

---

---

# БЕЗОПАСНОСТЬ КРИТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ И ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

---

---

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СОВРЕМЕННЫМИ АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

**С.Г. Ивахнюк, кандидат технических наук.**

**Экспертно-криминалистический центр ГУ МВД России  
по г. Санкт-Петербургу и Ленинградской области.**

**В.А. Ловчиков, доктор химических наук.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

На примере нефтей месторождений Ханты-Мансийского автономного округа показано, что при комплексном подходе к проблеме идентификации с одновременным применением современных аналитических методов определения примесей в нефтях (ААС, ИСП-МС, АЭС, РФА или ИСП-АЭС) однозначно устанавливается источник нефтяного загрязнения. Идентификация проводится как по количественному содержанию таких примесей в нефтях, как S, Na, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Al, V, Ba, Mn, Ti так и по отношениям содержаний некоторых из указанных примесей друг к другу или к сумме их содержаний.

*Ключевые слова:* идентификация, нефти, трансформация нефтяных углеводородов, виновник нефтяного загрязнения, примеси, нефтяная скважина-загрязнитель

## IDENTIFICATION SOURCE OF OIL POLLUTIONS APPLICATION OF MODERN ANALYTICAL METHOD

S.G. Ivakhniuk. Forensic science center Headquarters Ministry of Internal Affairs of Russian Federation of Saint-Petersburg and Leningradskaya distr.

V.A. Lovchikov. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The oil fields of the Khanty-Mansiysk autonomous okrug shown that an integrated approach to the problem of identification with simultaneous application of modern analytical methods for determination of impurities in oil clearly established source of oil pollutions. The identification is performed as for the quantitative content of S, Na, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Al, V, Ba, Mn, Ti in the oils, and on the relations of the contents of some of these impurities to each other or to the amount of their contents.

*Keywords:* identification, oils, transformation of oil hydrocarbons, originator of oil pollution; impurities, oil chinks-pollutions

Нефтяные загрязнения наносят окружающей среде и человеку значительный ущерб [1]. Для компенсации этого ущерба должны достоверно устанавливаться конкретные виновники нефтяных загрязнений. Однако это не всегда возможно сделать даже тогда, когда имеется всего два потенциальных источника загрязнения. Более того, иногда в случае очевидного источника нефтяного загрязнения трудно доказать его причастность, особенно если пробы отобраны с большим запозданием и уже успели пройти процессы трансформации

некоторых классов нефтяных углеводородов [2, 3]. Доказательное выявление источников нефтяных загрязнений является одной из важнейших природоохранных проблем мирового уровня.

Нельзя забывать, что при попадании на почву или в воду нефть претерпевает воздействие этих сред (процессы трансформации, протекающие с разной скоростью у нефтяных углеводородов различных классов) при существующем в указанном регионе перепаде температур, влажности, воздействии солнечной радиации и ветра [4].

При выполнении работы отбирались пробы нефтей нескольких месторождений с целью установления значимых различий между ними. В качестве параметров для идентификации были выбраны значения содержаний металлических и неметаллических примесей в нефтях, определяемые с помощью инструментальных методов элементного анализа. Известно, что в качестве характеристических параметров могут использоваться (по отдельности или в совокупности) следующие величины [5]:

- абсолютные содержания металлических примесей и их сумма;
- относительные содержания металлических примесей, нормированные на концентрацию одного из металлов или их сумму;
- парные отношения концентраций металлов-индикаторов и их различные функциональные зависимости (суммы, отношения и др., в том числе представленные в виде векторов в многомерном пространстве);
- относительные соотношения парных отношений концентраций металлов-индикаторов (оцениваются абсолютные значения отношений, порядок по возрастанию/убыванию, размах значений).

Пробы нефти шести месторождений Ханты-Мансийского нефтяного региона (Алехинское, Лянторское, Краснотенинское, Трехозерное, Приразломное, Приобское пробы № 1, 2, 4–7) и загрязненные нефтью грунт (Алехинское месторождение проба № 3) и вода (Петелинское месторождение проба № 8) были отобраны в октябре 2010 г.

