаборасчленённый, высотные отметки изменяются от 138 до 141 м. В геологическом строении территории принимают участие породы четвертичного возраста, под которыми залегают коренные отложения шешминского горизонта верхней перми. Четвертичные отложения представлены в основном суглинками, имеющими макропористую структуру, ожелезненными, пылеватыми тугопластичными до уровня грунтовых вод и мягкотягучими ниже уровня.

Породы шешминского возраста представлены песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Песчаники известковистые, прослоями глинистые, слоистые, трещиноватые. На отдельных участках в верхней части горизонта сильно выветрелые, щебнистые. Алевролиты и аргиллиты трещиноватые, выветрелые. Геологический разрез приведен на рис. 3.1.

В гидрогеологическом плане площадка предприятия характеризуется наличием одного безнапорного горизонта грунтовых вод. Поверхность потока грунтовых вод в основном повторяет рельеф местности. Питание грунтовых вод атмосферное. Амплитуда сезонного колебания составляет 2 – 3 м. Коэффициенты фильтрации изменяются от 0,21 до 2,0 м/сут.

3.2. Общая технологическая характеристика производства

Производственные и вспомогательные сооружения химпроизводства размещены на промплощадке в кварталах 01, 02, 12, 13, 20, 21, 30, 31, и 41, в том числе: в кв. 01 размещено ремонтное хозяйство (корпуса 42/1, 42/2, 42/4, 42/15, 42/16) и производство товаров народного потребления (корп. 99, 99/1, 99/5).

Кв. 2 предназначен для размещения производств полистиролов, состав которых дан согласно второй корректировке проектного задания, – корпуса 431, 431а, 432 – 438, 441, 442, 461 – 464.

В кв. 12 размещено производство этилбензола и стирола (кор. 401 – 406, 408 – 410, 410а) и вспомогательные сооружения (кор. 7, 12, 61, 80, 81 – 85в).

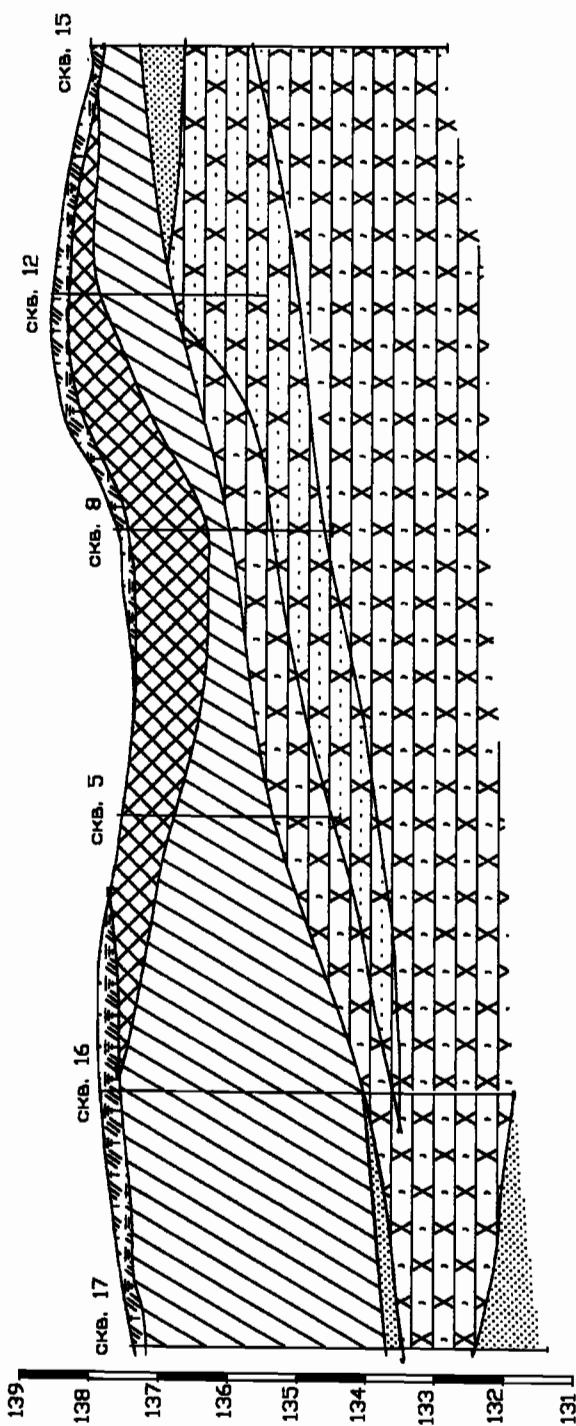


Рис. 3.1. Геологический разрез по территории АО "Нефтехимик".

Условные обозначения:

- почвенно-растительный слой;
- суглинок;
- переслаивающиеся аргиллиты и алевролиты;
- песок;
- насильные грунты;
- гравий.

В кв. 13 размещена 1 установка производства бутиловых спиртов синтезгаза и 2-этилгексанола (кор. 8, 13, 20, 308, 315, 331 – 337, 341, 342, 344 – 347, 349 – 352/2, 358, 358а, 371, 371/1,2, 362а).

В кв. 20 размещён специальный объект (кор. 21/2 и бытовой корпус реагентного хозяйства – кор. 568).

В кв. 21 размещено реагентно-масляное хозяйство (кор. 31 – 33, 40, 46, 47, 201/22 – 651, 201/22 – 652, 560, 567).

В кв. 22 размещены теплоцентр (кор. 41), сооружения водооборотной системы (кор. 71 – 79) и производство этилена и пропилена (кор. 201/1 – 201/21), сооружения канализации (кор. 25, 25а, 26, 563, ОРУ – 110 кв. кор 65).

В предзаводской зоне размещены объекты вспомогательного назначения и сооружения административно-хозяйственного блока (кор. 1, 3–5, 9, 9а, 9в, 21/1, 23, 63, 64, 67 – 696, 95/11, 551, 557, 559, 562, 565).

В районе нефтеперерабатывающего завода размещена база оборудования и дирекция (кор. 84 – 21, 84 – 26).

Факельное хозяйство (кор. 54 – 59, 359 – 361) размещено с южной стороны от промплощадки.

В кварталах 10 и 11 промплощадки размещены сооружения газоперерабатывающего завода (кор. 26, 26а, 39, 95/6, 95/7, 101 – 116, 127 – 133, 133/1, 137, 137а, 138, 143, 147 – 150, 151/1, 155).

Сооружения кор. 26, 40, 65, 67 – 69, 69а, 696, 155 находятся в общем пользовании химкомплекса и газоперерабатывающего завода.

В кв. 23 размещено производство полиэтилена (кор. 250 – 256, 258, 307) и вторая установка производства бутиловых спиртов, синтезгаза, 2-этилгексанола и 2-этилгексановой кислоты (кор. 315а, 331а, 337а, 341а, 342а, 344а, 347а, 349а, 350а, 358б, 358в, 371а, 371/1а, 371/2а, 374а).

В кв. 30 размещено производство карбамида и объектов общезаводского хозяйства (кор. 521, 541 – 548, 564).

В кв. 31 размещено производство амиака и объекты общезаводского хозяйства (кор. 501 – 508, 526 – 531, 533, 535/1 – 535/4, 552, 552/1, 553, 554).

В кв. 41 размещены изотермическая ёмкость для амиака и объекты общезаводского хозяйства (кор. 362 – 365, 367, 368, 511 – 514, 536, 558).

К северо-востоку от промплощадки расположены сооружения товарного склада амиака (кор. 515 – 520, 522), склады сжиженных газов, ЛВЖ, амиака со сливоналивной эстакадой и вспомогательными сооружениями (кор. 701 – 703, 710, 711/1, 713, 716, 718, 720), а также гаражи (кор. 42/3 – 42/7, 155).

Из приведённого выше видно, что производство отличается высокой технической вооружённостью.

3.3. Оценка геоэкологических условий, определяющих возможность санации

Первоначально в мае 1991 г. на территории АО «Нефтехимик» проведено рекогносцировочное обследование. В его результате установлено, что на земной поверхности не наблюдается скоплений жидкой фазы нефтепродуктов. Однако участки между корпусами 315а – 344 – 371, около корпусов 201/4, 201/18, 351/3 сильно загрязнены углеводородами. На трети территории наблюдаются участки с выпавшим травяным покровом.

На основании полученной информации принято решение о проведении работ по оценке ведущих геоэкологических признаков (степени загрязнения, температуры и сорбционной способности почвогрунтов), определяющих возможность применения различных способов санации.

Оценка степени загрязнения территории завода производилась инструментальными средствами по методике, изложенной в разделе 2. Анализ полученного материала (табл. 3.1) показывает, что грунты загрязнены бензолом, толуолом, этилбензолом, мета-пара-орто-ксилолами, стиролом, изомасляным альдегидом, изобутиловым спиртом, бутиловым спиртом, 2-этилгексанолом и 2-этилгексаналем. Суммарное содержание углеводородов в пробах почвогрунтов изменяется от 0,046 до 476,71 мг/100 г почвы. На основании полученных результатов исследований по показателю «среднее содержание УВ в скважине» построена карта распределения углеводородов по территории АО «Нефтехимик» (рис. 3.2). На карте видно, что почвогрунты наиболее сильно загрязнены в восточной части завода, а в западной они загрязнены на порядок меньше. Кроме того, ранее установлено, что по разрезу углеводороды в основном сконцентрированы в зоне от поверхности до 0,63 м.

Анализ количественных значений степени загрязнения показывает, что в данном случае применимы агротехнический, биологический и фитологический способы санации.

Для определения возможности применения технологии санации путем отделения углеводородов от минеральной части почвогрунтов, входящих в класс Б (см. табл. 2.1), проанализированы типы пород, являющиеся средой загрязнителей-нефтепродуктов. Установлено, что зона наибольшего загрязнения (до 0,63 м) сложена в основном почвенно-растительным слоем мощностью до 0,3 м и суглинком темно-бурого цвета, полутвердой – твердой консистенции, подстилающим почвенно-растительный слой. Согласно классификации почвогрунтов по их сорбционной способности УВ (см. табл. 2.15) представленные породы характеризуются средней степенью сорбции УВ почвогрунтами. В данном случае применять способы санации грунтов, входящих в класс Б, неделесообразно.

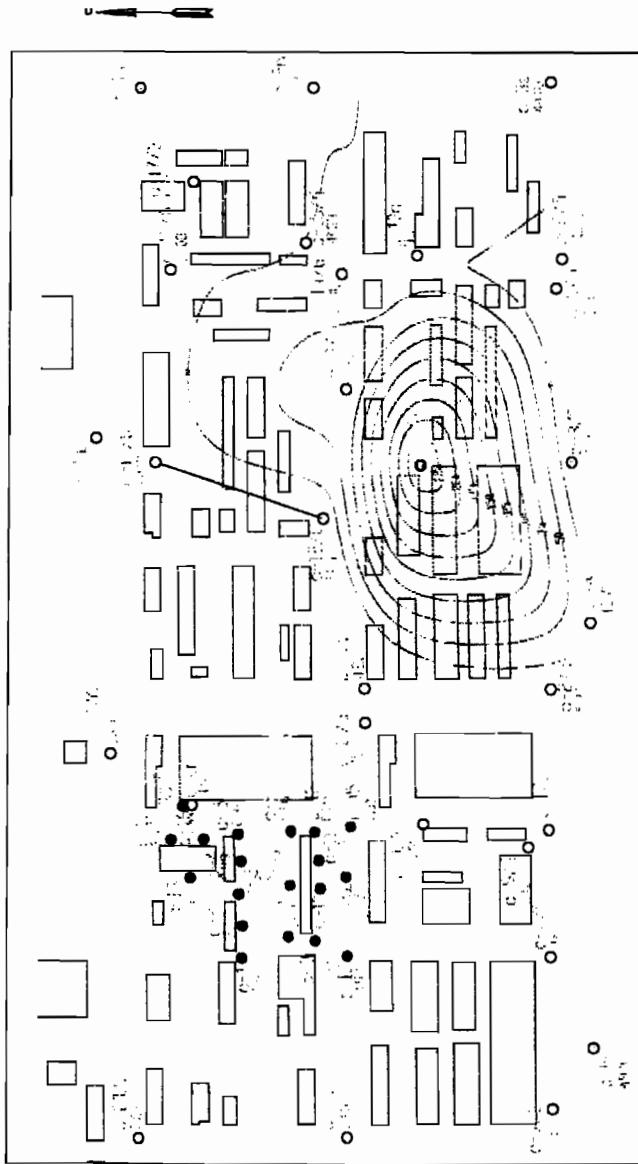


Рис. 3.2. Карта среднего содержания УВ в грунтах по скважинам на территории АО "Нeftekhimik".

Условные обозначения:

- c-21/1 - номер скважины (1990 г.),
○ 0.46 - среднее содержание углеводородов в грунтах по скважине, мг/100 г почвогрунтов.
- 0.66 - среднее содержание углеводородов в грунтах по скважине, мг/100 г почвогрунтов.
— изолинии концентраций

Таблица 3.1

Результаты хроматографического анализа проб грунта скважин на территории АО «Нефтехимик» (1988-1989 гг.)

