
ПОЖАРНАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ МОНИТОРИНГА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПОЧВЫ ПРИ АНАЛИЗЕ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

О.В. Полухин;

Ю.Н. Бельшина, кандидат технических наук;

Ф.А. Дементьев. Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Анализируется экологическая проблема почвенного покрова на объектах нефтегазового комплекса. Раскрыт ущерб, наносимый при добыче и хранении нефти и нефтепродуктов почве, животным и микроорганизмам, живущим в ней. Предложен метод для прогнозирования и ликвидации чрезвычайных ситуаций при авариях и разливах нефти.

Ключевые слова: мониторинг, тяжелые металлы, почва, экологический ущерб, микроорганизмы

APPLICATION OF X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY FOR MONITORING OF TRACE ELEMENTS IN THE ANALYSIS OF SOIL EMERGENCIES IN OIL AND GAS FACILITIES

O.V. Poluhin; J.N. Belshina; A.F. Dementiev.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The environmental problem of a soil cover on objects of an oil and gas complex is analyzed. The damage putting at extraction and storage of oil and mineral oil on soil, animals and the microorganisms living in it is opened. The method for forecasting and liquidation of emergency situations at failures and oil floods is offered.

Key words: monitoring, heavy metals, soil, an ecological damage, microorganisms

Необходимость системы контроля содержания микроэлементов при разработке схемы мониторинга загрязнений нефтью и нефтепродуктами на объектах нефтедобычи обусловлена рядом факторов. С одной стороны, при добыче нефти используют достаточно сложные, многокомпонентные реагенты, которые могут являться потенциальными загрязнителями, кроме того примеси металлов могут попадать в окружающую среду вместе с продуктами коррозии технологического нефтедобывающего оборудования. С другой стороны, значительный вклад в загрязнение объектов окружающей среды микроэлементами, в том числе тяжелыми металлами, вносит сама нефть [1].

Важнейшим объектом экологических исследований при оценках антропогенного воздействия является почва. Она представляет собой важнейшее звено биогеохимического круговорота веществ в экосистемах, источником поступления этих веществ в растительность и по трофическим цепям в организм человека. Кроме того она аккумулирует загрязнители в течение длительного периода, и анализ их химического состава дает интегральную характеристику долговременного загрязнения – его масштабов и превращений в зависимости

от видового состава почв и их способности к самоограничению. Перечень видов контроля загрязнения почв в отечественной и зарубежной литературе к постоянным характеристикам относит такой показатель, как присутствие загрязняющих веществ в сопредельных средах. Этим показателем подчеркивается роль почвы как депонирующей среды в экосистеме, характеризующаяся так называемой проточностью. Проточность геосистемы – это механизм выноса чужеродных веществ в ходе нормального функционирования. Чем большей проточностью обладает почва, тем более вероятно распространение загрязнений в ландшафте [2].

Проводимые ранее исследования выявили некоторые закономерности загрязнения почвы различными микроэлементами, в том числе тяжелыми металлами, на объектах нефтедобычи. Формирование техногенного геохимического поля, охватывающего значительную часть месторождений, приводит к появлению аномалий с содержанием широкого круга микроэлементов. В первую очередь это связано с повышенным содержанием в нефти таких микроэлементов, как ванадий и никель. Кроме того, локальные проявления аномалий по отдельным микроэлементам обусловлены авариями, хранением отходов и влиянием второстепенных объектов. Непосредственно буровые работы приводят к формированию локальных техногенных аномалий в почвах таких элементов, как Ва, Рb, Sr, Zn. Наиболее опасным элементом является Рb, поскольку Ва и Sr геохимически инертны и совместимы с природной ландшафтно-геохимической обстановкой. Профильное распределение тяжелых металлов в почвенных горизонтах сводится к образованию регрессивно-аккумулятивного типа их распределения. Данный тип характеризуется повышенным накоплением загрязнителей в гумусовом горизонте и резким понижением их содержания в нижележащих горизонтах [1].

