**Превращения нефти в биосфере**

С. Л. Давыдова, доктор химических наук.

«Мир взбаламучен, и чистоты лишен, и красоты»

В. Шекспир

Все загрязнения, спущенные в воду, рано или поздно попадают в Мировой океан. Если эти вещества трудом разлагаются (как, например, нефтепродукты) и могут накапливаться в морских организмах, то они неизбежно повредят человеку. Состояние морей можно определить как «биологическую мину замедленного действия», часы которой отсчитывают минуты.

Использование нефти человеком, ее добыча в море и перевозка по морю — все это часто рассматривается как смертельная опасность для Мирового океана. Поэтому очень важными становятся вопросы о том, какими путями нефть попадает в воду, что с ней там происходит, как она действует на флору и фауну? Какие усилия предпринимаются правительствами и нефтяными концернами для того, чтобы сократить загрязнения морей нефтью?

К 1980 г. в мире было около 4 тыс. танкеров, которые перевозили по морю примерно 1700 млн. т нефти (около 60% ее мирового потребления). Приблизительно 450 млн. т сырой нефти (15% мировой добычи за год) поступало из месторождений, находящихся под морским дном. Сейчас за год добывается из моря и перевозится по нему более 2 млрд. т нефти. По современным оценкам Национальной академии наук США, из этого количества в море попадает 1.6 млн. т, но это лишь четвертая часть той нефти, которая в сумме попадает в море. Остальная нефть поступает с судов сухогрузов (льяльные воды, остатки горюче-смазочных материалов, случайно или намеренно сбрасываемые в воду), из природных источников, а больше всего — из городов, особенно с предприятий, расположенных на морском побережье или на реках, впадающих в море.

Пожалуй, опаснее сырой нефти изготовленные из нее нефтепродукты — бензин, дизельное топливо и другие. Опасны высокие концентрации нефти и на литорали (приливно-отливной зоне), особенно на песчаном берегу. Обычно при катастрофах танкеров нефть быстро расходится в воде, разбавляется, начинается ее разложение; углеводороды нефти могут без вреда для морских организмов проходить через их пищеварительный тракт и даже через ткани (вредных последствий для подопытных животных не было обнаружено). Интересно, что рыба часто не погибает от загрязнения; по-видимому, она может издалека чувствовать воду, загрязненную нефтью, и обходит эти районы.

Судьба нефти, попавшей в море у берега и вдали от берегов, различна. При катастрофе танкеров в открытом море не требуется каких-либо мер по борьбе с нефтью. Слой быстро разбивается волнами и ветром, а затем подвергается естественным процессам разложения. При ликвидации разливов нефти вблизи берегов приходится действовать быстро. Результат будет зависеть также и от географических и метеорологических условий на месте катастрофы. Негативным примером служит гибель танкера «Престиж», два с лишним года (2003-2005 гг.) изливавшего мазут у берегов Испании и Португалии.

Груз из потерпевшего аварию танкера стараются перекачать на другие суда, чтобы предотвратить или хотя бы уменьшить загрязнение моря. Если на море штиль или волнение невелико, аварийный танкер окружают бонами из плавающих надутых воздухом шлангов, которые препятствуют дальнейшему расплыванию нефтяного пятна и позволяют вычерпать или собрать насосами пролившуюся нефть. Существует целый ряд эффективных технических систем для сбора разлившейся нефти, но они могут работать лишь при сравнительно спокойном море.

Различные фирмы и госпредприятия стран мира разработали системы, которые можно будет применять и в штормовую погоду. Действию этих механических систем помогают химические средства, так называемые диспергаторы. С их помощью можно добиться разделения сплошного слоя на мелкие капли, которые вскоре исчезают с поверхности. Пытаются также сжигать разлившуюся нефть или засыпать ее известью, песком и другими веществами, захватывающими ее и погружающимися вместе с ней на дно. Успех этих методов пока ограничен.

Основная часть попадающей в море нефти поступает из городов, с промышленных предприятий, стоящих на берегах морей и рек, этих поступлений до 40%. Еще 26% нефти попадает в океан с буровых установок и танкеров, и лишь седьмая часть этого количества — в результате аварий. Для безопасности пустые танкеры при порожнем рейсе требуется заливать морской водой в качестве балласта (раньше эту смешанную с остатками нефти воду просто сливали за борт!). Теперь международными соглашениями, достигнутыми в рамках ООН, установлены запретные зоны, где не разрешается сбрасывать воды в море; указаны также максимально допустимые количества таких вод и для тех районов, где их сброс разрешен. Смесь воды с нефтью откачивается в специальный танк, где нефть отделяется, а вода, ставшая почти чистой, сбрасывается в море. Оставшуюся в танке нефть смешивают с новым грузом нефти. Эта система сейчас внедрена на 80% мирового парка танкеров. Благодаря ей океаны избавлены от возможного загрязнения 5 млн. т нефти ежегодно.