Продолжение табл. 3.1

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1,0	0,65		0,05	0,15	0,13							0,98		
1	2,0			0,03	0,004	0,005							0,046		
1	3,0			0,347	0,218	0,218							0,365		
1	4,0	0,947			0,102	0,113							1,162		
2	1,0	2,68			0,315	0,214							3,149		
2	2,0	1,33			0,153	0,22	0,23						1,726		
2	3,0	3,321			0,432	0,18							3,933		
2	4,0		0,22	0,07	0,06	0,036							2,304		
3	1,0	1,04	0,03	0,73	0,09	0,09							0,406		
3	2,0			1,116	0,118	0,116							1,98		
3	3,0				0,03	0,5	0,009						1,388		
3	5,0				0,225	0,124							0,539		
4	1,0				0,035	0,015							0,349		
4	2,0	0,445	0,032	0,045	0,027	0,121							0,05		
4	3,0				0,09	0,07							0,67		
5	1,0	0,055	0,035	0,98	0,845	0,026							0,16		
5	2,0	0,405	0,044		0,069	0,106	0,024						1,941		
5	3,0				0,08	0,086	0,006						0,648		
6	1,0				0,149	0,13							0,172		
6	2,0	0,44			0,11	0,12							0,279		
7	1,0	0,95			0,13	0,08							0,67		
7	2,0	0,508			0,119	0,199	0,04						0,475		
7	3,0				0,972	0,093	0,011						0,16		
7	4,0				0,358	0,177							0,866		
8	1,5	0,593			0,177	0,2							0,176		
8	2,5				0,17	0,17							0,535		
9	1,0				0,14	0,15							0,97		
9	2,0				0,176	0,151	0,03						0,97		
10	1,0				0,162	0,196	0,02						0,34		
10	2,0	0,43	0,01	0,027	0,09	0,01	0,01						0,577		
10	2,5	0,47			0,135	0,22	0,027						0,852		
11	1,0	0,388	0,05	2,39	0,009	0,04	0,072	0,02					2,807		
11	2,0				0,109	0,078	0,023						0,132		
11	2,8	0,645											1,265		
													0,3555		

Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
12	1,0			0,621	0,372	0,2	0,17					1,363				
12	2,0			0,19	0,09	0,09	0,06					0,43				
12	3,0			0,205	0,107	0,104	0,128	0,027				0,571				
13	1,0			0,06	0,036	0,08	0,06	0,017				0,253				
13	2,0					0,59	0,667	0,013				1,27				
13	3,0					0,02	0,07	0,06				0,15				
13	4,0			0,406			0,063	0,156				0,625				
14	1,0				0,066	0,12	0,024					0,21				
14	2,0				0,028	0,234	0,113					0,375				
14	3,0			0,40		0,90	0,12	0,02				1,44				
14	5,0			0,544		0,14	0,159	0,036				0,879				
15	1,0			0,353			0,166	0,188	0,029			0,936				
15	2,0			0,948			0,23	0,144	0,032			1,254				
15	3,0			0,866			0,13	0,151	0,032			1,179				
15	4,0						0,117	0,12				0,237				
15	5,0						0,9	0,06	0,006			0,966				
16	1,0				1,3	0,157	0,161	0,164				1,782				
16	2,0			0,646		0,785	0,19	0,182	0,039			1,842				
16	3,0			0,094		2,227	0,084	0,115	1,496			4,016				
16	4,0							0,056	0,093	0,017		0,176				
16	5,0			0,314		0,047	0,011	0,07	0,066	0,22		0,728				
17	1,0			0,327			0,194	0,139				0,86				
17	1,5			0,498			0,18	0,143	0,019			0,84				
17	2,0			3,672			0,384	0,36				4,704				
17	3,0				0,34	2,6	0,11	0,18	4,86			8,09				
17	4,0			0,462			1,151	0,039	0,27	0,087		1,009				
17	5,0					0,28	0,08	0,09	0,19			0,64				
18	1,0			3,09				0,29	0,17	0,068			3,55			
18	2,0							0,07	0,31	0,184			0,075			
18	3,5											0,494		1,373	103	

Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
19	1,0	1,04			0,151	0,176	0,017						1,384		188
19	2,0		1,34		0,22	0,176							0,39		
19	2,5				0,13	0,11							1,58		
19	3,0				0,238	0,12	0,102						0,813		
19	3,5				0,008	0,254	0,047	0,098					1,582		
19	4,0				1,88	3,14	1,99						7,010	3,294	
19	4,5				1,22	0,997	1,58						5,287		
19	5,0				0,98	1,12	1,89						8,310		
15/6	0,1								6,55	7,41	11,7	5,85	31,51		780
15/6	0,7								5,15				5,15	18,33	
14/6	0,1								0,5	2,5			3,0	6,0	4500
14/6	0,5									2,42			67,47	68,89	37,40
14/6	0,7								5,18				31,14	36,32	
6/5	0,15								19,36	4,2			23,56		1290
6/5	0,6									5,45			7,26	12,71	15,29
6/5	0,9								4,7				2,54	9,59	
3/5	0,1								0,79				2,12	0,9	182
3/5	0,5									2,74			0,79	4,02	2,52
3/5	0,8												2,74		
13/6	0,1								3,03	9,46			12,49		6200
13/6	0,3								0,4	9,18			11,20	69,76	
13/6	0,6								44,8	92,8			185,60		
18/6	0,1								18,8	11,88			30,66		1250
18/6	0,3								3,11	11,16			14,27	22,17	
16/6	0,1								6,86	4,10			10,96		
16/6	0,3								23,74	8,91			32,65	17,36	1580
16/6	0,6									3,6			4,86	8,46	
5/5	0,1												3,20		612
5/5	0,5												5,68	8,90	8,85
5/5	0,7												9,18	14,46	

Продолжение табл. 3.1

Окончание табл. 3.1

Для определения возможности использования технологий санаций, входящих в класс В (см. табл. 2.1), проведено определение температурного (теплового) режима почвогрунтов. По данным кафедры почвоведения Пермской сельскохозяйственной академии, в июне-июле температура почв на глубине до 30 см составляет 18-20°C. Поэтому могут быть использованы способы санации, входящие в класс В.

Для выбора оптимальных способов санации произведен расчет энергий, необходимых для разрушения углеводородов, находящихся в конкретных условиях, по методике, изложенной в разделе 2. Результаты приведены в табл. 3.2, из которой видно, что при санации пород термическим, электромагнитным и химическим способами наибольшая энергия расходуется на нагрев почвогрунтов и воды, находящейся в них (почвогрунтах).

Таким образом, территорию АО «Нефтехимик» возможно санировать с помощью технологий, входящих в класс В и Г (см. табл. 2.1).

Выбор оптимальных способов санации должен осуществляться на основании экономических критерии, имеющегося в наличии оборудования и других факторов, которые мы рассматриваем ниже.

3.4. Предварительный расчет стоимости видов санации

Расчет затрат на санацию приводится для следующих условий:

S – площадь, $S = 100 \text{ м}^2$;

$H = 1500 \text{ кДж/кг}$ почвогрунтов (см. табл. 3.2);

h - глубина санируемого слоя, $h = 0,6 \text{ м}$;

V - объем санируемой массы, $V = 60 \text{ м}^3$.

1. Стоимость термического способа санации

1.1. Стоимость экскавации почвогрунтов (C_3)

$$C_3 = V C_1 = 60 \cdot 21 = 1260 \text{ руб.},$$

где C_1 – стоимость экскавации 1 м^3 почвогрунтов, $C_1 = 21 \text{ руб.}$

1.2. Стоимость перевозки почвогрунтов от места загрязнения до установки термической обработки почвогрунтов и обратно (C_{π})

$$C_{\pi} = V l C_2 = 60 \cdot 5 \cdot 6 = 1800 \text{ руб.},$$

где l – плечо перевозки, $l = 5 \text{ км}$,

C_2 – стоимость перевозки 1 м^3 почвогрунтов на 1 км ;

1.3. Стоимость укладки почвогрунтов после их термической обработки (C_y)

$$C_y = V C_3 = 60 \cdot 10 = 600 \text{ руб.},$$

где C_3 – стоимость укладки 1 м^3 почвогрунтов, $C_3 = 10 \text{ руб.};$

Таблица 3.2

Расчеты энергии разрушения углеводородов, загрязняющих грунты на территории
АО «Нефтехимик», по результатам опробования 1988-1989 гг.

Номер горной выработки	Содержание УВ в грунтах (m_1), кг/кг грунта	Влажность грунтов (m_2), дол. ед.	Тип углеводородов	Тип грунта	Величина энергии, МДж/кг		
					на разрушение УВ $\Delta H_1 = H_{\text{разр}} m_1$	на нагрев грунтов $\Delta H_2 = H_2 m_2$	общая $\Sigma \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$
1	2	3	4	5	6	7	9
c-1	0,0000069	Б	0,17	Суглинок	0,014	650	680
c-2	0,0000023	Б	0,17	" —	0,048	650	680
c-3	0,000011	Б	0,20	" —	0,023	650	800
c-4	0,00000029	Б	0,20	" —	0,006	650	800
c-5	0,00000092	Б	0,23	" —	0,019	650	920
c-6	0,00000048	Б	0,23	" —	0,001	650	920
c-7	0,0000068	Б	0,20	" —	0,014	650	800
c-8	0,0000066	Б	0,20	" —	0,014	650	800
c-9	0,0000068	Б	0,20	" —	0,014	650	800
c-10	0,0000060	Б	0,17	" —	0,013	650	680
c-11	0,0000013	Б	0,17	" —	0,027	650	680
c-12	0,00000079	Б	0,17	" —	0,016	650	680
c-13	0,0000058	Б	0,18	" —	0,012	650	720
c-14	0,00000073	Б	0,17	" —	0,015	650	680
c-15	0,0000091	Б	0,17	" —	0,019	650	680
c-16	0,0000017	Б	0,25	" —	0,035	50	1000
c-17	0,0000027	Б	0,25	" —	0,056	650	1000
c-18	0,0000014	Б	0,20	" —	0,029	650	800
c-19	0,0000033	Б	0,25	" —	0,069	650	1000
c-15/6	0,000018	Б	0,20	" —	0,375	650	800
c-14/6	0,000037	Б	0,20	" —	0,772	650	800
c-6/5	0,000015	Б	0,20	" —	0,313	650	800

Окончание табл. 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
c-3/5	0,000025	Б	0,20	Суглинок	0,052	650	800	1450,052
c-13/6	0,000070	Б	0,20	"	1,4460	650	800	1451,460
c-18/6	0,000022	Б	0,20	"	0,4559	650	800	1450,459
c-16/6	0,000017	Б	0,20	"	0,3555	650	800	1450,355
c-5/5	0,000089	Б	0,20	"	0,186	650	800	1450,186
c-10а	0,00034	Б	0,20	"	0,709	650	800	1450,709
c-9а	0,00255	Б	0,20	"	5,3119	650	800	1455,319
c-3/8	0,00044	Б	0,20	"	0,9118	650	800	1450,918
c-7/8	0,00044	Б	0,20	"	0,9118	650	800	1450,918
c-2/8	0,00020	Б	0,20	"	0,417	650	800	1450,417
c-6/8	0,00049	Б	0,20	"	1,022	650	800	1451,022
c-2/1	0,000036	Б	0,20	"	0,075	650	800	1450,075
c-1/8	0,000	Б	0,20	"	0,0	650	800	1450,000
c-8/8	0,00027	Б	0,20	"	0,563	650	800	1450,563
c-9/6	0,0000141	Б	0,20	"	0,029	650	800	1450,029
c-21/6	0,0000146	Б	0,20	"	0,030	650	800	1450,030
c-1/5	0,0000142	Б	0,20	"	0,029	650	800	1450,029
c-19/6	0,000159	Б	0,20	"	0,322	650	800	1450,322
c-10/6	0,0000138	Б	0,20	"	0,029	650	800	1450,029
c-2/5	0,0000523	Б	0,20	"	0,109	650	800	1450,109
c-7/6	0,000138	Б	0,20	"	0,288	650	800	1450,288
c-12/6	0,0000126	Б	0,20	"	0,026	650	800	1450,026
c-11/6	0,000159	Б	0,20	"	0,332	650	800	1450,332
c-17/6	0,000057	Б	0,20	"	0,119	650	800	1450,119
c-7/5	0,0000025	Б	0,20	"	0,005	650	800	1450,005
c-20/6	0,0000062	Б	0,20	"	0,013	650	800	1450,013
c-8/6	0,0000065	Б	0,20	"	0,014	650	800	1450,014

1.4. Стоимость термической обработки почвогрунтов (C_t) определяется следующим образом:

- первоначально рассчитывается вес санируемых почвогрунтов (q_1):

$$q_1 = V \gamma_0 = 60 \cdot 1,7 = 102 \text{ т} \approx 102\,000 \text{ кг},$$

где γ_0 – объемный вес почвогрунтов, $\gamma_0 = 1,7 \text{ т}/\text{м}^3$,

- затем определяется энергия, необходимая на деградацию углеводородов (H_o):

$$H_o = H q_1 = 1500 \text{ кДж}/\text{кг} \cdot 102\,000 \text{ кг} = 153\,000\,000 \text{ кДж};$$

- после чего вычисляется количество энергоносителя для сжигания УВ в почвогрунтах (O_3), в качестве энергоносителя принял мазут М 100 ($H_{\text{маз}} = 43961 \text{ кДж}/\text{кг}$):

$$O_3 = H_{\text{общ}} / H_{\text{маз}} = 153\,000\,000 \text{ кДж} / 43961 \text{ кДж}/\text{кг} = 3480 \text{ кг} = 3,48 \text{ т};$$

- затем определяется стоимость энергоносителя (термической обработки почвогрунтов)

$$C_{t,o} = O_3 C_4 = 3,48 \text{ т} \cdot 510 \text{ руб.}/\text{т} = 1770 \text{ руб.}$$

где C_4 – стоимость 1 т мазута М 100, $C_4 = 510$ руб.

1.5. Стоимость восстановления плодородия почвогрунтов определяется следующим образом:

- стоимость вспашки 3 раза (C_b)

$$C_b = C_5 3 = 5,2 \cdot 3 = 15,6 \text{ руб.},$$

где C_5 – стоимость вспашки 100 м^2 , $C_5 = 5,2$ руб.;

- стоимость рыхления 2 раза (C_p)

$$C_p = C_6 2 = 5 \cdot 2 = 10 \text{ руб.},$$

где C_6 – стоимость рыхления 100 м^2 , $C_6 = 5$ руб.,

- стоимость удобрений ($C_{уд}$) из расчета 0,2 т на 100 м^2

$$C_{уд} = C_7 0,2 = 1200 \cdot 0,2 = 240 \text{ руб.},$$

где C_7 – стоимость 1 т удобрений, $C_7 = 1200$ руб.;

- стоимость травосмеси из расчета 1 кг травосмеси на 100 м^2 (C_{tc})

$$C_{tc} = C_8 1 = 25 \cdot 1 = 25 \text{ руб.},$$

где C_8 – стоимость 1 кг травосмеси, $C_8 = 25$ руб.

Итого общая стоимость термического способа санации составит:

$$C_{ter} = C_b + C_n + C_y + C_{t,o} + C_b + C_p + C_{уд} + C_{tc} =$$

$$1260 + 1800 + 600 + 1770 + 15,6 + 10 + 240 + 25 = 5720 \text{ руб.}$$

2. Стоимость санации УФ-облучением почвогрунтов.

