

УДК 624.1

## **ФОРМИРОВАНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО МАССИВА В КАРСТОВЫХ РАЙОНАХ И МЕТОДЫ ЕГО ЛИКВИДАЦИИ**

Э.М. Соколов, Н.Г. Максимович, О.Ю. Мещерякова

*Установлено, что районы развития карстовых образований и присущая им гидросфера обладают спецификой, способствующей более интенсивному распространению загрязнения. Доказано, что в случае нефтяного загрязнения ситуация усложняется меняющимся в ходе миграции составом компонентов нефти, растворимостью и адгезией к породам.*

*Ключевые слова: карст, нефтяное загрязнение, гидросфера, сульфатный массив, гипсовое месторождение, водохранилище.*

Пермский край является регионом, где ведется активная разработка сульфатных месторождений. Известно 269 объектов гипса и ангидрита (в т.ч. 80 месторождений), которые приурочены к отложениям Кунгурского яруса нижней Перми. Государственным балансом учтены девять месторождений. Общие балансовые запасы промышленных категорий гипса и ангидрита составляют 66,6 млн т.

В районах месторождений гипса и перспективных площадей также ведутся разработка месторождений нефти и ее дальнейшая переработка, что неизбежно сопровождается техногенной миграцией нефтепродуктов в гидросфере. Это наносит существенный ущерб окружающей среде, существенно затрудняет разработку месторождений гипса, усложняет технологический процесс, негативно сказывается на качестве сырья. Эта проблема особенно актуальна для Пермского края с развитой нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью, на значительной части территории которого развиты карстующиеся породы. Высокая закарстованность массивов способствует проникновению загрязнения как по площади, так и в глубь массива.

Для понимания механизма формирования загрязнения подземных вод района необходимо было комплексно изучить его условия, для этого использовались различные методы исследований: гидрогеологические и

гидрологические, гидрогеохимические, геофизические, биологические.

При *рекогносцировочном обследовании* территории в период исследований были обнаружены места сброса нефтепродуктов в карстовую воронку, что предположительно явилось одной из причин нефтяного загрязнения подземных вод. В меженный период на берегу водохранилища обнаружен источник, вода в котором прозрачная с минерализацией  $3,4 \text{ г/дм}^3$ , содержание нефтепродуктов –  $3,74 \text{ мг/дм}^3$ . С наступлением паводка, а также летом и осенью источник затапливается и разгружается субаквально. При этом на поверхности водохранилища наблюдаются всплывание нефтепродуктов и образование нефтяных пленок. В меженный период на берегу водохранилища наблюдалось скопление нефтепродуктов в виде полосы, тянувшейся вдоль берега.

Для изучения линзы нефтепродуктов на поверхности подземных вод с 2002 по 2008 гг. проводились *режимные наблюдения уровня грунтовых вод и определение мощности слоя нефти* по скважинам СС-3 – СС-6, входящим в наблюдательную сеть за состоянием гидросферы Полазненского месторождения (рис. 1). Результаты наблюдений показывают, что уровень жидкости в скважинах практически совпадает с таковым в водохранилище, что свидетельствует об их прямой гидравлической связи. Мощность слоя нефти на поверхности подземных вод за время наблюдений колеблется в пределах  $0,3 \dots 2,4 \text{ м}$ ; данный показатель возрастает при понижении уровня водохранилища и соответственно уровня подземных вод.