Иная картина представляется при загрязнении нефтью почвы. Попадая на земную поверхность, нефть оказывается в качественно новых условиях: из сугубо анаэробной обстановки с очень замедленными темпами геохимических процессов она попадает в аэрированную среду, в которой помимо абиотических огромную роль играют биогеохимические факторы и прежде всего деятельность микроорганизмов. Будучи субстанцией, состоящей из множества соединений, нефть деградирует медленно. Процессы окисления одних структур ингибируются другими структурами, трансформация отдельных соединений происходит по пути приобретения форм, в дальнейшем трудно окисляемых. Разрушение товарных нефтепродуктов осуществляется путем химического окисления и биогенного разложения (соотношения и скорости этих процессов зависят от условий среды).

Вклад процессов химического окисления в разрушение нефтепродуктов различен, и ввиду особенностей механизмов биогенного и химического окисления ряды устойчивости углеводородов разных классов в этих процессах не совпадают. Так, скорость биодеградации углеводородов изменяется в порядке: алканы > ароматические углеводороды > циклопарафины. Скорость химического окисления, например, у алканов меньше, чем у парафинов, тогда как у ароматических углеводородов она больше, чем у циклопарафинов. Нефтяные вещества сорбируются горными породами (грунтами) и почвами в еще жидкой фазе. Преимущественно происходит сорбция полярных компонентов нефтяных веществ (нафтеновые кислоты, смолы, асфальтены). Способность углеводородов сорбироваться твердыми породами понижается в последовательности: олефины > ароматические циклопарафины > парафины. Количество сорбированных нефтяных углеводородов в единице объема грунта зависит от общего свободного объема капилляров, то есть от гранулометрического состава и влажности самого грунта.

В природных условиях среди многочисленных минеральных образований различного происхождения наибольшую роль в адсорбционных процессах выполняют глинистые минералы. Это слоистые и слоистоленточные алюможелезомагниевые силикаты, цеолиты и кремнеземы. Наибольшая сорбционная способность у монтмориллонита (площадь внешней и внутренней поверхности S = 800 м2/г) и гидрослюды (S = 150 м2/г), более слабая — у каолинита (S = 90 м2/г) и песчаных и карбонатных пород.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Уровни загрязнения почвы  нефтепродуктами | | |
| Уровень загрязнения,г | Общее содержание нефтепродуктов | |
| мг/кг | % |
| Фоновый | До 100-500 | До 0.01-0.05 |
| Низкий | 500-1000 | 0.05-0.1 |
| Умеренный | 1000-5000 | 0.1-0.5 |
| Средний | 5000-10000 | 0.5-1.0 |
| Высокий | 10000-50000 | 1.0-5.0 |
| Очень высокий | больше 50000 | больше 5.0 |

Наличие трещин в грунтах значительно понижает величину их насыщенности углеводородами, так как ширина трещин значительно больше размеров пор и каналов. Именно трещины ответственны за массовое перемещение углеводородов из пор и каналов под действием диффузионных процессов. Диффузия — одна из форм массопереноса вещества, которая продолжается даже после прекращения процесса фильтрации нефти.

Химические процессы в почвенном слое зависят от типа почв (песчаная, супеси, суглинки), их происхождения (естественное, техногенное), климатической зоны (температура, количество осадков), состава нефтепродуктов (летучие, жидкие, вязкие, твердые). Для различных природных условий рекомендуются следующие верхние пределы безопасного уровня загрязнения: мерзлотнотундрово-таежные районы — низкие загрязнения (до 1000 мг/кг); таежно-лесные районы — умеренное загрязнение (до 5000 мг/кг); лесостепные и степные районы — среднее загрязнение (10000 мг/кг).

В интервале загрязнений между нижним и верхним безопасными уровнями негативные процессы в связи с загрязнением почвогрунтов нефтепродуктами уже ощутимы, но они еще не приводят к необратимым явлениям в окружающей среде. Растительность постепенно восстанавливается, вторичное загрязнение вод не достигает ПДК, процессы биодеградации нефтепродуктов проходят относительно быстро и специальных рекультивационных мероприятий не требуется.