Для создания системы мониторинга содержания микроэлементов в почве необходима разработка метода объективной оценки мешающего влияния матрицы (солевого состава почвы) на возможность определения степени загрязнения пробы почвы. Почвообразующие породы, имеющие экологическое значение, сложенные песчаными породами различного генезиса (водно-ледниковыми и аллювиальными), недостаточно насыщены микроэлементами, что определяет их слабую природную защищенность по отношению к поступающим загрязнителям. Наиболее неблагоприятная биогеохимическая ситуация отмечается в регионах с преобладанием подзолистых почв, развитых на водно-ледниковых песчаных отложениях. В болотных почвах проявляется тенденция к увеличению в 1,5–2 раза содержания таких элементов, как Са, Mg, Со, Ni, Cu, Рb, по сравнению с водоразделами. Для некоторых элементов (например, Рb) накопление не связано с техногенезом, а происходит за счет их концентрирования болотной растительностью. Для биогенных элементов (Mn, Ва, Р, Zn и др.) этот эффект выражен более ярко. Почвы, залегающие в поймах и на низких террасах речных долин, имеют более богатый элементный состав, что обусловлено влиянием их затопления и отложением более тонкодисперсных фракций взвешенных в речных водах твердых частиц. Для тундровых зон основным фактором формирования микроэлементного состава почв является их биологическое накопление с последующим закреплением в торфяном горизонте. Важную роль играют глеевые геохимические барьеры, на которых изменяются окислительно-восстановительные условия и происходит трансформация миграционной активности химических элементов. Таежные зоны характеризуются развитием подзолистых почв с низким содержанием микроэлементов за счет обедненности минеральной основы (кварцевые пески), слабой гумификации и активного выноса веществ из элювиальных горизонтов в иллювиальные в результате процесса оподзоливания [3, 4].

Системы мониторинга могут быть материализованы лишь при условии применения определенных методов количественного анализа. В настоящее время разработано большое количество стандартных аттестованных методик, позволяющих определять содержание металлов в почвах. Перспективным методом, применяемым для определения металлов при оценке негативного воздействия объектов нефтегазового комплекса на объекты окружающей среды, является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Одним из основных его

преимуществом является возможность проведения исследования без предварительной пробоподготовки. Однако низкий предел обнаружения многих элементов, относящихся к тяжелым металлам, по сравнению с применяемым во многих стандартных методиках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, требует постоянного совершенствования методик применения метода РФА, позволяющих наиболее оптимально сочетать высокую скорость проведения анализа, точность и достоверность получаемых результатов [5].

Целью настоящей работы является изучение возможности применения метода РФА для изучения динамики изменения содержания в почве микроэлементов при нефтяном загрязнении.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы почв, предварительные исследования которых показали, что содержание в них нефтепродуктов не превышает 20 ppm, что позволяет отнести их к условно чистым. Взятые образцы почв высушивались при комнатной температуре, просеивались и загружались в кюветы для проведения элементного анализа. РФА проводили на рентгеновском спектрометре «Спектроскан МАКС-GV». Среди элементов, которые могут попадать в почву в виде загрязнений на объектах нефтегазового комплекса, к первому классу опасности относятся мышьяк, кадмий, ртуть, селен, свинец, цинк; ко второму классу – кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром; к третьему классу – барий, ванадий, вольфрам, марганец, стронций. Все они входят в диапазон элементов, определяемых данным прибором.

Для получения достоверных результатов проводились не менее 10 параллельных измерений. Все исследованные образцы характеризуются содержанием таких элементов, как железо, титан, кальций, кремний, сера, хлор, калий, на некоторых спектрах проявляются линии марганца и стронция. Спектр исследуемого в данной работе образца почвы представлен на рисунке.

О содержании элементов судили по интенсивности их аналитических линий. Для серы, железа, кремния и меди значения интенсивности при проведении параллельных измерений остаются практически постоянным; и для других элементов сходимость определяемых значений при параллельных измерениях крайне низкая, что не дает возможности изучать динамику изменения их содержания при исследовании загрязнений, в том числе нефтяных.