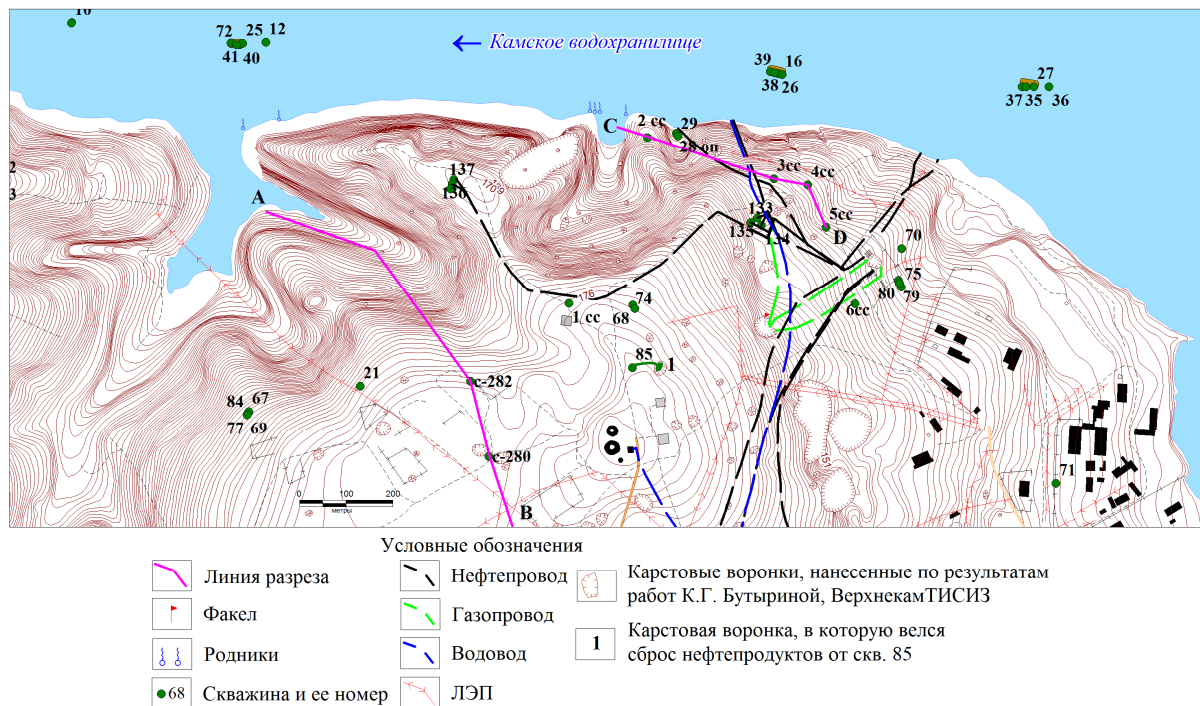
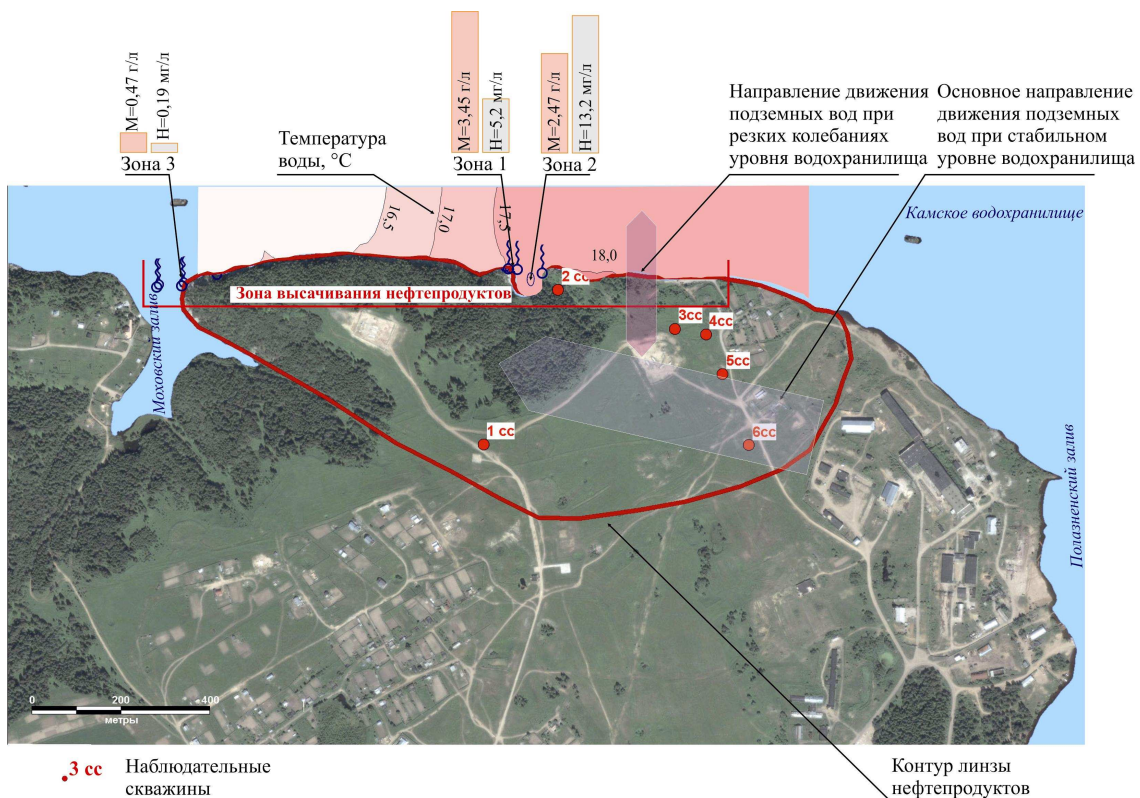


