

УДК 502.55:665.6

Якуцени С.П.

Региональная общественная организация «Геологический фондовый центр» (ООО ГФЦ), Москва-Санкт-Петербург, GFC@mail.ru

ВИДЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНО ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В УГЛЕВОДОРОДАХ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Приведен перечень токсичных элементов-примесей в углеводородных соединениях. Показано негативное их воздействие на биоту при утилизации сырья, при котором они, высвобождаясь из комплексных соединений, приобретают свободное для биоcontactов состояние. Их влияние на окружающую среду может быть явным или скрытым, кратковременным или долговременным, вплоть до исторических сроков рассеяния. Техногенная очистка загрязненных ими территорий экономически не состоятельна. Основа защиты – своевременное выявление их в составе сырья, в продуктах переработки и в техническом обеспечении сокращения масштабов выбросов.

Ключевые слова: примеси токсичных элементов в углеводородах, поражение окружающей среды, защита окружающей среды.

При исследовании биологической значимости воздействия углеводородов, содержащих примеси токсичных элементов-примесей (табл. 1), на окружающую среду следует иметь в виду их биоактивность и явный или скрытый, кратковременный или долговременный характер их действия [Якуцени, 2005].

Таблица 1

Степень токсичности элементов-примесей, выявленных в нефтях и газах

Не токсичны	Мало (умеренно) токсичны	Токсичны	Сильно токсичны
Германий, Золото, Серебро – токсично только для низших форм жизни (антисептик), Стронций, Цезий, Циркон	Иридий, Иттрий, Рений, Рубидий, Скандий, Титан, Ниобий	Ванадий, Никель, Кобальт, Хром, Медь, Марганец, Цинк, Мышьяк, Селен, Сера, Тантал	Бериллий, Кадмий, Ртуть, Свинец, Олово, Таллий, Сурьма, Индий, Молибден
		Уран и другие сильные радиоактивные излучатели	

Явное воздействие углеводородов на природные экосистемы оказывают аварийные разливы нефти и нефтепродуктов на суше или акваториях. Проблемы борьбы с таким типом воздействия в данной статье не рассматриваются, поскольку хорошо известны методы и

способы, правда не всегда успешные, ликвидации аварийных разливов. Пример - катастрофический прорыв нефти из глубоководной скважины в Мексиканском заливе в 2010 г. Явное воздействие на окружающую среду оказывают утечки сероводородсодержащих газов. Классические примеры – Оренбургский и Астраханский газовые комплексы. Содержание H_2S на Оренбургском месторождении составляет 4,5%. Последствиями работы этого комплекса является многокилометровая (15-20 км в диаметре) зона с угнетенной и погибшей растительностью и четко осязаемым запахом H_2S . На Астраханском месторождении содержание сероводорода составляет 25% и зона поражения вокруг газоперерабатывающего комплекса расширяется до 40-50 км. Опасность поражения сероводородом усугубляется еще и тем, что при безветрии он оседает на земную поверхность, особенно в низинах, что связано с его более высокой плотностью по воздуху, а к его запаху человек быстро адаптируется.

Скрытое воздействие токсикантов-примесей визуально не фиксируется и не осязаемо, а его последствие, по длительности, может носить характер исторических и даже геологических явлений. К этому типу воздействия относятся - загрязнение территорий ванадиево-никелевыми золами в результате реализации в больших объемах котельных топлив (мазатов) из тяжелых металлосодержащих нефтей; использование при строительстве или дорожных покрытиях в качестве гидроизоляторов битумов и асфальтов с тяжелыми, редкими и радиоактивными элементами и пр.

Как правило, поражение окружающей среды биотоксикантами углеводородов этой группы обнаруживают только при специальных исследованиях после проведения медико-токсикологических экспертиз, расследующих причины внешне не мотивированных массовых заболеваний или специфической хроники у населения.

Важной характеристикой при типизации биотоксичных загрязнений является также *продолжительность их сохранности* в окружающей среде. На их устойчивость, помимо собственных физико-химических свойств, оказывает влияние множество других факторов, присущих уже самому загрязненному объекту поражения. В их числе - климат, рельеф, гидрография и пр. Эти факторы учесть не сложно, но пути геохимической трансформации этих соединений в загрязненной среде должны исследоваться специально для каждого объекта, с учетом состава потенциально токсических элементов (ПТЭ).