Глубина воздействия УФ-облучения $h_1 = 0,03 \text{ м}$, период облучения – апрель – сентябрь, т.е. $n = 6$ раз в год.

2.1. Первоначально определяется объем грунта, санируемого за один раз (V_1)

$$V_1 = V h_1 = 100 \text{ м}^2 \cdot 0,03 \text{ м} = 3 \text{ м}^3.$$

2.2. Затем рассчитывается количество обработок территории

$$n_c = V / V_1 = 60 / 3 = 20 \text{ раз.}$$

2.3. После чего рассчитывается энергия, необходимая на деградацию углеводородов, содержащихся в почвогрунтах (расчет см. выше).

$$H_o = 153\,000\,000 \text{ кДж.}$$

2.4. Затем определяется количество энергии (H_t), необходимой на разрушение УВ, исходя из того, что 1 кВт/ч = 3800 кДж, отсюда

$$H_t = H_o / 3800 = 153\,000\,000 / 3800 = 40\,263 \text{ кВт/ч.}$$

Стоимость энергии УФ-облучения ($C_{y\Phi}$) составляет

$$C_{y\Phi} = H_t C_q = 40\,263 \cdot 0,36 = 14\,494 \text{ руб.,}$$

где C_q – стоимость 1 кВт/ч, $C_q = 0,36$ руб.

Следует отметить, что время непрерывного УФ-облучения с источника 1 см² территории АО «Нефтехимик» составит:

$$t = H_o / H_{y\Phi} = 153\,000\,000 / 0,27 =$$

$$157\,407 \text{ часа} \approx 6558 \text{ сут.} \approx 17,9 \text{ года} \approx 18 \text{ лет,}$$

где $H_{y\Phi}$ – энергия, выделяемая источником с площади 1 см²,

$$H_{y\Phi} = 0,27 \text{ кДж/с (см. табл. 2.1).}$$

3. Стоимость санации методом озонирования

3.1. Вспашка на глубину 30 см и озонирование.

3.2. Объем санируемого грунта за 1 раз (V_2)

$$V_2 = 100 \text{ м}^2 \cdot 0,3 = 30 \text{ м}^3;$$

3.3. Количество проходов (n)

$$n = 60 \text{ м}^3 / 30 \text{ м}^3 = 2 \text{ раза;}$$

3.4. Вес санируемого почвогрунта

$$q_1 = 60 \text{ м}^3 \cdot 1,7 = 102 \text{ т} \approx 102\,000 \text{ кг;}$$

3.5. Количество энергии, необходимой для санации,

$$H_o = 102\,000 \cdot 1500 \approx 153\,000\,000 \text{ кДж.}$$

3.6. Количество озона, необходимого для санации при условии, что $H_{oz} = 12\,815$ кДж (см. табл. 3.1)

$$K_{oz} = 153\,000\,000 / 12\,815 = 11\,939 \text{ кг озона;}$$

3.7. Стоимость озона (C_{oz})

$$C_{oz} = 11\,939 \cdot 2 = 23\,878 \text{ руб.;}$$

3.8. Стоимость вспашки (C_v) 2 раза

$$C_v = 5,2 \cdot 2 = 10,4 \text{ руб.}$$

Итого стоимость санации 100 м² территории завода АО «Нефтехимик» способом озонирования составит 23 880 рублей.

4. Стоимость агротехнического способа санации

4.1. Стоимость вспашки 3 раза (C_v)

$$C_b = C_5 \times 3 = 5,2 \cdot 3 = 15,6 \text{ руб.},$$

где C_5 – стоимость вспашки 100 м², $C_5 = 5,2$ руб.;

4.2. Стоимость рыхления 2 раза (C_p)

$$C_p = C_6 \times 2 = 5 \times 2 = 10 \text{ руб.},$$

где C_6 – стоимость рыхления 100 м², $C_6 = 5$ руб.

4.3. Стоимость удобрений ($C_{уд}$) из расчета 0,2 т на 100 м²

$$C_{уд} = C_7 \times 0,2 = 1200 \times 0,2 = 240 \text{ руб.},$$

где C_7 – стоимость 1 т удобрений, $C_7 = 1200$ руб.

4.4. Стоимость травосмеси из расчета 1 кг травосмеси на 100 м² (C_{tc})

$$C_{tc} = C_8 \times 1 = 25 \times 1 = 25 \text{ руб.},$$

где C_8 – стоимость 1 кг травосмеси, $C_8 = 25$ руб.

Итого общая стоимость работ по очистке 100 м² территории АО «Нефтехимик» агротехническим способом составит 290 рублей.

Стоимости санации территории АО «Нефтехимик» термическим, электромагнитным, химическим и агротехническим способами приведены в табл. 3.3, по данным которой видно, что использование агротехнического способа санации экономически наиболее эффективно. Следует отметить, что агротехнический способ санации также предпочтителен с точки зрения сохранности биоты в почвогрунтах и их дальнейшего использования.

Таблица 3.3

Сводная таблица стоимости санации 100 м²
территории АО «Нефтехимик»

Способ санации	Условия работы		Стоимость работ, руб.	Стоимость 1 м ³ санации, долл.
	Объем санации, м ³	Период восстановления		
Термический	60	3 года	5720	11,87
Электромагнитный (УФ-облучение)	60	3 года	14494	30,20
Химический (озонирование)	60	1 год	23880	50,0
Агротехнический	60	3 года	290	~ 1,0

3.5. Результаты санации почвогрунтов

Очистка грунтов загрязненных углеводородами проводилась на территории цеха № 30 АО «Нефтехимик» (рис. 3.3). При санации грунтов использовались следующие технологии: агротехнический, биологический и фитологический способы.

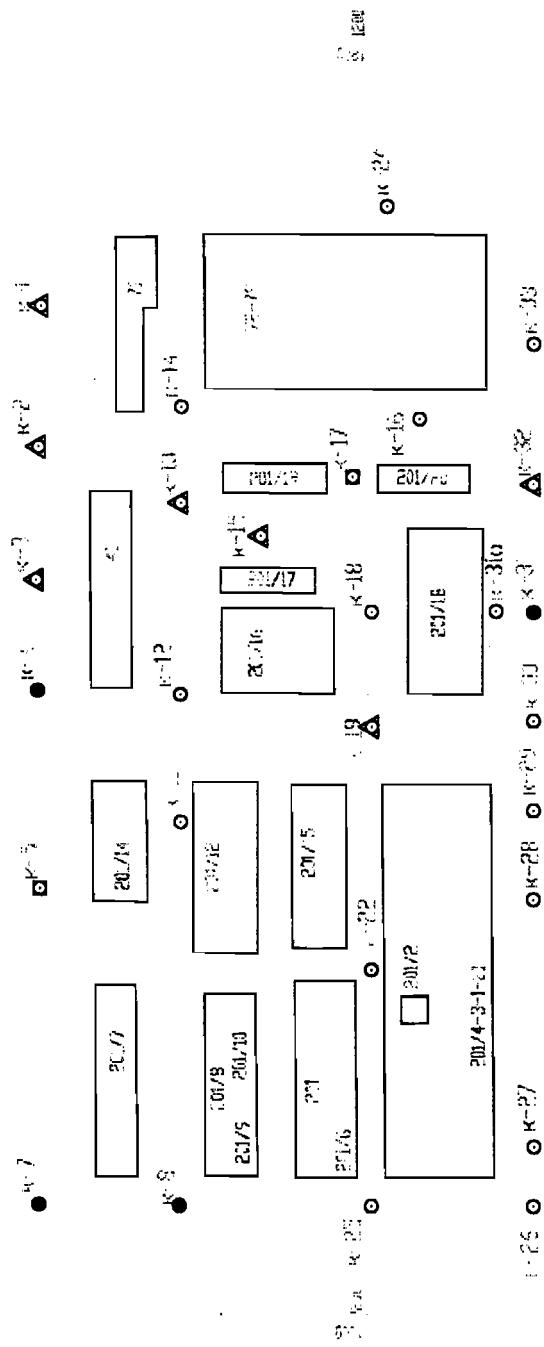


Рис. 3.3. Схема расположения точек опробования по территории цеха № 30 АО "Нeftekhimik".

Условные обозначения:

- K-7 - номер контрольной точки опробования;
- △ - биотехническая санация;
- - артритическая санация;
- - фитологическая санация

Первоначально была произведена рекогносцировка, на основании которой были выделены участки, подлежащие санации. Территории с травяным покрытием сантировались микробиологическим способом, с выпавшим травяным юкровом – агротехническим и фитологическим способами.

Для контроля за динамикой загрязнения грунтов на каждом участке были установлены репера, возле которых бурились опорные скважины. Скважины бурились в мае (до начала санации), в июле (в процессе санации) и в сентябре (в конце работ по санации). Из каждой скважины отбирались пробы грунта в интервалах 10-30 см по глубине. В пробах грунта хроматографическим анализом определялось качество и количество углеводородов, загрязняющих исследуемую территорию.

Агротехническим способом производилась очистка территорий в районе установки 201/14 – опорная скважина № 5 (рис. 3.4) и на участке между установками 201/19 и 201/20 – опорная скважина № 17.



Рис. 3.4. Подготовка территории (опорная скв. 5) к проведению санации агротехническим способом

Технологическая карта очистки грунтов приведена в табл. 3.4. Результаты хроматографических анализов проб грунта приведены в табл. 3.5.

Первоначально была произведена рекогносцировка, на основании которой были выделены участки, подлежащие санации. Территории с травяным покрытием санировались микробиологическим способом, с выпавшим травяным нокровом – агротехническим и фитологическим способами.

Для контроля за динамикой загрязнения грунтов на каждом участке были установлены репера, возле которых бурились опорные скважины. Скважины бурились в мае (до начала санации), в июле (в процессе санации) и в сентябре (в конце работ по санации). Из каждой скважины отбирались пробы грунта в интервалах 10-30 см по глубине. В пробах грунта хроматографическим анализом определялось качество и количество углеводородов, загрязняющих исследуемую территорию.

Агротехническим способом производилась очистка территорий в районе установки 201/14 – опорная скважина № 5 (рис. 3.4) и на участке между установками 201/19 и 201/20 – опорная скважина № 17.



Рис. 3.4. Подготовка территории (опорная скв. 5) к проведению санации агротехническим способом

Технологическая карта очистки грунтов приведена в табл. 3.4. Результаты хроматографических анализов проб грунта приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.4

Технологическая карта очистки грунтов, загрязненных углеводородами, агротехническим способом на территории цеха № 30 АО «Нефтехимик»

Мероприятия	Марка машин и орудий	Площадь, подлежащая обработке, га	Сроки проведения (число, месяц) 1992г.
Внесение минеральных удобрений N 90 P 90 кг/га по действующему веществу	РГТ-4.2 и вручную	0,40	1.06; 20.06; 1.06; 19-20.06
Вспашка на глубину 25-30 см	МТЗ-80	0,21	25-30.05;
Рыхление на глубину 20 см	Мотоблок	0,19	2.06; 15.06
Внесение микрофлоры (технология внесения приведена ниже, при описании второй технологии)	Поливочная машина	0,40	30.05; 17.06
Культивация на глубину 10-12 см с одновременным боронованием	МТЗ-80	0,21	1.06
Рыхление на глубину 10-12 см	Мотоблок	0,18	2.07
Прикатывание	МТЗ-80	0,40	
Контрольный отбор образцов согласно ранее разработанной и уточненной схеме и их анализ	ГЖХ и вручную	0,40	Май, июль, сентябрь

Микробиологический способ использовался на участках в районах установок 41 и 71 (опорные скважины 1, 2 и 3), между установками 41 и 201/19 и 201/17 (опорные скважины 13 и 15), в районе установок 201/15, 201/16 и 201/18 (опорные скважины 19, 201/20, 32).

В технологическом плане микробиологический способ санации включал в себя следующие виды работ: первоначально отбирались пробы загрязненного грунта, из которых в лабораторных условиях выделялись наиболее сильные углеводородоразрушающие микроорганизмы. После чего они наращивались. Затем готовился водный раствор, состоящий из микроорганизмов, минеральных удобрений и воды, которым обрабатывались исследуемые территории.

