

Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!

Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

**ФОНД ГЕОЛОГИЧЕСКОГО НАСЛЕДИЯ
РОССИЙСКОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ИНФОРМАЦИОННОЕ АГЕНТСТВО**

**ПИНЧУК Н.П., ЮНАК А.И., ПОКУТНИК А.С., ХАРХОРДИН И.Л.,
АБРАМОВ В.Ю., КУЛЫНДЫШЕВ В.А., САКСОН В.М., ХРОМЫХ Д.П.**

**ИЗУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА ВОДОНОСНЫХ
ГОРИЗОНТОВ И ЗОНЫ АЭРАЦИИ,
ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ**

(АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

**РЭФИА
МОСКВА - 2002**

Пинчук Н.П., Юнак А.И., Покутник А.С., Хархордин И.Л.,
Абрамов В.Ю., Кулындышев В.А., Саксон В.М., Хромых Д.П.

**Изучение и очистка водоносных
горизонтов и зоны аэрации, загрязненных
нефтепродуктами**

(Аналитический обзор)

Пинчук Н.П., Юнак А.И., Покутник А.С., Хархордин И.Л.,
Абрамов В.Ю., Кулындышев В.А., Саксон В.М., Хромых Д.П. Изуче-
ние и очистка водоносных горизонтов и зоны аэрации, загрязнен-
ных нефтепродуктами (Аналитический обзор). - М.: НИИ-Природа,
2002 - 48 с

Содержание

1	Особенности миграции нефтепродуктов и других несмешивающихся с водой жидкостей в водоносных горизонтах и зоне аэрации	4
2	Изучение и очистка территорий, загрязненных нефтепродуктами	13
3	Программное обеспечение, используемое для прогноза нефтяного загрязнения и оценки эффективности реабилитационных мероприятий	38
	Литература	41

1. Особенности миграции нефтепродуктов и других несмешивающихся с водой жидкостей в водоносных горизонтах и зоне аэрации

В течение последнего десятилетия в зарубежной научной литературе наблюдается стремительный рост количества публикаций, посвященных различным аспектам миграции нефтепродуктов и других несмешивающихся с водой жидкостей в подземной гидросфере. Эти вещества широко используются в промышленности, сельском и коммунальном хозяйстве, имеют относительно высокую растворимость в воде и токсичны для человеческого организма при концентрациях в несколько микрограммов в литре, а некоторые, например, бензпирен, обладают канцерогенными свойствами, что делает этот вид загрязнения одним из наиболее распространенных и опасных.

По опыту работ, проведенных в различных регионах России, можно утверждать, что наличие утечек из хранилищ жидкого топлива скорее правило, чем исключение. Очень часто утечки происходят из подземных емкостей и трубопроводов, что затрудняет их своевременное обнаружение, приводит к значительным потерям нефтепродуктов и загрязнению подземного пространства. В ряде случаев количество попавшего в подземную гидросферу нефтепродукта измеряется сотнями и тысячами кубических метров. По многим показателям такое загрязнение может оказаться даже опаснее, чем поверхностные разливы нефтепродуктов, которым уделяется значительно больше внимания.

Во-первых, в случае поверхностных разливов значительная часть нефтепродуктов обычно задерживается в верхней части зоны аэрации и не достигает уровня подземных вод. При подземных утечках загрязнение попадает непосредственно на поверхность грунтового водоносного горизонта.

