

УДК 536.248-032.32(571.6)

С.И. Мазухина, В.А. Маслобоев, К.В. Чудненко, В.В. Максимова

## Результаты моделирования взаимодействия "вода – нефть" в морских и речных системах Дальнего Востока

S.I. Mazukhina, V.A. Masloboev, K.V. Chudnenko, V.V. Maksimova

### Results of modeling of interactions of "water – oil" in sea and river systems of the Far East

**Аннотация.** С помощью физико-химического моделирования (ПК "Селектор") проведены исследования, позволившие установить особенности взаимодействия нефти с морскими и пресными водами Дальнего Востока. Результаты моделирования подтвердили закономерности, установленные ранее на объектах Мурманской области, но были выявлены и некоторые различия, связанные с условиями формирования химического состава дальневосточных вод. Разработанные модели могут быть использованы для прогноза последствий разлива нефти в морских и речных водах Дальнего Востока.

**Abstract.** Using physical-chemical modeling (Selector software package, Chudnenko, 2010) the investigations identified the features of interactions of oil with sea and fresh waters on objects of the Far East have been performed. The results of the modeling have confirmed the patterns found on objects of the Murmansk region but there have been some differences connected with conditions of the Far East waters chemical composition formation. The developed models can be used for the forecasting of consequences of oil spills in sea and river waters of the Far East.

**Ключевые слова:** физико-химическое моделирование, ПК "Селектор", Охотское и Японское (Амурский залив) моря, река Раздольная, река Юрьева, разливы нефти

**Key words:** physical-chemical modeling, software Selector, the Okhotsk and Japanese (Amur Bay) Seas, the Razdolnaya River, the Yuryeva River, oil spills

#### 1. Введение

Нефть и нефтепродукты, поступающие в окружающую среду при добыче, переработке, транспортировке, аварийных ситуациях, являются источником серьезной экологической опасности. Наиболее опасны воздействия такого типа загрязнителей на гидрогеологическую среду морских и речных бассейнов в связи с мобильностью водной фазы и ее важностью в обеспечении условий, необходимых для протекания всех жизненно важных процессов.

Результаты мониторинга загрязнения морских вод и донных отложений прибрежных районов морей Российской Федерации наиболее развитых урбанизированных территорий по гидрохимическим показателям свидетельствуют, что качество воды изменяется от "умеренно-загрязненной" до "загрязненной". Характеристики загрязнений вод в условиях Крайнего Севера изучены нами на примере Кольского залива Баренцева моря (Калинников и др., 2013). Построена термодинамическая модель взаимодействия нефтепродуктов и природных вод, адаптированная к условиям Мурманской области и позволяющая оценивать экологическую обстановку и прогнозировать негативное воздействие разливов нефти и нефтепродуктов. На основании результатов мониторинга морских вод Кольского и Кандалакшского заливов (2011-2012 гг.) и сопоставлении составов вод заливов и Мирового океана показано, что содержание Ni, Cu, Zn в водах заливов на несколько порядков выше, чем в водах океана. Имеющиеся гидрохимические анализы были использованы при моделировании ионного состава поверхностных и придонных морских вод. Рассмотрены особенности взаимодействия нефти с морскими и пресными водами. Установлены как сходства, так и различия в проявлении взаимодействия "вода – нефть" в морских и пресных системах:

- возникновение окислительно-восстановительного барьера;
- изменение значений pH;
- образование органокомплексов и состав новообразованных фаз.

Результаты расчетов свидетельствуют об экологическом неблагополучии района Кандалакшского залива, соседствующего с нефтебазой. Сделан вывод о том, что изменение окислительно-восстановительных условий в морских водах происходит при меньших, чем в речных водах, концентрациях нефти.

Во многом подобные процессы наблюдаются и в гидрогеологических бассейнах Дальнего Востока, где в 2012 г. ухудшилось качество вод в Амурском и Уссурийском заливах, а также в заливе Находка с переходом от степени "загрязненные" к степени "грязные" (Обзор состояния..., 2013). При этом приоритетными загрязняющими веществами являются нефтяные углеводороды, однако

концентрация фенолов, СПАВ, тяжелых металлов, пестицидов также очень значительна и часто превышает допустимые нормативы.