Обработка проводилась поливочной машиной в мае и июле 1992 г. Контроль за динамикой очистки производился по результатам хроматографического анализа проб, отобранных из опорных скважин. Результаты анализов приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Содержание углеводородов в грунтах
(май 1992 г. – начало санации, июль 1992 г. – в процессе санации, сентябрь 1992 г. – окончание санации)
(территория цеха № 30 АО «Нефтехимико»)

Вид очистки	Номер санк.	Дата отбора проб	Глубина отбора проб, м	Содержание углеводородов в грунтах, мг/100г								Суммарное содержание				
				бензол	толуол	этил-бензол	м-п-ксиол	о-ксиол	стирол	и-мас. альд.	масл. альд.	изобут. спирт	бут. спирт	2-этил-гексаналь	2-этил-гексенол	Суммарное содержание
Био-	1	Май	0,70	0,55	1,10	0,10	0,08	0,24	0,16	0,23	0,08				4,34	
		Июль	0,0-0,1	0,90	0,20	3,00	0,70	0,20	1,20	4,10	0,80	0,30	0,20	0,70	8,10	20,40
		Сент.	1,10	0,50	2,00	0,50	0,20	1,20	3,80	1,10	0,50	0,20				11,10
		Май	0,54	0,29	0,90	0,70	10,00	0,70	0,23	0,15	0,21	0,01				13,73
		Июль	0,1-0,2	0,20	0,10	0,90	0,90	0,30	1,30	0,90	1,00	0,40	0,20	0,90	0,30	12,10
		Сент.	0,20	0,20	0,40				0,80							19,50
		Май	0,40	0,20	0,80	0,05	0,08	0,02	0,18	0,10	0,20					1,60
		Июль	0,2-0,3	0,10	0,10	1,00	2,30	2,70	2,20	0,70	0,60	0,60	0,80			2,03
		Сент.	0,10	0,20					0,90	0,40						28,60
		Май	0,30	0,12	0,30	0,02	0,03		0,02	0,04	0,08					1,60
		Июль	0,3-0,5	0,10	0,10	0,50	1,60	1,20	2,10	0,80	0,50					0,91
		Сент.	0,90	0,50	0,20	0,30	0,10	0,80	0,20	0,60	0,10	0,10				43,00
		Био-	2	Май	0,04	0,15	2,60	0,60	0,20	0,60	1,20	2,30	7,30			3,80
			Июль	0,1-0,3	1,60	1,90	5,70	1,40	2,10	0,80	1,20	4,20				14,99
			Сент.	2,10	1,90	9,60	3,20	2,10	0,80		1,10	3,20				18,90
			Май	0,03	0,09	0,32	0,10	0,09	0,10	1,20	0,20	3,10				24,00
			Июль	0,5-0,7	7,30	3,60	4,30	3,10	8,20	1,00	8,30	9,50	3,60	11,70	1,20	5,23
			Сент.	8,20	4,30	2,90	12,10	8,90	4,60			3,10				44,10
		Май	0,02	0,05	0,26	0,06	0,02	0,06	0,60	0,30	2,30					3,67
		Июль	0,7-1,0	11,30	4,10	4,00	2,80	6,10	1,00	6,50	7,10	2,20	5,20	0,08	18,60	68,98
		Сент.	11,70	9,10	6,00	2,10	3,50	10,90			5,20	0,30	7,50			56,30

Продолжение табл. 3.5

Продолжение табл. 3.5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Био-	19	Май																
		Июль	0,0-0,1	4	1,4	3,2	1,2	1,4	1,2	0,9	1	0,90	0,3	0,6	0,4	16,50	0,00	0,00
		Сент.																
		Май	1,12	1,12	2,00	8,6	5,2	12,30	10	2,50	5,00	3,2	0,9	0,4	52,34	0,00	0,00	
		Июль	0,1-0,2	1	0,6	0,9	0,4	0,5	0,3	0,2	0,3	0,10	0,1	0,12	1,2	5,72		
		Сент.	7,1	1,9	3,2	2,5	0,3	1,1	2,2	0,2				1,3	19,80			
		Май	4,10	1,11	1,22	1,92	0,9								9,25			
		Июль	0,2-0,3	3	0,3	3,7	1,1	1,3	0,1	0,1	0,2	2,20	0,3	0,9	1,3	14,50		
		Сент.	4	3,3	3,1	1,2	2,3	0,3	1,1	2,2	0,2			1,3	19,00			
		Май	0,10	1	0,10	0,3	0,5	1,00	0,8		1,70	0,3	0,2	0,1	6,10			
		Июль	0,3-0,5	7	2,6	5,1	2,6	2	3	1,2	2,8	3,20	0,8		30,30			
		Сент.	5	4	2,2	1,6	2,1	0,2	0,8	3,1	1,1	0,5			20,60			
Био-	32	Май	0,3	0,02	0,16											0,48		
		Июль	0,0-0,1	0,60	0,7	1,20	0,3	0,1	0,10	0,6	0,20	0,40	0,3	0,4	1,2	6,10		
		Сент.	0,1				2,7	0,4	0,1			0,2			3,50			
		Май	0,32	0,03	0,18											0,53		
		Июль	0,1-0,2	0,4	0,3	0,9	0,1	0,1		0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	2,90			
		Сент.	0,10						0,70	0,3	0,10				1,20			
		Май	0,1	0,02	0,1				0,05		0,08	0,02		0,01		0,38		
		Июль	0,2-0,3	0,5	0,8	1,1	0,3	0,1	0,1	0,5	0,2	0,3	0,3	0,9	5,40			
		Сент.	0,2	0,1					0,7	0,3					1,30			
		Май	0,02		0,05										0,07			
		Июль	0,3-0,5	0,4	0,7	0,7	0,3		0,1	0,6	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	3,70		
		Сент.	0,3	0,5						0,9	0,5					2,20		

Продолжение табл. 3.5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Агро-	5	Май	2,20	5,10	5,00	10,00	15,20	18,30	3,80	5,20	6,30	12,30	18,90	18,40	13,20	133,90			
		Июль	0,0-0,1	40,00	39,00	75,00	31,00	41,20	55,00	27,60	16,20	15,30	18,90	22,70	30,20	41,00	453,10		
		Сент.	0,80	0,70	1,00	0,80	0,30			3,00							6,60		
		Май	0,90	2,41	4,58	8,20	12,60	15,20	1,30	1,04	2,00	13,60	18,10	16,20	12,90	109,03			
		Июль	0,1-0,2	8,00	79,00	90,00	63,00	81,30	108,20	52,30	32,40	29,60	35,10	48,00	64,70	91,20	782,80		
		Сент.	1,20	1,90	1,30	1,40	0,90			7,00							13,70		
		Май	0,10	1,52	3,00	2,00	5,60	6,30	0,80	0,10	0,10	4,60	12,60	10,30	7,20	54,22			
		Июль	0,2-0,3	3,20	21,60	19,80	27,10	25,30	31,70	12,60	10,40	12,80	11,70	14,20	21,30	12,40	224,10		
		Сент.	0,40	0,30	0,50	0,90	0,60			6,00							8,70		
		Май	0,02	0,31	1,29	0,80	3,30	2,80	0,10	0,08	0,08	2,10	1,80	3,60	1,32	17,60			
		Июль	0,3-0,5	2,30	19,00	12,40	12,80	10,50	13,60	9,10	3,20	10,60	7,40				100,90		
		Сент.	0,20	0,10	0,20	0,40	0,30			1,20							2,40		
Агро-	17	Май	2,3	3,81	2,18	12	15,2	15	13,5	11,3	1,80						77,09		
		Июль	0,0-0,1	0,01	0,1	0,6	1,4	1,2	5,2	3,1	0,3	1			0,1	0,2	13,21		
		Сент.	0,3	0,4	0,2	0,1	0,8	1,2	0,4	0,8							4,20		
		Май	2,40	3,61	2,10	12,4	14,1	15,60	11,8	12,20	1,50						75,71		
		Июль	0,1-0,3	0,08	0,7	0,5	1,6	1,8	5,6	3,5	0,6	2,00			0,3	0,3	16,98		
		Сент.	1,2	0,6	0,2	1,2	1,2	0,8	0,4	0,9							6,50		
		Май	1,60	2,5	1,20	10,8	10,2	12,30	10,8	10,30	1,00						63,80		
		Июль	0,3-0,5	0,1	0,7	0,6	2	2,3	5	4,2	0,9	4,20			0,5	0,6	21,10		
		Сент.	3,1	0,8	0,4	3,2	2,6	0,8	0,5	1,2	1,2			0,5	0,6	14,90			
		Май	1,28	2,04	0,92	8,6	5,4	2,60	7,1	5,30	0,70						33,94		
		Июль	0,5-0,7	0,4	2,8	1,9	6,3	5,8	8,1	7,3	2,2	6,80					41,60		
		Сент.	1,7	0,6	0,1	0,8	0,9	0,9	0,8	0,7	2,8						9,30		
		Май	0,42	0,94	0,03	1,6					1,2	0,31					4,50		
		Июль	0,7-1,0	2,1	0,5	0,3	1,2	1,3	4,2	2,8	0,4	1,60					14,40		
		Сент.	1,9	0,8	0,2	0,2	0,3	1	0,8	1							6,20		

Продолжение табл. 3.5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Фито-	4	Май		0,22				0,10	0,40									
Июль	0,0-0,1	0,10	2,60	2,20	1,20	1,60	3,10	0,90	0,10		1,40		1,00			0,72		
Сент.		0,80	0,60	0,90	1,20	1,60	0,90	0,60	1,10							14,20		
Май	0,27				0,38												7,70	
Июль	0,1-0,3	8,00	6,20	9,20	6,20	1,80	8,10	2,40	0,80		3,80		3,20			0,65		
Сент.	1,20	0,30	0,40	1,80	1,20	0,70	1,20	0,90	0,10		0,20		0,20			49,70		
Май	0,29				0,32											8,00		
Июль	0,3-0,5	9,10	7,60	5,90	7,10	1,00	7,10	3,90	0,40		5,80					47,90		
Сент.	0,20	0,10	0,30	2,00	0,80	0,30	1,20	0,40	0,10		0,70					6,00		
Май	0,30	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10								0,90	
Июль	0,5-0,7	8,80	6,30	2,90	8,40	0,90	5,00	5,70	0,40		4,60					43,00		
Сент.	3,20	1,30	0,70	3,00	1,00	0,90	1,70	2,80	0,40							15,00		
Май	0,20	0,30	0,10														0,60	
Июль	0,7-1,0	3,20	3,80	1,00	3,40	0,50	3,00	2,90	0,20		1,80					19,80		
Сент.	3,40	1,60	0,70	2,80	0,90	2,40	1,50	2,20	0,30							15,80		
Фито-	7	Май		0,10	0,08			0,02	0,30								0,50	
Июль	0,0-0,1	0,80	1,20	3,20	4,00	3,10	3,00	2,10	0,90	1,20	1,80					21,30		
Сент.		1,30	2,70	7,20	6,30	4,10	1,30	6,10	6,90	0,10						36,00		
Май	0,10															0,10		
Июль	0,1-0,2	0,05	0,10	0,40	0,30	0,40	0,40	0,30	0,70	0,20	0,20					3,05		
Сент.	6,30	4,10	7,80	2,30	2,40	0,90	2,30	5,70			0,20					32,00		
Май	0,20				0,10											0,30		
Июль	0,2-0,3	0,06	0,20	0,10	0,20	0,30	0,20	0,10	0,04	0,10	0,10					1,40		
Сент.		5,60	8,20	6,80	9,70	9,70	6,10	1,20	7,20	6,80						61,30		
Май	0,80				0,02											0,82		
Июль	0,3-0,5	0,02	0,10	0,07	0,10	0,15	0,10	0,07	0,10	0,07	0,20					0,98		
Сент.		4,20	3,10	2,80	2,40	1,80	0,50	3,10	3,10							21,00		

Окончание табл. 3.5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Фито- 8	Май	0,57	0,73	1,90	0,30					0,11	1,60							5,21
	Июль	0,0-0,1	2,40	2,80	1,70	1,30	1,10	2,40	0,70	3,00								6,90
	Сент.	1,20	0,80	1,60							2,60	2,10	2,10					23,00
	Май	0,6	0,8	1,8	0,3					0,1	1,12							9,70
	Июль	0,1-0,2	0,2	0,1	0,09	0,1	0,1			0,3	0,09	0,3						4,72
	Сент.	1,9	1,2	2,1	3,2	1	0,9											1,28
	Май	0,39	0,61	0,9	0,1				0,09	0,76								10,30
	Июль	0,2-0,3	1,2	1,6	0,7	0,8	0,6		1,3	0,8	0,7							2,85
	Сент.	0,30	0,9	0,90	0,5				0,30									7,70
	Май	0,12	0,24		0,03													2,90
	Июль	0,3-0,5	0,70	0,9	0,30	0,05	0,2		0,70	0,5	0,60							0,39
	Сент.	0,2	1,1	0,6	0,8													3,95
Фито- 31	Май	0,03	0,08				0,1											2,70
	Июль	0,0-0,1	0,3	1,2	1	1,3	1,2	1,3		0,3	0,4	0,10	0,2					0,21
	Сент.																	0,00
	Май	2,10	0,04	0,50	1	0,8	0,60	2,6				0,8						8,44
	Июль	0,1-0,2	7	9,2	8	4,2	4,6	6,1	3,2	4,5	3,10	0,8						63,30
	Сент.	3,5	4,1	3,9	4,1	3,9	1,2	0,9	0,9	1	0,1	0,5	0,1	1				25,20
	Май	0,80	1,5	0,20	0,5	1,2			7,2					1	0,2			12,60
	Июль	0,3-0,5	3	2,8	3,1	2	3,1	2,1	1,6	2	1,20	0,2						21,10
	Сент.	2,8	2,6	1,8	2,7	1,6	1,4	1,6	0,3	0,7	0,1							15,60
	Май	0,09	0,6	0,02	0,1				1,3									2,11
	Июль	0,5-0,7	0,8	0,3	0,6	0,1	0,2	0,3	0,12	0,3	0,09	0,1						2,91
	Сент.	0,2	0,3	0,2	0,5	0,4	1,3	0,8	0,1	0,3	0,1							4,20
	Май	0,03				0,02				0,3								0,35
	Июль	0,7-1,0	0,2	0,8	0,2	0,8	2,1	0,1	1,2	1,3	1,30	0,4						8,40
	Сент.	0,3	0,4	0,4	0,7	0,4	1,1	0,9		0,2	0,1							4,50

Фитологический способ санации проводился на участках в районе установок 41, 201/7, 201/8 и 201/18 – опорная скважина 4, (рис. 3.5) и опорные скважины 7, 8, 31.



Рис. 3.5. Подготовка территории (опорная скв. 4) к проведению санации фитологическим способом

В технологическом плане работы осуществлялись следующим образом – первоначально производилась вспашка участков на глубину 25-30 см, затем боронование, после чего вносились удобрения NPK в расчете 100 кг действующего вещества на га и сеялись травы – овес, ячмень. Полив производился в июне и июле.

Степень очистки определялась по результатам хроматографических анализов проб грунта (табл.3.5).

Таким образом, на исследуемой территории опробованы три технологии очистки грунтов загрязненных углеводородами.

На основании полученной информации (см. табл. 3.5) построена карта распределения загрязняющих веществ в грунтах на исследуемой территории в слое грунта до 0,1 м (рис. 3.6). Из рис. 3.6 видно, что ареолы загрязнения приурочены к скважине 5 и 15, а на остальной территории уровень загрязнения на порядок ниже.

Рассмотрим динамику очистки грунтов по применяемым технологиям.