Рис. 1. Карта-схема района исследований

Для выявления зон разгрузки загрязненных подземных вод в Камском водохранилище был выполнен комплекс терморезистивометрических исследований. В ходе этих работ были выделены участки с аномальными значениями кажущегося сопротивления и температуры воды. Это позволило оконтурить места сосредоточенной разгрузки подземных вод, содержащих нефтепродукты. Изучен прибрежный участок водохранилища протяженностью около 1,5 км и шириной около 100 м. По результатам измерений были выявлены три аномальные зоны с пониженными значениями кажущегося сопротивления вод (рис. 2).



**Рис. 2. Схема загрязнения гидросферы в районе Полазненского месторождения нефти**

Результаты общего химического анализа проб воды Камского водохранилища подтвердили выводы терморезистивометрических исследований. Рост минерализации в аномальных зонах обусловлен в основном увеличением концентрации сульфатов, гидрокарбонатов и кальция. Анализ проб воды на нефтепродукты показал, что вне зон сосредоточенной разгрузки подземных вод их содержание не превышает ПДК в отличие от выявленных аномальных зон, где превышение по максимальным концентрациям нефтепродуктов составляет 165 раз. По данным гидрогеохимического опробования территории установлено, что подземные воды имеют сульфатный гидрокарбонатно-кальциевый состав.

Минерализация вод изменяется от 1,8 до 4,6 г/дм<sup>3</sup>. Водородный показатель имеет значение 6,4...7,9. Содержание макрокомпонентов изменяется в пределах (мг/дм<sup>3</sup>):  $SO_4^{2-}$  – 612...1790;  $HCO_3^-$  – 170...1281;  $Cl^-$  – 8...516;  $Ca^{2+}$  – 360...781;  $Mg^{2+}$  – 9...273;  $Na^+ + K^+$  – 5...685.

Выявлена весьма тесная корреляционная связь между ионами  $Ca^{2+}$  и  $HCO_3^-$ , а также  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , коэффициенты корреляции равны соответственно 0,63 и 0,80. Такая связь обусловлена, прежде всего, наличием карбонатных и сульфатных пород, слагающих массив. Высокий коэффициент корреляции – 0,92 – наблюдается для ионов  $Fe^{2+}$  и  $NO_2^-$ , что свидетельствует об активной микробиологической деятельности. Также наблюдается линейная связь с минерализацией следующих компонентов:  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ .

Таким образом, химический состав воды отражает состав пород, слагающих данный массив. Признаков перетоков из глубинных горизонтов не обнаружено, что важно в дальнейшем для понимания причин и механизма нефтяного загрязнения. По данным гидрохимического опробования водохранилища поверхностные воды характеризуются преимущественно гидрокарбонатно-сульфатно-натриевым, сульфатно-кальциево-гидрокарбонатным и гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатно-натриевым составами.

Минерализация находится в пределах 0,1...0,7 г/дм<sup>3</sup>. Водородный показатель имеет значения 6,1...8,7. Содержание макрокомпонентов изменяется в пределах (мг/дм<sup>3</sup>):  $HCO_3^-$  – 36...344;  $SO_4^{2-}$  – 0,9...216;  $Cl^-$  – 9...157;  $Na^+ + K^+$  – 1...105;  $Mg^{2+}$  – 1...21;  $Ca^{2+}$  – 12-96. Состав поверхностных вод Камского водохранилища за последние годы практически не изменился и не имеет признаков разгрузки из глубинных горизонтов подземных вод. Анализ проб поверхностных вод на содержание нефтепродуктов показал, что на исследованной акватории Камского водохранилища отмечается их повышенное содержание: в среднем превышения по ПДК<sub>рв</sub> в 17 раз, а ПДК<sub>в</sub> – в 8,5 раз.