Цель данной работы – продолжить исследование взаимодействие "нефть – вода" на гидрогеологических объектах Дальнего Востока, для которых имеется достаточно надежный набор составов вод и гидрогеохимических параметров (Грамм-Осинов и др., 2001; Савченко и др., 2009; Аникеев и др., 1991).

## 2. Метод исследования

В последние три десятилетия, благодаря использованию термодинамического моделирования, достигнуто более глубокое понимание и объяснение процессов, которые связаны с физико-химическим взаимодействием в основополагающей для земной коры системе "вода – порода – газ – органическое вещество" (Вернадский, 2003). К одному из наиболее важных результатов этой области науки относится формулирование (Helgeson et al., 1993) и развитие (Price, DeWitt, 2001) концепции гидролитического диспропорционирования органического вещества (ОВ) – hydrolytic disproportionation at ion of organic matter (HDOM). Гидролитическое диспропорционирование – это процесс химического взаимодействия ОВ с водой. ОВ окисляется водой, которая в этом процессе является одновременно и окислителем, и восстановителем с образованием органических компонентов различной степени окисления углерода на пути к полному термодинамическому равновесию с конечными продуктами  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{\text{ТВ}}$ . Образование значительного количества органических кислот – ключевая идея концепции (HDOM). Образуются органические кислоты – активные участники многих гидрогеохимических процессов.

Основным инструментом исследования морских систем был выбран программный комплекс "Селектор" (Чудненко, 2010), позволяющий проводить изучение физико-химических процессов реальных природных объектов. Именно с его помощью были построены адекватные модели эволюции природных вод Кольского полуострова (Калинников и др., 2013).

## 3. Объекты исследования

Объектами исследования были выбраны Дальневосточные моря – Охотское и Японское (Амурский залив) и реки Раздольная и Юрьева.

Амурский залив ( $\text{pH} = 8,1$ ) представляет собой северо-западную часть залива Петра Великого. В северной части в него впадает река Раздольная – наиболее значительная водная артерия Южного Приморья. Воды реки Раздольной ( $\text{pH} = 7,02$ ) относятся к гидрокарбонатному классу. Присутствие пресноводного стока в Амурский залив накладывает свое влияние на соотношения главных солеобразующих ионов. Химический состав воды залива рассчитан из солености 27,41 ‰ (Грамм-Осинов и др., 2001). Химический состав залива и реки указаны в работах (Савченко и др., 2009; Аникеев и др., 1991).

Река Юрьева является одной из рек, расположенных на острове Парамушир, одном из крупных островов Курильской гряды. В долине реки расположен крупный очаг разгрузки термальных вод, представленные Верхне-Юрьевскими термальными источниками (ВЮТИ).

Воды ВЮТИ высокотемпературные (42,0–85,5 °С), высокоминерализованные (до 14 г/л), ультракислые ( $\text{pH} < 2$ ). Температура воды в реке ниже разгрузки возрастает до 44,3 °С (исток – 8 °С), а к устью уменьшается до 18 °С (Колачева, Котенко, 2013). На протяжении 3 км река не принимает почти никаких притоков и впадает в Охотское море прозрачным зеленоватым потоком (Савченко и др., 2008). Химический состав морской воды Охотского моря рассчитан из солености 32,74 ‰. Химический состав реки Юрьевой и Охотского моря взяты из работы (Савченко и др., 2008).

## 4. Результаты и обсуждение

В ходе проведенного исследования решены следующие поставленные задачи:

1. По аналитическим данным созданы термодинамические модели пресных и морских вод.
2. Изучены различные сценарии взаимодействия морской и пресной воды (1000 кг) с нефтью (100 г), где количество нефти учитывалось в зависимости от степени взаимодействия –  $10^{\xi}$ . В моделях  $\xi$  изменялась от 3 до –2, что соответствовало изменению содержания нефти от 0,1 мг/л до 10 г/л в системе "вода – нефть". Состав нефти (масс %): С – 86, Н – 13 (Эрих, 1969). Все расчеты проведены при 25 °С и  $P = 1$  бар.