Для решения поставленной задачи применен арсенал из пяти современных методов анализа: 1) индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрической регистрацией (ИСП-МС); 2) атомно-абсорбционного спектрального (ААС) анализа в варианте пламенной и непламенной атомизации; 3) рентгенофлуоресцентного анализа (РФА); 4) атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа; 5) атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Примеси металлов в образцах нефти, загрязненного нефтью грунта и обводненного образца нефти определялись с помощью ИСП-МС на масс-спектрометре марки «VG Plasma» английской фирмы «Ви-Джи-Инструментс». Стандарты каждого определяемого элемента готовились растворением точной навески чистых металлов в азотной кислоте.

Примеси металлов в анализируемых образцах определялись методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) на приборе фирмы «Перкин-Элмер» модель 4100 ZL. Использовались лампы с полым катодом той же фирмы.

Для установления наличия примесей металлов и неметаллов был апробирован вариант комплексной идентификации источников нефтяных загрязнений с помощью нескольких методик:

- АЭС сухого озоленного остатка нефти с использованием аргоновой высокочастотной индуктивной плазмы как источника света на спектрографе со скрещенной дисперсией СТЭ-1;

- ИСП-АЭС анализ минерализованных кислотных растворов изучаемых проб нефти на приборе модели PS1000 (фирмы «Лиман Лабс Инк», США), что позволило определить широкий круг примесей в анализируемых нефтях. Для этих же целей применялся поляризационный Зеemanовский атомно-абсорбционный спектрофотометр модели 180/80 фирмы «Хитачи» (Япония) с атомизацией в пламени стехиометрической смеси «ацетилен-воздух».

Исследование проб нефти рентгенофлюоресцентным методом осуществлялось с помощью автоматизированного сканирующего спектрометра «Филлипс PW 1220С».

В процессе отработки методик вышеприведенных анализов обеспечена приемлемая сходимость и воспроизводимость параллельных определений ( $\pm$ , %).

На рис. 1 приведены результаты определения содержания V, Cu, Ni, Cr в пробах исходной нефти. По общему содержанию анализируемых четырех металлов можно условно выделить три типа нефтей: с высоким, средним и малым содержанием указанных примесей металлов. К первому типу относятся нефти, представленные пробами № 1 (Алехинское), № 2 (Лянторское), № 7 (Приобское), в которых суммарное содержание четырех анализируемых элементов свыше 40 мг/кг, ко второму типу – пробы трех месторождений – № 5 (Трехозерное), № 6 (Приразломное), № 8 (Петелинское) с суммарным содержанием примесей металлов от 10 до 40 мг/кг, к третьему типу – проба № 4 (Красноленинское месторождение) с содержанием примесей металлов менее 10 мг/кг.