Для оценки степени активности карстовых процессов были выбраны две методики расчета степени насыщенности вод сульфатом кальция: Скилмена-Мак Дональда-Стиффа (определение процента насыщения вод сульфатом кальция) и В.П. Зверева (расчет дефицита насыщения вод сульфатом кальция).

Для расчетов был взят период опробования территории за 2008 г. (с февраля по декабрь), поскольку наблюдения в данный период велись почти на протяжении всего года.

В семи из рассмотренных 48 проб вода пересыщена сульфатом кальция. Переизбыток сульфата кальция в пробах подтверждает высокую активность карстовых процессов в сульфатных породах, слагающих данный массив. Почти все подземные воды из рассмотренных проб способны растворять гипсы, процент насыщения сульфатом кальция не достиг

100 %, но значения уже близки к этому. Таким образом, можно предположить, что в настоящее время процессы растворения гипсов более пассивные, нежели ранее. По результатам вычислений чуть больше половины проб в той или иной степени насыщены сульфатом кальция, причем временная и пространственная закономерности в данном случае не просматриваются.

Связь дефицита насыщения и содержания ионов  $Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  описывается линейным уравнением с коэффициентами корреляции  $-0,45$  и  $-0,87$  соответственно, что еще раз подтверждает результаты данного метода.

Микробиологические исследования нефтезагрязненных карстуемых пород показали наличие в них активного нефтеокисляющего бактериального сообщества, а исследования подземных вод выявили наличие сульфатвосстанавливающих бактерий. Наличие нефтяной линзы на поверхности подземных вод ухудшает их кислородный режим. Дефицит водорастворенного кислорода в подземных водах вызвал появление восстановительной обстановки в подземных водах, что привело к развитию в них анаэробных бактериальных процессов. Продуктами процесса бактериальной сульфатредукции являются сероводород, который приводит к растворению сульфатсодержащих минералов, и углекислый газ, способствующий осаждению вторичного кальцита и дополнительному растворению пород. В результате это ведет к усилению карстообразовательного процесса в нефтезагрязненных водовмещающих гипсоносных породах как в аэробной, так и анаэробной геохимических обстановках одновременно.

На основании анализа результатов проведенных ранее исследований и проработки литературных источников возможность перетоков из продуктивных пластов на дневную поверхность исключается, т.к. месторождение характеризуется низкими пластовыми давлениями, а каждый продуктивный пласт перекрыт флюидоупором. В связи с этим наиболее вероятными причинами формирования линзы нефти на поверхности грунтовых вод могли стать перетоки из продуктивных пластов по аварийным скважинам и затрубному пространству дефектных скважин, сбросы нефти в карстовые воронки в первые годы эксплуатации Полазненского месторождения, аварии на нефтепроводах.

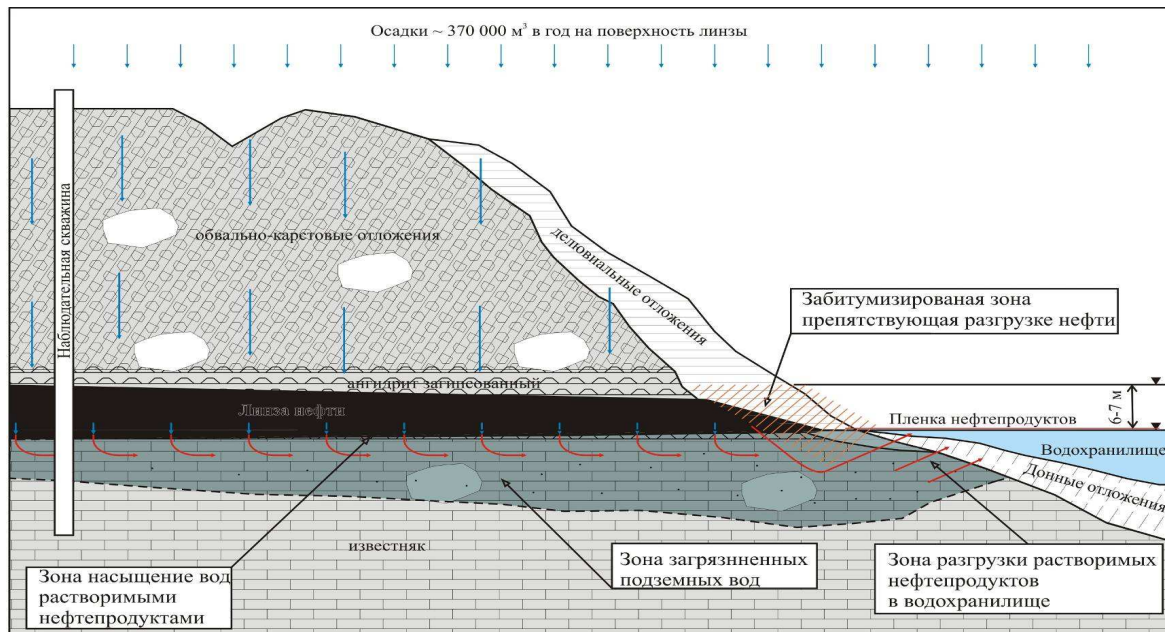
Таким образом, предложенный комплекс методов является оптимальным для выявления причин и изучения механизма нефтяного загрязнения в карстовых районах.