Нефтяное загрязнение поверхностных вод является тем техногенным фактором, который влияет на формирование и протекание гидрохимических и гидрологических процессов в морях, океанах и внутренних бассейнах, изменяя фоновое состояние природной среды. Атмосфера способствует испарению летучих фракций нефти. Они подвергаются атмосферному окислению и переносу и могут вернуться на землю или в океан. Местом контакта атмосферы с морскими водами является поверхностный микрослой, в котором происходит концентрированно углеводородов. Это объясняется их свойствами, прежде всего несколько меньшей плотностью по сравнению с плотностью воды (морской) и незначительной водорастворимостью. Осуществляется и постоянный отток нефтяных углеводородов из поверхностного микрослоя путем испарения легких фракций и с брызгами, а также оседанием за счет комочков нефти.

В пределах водной толщи нефтяные продукты могут присутствовать в виде раствора, эмульсий или полутвердых частиц. Основное поступление нефти в водную толщу происходит через поверхность, поэтому вблизи поверхности ее концентрация выше. Концентрация растворимых или диспергированных нефтяных углеводородов в верхних 10 м океана сильно меняется в зависимости от места отбора проб. Предполагают, что существует фон в несколько миллиграммов на литр, характерный для большей части Атлантического, Тихого и Индийского океанов, и с несколько более высокой концентрацией в Средиземном и Балтийском морях. Часть нефтепродуктов достигает дна, и общие концентрации в донных отложениях меняются от 1 мкг/г (в осадках глубоких океанских и арктических районов) до 60000 мкг/г в активной зоне просачивания.

В отложениях незагрязненных прибрежных районов и окраинных морей концентрации углеводородов не менее 70 мкг/г, в то время как в загрязненных районах до 1000 мкг/г. Очень важно выявить основные масштабы загрязнения природных вод нефтепродуктами и их соотношение с объемами добываемых и транспортируемых нефтей и продуктов их переработки. Относительно удовлетворительная обстановка характеризует реки Европейской России, относящиеся к бассейнам Баренцева, Белого, Балтийского, Черного и Азовского морей, где концентрации нефтепродуктов превышают ПДК лишь в 2-3 раза.

Несмотря на актуальность изучения многочисленных факторов техногенного углеводородного загрязнения подземных вод, до настоящего времени еще не накоплено достаточно полной и обобщенной информации о количественной стороне этого сложного и весьма негативного для природных сред гидрогеохимического процесса. Судить о реальных содержаниях техногенных углеводородов в ближайших от земной поверхности горизонтах подземных вод можно только на основании косвенных данных. Определить величину потерь нефтепродуктов на фильтрацию через грунты к зеркалу грунтовых вод — весьма сложная задача. Потери оценивают в 0.1-0.5% от объема перевалки нефтепродуктов.

Объемы и концентрации жидких техногенных углеводородов в их локальных «залежах» варьируют в широких пределах, часто достигая значительных величин. При этом жидкие профильтровавшиеся нефтепродукты могут заполнять все поровое пространство горных пород верхней части первого от земной поверхности водоносного горизонта. Что касается концентраций углеводородов ниже зеркала грунтовых вод, то они определяются сочетанием различных свойств рассматриваемых веществ-загрязнителей, водовмещающих пород и собственно подземных вод. Наиболее опасные, токсичные группы нефтяных углеводородов мигрируют с грунтовыми водами на большие расстояния, загрязняя при этом и поверхностные воды, и глубокие горизонты подземных вод. Концентрации растворенных, эмульгированных и тяжелых компонентов нефтепродуктов могут составлять десятки и даже сотни миллиграмм в литре.

Миграция нефти и нефтепродуктов в водной среде осуществляется в пленочной, эмульгированной и растворенной формах, а также в виде нефтяных агрегатов. При попадании нефти в воду сразу же образуется поверхностная пленка, которая подвергается множеству физических, химических, биохимических и механических процессов. Это прежде всего испарение, эмульгирование, растворение, окисление, биодеградация и осаждение. Учитывая постоянно возрастающие масштабы нефтяного загрязнения и его распределения в поверхностных водах, решение стараются найти в самоочищающей способности водоемов. Понятие самоочищения включает совокупность всех природных процессов, обусловливающих распад и трансформацию загрязняющих веществ и восстановление первоначальных свойств и состава водной среды. Оценку самоочищения дают по отношению к легко окисляемому органическому веществу, определяемому по показателям БПК (биологическое потребление кислорода) или ХПК (общее химическое потребление кислорода).