Предложены и используются некоторые общие показатели устойчивости отдельных металлов в почвах. Так, В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов и Г.К. Будников (1996) предлагают оценивать основные биогеохимические свойства ряда металлов в трехбалльной системе

(табл. 2). Причем отметим, что этот показатель является одним из основных при решении проблем рекультивации нефтезагрязненных земель.

Таблица 2

Биогеохимические свойства металлов-примесей в углеводородах
[Майстренко, Хамитов, Будников, 1996]

Свойства	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Бихимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	н/д	В	н/д	н/д	В	н/д	н/д
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	В	Н	У	В	Н	В	У
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость соединений	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	В	В	В	Н	В	Н	В

В – высокая, У – умеренная, Н – низкая, н/д – нет данных

Кратковременно сохраняющиеся ПТЭ, как правило, сравнительно быстро трансформируются в загрязненной среде в безопасные для биоты соединения, либо вследствие высокой летучести или высокой миграционной способности легко рассеиваются. В числе последних, прежде всего, сероводород, меркаптаны, двуокись углерода, присутствующие в составе природных газов. Их воздействие в наибольшей мере связано с поражением атмосферы и поверхностного слоя почвы. Время воздействия таких биотоксикантов от суток до 3-5 лет с момента прекращения воздействия. Наиболее длительные сроки рекреации характерны для территорий с многолетним выбросом биотоксиканта и его депонированием почвами, грунтовыми водами, биотой и пр. Примером могут являться уже упомянутые выше воздействия сероводорода и меркаптанов на экосистемы на Оренбургском, Астраханском и прочих газовых комплексах России и зарубежья. Опыт показывает, что через несколько лет после прекращения активных воздействий сернистых соединений природных газов на почвы, последние естественным путем рекультивируются. Сера легко вступает в почвах в соединения с железом и другими металлами, сорбируется органикой, реализуется сульфатредуцирующей микрофлорой, осаждается в водоемах, приобретая биологически нейтральные свойства.

К кратковременно действующим ПТЭ, т.е. не сохраняющимся в загрязненном объекте дольше нескольких месяцев, либо первых лет, видимо, можно отнести наиболее летучие высокоподвижные соединения в составе углеводородов. Сложнее решить этот же вопрос относительно Hg, поскольку ее геохимическое поведение в природной среде зависит в значительной мере от формы ее нахождения. Металлическая ртуть плохо окисляется, химически малоактивна, но легко испаряется, в связи с чем особо опасна. Она быстро улетучивается особенно в теплом помещении или жарком климате. В то же время соединения ртути в почвах могут сохраняться неопределенно долго, каптируясь органикой. То есть в решении этого вопроса нет однозначного ответа, нужны исследования. Но при этом зона распространения ртути из-за ее высокого удельного веса ограничена локальным источником ее поступления – устья скважин, сепараторы, насосные станции, т.е. главным образом территориями промыслов.

Долговременно сохраняющиеся ПТЭ наиболее прочно связаны с природными углеводородами. К ним относятся V, Ni, Co, Zn, Cd и ряд других халько- и сидерофильных элементов, широко распространенных в нефтях. Сырые нефти, обогащенные этими элементами, не оказывают негативного влияния на поверхность, поскольку прочно удерживают их в входящих в состав нефтей комплексных соединениях. Но после высокотемпературной переработки и топливной утилизации нефтей, они высвобождаются и уже в дискретном, свободном для биоконтактов состоянии поступают в воздух, почвы, а также подземные воды. При этом масштабы их распространения в окружающей среде прямо зависят от применяемых методов переработки и утилизации сырья обогащенного этими элементами. Осажденные на поверхности, они, как правило, не распадаются десятилетиями, легко усваиваются местной биотой и в связи с биофильностью многих из них, вновь возвращаются в почвы. На крупных ТЭЦ устанавливают разного рода золоулавливатели для снижения выбросов золы с ПТЭ в атмосферу. Но, как показала практика, хранение самой золы сопровождается ее рассеиванием. Кроме крупных ТЭЦ в стране действуют более 60 тыс. работающих на угле и мазуте котельных малой и средней мощности, расположенных непосредственно в жилых и производственных массивах, (для исключения потери тепла при транспорте) большая их часть сбрасывает дым и золу непосредственно в атмосферу.