Проведенными исследованиями установлено, что причина загрязнения водохранилища – линза нефти мощностью 2...3 м на поверхности трещинно-карстовых вод. Источник нефти: утечки, разливы, сбросы нефти в карстовые полости, перетоки из продуктивных пластов по аварийным скважинам и затрубному пространству дефектных скважин и т.д. – (60–70-



е годы XX века). В настоящее время по данным наблюдений поступления свежей нефти не зафиксированы. По составу нефть линзы близка к составу нефти разрабатываемой залежи.

Закарстованный, в том числе и с поверхности, карбонатно-гипсовый массив (до 30 % пустотности) явился хорошим коллектором для нефти. Разрез массива представлен четвертичными отложениями, мощной толщей обвално-карстовых отложений, в которые вовлечены известняки, мергели и ангидриты, пермскими отложениями, представляющими собой переслаивание карбонатных и сульфатных пород, и каменноугольными карбонатными отложениями. На территории исследований мощность гипсово-ангидритовой толщи иренского горизонта достигает 80 м. Карст типично сульфатный. На площади развиты трещинно-карстовые, карстовые, пластовые воды. Массив имеет тесную гидравлическую связь с водохранилищем. В результате битумизации рыхлых отложений береговой зоны нефть оказалась в своеобразной гидродинамической ловушке (рис. 3).



**Рис. 3. Схема механизма загрязнения массива нефтепродуктами**

Основной механизм загрязнения вод следующий. Дождевые и талые воды (около 280 тыс. м<sup>3</sup> в год с учетом испарения на площадь линзы) инфильтруются в закарстованный массив и за счет разности плотностей фильтруются сквозь линзу. Воды загрязняются растворимыми нефтепродуктами и поступают в водохранилище. Интенсивность их поступления контролируется колебаниями уровня водохранилища, достигающими 6...7 м в год, количеством осадков, интенсивностью снеготаяния, поэтому концентрации нефтепродуктов в водохранилище крайне неравномерны по году.

Подтверждением этой модели служит то, что в период межени наблюдается разгрузка в виде родников прозрачной опалесцирующей жидкости (а не нефти) с сильным запахом углеводородов. После смешивания с водами водохранилища происходит выпадение темных нефтепродуктов, представляющих собой иловый осадок с высоким (более 90 %) содержанием серы (рис. 4).

Высокая закарстованность Полазненского полуострова обуславливает не совсем типичную картину движения подземных вод. Уровни воды в водохранилище практически соответствуют уровням подземных вод. При стабильном уровне водохранилища поток подземных вод направлен вдоль берега – вода движется из Полазненского залива в массив, при сильных колебаниях уровня – из водохранилища или в водохранилище.



***Рис. 4. Выпадение темных нефтепродуктов при разгрузке загрязненных подземных вод в Камское водохранилище***

Таким образом, особые условия района, а именно геолого-литологические особенности, техногенная нагрузка, физико-химические особенности загрязнителя привели к своеобразному механизму загрязнения подземной гидросферы территории Полазненского месторождения нефти, основными элементами которого являются формирование гидродинамических ловушек в береговой зоне и вынос подземными водами растворимых нефтепродуктов. Этот факт необходимо учитывать при внесении предложений по ликвидации или локализации нефтяного загрязнения водохранилища, которое происходит вследствие разгрузки нефтезагрязненных подземных вод.