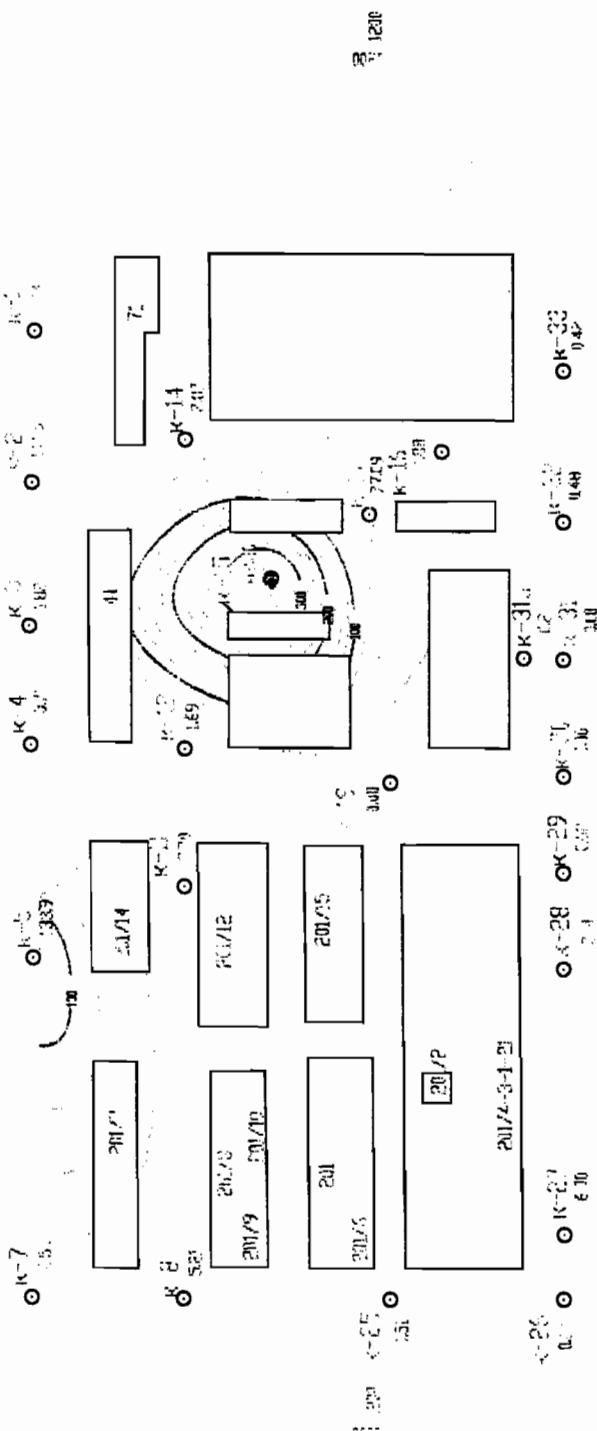


Рис. 3.6. Карта распределения загрязняющих веществ в грунтах на территории цеха № 30 АО "Нефтехимик" до производства работ по санации грунтов на глубине до 0,1м.

Условные обозначения:

- $\frac{E_{\text{сум}}}{E_{\text{оп}}}$ - номер точки опробования;
- - суммарное содержание загрязняющих веществ в грунтах, мг/100г почвы (образцы отобраны в мае 1992 г.)

3.5.1. Агротехнический способ очистки

В процессе проведения агротехнических мероприятий установлено, что на исследуемой территории в районе установки 201/14 (опорная скважина 5) с мая по сентябрь повсеместно наблюдаются снижения концентраций углеводородов, загрязняющих грунт. Так, в слое грунта до 0,2м, первоначальное загрязнение составляло 133,9 мг/100г почвы (май), в процессе очистки оно снизилось до 6,6 мг/100г почвы (сентябрь), т.е. степень очистки составила 95%. Следует отметить, что в июне на этой территории произошел выброс смолы пиролиза, т.е. участок подвергся вторичному загрязнению, о чем свидетельствует высокое содержание углеводородов в пробах грунта (453,1 мг/100 г почвы). На рис. 3.7 приведена динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки. Из рисунка видно, что даже при достаточно значительном вторичном загрязнении грунтов углеводородами с помощью агротехнических мероприятий грунты эффективно санируются. Так, в слое 0,0-0,1 м степень очистки составила 95%, в слое 0,1-0,2 м – 87,5%, в слое 0,2-0,3 м – 84% и слое 0,3-0,5 м – 86,4%.

На территории между установками 201/19 и 201/20 (скв. 17) также наблюдается снижение уровня загрязнения в грунтах (рис. 3.8). Из рис. 3.8 видно, что в мае (до санации) содержание углеводородов в грунтах закономерно уменьшается с увеличением глубины. При санации грунтов (июль, сентябрь) выявлен другой вид распределения углеводородов: до глубины 0,5-0,7 м наблюдается закономерное увеличение содержания углеводородов в грунтах и далее их уменьшение. Это связано, вероятно, с тем, что до глубины 0,5 м процесс санации идет достаточно эффективно, накопление же углеводородов в зоне 0,5-0,7 связано с вторичным загрязнением за счет порового поднятия углеводородов с нижележащих слоев грунта, т.е. происходит санация всей толщи. На рис.3.9 показана поверхность территории до санации, на рис.3.10, – после санации. Из этих рисунков видно, что после применения агротехнического способа очистки произошло самовосстановление травяного покрова.

Таким образом, санация грунтов проводится с помощью простейших агротехнических мероприятий – рыхления, внесения удобрений и т.д., создания в приповерхностной зоне благоприятных условий для улучшения физико-химических процессов (испарение, ультрафиолетовое облучение, окисление углеводородов) и микробиологического разрушения. Это позволяет снизить уровень первоначального загрязнения грунтов на 85-95%. Однако за счет капиллярного поднятия происходит вторичное загрязнение приповерхностной части массива, в то же время нижняя часть массива очищается. Следовательно, при значительном загрязнении территории процесс санации должен протекать достаточно долго.

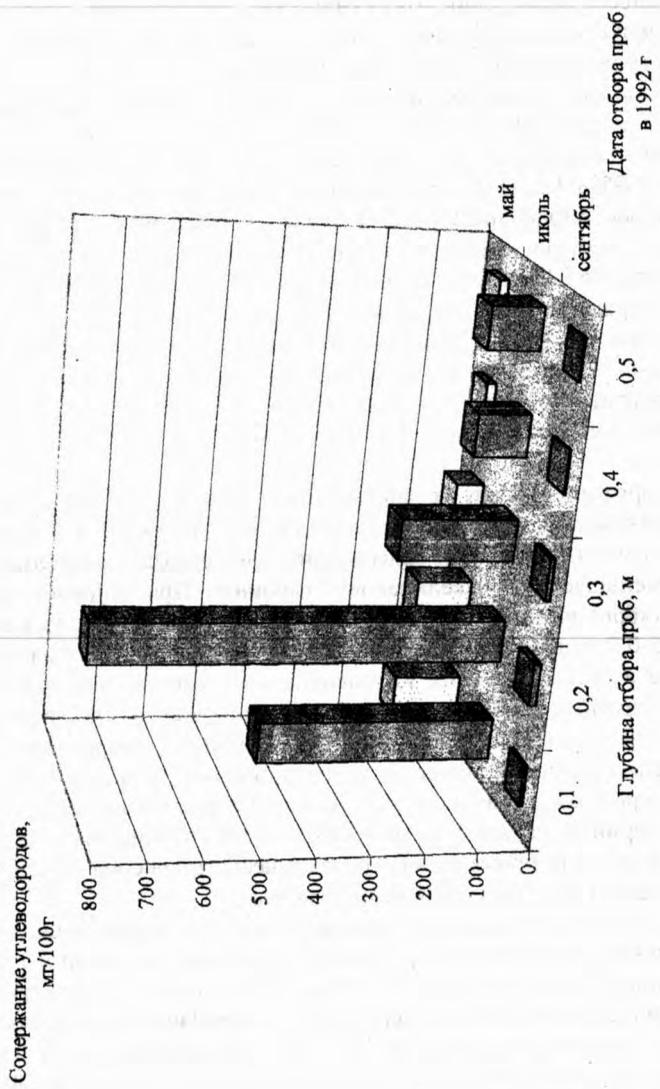


Рис. 3.7. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки агротехническим способом по скважине 5

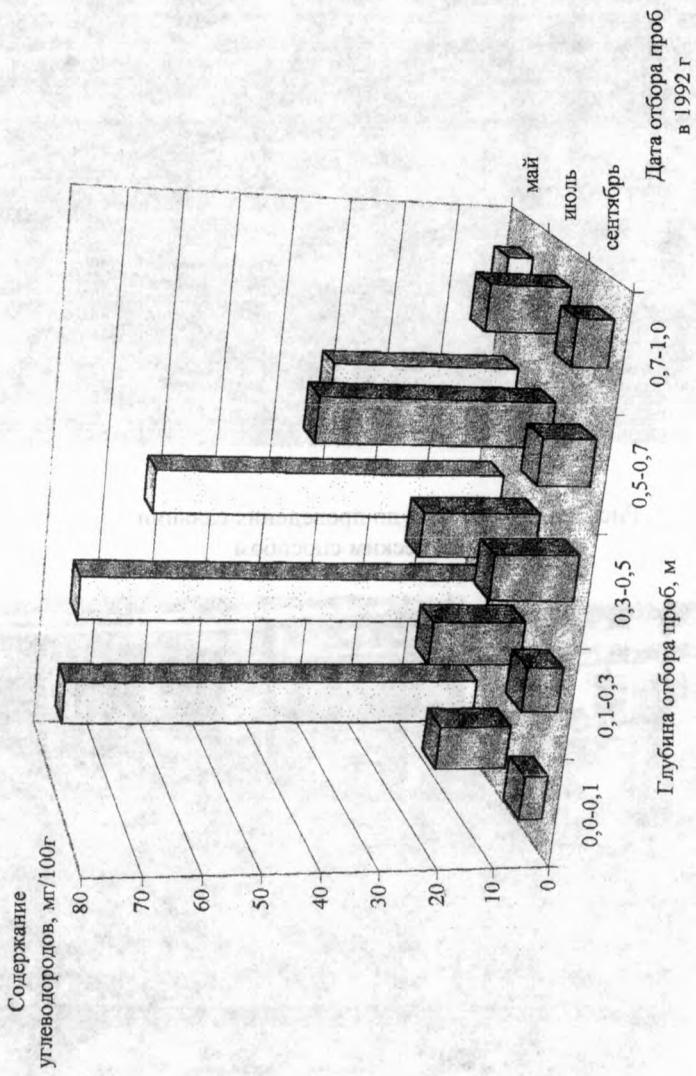


Рис. 3.8. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки агротехническим способом по скважине 17



Рис. 3.9. Территория до проведения санации
агротехническим способом

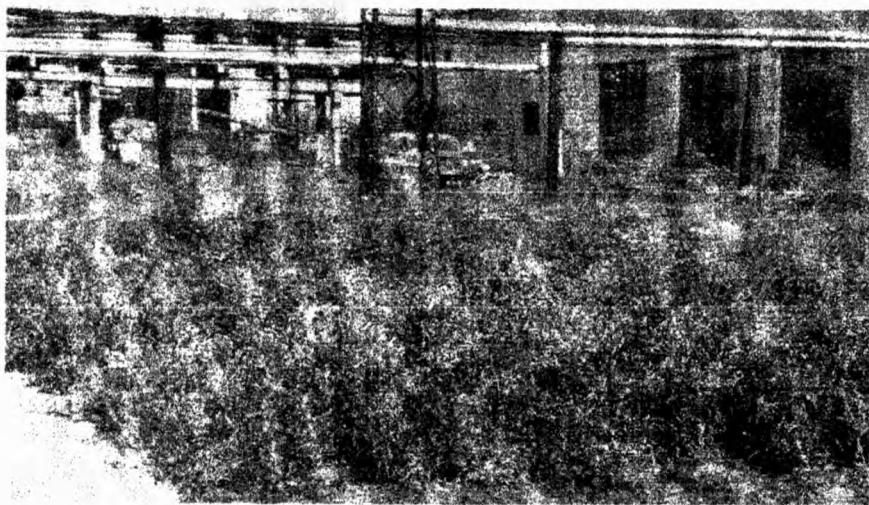


Рис. 3.10. Территория после проведения санации
агротехническим способом

На основании полученной информации можно сделать следующий вывод: при первоначальном уровне загрязнения до 133,9мг/100г почвы и при вторичном загрязнении до 782,8мг/100г почвы агротехнические мероприятия позволяют снизить уровень загрязнения за 4-5 месяцев на 84-95%.

3.5.2. Микробиологический способ очистки

Анализ результатов исследований показывает, что при достаточно высоком первоначальном загрязнении грунтов, (см. табл. 3.5, скв. 15), составляющем 412,8мг/100 г почвы (слой 0,0-0,1 м), степень очистки составляет 95-98%. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах приведена на рис. 3.11. При незначительном первоначальном уровне загрязнения грунтов до 10мг/100г почвы повсеместно наблюдается вторичное загрязнение грунтов за счет капиллярного поднятия углеводородов из нижележащих слоев. Причем после двух первых месяцев очистки (июль) наблюдается максимальное вторичное загрязнение, затем содержание углеводородов в грунтах снижается (рис. 3.12). Так, в скважине 32 в слое 0,0-0,1 м первоначальное загрязнение составляло 0,48 мг/100 г почвы (май), вторичное (июль) – 6,1 мг/100 г почвы и по окончанию санации (сентябрь) 3,5 мг/100 г почвы. По сравнению с первоначальным загрязнением (май) вторичное (июль) увеличилось в 2,7 раза, и по окончанию санации (сентябрь) в 7,3 раза. По отношению к вторичному загрязнению (июль) степень очистки (сентябрь) составила 43% в слое 0,0-0,1 м, 58% в слое 0,1-0,2 м, 76% в слое 0,2-0,3 м и 40% в слое 0,3-0,5 м (см. табл. 3.5).

Из этого следует что, микробиологический способ очистки (совместно с рыхлением) при уровнях первоначального загрязнения 412,8 мг/100 г почвы (скважина 15) работает достаточно эффективно – степень очистки составляет 95-98%, при первоначальных уровнях загрязнения до 10мг/100г почвы, его эффективность резко снижается, так как скорость деструкции углеводородов в верхнем слое грунта меньше скорости «подсоса» углеводородов из нижних слоев массива, т.е. образуется вторичное загрязнение, хотя в целом происходит очистка массива пород.

На территории скважины 3 в августе произошел выброс, поэтому вторичное загрязнение увеличило содержание углеводородов в грунтах в слое 0,0-0,1 м в 207 раз, в слое 0,1-0,2 м в 331 раз, в слое 0,2-0,3 м в 250 раз и в слое 0,5-0,7 м в 300 раз. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах приведена на рис. 3.13. Из приведенного видно, что эффективность микробиологического способа санации грунтов на исследуемой территории ниже, чем агротехнического способа очистки.