Во-вторых, скорость естественной деградации этого вида загрязнения существенно ниже скорости его поступления в подземную гидросферу на территории промышленно развитых регионов. Это приводит к постоянному ухудшению экологической ситуации. Ликвидация источника загрязнения в данном случае не решает проблемы, так как сформировавшаяся на поверхности грунто-

вого водоносного горизонта линза нефтепродуктов может загрязнять подземные воды в течение десятков и сотен лет

В-третьих, значительное количество хранилищ углеводородного топлива расположено по берегам рек, и загрязнение может достигнуть поверхностных водотоков не только в растворенном состоянии, но и в виде свободной фазы, что гораздо опаснее

В-четвертых, основным продуктом анаэробной деградации нефтепродуктов является метан, который смешиваясь с воздухом (5-16%) образует взрывоопасную смесь. Известны случаи взрыва метана в подвальных помещениях домов с разрушительными последствиями

Формы нахождения нефтепродуктов в водоносных горизонтах и зоне аэрации. В подземных условиях углеводороды могут находиться в следующих формах: самостоятельная несмешивающаяся с водой жидкая фаза, находящаяся в подвижном состоянии или в остаточном насыщении как в зоне аэрации, так и в зоне насыщения, в газовой фазе, в сорбированном состоянии, в растворенном состоянии в грунтовых водах и в водах зоны аэрации

Роль этих форм в общем балансе загрязнения для каждого конкретного участка может быть различной. В частности, при попадании в подземные воды небольших количеств загрязняющих веществ, первая форма может совсем отсутствовать, но когда утечки значительные, в виде самостоятельной фазы находится основная масса загрязнителя (Maskay D L. and Cherry J A, 1989). При численном моделировании миграции органических соединений, их распределение между фазами обычно принимается равновесным (Sleep B.E. and Sykes J F, 1989, Mont H.V, 1995)

Фильтрация нефтепродуктов в форме самостоятельной фазы. При утечках значительных количеств нефтепродуктов на начальной стадии происходит преимущественно вертикальная фильтрация до тех пор, пока нефтепродукт не достигнет уровня грунтовых вод. Дальнейшее их движение происходит вниз по уклону зеркала грунтовых вод. Наиболее полный обзор англоязычной литературы по теории многофазной фильтрации применительно к загрязнению подземных вод нефтепродуктами можно найти в работе Parker (1989)

При решении задач многофазной фильтрации в центре внимания оказываются следующие проблемы

- зависимость коэффициентов фильтрации от насыщенности по каждому флюиду,
- распределение индивидуальных веществ между фазами,
- капиллярные эффекты и величина остаточного насыщения

Особо отметим, что возрастание коэффициентов фильтрации с ростом насыщенности по данному флюиду приводит к тому, что внедрение в пласт нефтепродуктов и других органических жидкостей происходит отдельными «языками», что затрудняет изучение загрязнения и увеличивает площадь контакта загрязнителя с водой.

В ряде случаев при моделировании капиллярные силы не учитываются [Abriola L. M. and Pinder G. F., 1985a, Abriola L. M. and Pinder G. F., 1985b, Corapcioglu M. Y. and Baer L. H., 1987, Faust C. R., 1985]. Для каждого i -го компонента в α фазе можно записать следующее балансовое уравнение [Mercer I. W. and Cohen R. M., 1990]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\alpha} \rho_{\alpha} \omega'_{\alpha}) + \nabla(\varepsilon_{\alpha} \rho_{\alpha} \omega'_{\alpha} v_{\alpha}) - \nabla J'_{\alpha} = S'_{\alpha} + R'_{\alpha}$$

где v_{α} - средняя скорость движения α фазы, ω'_{α} - доля i -го компонента в α фазе, ε_{α} - часть объема занятого α фазой, ρ_{α} - плотность α фазы, J'_{α} - неконвективный поток i -го компонента в α фазе, S'_{α} - изменение содержания i -го компонента в α фазе обусловленное межфазовыми взаимодействиями, R'_{α} - изменение содержания i -го компонента в α фазе за счет химических и микробиологических реакций. Уравнения (1) должны удовлетворять следующим условиям

$$\sum_i \omega_{\alpha} = 1 \text{ и } \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} = 1$$

Если осуществляется только переход компонентов из одной фазы в другую без химических трансформаций, то

$$\sum_{\alpha} S_{\alpha} = 0$$

В уравнении (1) v_α можно выразить через уравнение Дарси, обобщенное на случай многофазной фильтрации, но коэффициенты фильтрации для каждой фазы будут различными и зависящими от насыщенности по каждой из фаз