Исследования проводились при следующих допущениях:

1. Взаимодействие воды (морской, речной) с нефтью происходит в закрытых относительно атмосферы условиях. В природных системах это может соответствовать постоянному подтоку нефти в водную среду.
2. Конечные продукты разложения нефти –  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .
3. Расчеты выполнялись с азотфиксацией (т.е. с образованием в восстановительных условиях  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ ) и без нее.

Основные полученные результаты представляют следующие положения.

Образование окислительно-восстановительного барьера в различных водоемах меняется весьма существенно: в морских системах для Охотского моря  $\xi = 0,19$ , Амурского залива  $\xi = 0,18$ , что отличается от значений, полученных ранее для Кольского и Кандалакшского заливов ( $0,1 < \xi < 0,08$ ).

Оценка пресных вод реки Раздольной ( $\xi = 0,07$ ) аналогична тем данным, что получены для пресных водоемов Кольского края. Низкое значение pH реки Юрьевой (pH = 2,21) обусловлено высоким содержанием растворенной серы, поступающей в реку с гидротермальными водами. В результате химических взаимодействий образуется буферная зона серной кислоты. Изменение окислительно-восстановительных условий происходит при  $\xi = -0,7$  (рис. 1, 2), что доказывает уникальность данного природного объекта.

Концентрации органокомплексов  $\text{CaCH}_3\text{COO}^+$ ,  $\text{MgCH}_3\text{COO}^+$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}^0$  в морских водах выше на 2 порядка, чем в реках.

Изменение окислительно-восстановительных условий оказывает влияние на формирование газовой фазы и новообразованных твердых фаз. В восстановительных условиях происходит образование атмосферы состава  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S-CO}_2$  (рис. 3, 4). В твердой фазе выпадают  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ , карбонаты (Охотское море) (рис. 5а, 5б); помимо  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$  происходит образование самородной серы, алюмосиликатов (река Юрьева) (рис. 6).

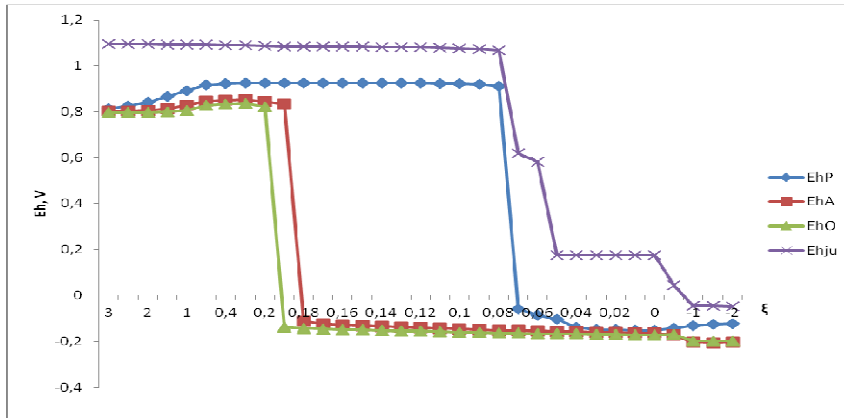


Рис. 1. Изменение значений Eh: P – р. Раздольная; А – Амурский залив; О – Охотское море; Ju – река Юрьева