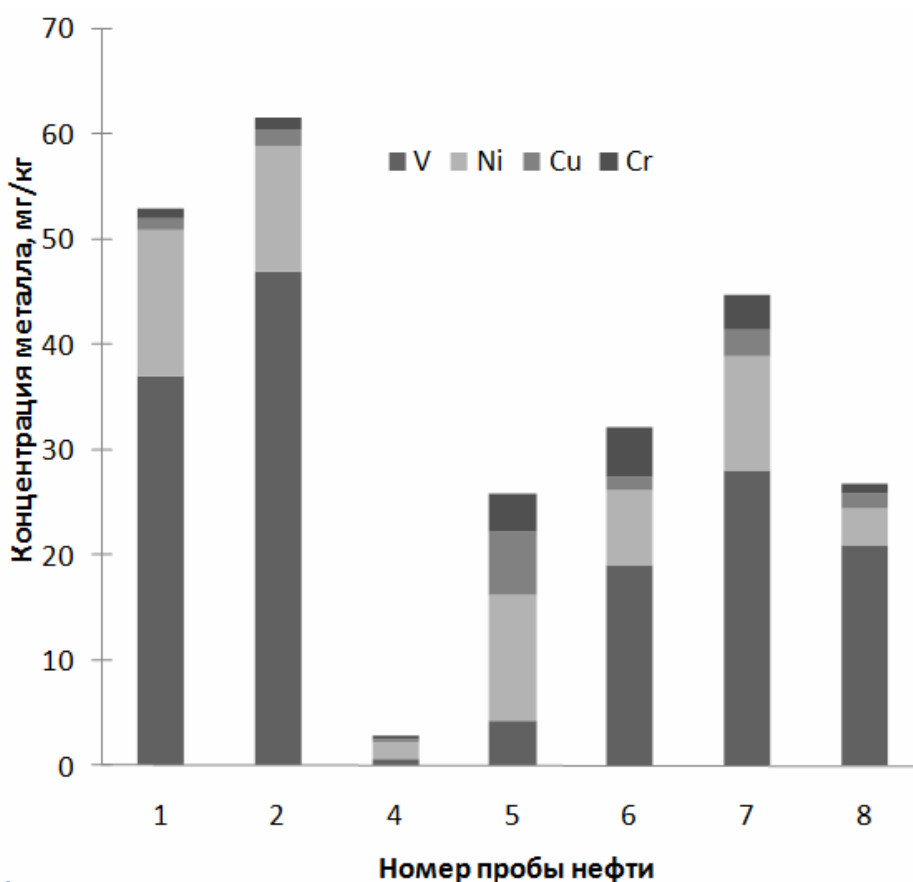


Рис. 1. Содержание примесей металлов в нефтях различных месторождений

На рис. 2 приведено относительное распределение концентраций четырех примесей металлов в пробах всех рассматриваемых месторождений, когда их сумма в каждом из них принята за 100 %. Полученные методом ИСП-МС результаты (рис. 1, 2) позволяют различить исследуемые нефти указанных месторождений. Наиболее трудно различимы образцы нефтей № 1, 2 (Алехинское и Лянторское месторождения, соответственно). Однако и в этом случае относительное содержание примесей отличается друг от друга более чем на 10 % (критерий инструкции Госкомэкологии). Искусственное «старение» нефтей принципиально не изменило полученные закономерности. Таким образом, нефти разных месторождений одного Западносибирского региона можно объективно различать по примесям указанных четырех металлов с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

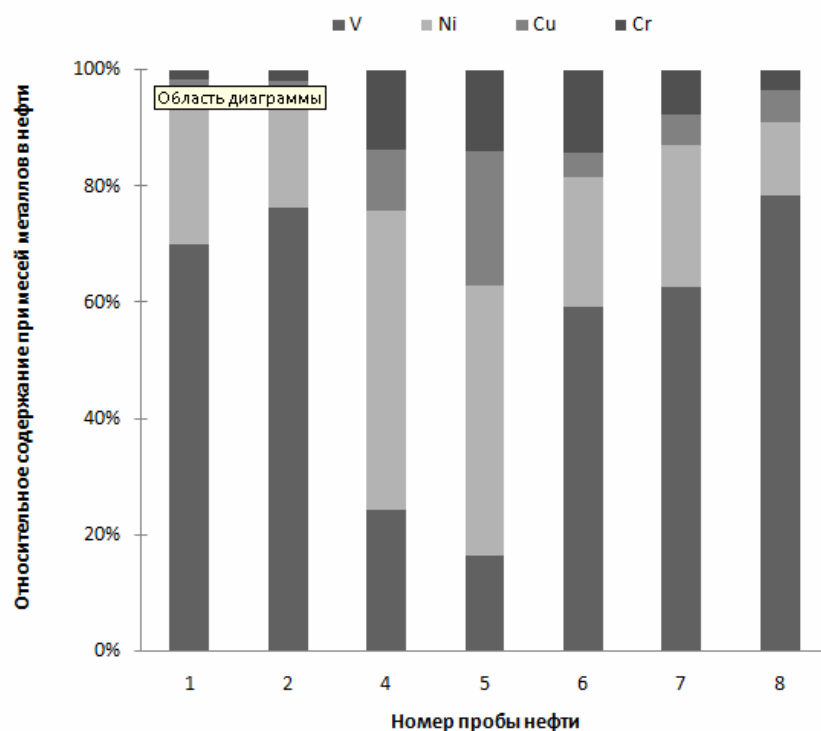


Рис. 2. Относительное содержание примесей металлов в нефтях различных месторождений