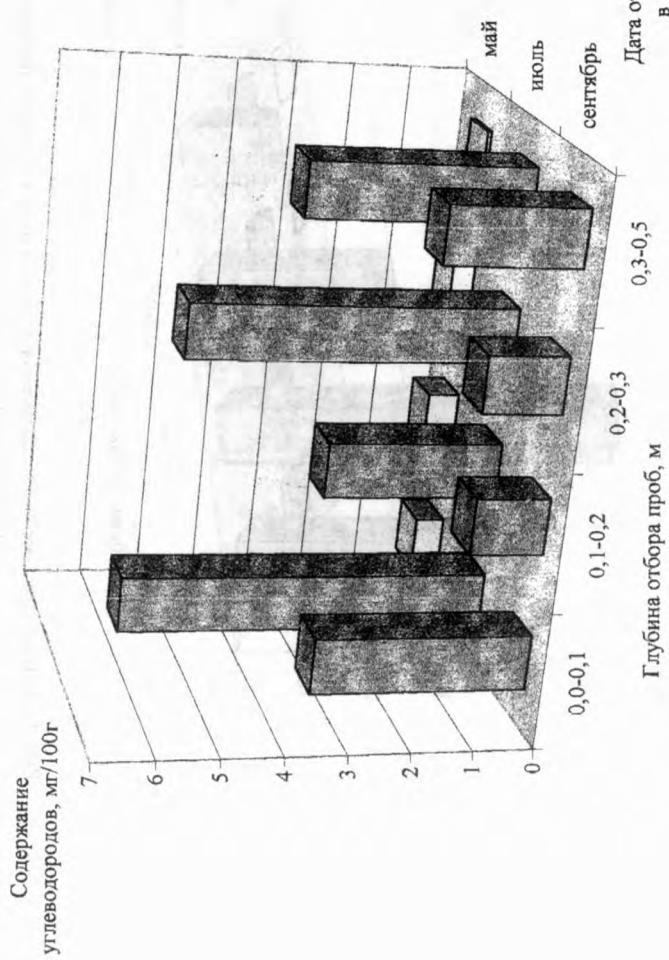


Рис. 3.12. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки микробиологическим способом по скважине 32.

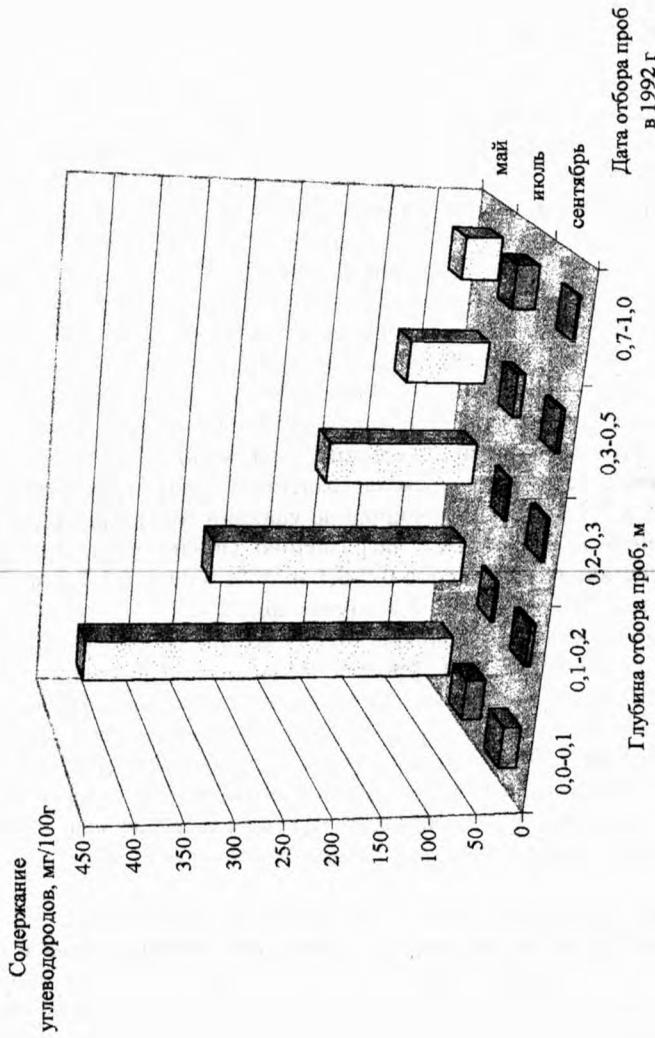


Рис. 3.11. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки микробиологическим способом по скважине 15.

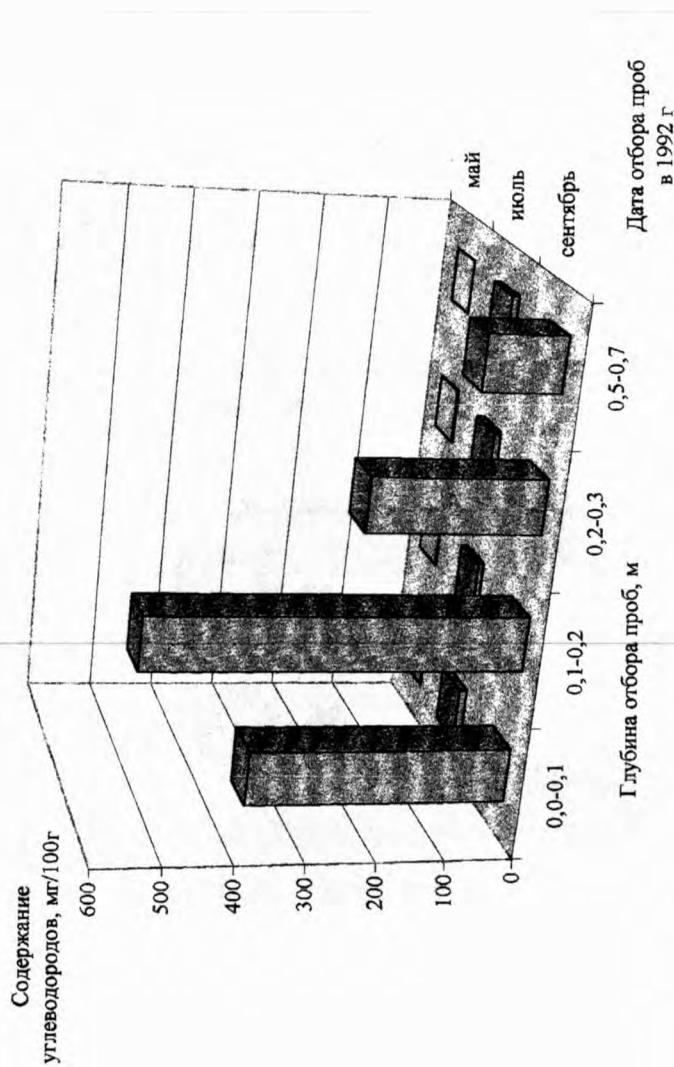


Рис. 3.13 Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки микробиологическим способом по скважине 3.

3.5.3. Фитологический способ очистки

Анализ результатов динамики изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки фитологическим способом (см. табл. 3.5) показывает, что при первоначальном уровне загрязнения до 5,21 мг/100 г почвы (скв. 8) практически во всех случаях происходит вторичное загрязнение грунтов вплоть до 63,3 мг/100 г почвы (скв. 31) и затем по отношению к вторичному загрязнению их очистка (рис. 3.14, 3.15, 3.16). Так в скважине 4, в слое 0,0-0,1 м, произошло увеличение содержания углеводородов (июль), по отношению к первичному загрязнению (май) в 20 раз, а степень очистки (сентябрь) по отношению к вторичному загрязнению (июль) составила 46%, в слое 0,1-0,3 м соответственно в 76 раз и очистка 84%, в слое 0,3-0,5 м в 78 раз и 83%, в слое 0,5-0,7 м в 48 раз и 65%, в слое 0,7-1,0 м в 33 раза и 20%.

Вторичное загрязнение грунтов связано, вероятно, не только с поднятием углеводородов посредством капиллярного давления с нижележащих слоев массива, но и с производственным циклом.

Фитологический способ очистки, испытанный на территориях с «небольшим содержанием углеводородов в грунтах», показал, что процесс очистки длителен во времени, и скорость деградации углеводородов ниже скорости вторичного загрязнения.

Анализ особенностей распределения углеводородов по исследуемой территории показал, что ареолы загрязнения приурочены к скважине 5 и 15 (см. рис. 3.6). Поэтому на участке, расположенном между установками 201/17 и 201/19 (контрольная скважина 15), было запланировано в 1992 г. провести испытание микробиологического способа санации грунтов (с рыхлением) и в 1993 г. продолжить исследования по испытанию эффективности технологии самоочистки грунтов.

Результаты исследований приведены в табл. 3.6 и рис. 3.17. Анализ результатов показывает, что через год после исследований эффективность санации снижается. Так, в слое 0,0-0,1 м в сентябре 1992 г. степень очистки грунтов составляла 95,4%, а июне 1993 г. – 96,9%. Это говорит о том, что очистка грунтов до уровня загрязнения 10-20 мг/100 г почвы идет достаточно быстро (5-6 месяцев), в дальнейшем время очистки грунтов до ПДК достаточно длительно (несколько лет, а может и десятилетий).

Кроме того, на глубине 0,7-1,0 м четко прослеживается вторичное накопление углеводородов за счет их (углеводородов) миграции из нижележащих слоев.

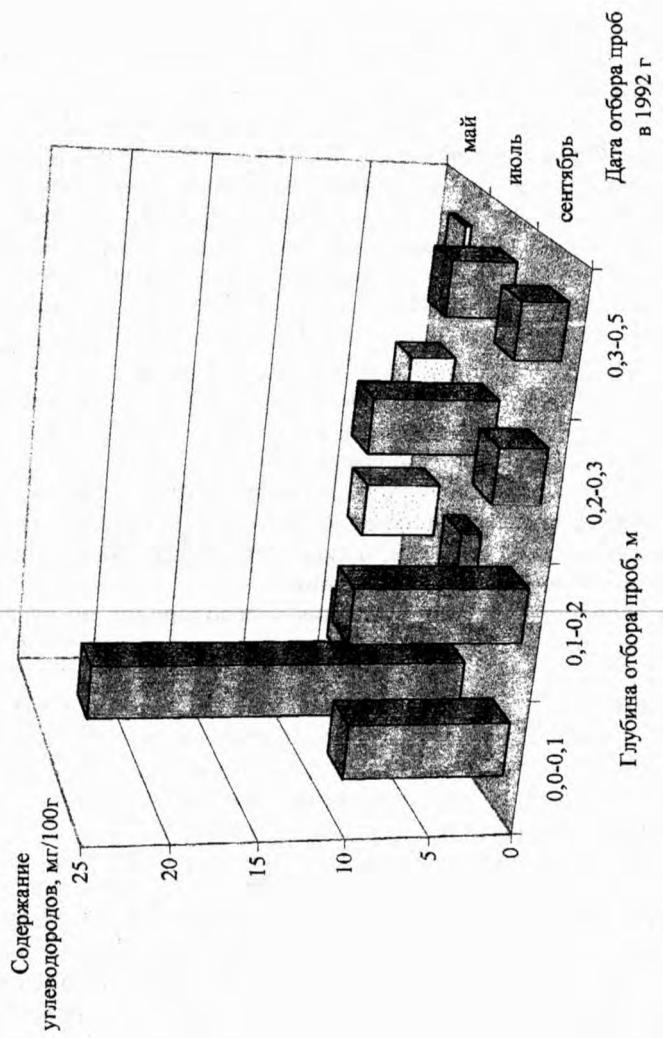


Рис. 3.14. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки фитотехническим способом по скважине 8.

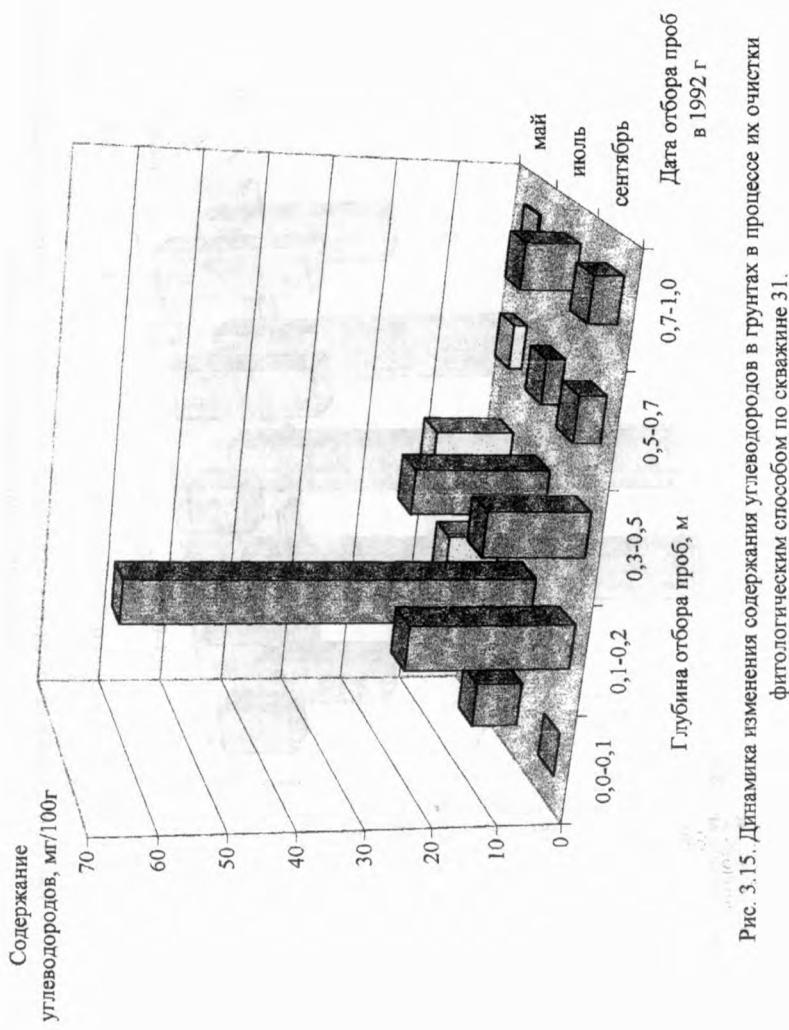


Рис. 3.15. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки фитогенетическим способом по скважине 31.