Учитывая особенности месторождения, были предложены и разра-

ботаны методы откачки нефти по специальной технологии и интенсификации биохимической деструкции нефти, которые могут использоваться параллельно, поскольку они не исключают, а дополняют друг друга.

Полученные результаты легли в основу для разработки данных методов.

*Метод откачки нефти.* В ходе проведения работ были опробованы два варианта откачки. Первый – использована плунжерная пара глубинного штангового насоса с ручным приводом. Проведенные испытания показали возможность регулирования параметров откачки в необходимых пределах.

Второй вариант, разработанный для механизации процесса, – установка, состоящая из насоса с пневматическим приводом, спуско-подъемного механизма, компрессора, емкости для сбора нефти. Принимающая часть насоса всегда находится в слое нефти, что контролируется датчиками. Насос имеет пневматический привод. Компрессор находился на расстоянии 30 м от скважины.

В ходе промышленного эксперимента отработаны элементы технологии откачки: насосное оборудование (два варианта), датчики мощности линзы, оперативное изменение глубины погружения насоса и др. – выбран оптимальный вариант оборудования для создания установки по откачке. Опытно-промышленные работы показали реальную возможность откачки нефти из линзы без забора воды. Дебит, полученный на скважине СС-3, позволяет производить откачку нефти из линзы в значительных объемах в течение длительного времени. Таким образом, имеется возможность при решении сложной и давней экологической проблемы получить дополнительное количество товарной нефти. За время эксперимента откачено 12,05 м<sup>3</sup> нефти с обводненностью 4,73 %. Малая обводненность продукции облегчает ее транспортировку и первичную переработку.

Опытно-промышленные работы показали, что остаточная мощность слоя нефти после проведения откачки составила около 10 см, т.е. можно откачать не менее 90 % нефти из линзы.

*Метод биохимической деструкции нефти.* Для очистки пород от сорбированных нефтепродуктов и подземных вод ниже водонефтяного контакта разработан микробиологический метод. Для этого выделен консорциум аборигенных активизированных микроорганизмов, отобранных из подземных вод месторождения. В качестве источника активного нефтеокисляющего сообщества микроорганизмов использовалась нефть из линзы и нефтесборника.

Проведенные исследования показали, что выделенное микробное сообщество способно использовать углеводороды нефти для поддержания



своей жизнедеятельности и, следовательно, может быть использовано для интродукции в нефтезагрязненный массив с целью биологической очистки.

Технологическая схема применения метода следующая. Через существующие скважины активизированная культура нефтеокисляющих бактерий заливается в массив. Бактерии концентрируются на водонефтяном контакте и в последующем распространяются потоком подземных вод по нижней поверхности линзы. Кроме скважин, для заливки культуры могут использоваться карстовые воронки. Нефть, как указывалось выше, находится в гидродинамической ловушке, и водонефтяной контакт является своеобразной застойной зоной, что обеспечит высокую концентрацию биопрепарата продолжительное время. Помимо подземных вод, очистке подвергаются и водовмещающие породы, на поверхности которых находятся сорбированные нефтепродукты.

Из скважин периодически отбираются пробы для оценки эффективности деструкции нефти. По результатам их анализа могут вноситься определенные коррективы в ход опытно-промышленных работ. Данный метод предполагает использование специально выделенных из природной среды нефтеокисляющих микроорганизмов, которые не являются чужеродными для нее и не оказывают какого-либо вредного воздействия.

Для биодegradации одной тонны нефтепродуктов необходимо 70 л биопрепарата. При этом интенсивному воздействию препарата подвергаются алканы нормального и изопреноидного строения и другие наиболее подвижные водорастворимые соединения нефти, вносящие основной вклад в загрязнение Камского водохранилища. По результатам экспериментов рекомендуемая частота внесения препарата в скважину составляет 1 раз в 7–10 дней в количестве 15...20 л. За время экспериментов за счет биодegradации было удалено около 1,9 тонн компонентов нефти.