Этот подход оказывается недостаточно корректным при проектировании работ по реабилитации загрязненных участков, когда особый интерес представляет величина остаточного насыщения [Hunt J R , 1988], и при наличии капиллярных барьеров, для преодоления которых жидкость должна преодолеть некоторое пороговое давление

$$P_c = \frac{2\delta \cdot \cos \varphi}{r_k},$$

где δ - поверхностное натяжение на границе вода - органическая жидкость, φ - угол смачивания, r_k - минимальный радиус пор. Характерные значения δ составляют 30-40 дин/см. Но эта величина при длительном контакте органической жидкости с подземными водами может уменьшаться за счет экстракции природных ПАВ (спирты, органические кислоты) и их накопления на межфазной границе. Численные значения угла смачивания для нефтепродуктов в большинстве типов пород в водной среде составляют 40-50°. Однако, в случае сухих пород многие органические жидкости жидкости являются смачивающей фазой и φ изменяется в диапазоне 130-170°. Результаты экспериментальных определений приведены в обзорах [Мироненко В.А. и Петров Н.С., 1995, Mercer I. W. and Cohen R. M., 1990]

Таким образом, для преодоления капиллярного барьера над слоем с низким r_k должна сформироваться линза мощностью

$$h_{\min(\text{ненас})} = (2\delta \cos \varphi) / (\rho_o r_k g)$$

в ненасыщенной зоне (ρ_o - плотность органической жидкости) и

$$h_{\min(\text{нас})} = (2\delta \cos \varphi) / ((\rho_o - \rho_w) r_k g)$$

в зоне полного насыщения (ρ_w - плотность воды)

Особое значение пороговое давление приобретает в трещиновато-пористых породах. В этом случае несмешивающаяся с водой жидкость будет распространяться только по трещинам, не попадая в пористые блоки, которые останутся насыщенными водой, загрязненной диффундирующими растворенными соединениями

Заметим, что коэффициенты диффузии для углеводородов, содержащих 4-6 атомов углерода, в чистой воде имеют тот же порядок, что и для неорганических компонентов подземных вод (сульфаты гидрокарбонаты, хлориды). Однако, при диффузии в глинистых породах коэффициенты диффузии для гидрофобных соединений могут быть существенно ниже, чем для хлоридов [Gillhen R W 1987]. Вероятно, это связано с различной растворимостью этих веществ в слое рыхлосвязанной воды.

Важную роль в описании процесса многофазной фильтрации играет величина остаточного насыщения, то есть такое содержание флюида при котором он полностью находится в иммобилизованном состоянии. Эта величина зависит от свойств поровой среды и самой жидкости. Например, для бензина и легкой нефти остаточное насыщение может составлять от 1 до 60 процентов. Эта величина зависит не только от свойств флюида и порового пространства, но и от условий, в которых происходило насыщение породы нефтепродуктом. Например, при внедрении органической жидкости в изначально сухую породу, происходит заполнение ею почти всей пористости, далее, при последующем вытеснении водой, нефтепродукт легко удаляется только из крупных пор, а освобождению мелкой пористости препятствуют капиллярные силы. В случае же вытеснения воды органической жидкостью при, особенно, при небольших градиентах, наблюдается иная картина: органическая жидкость занимает только крупные поры и при ее последующем вытеснении, и даже для флюидов с высокой вязкостью остаточное насыщение составляет первые проценты.