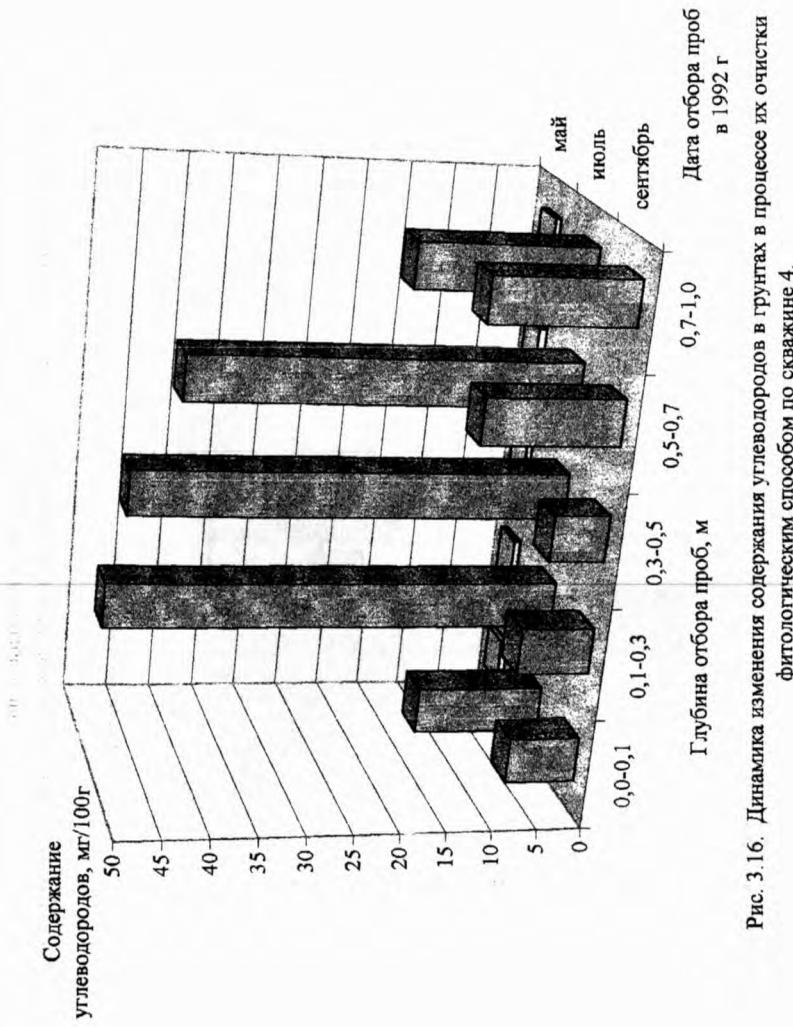


Рис. 3.16. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки фитолитическим способом по скважине 4.

Таблица 3.6

(май 1992 г. – начало санации, июль, сентябрь 1992 г. – в процессе санации, июль 1993 г. – окончание санации)
 (территория цеха № 30 АО «Нефтехимик», контрольная скважина 15)

Вид очистки	Номер скв.	Дата отбора проб	Глубина отбора проб, м	Содержание углеводородов в грунтах мл/100г								Суммарное содержание		
				бензол	толуол	этил-бензол	м-п-ксилол	о-ксиол	стирол	и-мас. альд.	изобут. спирт	бут. спирт		
Био-	15	май 92	26,80	38,1	50,70	68,2	81	26,80	34,2	31,80	41,20	12,4	1,6	412,80
		июл. 92	3,8	7	0,8	3,4	3,6	0,6	0,6	1,8				21,60
		сен. 92	3,6	6	0,7	3,2	3,4	0,4	0,4	1,3				19,00
		июл. 93	2,10	4,3	0,60	2,5	3	0,30						12,80
		май 92	8,8	17,7	39,2	28,1	61,4	26,1	32	28,6	36,10	3,24	0,92	282,16
		июл. 92	0,3	0,6	0,2	0,4	0,9	0,1	0,2	0,2				2,90
		сен. 92	1,10	1,2	0,50	0,6	0,9	0,20		0,70				5,20
		июл. 93	0,2	0,5	0,4	0,5	1	0,2						2,80
		май 92	3,62	0,9	12,8	18,2	39,8	12,4	18,2	24,2	32,8	1,26		164,18
		июл. 92	0,20	0,4	0,10	0,3	0,7	0,10	0,1	0,10				2,00
		сен. 92	0,2	0,8	0,3	0,1	0,8	1,1		0,1				3,40
		июл. 93	0,10	0,8	0,30	0,8	0,8	0,10						2,90
		май 92	0,5	0,1	9,1	6,3	27,6	8,1	6,2	11,8	18,20			87,90
		июл. 92	0,3-0,5	0,18	0,7	1	2,7	1,4	0,17	1,8	0,2			8,15
		сен. 92	0,20	0,3	0,70	0,4	0,1	1,80						3,50
		июл. 93	0,2	0,4	0,9	2,3	1	0,6						5,40
		май 92	0,12	0,03	3,1	1,8	12,8	2,4	4,2	8,2	7,6			40,25
		июл. 92	0,7	0,8	5	5	5	1	4,6	0,6	0,20	0,8		23,70
		сен. 92	0,1	0,1	0,3	0,2	0,5	0,4	0,2					1,80
		июл. 93	0,50	0,4	3,40	3,1	3,3	0,50						11,20

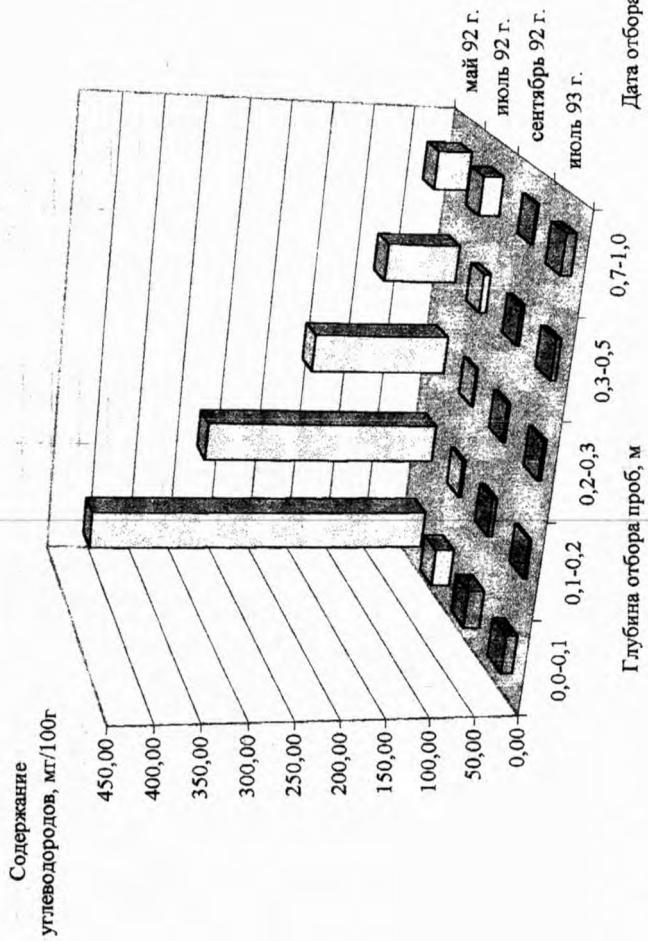


Рис. 3.17. Динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки микробиологическим способом по контрольной скважине 15

3.5.4. Вероятностно-статистическая обработка результатов исследований

Вероятностно-статистическая обработка результатов по сумме органического вещества и по ароматическим углеводородам тремя методами очистки: микробиологическим, агротехническим и фитологическим показала, что по сумме органического вещества лучшие результаты получены по агротехническому способу очистки. При степени очистки более 60% агротехническим методом очищено 76% исследуемых проб, тогда как микробиологическим только 67%, а фитологическим 50%. Для ароматических углеводородов, в отличие от суммы органического вещества, агротехнический способ еще более предпочтителен, чем микробиологический, а тем более фитологический. Агротехническим способом 95% всех проб было очищено более чем на 60%, тогда как микробиологическим методом только 34% проб. Фитологический способ на ароматические углеводороды практически не действует. Кроме того, нами сопоставлены степени очистки этих трех видов по сумме органического вещества и ароматических углеводородов. Установлено, что агротехнический способ очистки одинаково эффективен при очистке грунтов, загрязненных ароматическими и органическими углеводородами, о чем свидетельствует поле корреляции по этому способу, связи по микробиологическому способу слабее, а по фитологическому практически отсутствуют.

По агротехническому и микробиологическому способам данная зависимость (поле корреляции) оценена количественно. Выявлено, что существует линейная связь между исследуемыми показателями, при агротехническом способе коэффициент корреляции $r = 0,88$, при доверительной вероятности $p = 0,95$, тогда как по микробиологическому способу $r = 0,31$, при $p = 0,95$.

Нами сделана попытка количественной оценки изменения суммы органического вещества в течение мая, июля и сентября с помощью линейного корреляционного анализа. С мая по июль количество органического вещества в пробах увеличилось по линейной зависимости с коэффициентом корреляции $r = 0,37$, затем с июля по сентябрь уменьшилось ($r = -0,016$). Если рассматривать изменение органического вещества в целом с мая по сентябрь, то оно изменилось с $r = -0,14$.

При изучении изменения концентрации ароматических углеводородов во времени установлено, что с мая по июль их количество увеличилось незначительно ($r = 0,081$), а с июля по сентябрь уменьшилось ($r = -0,099$). В целом с мая по сентябрь количество ароматических углеводородов уменьшилось ($r = -0,12$).

Выполненный статистический анализ показывает, что лучшие результаты получены при использовании агротехнического способа, позволяющего выполнить очистку грунтов от углеводородов достаточно эффективно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что геоэкологические (геологические, природно-климатические и техногенные) условия во многом определяют эффективность санации нефтезагрязненных территорий.

Проведена классификация способов санации по способу воздействия на углеводороды. Выделены следующие классы технологий санации:

- класс А – способы, основанные на механическом сборе жидкой фазы углеводородов с поверхности земли;
- класс Б – способы, основанные на механическом отделении углеводородов от почвогрунтов;
- класс В – способы, основанные на физико-химическом окислении углеводородов в почвогрунтах;
- класс Г – способы, основанные преимущественно на окислении углеводородов с помощью микроорганизмов и растений.

Выбраны и обоснованы ведущие геоэкологические признаки определяющие возможность применения той или иной технологии. Для класса А – это величина вязкости углеводородов; для класса Б – сорбционная способность почвогрунтов; для класса В – это температура почвогрунтов, и, наконец, для класса Г – основное значение имеет степень загрязнения почвогрунтов углеводородами.

Для оценки эффективности возможных способов санации предложена модель, основанная на положении о том, что внутренняя энергия способов санации (H_t) должна быть больше энергии, необходимой для разложения углеводородов в почвогрунтах (H_o), т.е. $H_t > H_o$. Разработана методика оценки энергии, необходимой для разложения углеводородов (H_o).

Предложена методика принятия управленческих решений по санации нефтезагрязненных территорий.

Вышеприведенный методический подход апробирован на нефтезагрязненной территории АО «Нефтехимик» (Пермская область). Установлено, что из всех возможных способов санации наиболее эффективным и экономичным является агротехнический способ, что было подтверждено положительными результатами санации. Степень очистки составила 60-90%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абзалов Р.З., Сахабутдинова А.З., Гумеров Р.С. Почвовосстанавливющая роль сельскохозяйственных культур и удобрений в зависимости от загрязнения почв нефтью //Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах: Тр. В Всесоюз. совещ. веществ. Обнинск, 1987. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. С. 322 - 326.
2. Адельсон С.В. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. М.: Гостоптехиздат, 1963.
3. Аренс В. Сорбент чистой воды //Нефть. 1996. №1 (16). С. 12 - 13.
4. Архангельский Г.И. Приемы составления геологических и инженерно-геологических карт //Разведка недр. 1937. № 23. С. 31-43; № 24. С. 18-31.
5. Барон В.А., Голицын М.С., Корнива Р.Г., Островский В.Н., Островский Л.А. Региональные геоэкологические исследования (Геоэкологические исследования и охрана недр: Обзор АО «ГеоИнформмакро»). М., 1993.
6. Бондарик Г.К. Методика количественной оценки инженерно-геологических и специального инженерно-геологического районирования //Инженерная геология. 1982. № 4. С. 82 - 89.
7. Введенский А.А. Термодинамический расчёт нефтехимических процессов. М.: Гостоптехиздат, 1960.
8. Винниковский С.А., Коблова А.З., Ощепков Б.К. и др. Физико-химические свойства нефтей, газов и битумоидов Пермского Прикамья: Каталог. Пермь, 1974.
9. Гайдин А.М., Певзнер Е.М., Смирнов Б.В. Прогнозная оценка инженерно-геологических условий разработки месторождений твёрдых полезных ископаемых. М.: Недра, 1983.
10. Гайнутдинов М.З., Самосова С.М., Артемьева Т.И. и др. Рекультивация нефтезагрязненных земель лесостепной зоны Татарии //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 177 - 197.
11. Геоэкология: проблемы и решения: Тез. докл. и сообщение Всесоюз. научно-техн. конф. 2.1-3. - М.: ВСЕГИНГЕО, 1991. С. 17 - 20.
12. Герсеванов Н.М. Основы динамики грунтовой массы. М.: Гостехиздат, 1926 - 1933.
13. Глазовская М.А. Прикладное и общее (базовое) ландшафтно-геохимическое районирование //Ландшафтно-геохимическое районирование и охрана среды. М.: Мысль, 1983. С. 11 - 13. (Вопросы географии; Вып. 120).
14. Глазовская М.А., Пиковский Ю.И., Коронцевич Т.И. Комплексное районирование СССР по типам возможных изменений природной среды при нефтедобыче //Там же. С. 84 - 108.