Основное внимание должно быть уделено изучению именно такого рода скрытых и долговременных воздействий, и, соответственно, своевременному выявлению тех месторождений, сырье которых при его переработке и топливной утилизации становится

биологически опасным и способно наносить скрытый и стойкий ущерб, проявляющийся уже только в виде трудно устранимых последствий для окружающей среды.

Несколько в стороне от перечисленных ПТЭ находятся *радиоактивные* элементы. С одной стороны, они обладают высокой геохимической подвижностью, но с другой - долговременно воздействуют на окружающую среду, не распадаясь за историческое время. В нефтях, особенно тяжелых, и природных битумах радиоактивные вещества настолько широко распространены, что их присутствие используется в качестве поискового радиометрического метода. Естественно, что успешность применения этого метода при поисках, основанного на измерении контрастности аномалий в распределении естественной радиоактивности на поверхности, не всегда однозначна, но в некоторых районах положительные радиометрические аномалии над структурами – достаточно хороший показатель для постановки глубокого бурения. В основе метода – миграционный вынос урана как легко растворимого и подвижного элемента вместе с углеводородными эманациями из залежи. Эти аномалии, находясь, чаще всего, в пределах геохимических фоновых дисперсий на структурах, на экологическую обстановку обычно влияния не оказывают. Но есть и опасные исключения – ураноносные битумы и тяжелые нефти, содержание U в которых столь велико, что позволяет рассматривать их как рудное сырье.

Необходимо учитывать также и возможность поступления в окружающую среду комбинаций различных токсоопасных веществ. Известно, что многие биологически опасные вещества обладают *эффектом суммации действия* (взаимного усиления). К примеру, такого рода явления имело место в шахтах близ г. Донецка в результате сброса в старые выработки активных веществ коксохимических батарей, что привело к неконтролируемым реакциям и массовым отравлениям. Другим примером может случиться ситуация, выявленная в 1989-1990 гг. в г. Кириши (Ленобласть). Одновременный выброс в атмосферу продуктов деятельности НПО «Белкозин» и НПО «Киришинефтьоргсинтез» способствовал возникновению значительной аллергизации населения. Особенно сильно этот эффект проявлялся при туманной, безветренной погоде. Выбросы обоих предприятий не выходили за рамки установленных норм, и каждый в отдельности был безопасен, но их сочетание проявило себя как сильнейший аллерген с астматическим эффектом.

Хорошо известна токсичность SO₂, образующегося при сгорании серосодержащих углеводородов и других органических топлив. Время жизни этого соединения в атмосфере измеряется лишь часами, поэтому, казалось бы, он не столь опасен. Однако ситуация меняется в условиях запыленности воздуха, наличия сажи, дыма, тумана, мороси, смога. В

состав формирующихся в этих условиях в воздухе взвесей, особенно свойственных крупным городским агломерациям и промышленным центрам, входят углерод, высшие УВ, образующиеся при неполном сгорании топлив, серная кислота и сульфаты. Нередко такие взвеси содержат различные металлы – V, Ni, Pb, Co, Cd и многие другие. Каждый из этих компонентов, сравнительно безопасный из-за низкого содержания, а в совокупности смесь оказывается активным патологическим агентом. Особенно ярко проявляется эффект суммации негативных воздействий на биоту и человека при смоге.

Характеризуя биотоксичность элементов (соединений) встречающихся в УВ сырье или продуктах его переработки, необходимо также учитывать их *способность к кумулятивным эффектам* в биоте, особенно связанными с пищевыми цепями. Ярким примером кумулятивного металлогенического биоценоза является урановый биоценоз реки Колумбия, изученный американскими биологами в районе Хенфорда (США), где расположен ядерный реактор АЭС. Уран хорошо ассимилируется живым веществом. Исследования проб речной воды ниже станции по течению показали ее незначительную, близкую к фоновой, радиоактивность. Экспертное экологическое заключение могло бы быть благоприятным. Однако, проведенные здесь же исследования показали, что содержание изотопа урана-235 в живом веществе составило: в планктоне - в 2 тыс. раз выше, чем в речной воде; в рыбах и водоплавающих птицах - в 15-40 тыс. раз выше; в птенцах ласточек, питающихся насекомыми - в 500 тыс. раз выше; в желтках яиц водоплавающих птиц - в миллион раз выше. Таким образом, даже малые концентрации в окружающей среде могут быть интенсивно ассимилированы живыми организмами, причем главными его аккумуляторами в данном случае оказались системы наследственности, приводящие к мутагенным поражениям, поэтому особенно опасны.