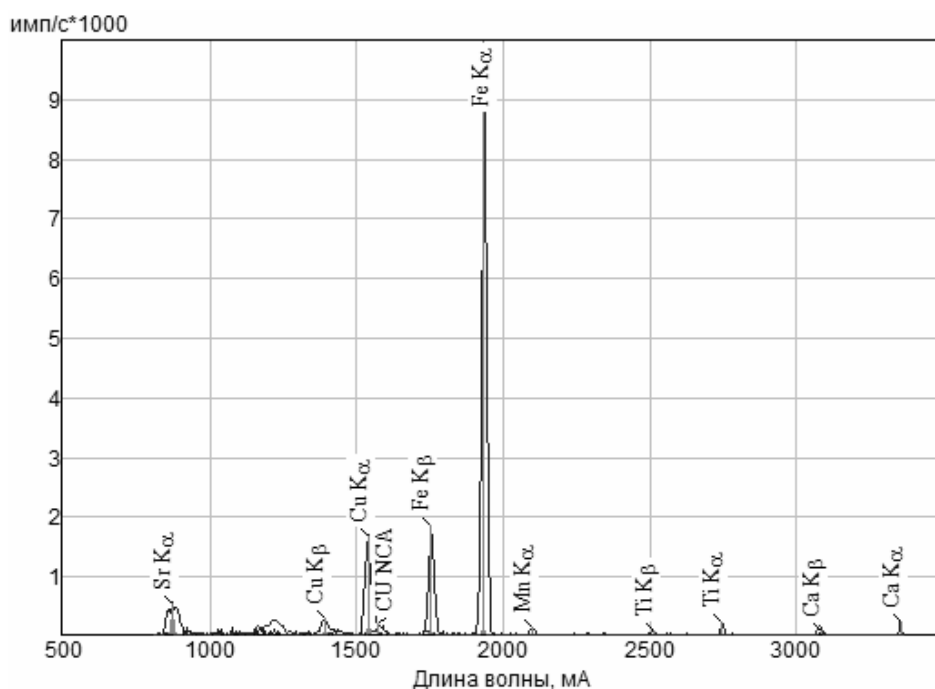


Рис. Спектр РФА образца почвы, полученный на кристалле анализаторе LiF

Затем были исследованы образцы нефти с различных нефтеперерабатывающих заводов. Полученные спектры РФА показали, что нефть содержит многие элементы, обнаруживаемые в почве, главным отличием является присутствие в ней незначительного количества V и Ni. Однако при данном режиме измерения не обнаружилось на спектрах линий тяжелых металлов, что говорит о необходимости подбора условий съемки спектров. Согласно литературным источникам среди микроэлементов, содержащихся в нефтях, наибольшая информация имеется о ванадии и никеле. Это связано с тем, что они в сравнительно больших концентрациях постоянно обнаруживаются в нефтях. Поэтому далее исследовались образцы почв искусственно загрязненные в лабораторных условиях нефтью на присутствие в них этих элементов, а также серы, которая является неотъемлемым компонентом нефти и характеризует ее природу.

Известно, что соединения серы содержатся в нефтях в широком диапазоне концентраций: от сотых долей до 8–14 %. Показатель «общая сера» включает ряд соединений серы, входящих в состав нефтепродуктов: элементную серу (обычно не более 0,1 %), сероводород (до 0,02 %), органические сульфиды и дисульфиды, тиолы и тиофены [4].

На полученных спектрах РФА загрязненной почвы наблюдается увеличение интенсивности аналитических линий серы и появляются линии ванадия и никеля. При этом наблюдается сохранение соотношения интенсивностей линий ванадия и серы, с учетом фонового содержания в исходной почве данного элемента. Это позволяет предположить эффективность применения метода РФА как для определения степени загрязнения почвы нефтью, так и для установления природы этого загрязнения.

В учебно-научном комплексе инженерно-технических экспертиз Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России в настоящее время проводится разработка системы мониторинга элементного состава почвенного слоя для наблюдения, оценки и прогноза химических загрязнений техногенного происхождения, которая позволяла бы проводить исследования экспрессно, без значительных затрат и в то же время максимально объективно.

Литература

1. Хаустов А.П., Редина М.М. Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: Дело, 2006. 552 с.
2. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. М.: Протектор, 2001. 304 с.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство. 2-е изд., перераб. и доп. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.
4. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 704 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 424 с.
6. Ключев Н.А. Эколого-аналитический контроль стойких органических загрязнений в окружающей среде. М.: Джеймс, 2000. 48 с.
7. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.