Кроме относительно равномерно распределенной остаточной насыщенности, капиллярными силами могут удерживаться линзы нефтепродуктов близкие к насыщению. Hunt et al (1988) оценили максимальные размеры таких линз и условия их формирования. Для зоны насыщения максимальную мощность линзы удерживаемой капиллярными силами можно оценить из выражения

$$L_{\text{max}} \approx (2 \delta) / (\rho_0 - \rho_w) r_k g$$

Максимальная длина линзы по горизонтали определяется уравнением

$$L_{h \max} \approx \frac{\delta}{\mu_w U} \frac{2k}{r}$$

где k - проницаемость поровой среды μ_w - вязкость воды, U - скорость Дарси. Величину μ_w / δ называют капиллярным числом Larson et al (1985) изучая работы по мобилизации нефти (поведение которой в данном случае во многом сходно с другими органическими флюидами) при подтоплении обнаружили сильную корреляцию величины остаточного насыщения с капиллярным числом. Обычно остаточная нефть может быть перемещена если капиллярное число больше 0.00002, и практически вся нефть перемещается, когда оно превышает 0.005. Заметим, что уравнения 1-2 предсказывают лишь максимальные размеры линз, их реальные параметры могут изменяться в широком диапазоне.

Растворение, испарение и сорбция углеводородов нефтей и нефтепродуктов. Распределение вещества между залежью свободного продукта и другими фазами определяется его растворимостью, летучестью (давлением насыщенных паров), константой Генри и сорбируемостью (типом изотермы адсорбции и ее параметрами). Свойства наиболее распространенных органических соединений приведены в приложении.

Предельные концентрации углеводородов в природных водах, как правило, ограничивается их растворимостью, которая для углеводородов нефти и нефтепродуктов (за исключением бензола, толуола и ксилола) не превышает первых миллиграммов на литр. Однако, возможно также образование эмульсий и мицеллярных (коллоидных) растворов.

Переход вещества в растворенное состояние определяется насыщенностью раствора и коэффициентом массопереноса (k_f)

$$flux = k_f (C_s - C)$$

где C_s - растворимость компонента и C - его концентрация в растворе. k_f можно оценить по уравнению

$$k_f = 1.09 Pe^{2/3} U / n$$

где n - пористость, D - коэффициент молекулярной диффузии компонента в воде, $Pe = U d_p / D$ - число Пекле. Приведенные зависимости предполагают, что процесс диффузии является доминирующим.

Когда часть углеводородов нефтепродуктов переходит в растворенное состояние, состав растворенной части может существенно отличаться от состава исходного продукта

Углеводородный состав нефтей и отдельных нефтепродуктов довольно разнообразен, но во всех более 50% составляют парафиновые и нафтеновые. Содержание ароматических веществ колеблется в широких пределах: от 3-10% в бензинах прямой гонки до 35-40% в бензинах каталитического крекинга. Содержание олефиновых углеводородов в сырых нефтях и большинстве топлив варьирует от 1 до 10% (Товарные, 1971)

Однако в водных вытяжках из нефтей и нефтепродуктов 80-90% от растворенной части составляют ароматические вещества, что объясняется их более высокой растворимостью по сравнению с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами. Растворимости некоторых органических веществ и их смесей представлены в таблице 1. В общем случае растворимость углеводородов увеличивается в ряду

парафиновые < нафтеновые < ароматические
и убывает с ростом их молекулярного веса

Миграция углеводородов в газовой фазе может быть также важна для описания процесса их распространения по двум причинам, во-первых, скорость диффузии в газе на 4-5 порядков превышает скорость диффузии в воде, во-вторых, воздух, насыщенный парами нефтепродуктов, имеет плотность в 1,2 и более раза превышающую плотность атмосферного воздуха, что может привести к возникновению за счет плотностного градиента конвективного потока, направленного в сторону водоносного горизонта. Так Farmer et al (1988) при изучении загрязнения на одном из участков установили, что диффузия гексахлорбензола из почв в атмосферу является важным процессом, ведущим к очищению пород зоны аэрации [Farmer W. J. et al, 1988]. Marrin and Thomson (1984) также фиксировали повышенные концентрации углеводородов в почвенном газе над загрязненным водоносным горизонтом. В то же время диффузия может приводить и к более быстрому распространению загрязнения [Sleep B. E. and Sykes J. F. 1989].