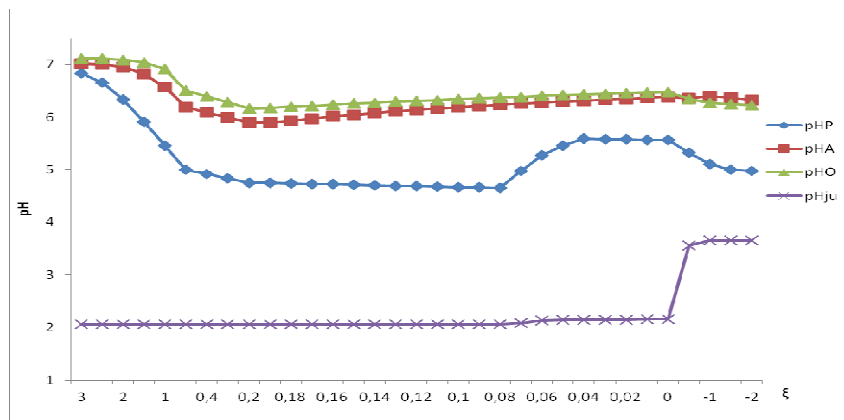


Рис. 2. Изменение значений pH: P – р. Раздольная; А – Амурский залив; О – Охотское море; Ju – река Юрьева