Приведем еще некоторые примеры биологической кумуляции биотоксикантов, хотя и не связанных с УВ, но не исключающих возможности аналогий. В 1974 г. в Японии была впервые зафиксирована болезнь «Итай-Итай», вызванная техногенным обогащением Cd морских продуктов, потребляемых в пищу в районе сброса в море кадмийсодержащих отходов. В морских продуктах содержание металла превысило его содержание в морской воде в 4,5 тыс. раз [Питерский, 1996]. Наземными концентраторами Cd являются рис и пшеница, аккумулирующие Cd из почвы, с повышенными его содержаниями.

Аналогичные случаи со ртутью, приведшие к отравлению, были зарегистрированы в Японии. Химические предприятия сбрасывали в залив Минамата техногенную ртуть, которая в виде уже органических соединений накапливалась в морепродуктах, поступавших

на продажу. От «болезни Минамата» погибло около 500 человек, тысячи получили инвалидность, проявился в потомстве и активный мутагенный эффект [Питерский, 1996]. Приведенные примеры касаются других видов производств, не связанных с переработкой УВ и ТЭК, но суть их та же, а отличие – более яркое проявление последствий. Для источников из нефтепродуктов они будут чаще связаны с хроникой.

Выше были рассмотрены многие факторы и формы проявления токсичности УВ сырья, обогащенного элементами-примесью на биоту и все же необходимо повторить, что *высокая концентрация* токсоопасных элементов в углеводородном сырье *не является показателем столь же высокой его опасности*. Нередко это всего лишь предупреждение о потенциальной, т.е. возможной токсичности углеводородного сырья, которая неизбежно становится реальной при игнорировании этой информации при его утилизации. Для иллюстрации в табл. 3 приведены данные об уровне этой угрозы по отдельным, наиболее распространенным в углеводородном сырье токсичным компонентам, а в табл. 4 в качестве примера дана их распространенность в основных экспортных сортах нефти в мире.

Потенциально токсоопасные элементы остаются таковыми вне зависимости от того, в каком объекте (среде) они присутствуют – производственном помещении, почве, воде, воздухе и т.д. Реально опасные формы большинство из них приобретает после переработки, в результате которой они становятся миграционно легкоподвижными, растворимыми и свободными для непосредственных контактов с биотой, в т.ч. человеком. Для углеводородного сырья такие метаморфозы с ПТЭ повсеместны и определяются, как это уже показано выше, не только прочностью их связи с сырьем, методами переработки и способами утилизации, но и составом, свойствами и строением окружающей среды.

Интенсивная индустриализация бывшего СССР многие годы проходила без особого внимания к защите окружающей среды от загрязнения токсоеlementами. Это привело к высокой и устойчивой степени поражения многих территорий, особенно густо населенных крупных промышленных центров России, энергоснабжение которых обеспечивалось углем и мазутом. Результат очевиден – низкая, сравнительно с европейскими странами, продолжительность жизни населения, высокая и разнообразная хроника, неблагоприятная демографическая ситуация.

Техногенная, в том числе химическая очистка от ПТЭ загрязненных территорий физически и экономически не состоятельна, что убедительно показали попытки ограничить расползание чернобыльского ореола Sr-90 и Cs-130. Ныне эти радионуклиды фиксируются в донных отложениях Одесского и Калометского заливов Черного моря (В.П. Пуныко, 1996).

Таблица 3

Характеристика токсичности элементов и соединений, наиболее распространенных в качестве компонентов-примесей в тяжелых нефтях [Общая химия..., 2000; Эмсли, 1993]