При попадании нефти в воду одним из начальных процессов самоочищения водоема является испарение. Оно касается, в основном, летучих фракций нефти. Наиболее интенсивно этот процесс идет в первые часы. Уже через 0.5 часа после попадания нефти на водной поверхности летучих ее соединений не остается. К концу первых суток испаряется 50% летучих соединений, содержащих C13 и C14, к концу третьей недели — 50% соединений C17. При температуре 20-22°С испаряется до 80% технического бензина, 22% керосина, до 15% нефти и до 0.3% мазута. В целом потери при испарении составляют до 2/3 от всей массы разлитой по водной поверхности нефти.

Скорость испарения зависит от плотности нефти или нефтепродукта, температуры среды и степени растекания на водной поверхности. Чем быстрее растекается нефть, тем быстрее она испаряется, ветер и течения увеличивают горизонтальные размеры нефтяного пятна и также способствуют испарению.

В связи с процессом испарения нефтяных углеводородов (частично и с растворением в воде) плотность и вязкость нефтяной пленки постепенно увеличиваются, поверхностное натяжение уменьшается, растекание прекращается. Волны и течения вызывают развитие турбулентных движений, и нефтяная пленка распадается на отдельные капли. Нефть быстро абсорбирует воду (до 80% ее объема) и формирует эмульсию типа «вода в нефти». Это зависит от ветра, волнения, вертикальной турбулентности, температуры воды, наличия взвесей и твердых частиц. Помимо эмульсии «вода в нефти» образуется эмульсия типа «нефть в воде», особенно при участии диспергирующих химических соединений. Происходит образование мельчайших капель нефти, что резко увеличивает поверхность раздела сред и способствует ускорению процессов разрушения нефтяных углеводородов. Размер агрегатов колеблется от миллиметра до сантиметра, под действием сил тяжести они оседают на дно. В их состав входят в основном парафиновые и ароматические углеводороды, и эти очень стойкие образования существуют годами.

Нефть и нефтепродукты, попавшие в водную среду, подвергаются воздействию многочисленных процессов, направленных на их разрушение. Наиболее значимые из них — химические, микробиологические, биохимические процессы, в основе которых лежат окислительно-восстановительные, фотохимические и гидролитические реакции.

Фотометрические превращения загрязняющих веществ осуществляются в природной среде под действием ультрафиолетовой составляющей ( = 310 нм) при участии свободных радикалов — соединений, имеющих неспаренный электрон и находящихся в возбужденном состоянии. Свободнорадикальный механизм трансформации загрязняющих соединений в водной среде наиболее характерен для самоочищения в водоемах.

Распад и синтез в воде осуществляются и с участием ферментных реакций, в которых металлы с переменной валентностью активизируют действие растворенного кислорода. Окислительные свойства кислорода усиливаются в протонной среде, где есть возможность одновременного переноса электрона и связывания образующегося кислородного аниона с ионом водорода или с ионами металла (Fe, Cu). Биохимическое окисление нефти и нефтепродуктов осуществляется благодаря наличию в морской среде и донных отложениях микроорганизмов, способных утилизировать органические соединения, используя их в качестве источника углерода и энергии.

Максимальный диапазон естественного изменения рН в морской среде составляет 2 единицы, тогда как в поверхностных водах речных систем этот диапазон может быть шире. Оптимальные значения рН для благоприятного разложения составляют 6.0-7.5. Отрицательное влияние на скорость биодеградации нефтяных углеводородов оказывает рост солености водной среды: при изменении солености на 1%, период их полураспада изменяется на 20 часов. Для морского региона изменения солености незначительны, резкие градиенты наблюдаются только в зонах влияния речного стока и таяния снега. При сравнении влияния перечисленных факторов на деструкцию нефтяных углеводородов отмечают, что влияние температурного фактора намного больше, чем влияние рН и солености. Изменения периода полураспада нефтей зависят от температуры в 25 раз больше, чем от рН, и в 8 раз больше, чем от изменения солености.

Химические процессы в окружающей среде с участием нефти и нефтепродуктов многочисленны и многогранны, особенно с учетом одновременного их протекания и взаимодействия в трех сферах — почва, вода, воздух. В результате деятельности человека в окружающую среду помимо нефтепродуктов попадает около 40 тыс. различных химических веществ, и нельзя предсказать, как они прореагируют между собой в природе. Такая неопределенность заставляет экологов сделать вывод: пока не начались катастрофические события и опасные экологические нарушения, мы не ощущаем на себе давления, которое могло бы побудить нас вовремя принять срочные меры. Но хотелось бы, чтобы пессимистический прогноз французского океанолога Жака Ива Кусто о том, что «к концу XXI в. жизнь в океане вообще прекратится», не оправдался.