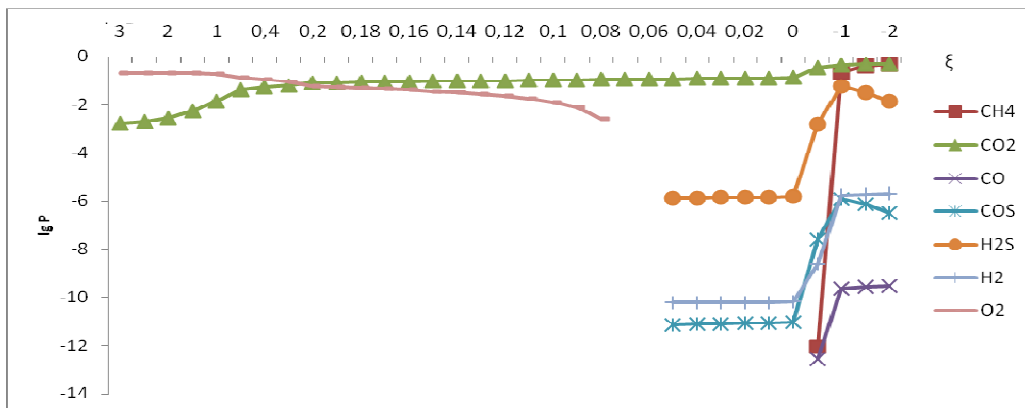


Рис. 3. Река Юрьева, газовая фаза; P – парциальное давление

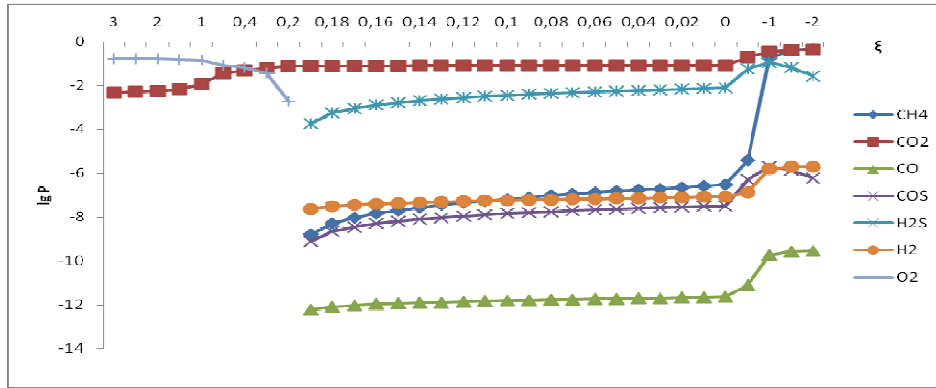


Рис. 4. Охотское море, газовая фаза; P – парциальное давление

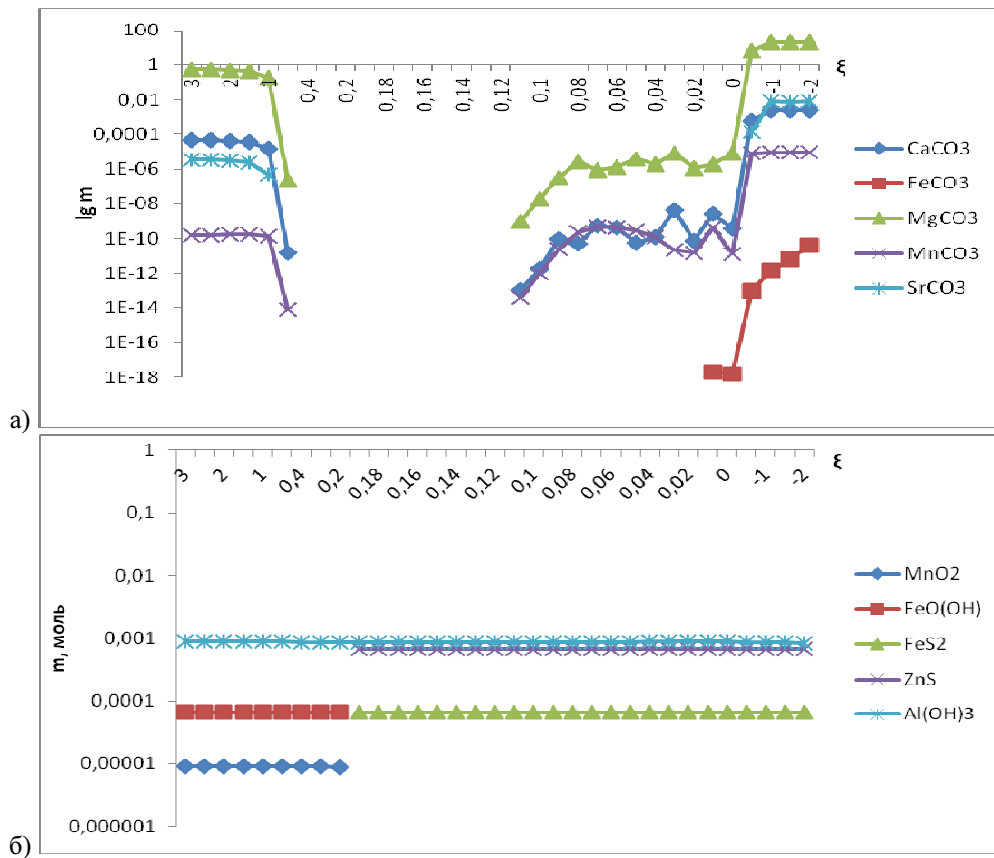


Рис. 5. Изменение состава твердых фаз в системе "вода – нефть" (Охотское море)

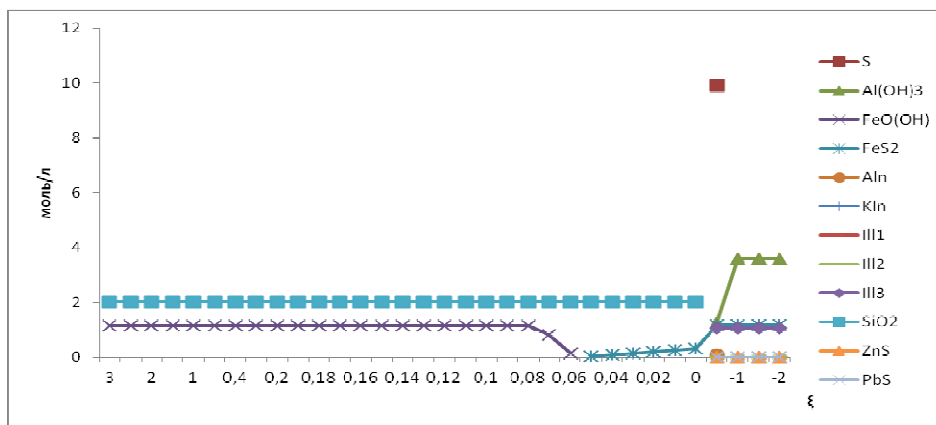


Рис. 6. Изменение состава твердых фаз в системе "вода – нефть" (река Юрьева), моль

## 5. Заключение

Анализ результатов моделирования подтвердили закономерности, установленные на объектах Мурманской области. Вместе с тем, были выявлены и некоторые различия в условиях образования органокомплексов, которые формируются в морских водах дальневосточных морей при  $0,19 < \xi < 0$ , в реке Юрьевой при  $\xi = -0,6$ ; в условиях Крайнего Севера –  $0,1 < \xi < 0$  в морских водах и  $0,01 < \xi < 0$  – в пресных. Такие расхождения не повлияли на основной вывод о том, что изменение окислительно-восстановительных условий в морских водах при одинаковых соотношениях "вода – нефть" происходит при меньших, чем в речных водах, концентрациях нефти, и соответствующее значение pH для морских вод больше, чем для пресных вод.