Результаты экономической оценки предлагаемого комплекса методов очистки нефтезагрязненных подземных вод и пород свидетельствуют о достаточной эффективности их применения в данных условиях. Нефтяное загрязнение накладывает экологические ограничения на разработку месторождений, поэтому применение данной технологии позволит повысить перспективность гипсоносности территории. Стоит отметить, что помимо явного положительного экологического эффекта, данный проект обладает финансовой привлекательностью.

### Список литературы

1. Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. Методы борьбы с нефтяным

загрязнением на закарстованных берегах водохранилищ // Экология урбанизированных территорий. 2009. № 4. С. 55-58.

2. Радиоактивность и инженерно-геологические особенности карстовых массивов [Электронный ресурс]/Н.Г. Максимович [и др.]// Современные проблемы науки и образования. 2011. № 4. Режим доступа: [www.science-education.ru/98-4746](http://www.science-education.ru/98-4746).

3. Катаев В. Н., Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. Типы карста Пермского края. // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2013. Вып. 1. С. 56-66.

4. Мещерякова О. Ю. Карст района Полазненского месторождения нефти Пермского края [Электронный ресурс] / Фундаментальные исследования. № 6 (часть 3). 2013. С. 628-633.

5. Шумилова О.Ю. Крупные промышленные объекты карстовых районов Пермского края // Вестник молодых ученых: материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых геологического факультета Пермского государственного университета. Пермь, 2008. С. 160-164.

6. Максимович Н. Г., Хмурчик В.Т., Мещерякова О.Ю. Опыт очистки подземных вод от нефтяного загрязнения биологическими методами Промышленная безопасность и экология. 2009. № 4 (37). С. 34-36.

7. Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. Механизм нефтяного загрязнения в районе закарстованных берегов водохранилищ и методы улучшения экологической ситуации // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов. Т.1: Гидро- и геодинамические процессы. Химический состав и качество воды: тр.: междунар. науч.-практ. конф. (26 мая – 28 мая 2009 г., Пермь). Пермь, 2009. С. 265-270.

8. Комбинированные методы очистки подземных вод от нефтяного загрязнения / Н.Г. Максимович [и др.]// Ресурсно-экологические проблемы в XXI веке: инновационное недропользование, энергетика, экологическая безопасность и нанотехнологии: материалы междунар. конф. М.; Алушта, 27 сентября-04 октября 2009 г. М.: РУДН, 2009. С. 264-267.

*Соколов Эдуард Михайлович, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой, [ecology@tsu.tula.ru](mailto:ecology@tsu.tula.ru), Россия, Тула, Тульский государственный университет,*

*Максимович Николай Георгиевич, канд. геол.-м. наук, доц., зам. директора, [ecology@tsu.tula.ru](mailto:ecology@tsu.tula.ru), Россия, Пермь, Естественнонаучный институт, Пермский государственный национальный исследовательский университет,*

*Мещерякова Ольга Юрьевна, канд. техн. наук, [ecology@tsu.tula.ru](mailto:ecology@tsu.tula.ru), Россия, Пермь, Естественнонаучный институт, Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*FORMING OIL POLLUTING SULFATE MASSIF IN KARSTIC REGIONS  
AND METHODS OF THEIR LIQUIDATION*

*E.M. Socolov, N.G. Maximovich, O.Y. Mesherykova*

*It's submitted that regions of developing karstic covens and their hydrosphere have specific, which promoting more intensive diffusion pollutants. It's demonstrated that environmental situation can be complicated because of changing oil components composition during migration, solubility and adhesion for rocks.*

*Key words: karst, oil pollutant, hydrosphere, sulfate massif, gypsum deposit, water reservoir.*

*Socolov Edward Mikhailovich, doctor of technical sciences, full professor, head of chair, [ecology@tsu.tula.ru](mailto:ecology@tsu.tula.ru), Russia, Tula, Tula State University,*

*Maximovich Nikolai Georgievich, candidate of sciences, docent, vice director, [ecology@tsu.tula.ru](mailto:ecology@tsu.tula.ru), Russia, Perm, Natural-Scientific Institute, Perm State National Research University,*

*Mesherykova Olga Yrievna, candidate of sciences, [ecology@tsu.tula.ru](mailto:ecology@tsu.tula.ru), Russia, Perm, Natural-Scientific Institute, Perm State National Research University*