Элементы соединения	Класс токсикол. опасности	Проявление токсических свойств
S	н/д	Ядовиты соединения серы. В чистом виде сера выраженными токсическими свойствами не обладает, но при длительном воздействии возможна общая хроника.
H ₂ S	2	Сильный нервный яд. Опасность увеличивается из-за быстрой адаптации к его запаху (тухлых яиц) и потере чувствительности.
V	1	Общетоксическое поражение, канцерогенное действие
Ni	1	Общетоксическое поражение, канцерогенное, мутагенное и терратогенное действие. В комбинации с серой токсичность усиливается
Co	1	То же
Cu	1	Сильно токсична
As	2	В химическом виде не ядовит, токсичны его соединения, особенно с серой и металлами, что характерно для нефтей, а также мышьяковистого ангидрита
Pb	1	Сильно токсичен, канцерогенное, мутагенное, терратогенное и гонадотоксическое действие
Zn	н/д	Общетоксическое и канцерогенное действие
U	н/д	Сильно токсичен, выраженное канцерогенное действие, в соединении с серой токсичность возрастает
Mo	н/д	Общетоксическое, канцерогенное и мутагенное действие, в соединении с серой токсичность возрастает
Hg	1	Сильно токсична, раздражающее, аллергенное и канцерогенное действие

Таблица 4

Содержание потенциально токсоопасных элементов в основных сортах сырой нефти, экспортируемой в Нидерланды, в г/т (по материалам J.Oil and Gas за 1999 г.)

Сорт нефти	S, %	V	Ni	Cd	Zn	Cu	Cr	As
Арабская легкая	1,91	23,7	4,6	2,1	285	21	41	7,9
Арабская тяжелая	2,92	69,8	22,3	0,54	500	31	140	14,4
Иранская легкая	1,46	55,2	17,0	0,76	412	55	62	8,4
Иранская тяжелая	1,67	68,2	21,4	1,44	499	47	161	15,0
Кувейт	2,47	32,9	9,6	< 0,40	420	35	24	14,6
Статфьорд	0,26	1,5	0,7	2,4	213	25	< 13	5,4
Осеберг	0,24	1,6	0,8	2,1	116	195	< 19	< 4
Юралс	1,55	37,1	12,2	0,69	380	51	21	37

Восстановление, хотя и медленное, природного геохимического фона по токсоеlementам вполне реально за счет естественной геохимической и микробиологической

трансформации накопленных в зоне гипергенеза ПТЭ. Но оно будет возможно только при условии резкого сокращения их новых выбросов, т.е. в ходе совершенствования технологий переработки сырья и технического обеспечения производств, а также налаживания экологического мониторинга в наиболее загрязненных регионах.

Литература

Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.

Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд. - М.: Высшая школа, 2000. - 560 с.

Питерский В.М. Минеральные ресурсы и национальная безопасность – М.: Научный мир, 1996. - 276 с.

Эмсли Дж. Элементы. - М.: Мир, 1993. - 256 с.

Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – СПб.: Недра, 2005. – 372 с.

Рецензент: Рогозина Елена Александровна, доктор геолого-минералогических наук.

Yakutseni S.P.

Regional Public organization Geological fund center (ROO GFC), Moscow-St. Petersburg, Russia
GFC@mail.ru

KINDS OF IMPACT OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS-ADMIXTURES IN HYDROCARBONS ON THE ENVIRONMENT

A list of toxic elements-admixtures in hydrocarbon compounds is given. Their negative impact on biota in raw material utilizing when they become free and can contact with biota is shown. Their impact on the environment may be obvious or concealed, momentary or long-term up to the historical terms of dispersion. The technological cleaning of polluted areas is not profitable. It is necessary in proper time to detect them in the composition of raw material of products processed and to provide the decrease of their blowouts.

Key words: *admixtures of toxic elements in hydrocarbons, contamination of environment and its protection.*

References

Majstrenko V.N., Hamitov R.Z., Budnikov G.K. Èkologo-analitičeskij monitoring supertoksikantov. – М.: Himiâ, 1996. – 319 s.

Obšaa himiâ. Biofizičeskaâ himiâ. Himiâ biogennyh èlementov. Ū.A. Eršov, V.A. Popkov, A.S. Berlând. - М.: Vysšaâ škola, 2000. - 560 s.

Piterskij V.M. Mineral'nye resursy i nacional'naâ bezopasnost' – М.: Naučnyj mir, 1996. - 276 s.

Èmsli Dž. Èlementy. - М.: Mir, 1993. - 256 s.

Âkuceni S.P. Rasprostranennost' uglevodorodnogo syr'â obogašennogo tâželymi èlementami-primesâmi. Ocenka èkologičeskikh riskov. – SPb.: Nedra, 2005. – 372 s.

© Якуцени С.П., 2010