## Литература

- Helgeson H.C., Knox A.M., Owens C.E., Shock E.L.** Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V. 57. P. 3295-3339.
- Price L.C., DeWitt Ed.** Evidence and characteristics of hydrolytic disproportionation of organic matter during metasomatic processes. *Geochem. et Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65, N 21. P. 3791-3826.
- Аникеев В.В., Горячев Н.А., Лапин И.А. и др.** Поведение тяжелых металлов при смешении речной и морской вод. Влияние гуминовых и фульвокислот на миграцию Fe, Mn, Zn, Cu, Cd и Pb в эстуарии р. Раздольная-Амурский залив. *Геохимия*. 1991. № 7. С. 1642-1851.
- Вернадский В.И.** История природных вод. М., Наука, 2003. 750 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст И.П.** Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968. 368 с.
- Грамм-Осипов Л.М., Савченко А.В., Грамм-Осипова В.Н.** Физико-химическое моделирование поведения кобальта и ртути на геохимическом барьере река – море. *ДАН*. 2001. Т. 380, № 4. С. 523-528.
- Калинников В.Т., Мазухина С.И., Маслобоев В.А. и др.** Особенности взаимодействия "нефть – вода" в морских и пресных водах. *ДАН*. 2013. Т. 449, № 5. С. 535-538.
- Колачева Е.Г., Котенко Т.А.** Химический состав вод и условия формирования Верхне-Юрьевских термальных источников (о. Парамушир, Курильские острова). *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2013. № 2. Вып. 22. С. 65-68.
- Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2012 год. Под ред. Ю.А. Израэля, М., Росгидромет, 2013. 178 с. URL: <http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2012.pdf>.
- Савченко А.В., Грамм-Осипов Л.М., Марьяш А.А.** Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов при смешении кислой речной воды (река Юрьева) с морской водой. *Океанология*. 2008. Т. 4, № 4. С. 520-526.
- Савченко А.В., Грамм-Осипов Л.М., Марьяш А.А.** Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов (As, V, Cr, Co, Hg) при смешении речной и морской вод (система "река Раздольная – Амурский залив"). *Океанология*. 2009. Т. 4, № 1. С. 45-52.
- Чудненко К.В.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академическое изд-во "ГЕО", 2010. 287 с.
- Эрих В.Н.** Химия нефти и газа. М., Химия, 1969. 284 с.

## References

- Anikeev V.V., Goryachev N.A., Lapin I.A. i dr.** Povedenie tyzhelyih metallov pri smeshenii rechnoy i morskoy vod. Vliyanie guminovyih i fulvokislot na migratsiyu Fe, Mn, Zn, Cu, Cd i Pb v estuarii r. Razdolnaya-Amurskiy zaliv [The behavior of heavy metals by mixing sea and river water. Influence of humic and fulvic acids migration of Fe, Mn, Zn, Cu, Cd and Pb in the estuary of Razdolnaya-Amur Bay]. *Geohimiya*. 1991. N 7. P. 1642-1851.
- Vernadskiy V.I.** Istoriya prirodnyih vod [History of nature water]. М., Nauka, 2003. 750 p.
- Garrels R.M., Krayst I.P.** Rastvoryi, mineralyi, ravnovesiya [Solutions, minerals, balance]. М., Mir, 1968. 368 p.
- Gramm-Osipov L.M., Savchenko A.V., Gramm-Osipova V.N.** Fiziko-himicheskoe modelirovanie povedeniya kobalta i rtuti na geohimicheskom barere reka – more [Physico-chemical modeling of the behavior of cobalt and mercury on the geochemical barrier river – sea]. *DAN*. 2001. Т. 380, N 4. P. 523-528.
- Kalinnikov V.T., Mazuhina S.I., Masloboev V.A. i dr.** Osobennosti vzaimodeystviya "neft – voda" v morskikh i presnyih vodah [Features of interaction "oil – water" in marine and fresh waters]. *DAN*. 2013. Т. 449, N 5. P. 535-538.
- Kolacheva E.G., Kotenko T.A.** Himicheskiy sostav vod i usloviya formirovaniya Verhne-Yurevskih termalnyih istochnikov (o. Paramushir, Kurilskie ostrova) [The chemical composition of the water and conditions of