15. Глазовская М.А., Пиковский Ю.И. Комплексный эксперимент по изучению факторов самоочищения и рекультивации загрязненных нефтью почв в различных природных зонах //Тр. III Всесоюз. совещ. по исслед. миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Обнинск, 1981. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С. 185 - 191.
16. Голодковская Г.А., Елисеев Ю.В. Геологическая среда промышленных регионов. М.: Недра, 1989.
17. Голодковская Г.А., Елисеев Ю.Б. Инженерная геоэкология – период становления //Инженерная геология. 1990. № 3. С. 8 - 15.
18. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра, 1984.
19. ГОСТ 10585 – 75.
20. ГОСТ 2084 – 77.
21. ГОСТ 10227 – 86.
22. ГОСТ 305 – 802.
23. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Российской Федерации в 1994 году. М., 1995. Разд. 18.
24. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1995 году. М., 1996. С. 211 - 213.
25. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1996 году. М., 1997. С. 217 - 220.
26. Добровольский Г.В., Гришин Л.А. Охрана почв. М.: Изд-во МГУ, 1985.
27. Добрянский А.Ф. Химия нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1961.
28. Иванов Н.Н. Грунтовые дороги. М.: Гостехиздат, 1931.
29. Иванов И.П. Инженерная геология месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1990.
30. Иванов И.П. Инженерно-геологические исследования в горном деле (для обоснования рационального использования и охраны недр). Л.: Недра, 1987.
31. Исмаилов Н.М., Ахмедов А.Г., Ахмедов В.А. Рекультивация нефтезагрязненных земель сухих субтропиков Азербайджана //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 206 - 221.
32. Исмаилов Н.М., Пиковский Ю.И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 222 - 230.
33. Казенинов С.М., Арбузов А.И., Ковалевский Ю.В. Воздействие объектов нефтепродуктообеспечения на геологическую среду //Геоэкология. 1998. №1.
34. Кауричев И.С., Гречинина И.П. Почвоведение. М.: Колос, 1969. С.543.
35. Карманный справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1989.
36. Кесельман Г.С., Махмудбеков Э.А. Защита окружающей среды при добыче, транспортировке и хранении нефти и газа. М.: Недра, 1981.

37. Коронелли Т.В. Микробиологическая деградация углеводородов и ее экологические последствия //Биол.науки. 1982. № 3. С. 5 – 13.
38. Ломтадзе В.Д. Инженерная геология. Инженерная петрология. Л.: Недра, 1984.
39. Мазур И. Катастрофу еще можно предотвратить //Нефть России. 1995. № 3. С. 4 - 9.
40. Мироненко В.А. Контроль и восстановление качества подземных вод на загрязненных территориях //Геоэкология. 1998. № 2.
41. Мироненко В.А., Румынин В.Г., Учаев В.К. Охрана подземных вод в горнодобывающих районах (опыт гидрогеологических исследований). Л.: Недра, 1980.
42. Мироненко В.А., Петров Н.С. Загрязнение подземных вод углеводородами //Геоэкология. 1995. № 1. С. 3 - 27.
43. Никитин Д.П., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек. М.: Высшая школа, 1986.
44. Никифорова Е.А., Солищева Н.П., Кабанова Н.В. Геохимическая трансформация пахотных дерново-подзолистых почв под воздействием нефти //Влияние промышленных предприятий на окружающую среду. М.: Наука, 1987. С. 241 – 253.
45. Нормативные данные по предельно допустимым уровням загрязнения вредными веществами объектов окружающей среды: Справочный материал. Санкт-Петербург, 1993.
46. Оборин А.А., Калачникова И.Г. Самоочищение и рекультивация нефтезагрязненных почв Предуралья и Западной Сибири //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С.140 – 159.
47. Оборин А.А., Калачникова И.Г., Масливец Т.А. и др. Нефтяное загрязнение почвы и способы рекультивации //Влияние промышленных предприятий на окружающую среду. М., 1987. С. 284 - 290.
48. Оборин А.А., Калачникова И.Г., Масливец Т.А. и др. Нефтяная промышленность и охрана окружающей среды //Геология месторождений горючих полезных ископаемых, их поиски и разведка. Пермь, 1986. С. 107 - 112.
49. Оборин А.А., Колесникова Н.М., Масливец Т.А., Базенкова Е.И. Трансформация нефтяных углеводородов почв, загрязненных нефтью //Влияние промышленных предприятий на окружающую среду: Тез. докл. (Всесоюз. шк., Звенигород, 4 - 8 дек. 1984 г.). Пущино, 1984. С. 137 – 139.
50. Оборин А.А., Стадник Е.В. Нефтегазопоисковая геомикробиология. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. С. 406.
51. Оперативная сводка Управления Минтопэнерго за 1995 – 1997 гг. М., 1998.
52. О рекультивации земель и использовании плодородного слоя почвы: Сводный отчет Земельного комитета Пермской области. Пермь, 1997.

53. Осипов В.И. Геоэкология – междисциплинарная наука об экологических проблемах геосфер //Геоэкология. 1993. № 1. С. 4 - 18.
54. Островский С. Один в поле не воин //Нефть. 1996. №1 (16). С. 10 - 11.
55. Островский В.Н., Островский Л.А. Концептуальные вопросы геоэкологии //Отечественная геология. 1993. № 7. С. 97 - 102.
56. Панюков П.Н. Инженерная геология. М.: Госгортехиздат, 1962.
57. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
58. Пиковский Ю. И. Трансформация техногенных потоков нефти в почвенных экосистемах //Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. М., 1988.
59. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 1993.
60. Пиковский Ю.И., Калачникова И.Г., Отлоблина А.И., Оборин А.А. Экспериментальные исследования трансформации нефти в почвах //Тр. III Всесоюз. совещ. по исслед. миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Обнинск, 1981. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С.191 - 195.
61. Попов И.В. Инженерная геология СССР. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1961.
62. Попов И.В., Кац Р.С., Кориковская А.К., Лазарева В.П. Методика составления инженерно-геологических карт. М.: Госгеоиздат, 1950.
63. Пузыревский Н.П. Прибор для определения трения и сцепления //Тр. II гидрогеолог. съезда. М., 1928.
64. Рачинский В.В., Давидова Е.Г., Лопатышкина А.И. Локализация окисления н-парафинов дрожжами //Докл. АН СССР. 1971. Т.200 № 2. С. 457 – 460.
65. Ревут И.В. Физика почв. Л.: Колос, 1972.
66. Рудина М.Г., Драбкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. М.: Химия, 1980.
67. Руководящий документ по рекультивации земель, загрязнённых нефтью. М.: Миннефтегпром, 1987.
68. Саэт Ю.Е., Ревич Б.А. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990.
69. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. СанПиН 42-128-4433-87. М., 1988.
70. Сергеев Е.М. Инженерная геология. М.: Изд-во МГУ, 1982.
71. Сергеев Е.М. Грунтovedение. М.: Изд-во МГУ, 1973.
72. Сергеев А.И. Методика инженерно-геологического изучения торфяных массивов. М.: Наука, 1974.
73. Сергеев Е.М. Инженерная геология и охрана окружающей среды //Охрана биосферы. Кишинев, 1980. С. 82-90.
74. Середин В.В., Селезнев И.А., Илларионов С.А. и др. Загрязненность подземных горизонтов и возможность ее ликвидации //Микробиология

- охраны биосферы в регионах Урала и Северного Прикаспия. Оренбург, 1991. С. 112 - 113.
75. Середин В.В., Кичева Е.Н., Илларионов С.А. Микробиологический способ очистки почв, загрязненных ксилолом, бензолом, 2-этилгексанолом и н-бутилом //Загрязнение окружающей среды. Проблемы токсикологии и эпидемиологии. Москва - Пермь, 1993.
76. Середин В.В., Водяников В.К., Чернов А.Г. и др. Способ очистки грунтовых вод, загрязненных нефтепродуктами: Пат. № 2043312 от 03.03.92 г.
77. Середин В.В., Шуверов В.М., Щеколдин Н.А. и др. Оценка степени загрязнения грунтов на территории промышленных предприятий //Охрана геологической среды в связи с народнохозяйственным освоением Прикамья. Пермь, 1990.
78. Середин В.В. Исследование пространственного распределения углеводородов в почвогрунтах и водах на территориях, загрязненных нефтью и нефтепродуктами /Перм. гос. техн. ун-т. Пермь, 1998.
79. Солищева Н.П. Общие закономерности трансформации почв в районах добычи нефти (формы проявления, основные процессы, модели) //Восстановление нефтегазоносных экосистем. М., 1988. С. 23 - 42.
80. Солищева Н.П., Никифорова Е.М.. Региональный геохимический анализ загрязнения почв нефтью (на примере Пермского Прикамья) //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М., 1988. С. 122 - 138.
81. Солищева Н.П., Пиковский Ю.И., Никифорова Е.М. и др. Проблемы загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами //Геохимия, экология, рекультивация : Докл. симпоз. VII съезда Всесоюз. о-ва почвоведов. Ташкент: Мехнат, 1985. Ч.6. С. 46- 254.
82. Соколов В.А. Очерки генезиса нефти. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1948.
83. Справочник нефтехимика /Под ред. С.Н. Огородникова. Т.1. М.: Химия, 1978.
84. Сычев К.И. Научное содержание и основные направления геоэкологии //Разведка и охрана недр. 1991. № 11. С. 2 - 6.
85. Теоретические основы инженерной геологии. Геологические основы /Под ред. Е.М. Сергеева. М.: Недра, 1985. С. 331.
86. Теоретические основы инженерной геологии. Социально-экономические аспекты. /Под ред. Е.М. Сергеева. М.: Недра, 1985.
87. Трофимов В.Т. Теоретические вопросы инженерно-геологического районирования //Вестн. МГУ. Геология. 1979. № 1. С. 64 - 74.
88. Трофимов В.Т., Зилинг Д.Г. О роли подхода при инженерно-геологическом районировании //Геоэкология. 1995. № 1. С. 86 - 95.
89. ТУ 38.401 - 58 -122 - 95.

- 90.Хазиев Ф.Х., Фатхиев Ф.Ф. Изменения биохимических процессов в почвах при нефтяном загрязнении и активизация разложения нефти. //Агрохимия. 1981. № 10. С.102 - 111.
91. Цытович Н.А. Основы механики грунтов. М.:ОНТИ, 1934.
92. Шилова И.И. Биологическая рекультивация нефтезагрязненных земель в условиях таежной зоны //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 159 - 177.
93. Эрих В.И., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. М.: Химия, 1972.
94. Seredin V.V., Kolpakova E.Y., Yllarionov S.A. Microbiol. treatheat of oil and oilpvudwest polluted. Subsurface layers. //Int.symp. Subsurf. Microbiol. Bath. 1993, H-36.
95. Tercagi K., u.z. Erdbaumechanik auf bodensphysikalischer Grundlage. Leipzig und Wien, Franz Deutshe, 1925.

3.5.1. Агротехнический способ очистки

В процессе проведения агротехнических мероприятий установлено, что на исследуемой территории в районе установки 201/14 (опорная скважина 5) с мая по сентябрь повсеместно наблюдаются снижения концентраций углеводородов, загрязняющих грунт. Так, в слое грунта до 0,2м, первоначальное загрязнение составляло 133,9 мг/100г почвы (май), в процессе очистки оно снизилось до 6,6 мг/100г почвы (сентябрь), т.е. степень очистки составила 95%. Следует отметить, что в июне на этой территории произошел выброс смолы пиролиза, т.е. участок подвергся вторичному загрязнению, о чем свидетельствует высокое содержание углеводородов в пробах грунта (453,1 мг/100 г почвы). На рис. 3.7 приведена динамика изменения содержания углеводородов в грунтах в процессе их очистки. Из рисунка видно, что даже при достаточно значительном вторичном загрязнении грунтов углеводородами с помощью агротехнических мероприятий грунты эффективно санируются. Так, в слое 0,0-0,1 м степень очистки составила 95%, в слое 0,1-0,2 м – 87,5%, в слое 0,2-0,3 м – 84% и слое 0,3-0,5 м – 86,4%.

На территории между установками 201/19 и 201/20 (скв. 17) также наблюдается снижение уровня загрязнения в грунтах (рис. 3.8). Из рис. 3.8 видно, что в мае (до санации) содержание углеводородов в грунтах закономерно уменьшается с увеличением глубины. При санации грунтов (июль, сентябрь) выявлен другой вид распределения углеводородов: до глубины 0,5-0,7 м наблюдается закономерное увеличение содержания углеводородов в грунтах и далее их уменьшение. Это связано, вероятно, с тем, что до глубины 0,5 м процесс санации идет достаточно эффективно, накопление же углеводородов в зоне 0,5-0,7 связано с вторичным загрязнением за счет порового поднятия углеводородов с нижележащих слоев грунта, т.е. происходит санация всей толщи. На рис.3.9 показана поверхность территории до санации, на рис.3.10, – после санации. Из этих рисунков видно, что после применения агротехнического способа очистки произошло самовосстановление травяного покрова.

Таким образом, санация грунтов проводится с помощью простейших агротехнических мероприятий – рыхления, внесения удобрений и т.д., создания в приповерхностной зоне благоприятных условий для улучшения физико-химических процессов (испарение, ультрафиолетовое облучение, окисление углеводородов) и микробиологического разрушения. Это позволяет снизить уровень первоначального загрязнения грунтов на 85-95%. Однако за счет капиллярного поднятия происходит вторичное загрязнение приповерхностной части массива, в то же время нижняя часть массива очищается. Следовательно, при значительном загрязнении территории процесс санации должен протекать достаточно долго.

**ОУЕИКА ЛЕО3КОДЛНЕСКИХ ВСЮРН
САЛПАНИ ТЕППНОПН, ЗАЛПА3НЕИИХ
HEFTPIO Н HEFTIEMO ЙВТАМН**

Сепжин Балбенкін Бирюзопорн

Печатка по краю

Цоннічако кінець 28.12.98. Технічні оголошення. Га600 Романівський

Іннічеснн ІП № 020370 от 29.01.97

Формат 60x90/16. Всі, нн. 1, 9, 5. Типак 100 кг.

Заряд 181

Адрес: 614600, Тілпн, Комунальний мп., 29а

реконструкційного та технічного обслуговування

Печатка по краю