Однозначно идентифицируются нефти при их паспортизации или выявлении источника загрязнения методом электротермической ААС (ЭТААС). В нефтях указанным методом определяли содержание V, Ni, Cr [6].

Заключительным этапом исследования явилась комплексная идентификация источников нефтяных загрязнений по примесям с помощью одновременного применения нескольких методов сразу. Все пробы нефти были исследованы АЭС-методом (с испарением озоленного остатка пробы из канала угольного электрода в дуге переменного тока) на содержание максимально большого числа примесей (Mn, Cu, Ni, Fe, Zn, Ca, Cr, Mg, Al, Ag, V, Na, B, Ba, Ti, Pb, Co, Be, As, Sb, Cd, Bi, Hg, Se, S (25 элементов). Ни в одной пробе не обнаружено следующих восьми элементов: As, Sb, Se, Bi, Cd, Hg, Ag, Be. Содержание Co, B, Cr, Pb оказалось на пределе чувствительности указанных аналитических методов. Учитывая вышеизложенное, аналитическую методику комплексной идентификации нефтей по примесям надежнее создавать на количественном определении 13 элементов-примесей: S, Na, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Al, V, Ba, Mn, Ti.

Совместное применение методов анализа, основанных на ИСП-АЭС, ААС и РФА проб нефти позволяет надежно определять 13 примесей указанных элементов. При этом Ca, Fe, Ni, Cu, Zn могут определяться всеми тремя методами (основанными на РФА, ААС и ИСП-АЭС) или с применением любого из них.

Следует отметить, что сера надежнее всего определяется методом РФА. Na, Al, Mn, Ti лучше всего определять с помощью метода, основанного на ИСП-АЭС. Mg, Ba, V можно определять с помощью двух методов, основанных на ААС и ИПС-АЭС.

Все три указанных метода применены для подробного исследования проб Ханты-Мансийской нефти. Обобщенные результаты этого комплексного исследования приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показал, что все исследованные образцы нефтей, включая и загрязненные нефтью грунт и воду, индивидуальны по абсолютному и относительному содержанию конкретных элементов-примесей и по их суммарной концентрации. Границы колебаний концентраций таких примесей, как Na, Cu, V, Mn, Ti в предельном варианте (между крайними пробами) достигают нескольких десятков раз. Содержание примесей Ca, Ni, Mg, Ba различается на порядок. Содержание примесей Zn, Al – в 5–7 раз.

Таблица 1. Результаты анализа образцов нефти на примеси

Элемент № пробы	Массовая доля элемента-примеси в нефти, мкг/см <sup>3</sup>							C <sub>max</sub> C <sub>min</sub>
	1	2	4	5	6	7	8	
Σ (без S) примесей	688	3556	665	427	1261	319	1143	
Сера	9500	8100	3200	4350	7600	9900	5900	3,1
Натрий	295	2730	215	260	355	115	790	23,7
Кальций	92	400	180	40	250	50	170	10,0
Железо	90	110	35	30	90	20	80	5,5
Никель	20	46	20	20	65	15	6	10,8
Медь	15	20	25	5	160	10	20	32,0
Цинк	18	10	15	10	60	15	20	6,0
Магний	75	125	115	25	210	20	30	10,5
Алюминий	40	65	50	15	50	35	10	6,5
Ванадий	35	20	1,4	1,2	10	35	10	29,2
Барий	2	10	5	20	7	2	6	10,0
Марганец	1,2	1,3	2,4	0,4	2,9	0,4	0,1	29,0
Титан	5	20	0,8	0,6	1,3	1,2	1,0	33,3

Общее суммарное содержание 12 примесей для разных изучаемых проб нефти изменяется в интервале от 319 до 3556 мкг/см<sup>3</sup>, то есть в 11 раз.