the Verhne-Yu'evskih thermal sources (Paramushiro, Kuril Islands)]. Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle. 2013. N 2. Vyip. 22. P. 65-68.

Obzor sostoyaniya i zagryazneniya okruzhayushey sredy v Rossiyskoy Federatsii za 2012 god [Review of state and pollution of the environment in the Russian Federation for 2012]. Pod red. Yu.A. Izraelya, M., Rosgidromet, 2013. 178 p. URL: <http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2012.pdf>.

**Savchenko A.V., Gramm-Osipov L.M., Maryash A.A.** Fiziko-himicheskoe modelirovanie povedeniya mikroelementov pri smeshenii kisloy rechnoy vody (reka Yureva) s morskoy vodoy [Physico-chemical modeling of the behavior of trace elements by mixing acidic river water (River Yur'eva) with sea water]. Okeanologiya. 2008. T. 4, N 4. P. 520-526.

**Savchenko A.V., Gramm-Osipov L.M., Maryash A.A.** Fiziko-himicheskoe modelirovanie povedeniya mikroelementov (As, V, Cr, Co, Hg) pri smeshenii rechnoy i morskoy vod (sistema "reka Razdolnaya – Amurskiy zaliv") [Physico-chemical modeling of the behavior of trace elements (As, V, Cr, Co, Hg) by mixing sea and river water (the system "River Razdolnaya – Amur Bay")]. Okeanologiya. 2009. T. 4, N 1. P. 45-52.

**Chudnenko K.V.** Termodinamicheskoe modelirovanie v geohimii: teoriya, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozheniya [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, Akademicheskoe izd-vo "GEO", 2010. 287 p.

**Erih V.N.** Himiya nefi i gaza [Oil and gas chemistry]. M., Himiya, 1969. 284 p.

### Информация об авторах

**Мазухина Светлана Ивановна** – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, канд. хим. наук, зав. лабораторией, e-mail: [mazukhina@inep.ksc.ru](mailto:mazukhina@inep.ksc.ru)

**Mazukhina S.I.** – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Cand. of Chem. Sci., Head of Laboratory, e-mail: [mazukhina@inep.ksc.ru](mailto:mazukhina@inep.ksc.ru)

**Маслобоев Владимир Алексеевич** – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, директор, д-р техн. наук; профессор кафедры геоэкологии Апатитского филиала МГТУ, e-mail: [masloboev@ksc.ru](mailto:masloboev@ksc.ru)

**Masloboev V.A.** – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Director, Dr of Tech. Sci.; Professor of Geoecology Department MSTU Apatity Branch, e-mail: [masloboev@ksc.ru](mailto:masloboev@ksc.ru)

**Чудненко Константин Вадимович** – Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, д-р геол.-мин. наук, зав. лабораторией, e-mail: [chud@igc.irk.ru](mailto:chud@igc.irk.ru)

**Chudnenko K.V.** – A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Dr of Geol. & Miner. Sci., Head of Laboratory, e-mail: [chud@igc.irk.ru](mailto:chud@igc.irk.ru)

**Максимова Виктория Вячеславовна** – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, и.о. мл. науч. сотрудника, e-mail: [maximova@inep.ksc.ru](mailto:maximova@inep.ksc.ru)

**Maksimova V.V.** – Institute of North Industrial Ecology Problems (INEP) KSC RAS, Acting Junior Researcher, e-mail: [maximova@inep.ksc.ru](mailto:maximova@inep.ksc.ru)