Анализируемые пробы существенно разнятся по содержанию серы. Максимальное содержание серы 0,95–0,99 % в пробах № 1 (Алехинское месторождение) и № 7 (Приобское месторождение). Минимальное содержание серы (0,3–0,4 %) найдено в пробах № 4 (Красноленинское месторождение) и № 5 (Трехозерное месторождение). Разница между минимальным и максимальным содержанием серы в анализируемых пробах составляет 3,1 раза.

Еще более резко индивидуальность исследованных проб нефти проявляется при сопоставлении относительных содержаний элементов-примесей (табл. 2). В пробе № 1 отношение Mg/Ba=37,5 является максимальным по сравнению с другими пробами. В пробе № 2 максимального значения достигает отношение Mg/Zn=12,5, в пробе № 4 – отношение Ca/V=12,9, в пробе № 8 – максимальное отношение Ca/Mg=5,7. В пробе № 7 – максимальное отношение меди к суммарному содержанию примесей (Cu/Σ примесей=0,127). Пробы № 5 и 7, напротив, характеризуются минимальными отношениями Ca/Ba=2 и Ca/V=1,4, соответственно.

Таблица 2. Отличительные признаки исследованных проб нефти

Отношения концентраций примесей	Значения отношений концентраций примесей в пробах						
	№ 1	№ 2	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Mg/Ba	<b>37,5</b>	12,5	23	1,25	30	10	5
Mg/Zn	4,2	<b>12,5</b>	7,7	2,5	3,5	1,3	1,5
Ca/V	2,6	20	<b>129</b>	33	25	<b>1,4</b>	17
Ca/Ba	46	40	36	<b>2</b>	35,7	25	28
Cu/Σ <sub>примесей</sub>	0,022	0,006	0,037	0,012	<b>0,127</b>	0,031	0,017
Ca/Mg	1,2	3,2	1,6	1,6	1,2	2,5	<b>5,7</b>

Таким образом, вышеизложенные данные позволили выявить индивидуальные признаки, присущие только конкретной анализируемой пробе нефти. Примесный состав проб нефти из различных исследованных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа имеет сугубо индивидуальный характер и однозначно указывает на возможность

их идентификации с помощью современных аналитических методов. Таким образом, на примере нефтей Ханты-Мансийского автономного округа показано, что:

– для идентификации источников нефтяных загрязнений по примесям в нефтях могут быть использованы такие методы, как атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный методы анализа, а также индуктивно-связанная плазма с масс-спектрометрической или оптической регистрацией;

– идентификация проводится по количественному содержанию таких примесей в нефтях, как S, Na, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Al, V, Ba, Mn, Ti, а также по отношению содержаний некоторых из указанных примесей друг к другу и к сумме их содержаний.

### **Литература**

1. Гумеров Р.С., Абзалов Р.З., Мамлеев Р.А. Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды. Обзорная информация // Нефтяная промышленность. Борьба с коррозией и защита окружающей среды. М.: ВНИИОЭНГ, 1987. Вып. 6. 55 с.

2. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. 368 с.

3. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987. 237 с.

4. Измайлов В.В. Трансформация нефтяных пленок в системе океан-лед-атмосфера. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 90 с.

5. Ивахнюк С.Г., Митюхина А.Д., Семёнов В.В. Новая экокриминалистическая и геологоразведочная методика (МВИ) идентификации нефти и нефтепродуктов в окружающей среде: сб. матер., посв. 185-й годов. образ. СПбГТИ(ТУ). СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2013. С. 283.

6. Бегак О.Ю., Бородин А.В., Долингер В.А. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 12. С. 16–19.