Плотностная конвекция газов в зоне аэрации наиболее полно описана в работе [Falta R. W. et al, 1989]. Установлено, что наибольшее значение она имеет в хорошо проницаемых, сухих грунтах при превышении плотности паров на 5-10% выше плотности атмосферного воздуха. Плотность газа может быть также расчи-

тана для любой концентрации паров органических соединений с использованием закона

Сорбция органических соединений может проходить как из раствора, так и из газовой фазы. Наиболее полное описание процессов сорбции органических загрязнителей сделано Kapickhoff (1979), в частности, им получено, что данные по адсорбции гидрофобной органики для всех систем хорошо описываются линейной изотермой адсорбции

$$X = K_p \cdot C,$$

где X - концентрация сорбата в осадке, C - равновесная концентрация сорбата в растворе, K_p - коэффициент распределения. Отклонения от линейной зависимости наблюдаются, когда концентрация сорбата в растворе достигает 60-70 процентов от растворимости. Сорбция имеет обратимый характер. Изотермы показывают незначительную зависимость от ионного состава раствора. Сорбция из смеси сорбатов протекает независимо. Наблюдается линейная зависимость K_p от содержания органического углерода в породе, F_{oc} . Таким образом, K_p можно выразить как функцию от содержания органического углерода в породе и коэффициента распределения сорбата между органическим веществом породы и раствором

$$K_p = F_{oc} \cdot K_{oc}$$

где F_{oc} - фракция органического углерода в породе. По данным многочисленных исследований установлена положительная линейная корреляция K_{oc} с коэффициентом распределения компонента в системе октанол-вода (K_{ow}) и отрицательная с растворимостью (S). Получены следующие регрессионные уравнения

$$K_{oc} \approx 0.63 K_{ow}$$

$$\lg K_{oc} \approx 1,00 \lg K_{ow} - 0.21$$

$$\lg K_{oc} \approx -0,54 \lg S + 0,44$$

Эти уравнения позволяют предсказать сорбируемость гидрофобных органических соединений на основе справочных величин и данных о содержании органического углерода в породе.

На неорганической минеральной фазе неполярные органические соединения практически не сорбируются. Так Huang et al

(1986) установили, что только 7,2 мг трихлорэтилена может адсорбироваться килограммом бентонитовой глины при его концентрации в растворе на пределе растворимости. В такой ситуации сорбция органических соединений на глинистых частицах может быть искусственно усилена путем закачки в водоносный горизонт поверхностно активных веществ, мигрирующих в катионной форме [Brown M. J. and Burris D. R., 1996].

Биодеградация нефтепродуктов в водоносных горизонтах. Одним из основных механизмов удаления нефтепродуктов из загрязненных зон является биодеградация. Способность некоторых микроорганизмов разлагать углеводороды хорошо известна. Уже к сороковым годам было описано более ста таких видов [Borden and Bedient (1986)]. На загрязненных участках популяционная плотность микроорганизмов, утилизирующих углеводороды, обычно значительно (на 2-3 порядка) превышает естественный фон и составляет $10^5 - 10^6$ кл/г [Borden and Bedient (1986), McKee J. E. (1972)].

Биодеградации подвержены практически все углеводороды нефти, хотя асфальтены, имеющие большой молекулярный вес, деградируют медленно. Зависимость скорости биодеградации от состава нефти и температуры изучалась Atlas (1975). Из экспериментальных исследований получено, что легкие нефти разлагаются быстрее, чем тяжелые. При 293 К скорость биодеградации была значительно выше, чем при 283 К.

Наряду с кислородом микроорганизмы могут использовать другие электронные акцепторы, например, P(V), S(VI), N(V), Fe(III), Cr(VI) и другие [Borden and Bedient (1986), Дмитриенко и Гвоздяк (1991)]. Возможны случаи, когда рост микроорганизмов лимитируется не количеством окислителя, а недостатком каких-либо питательных веществ.

Исследования Lee и Ward (1984) показывают, что в аэробных условиях удаление углеводородов протекает быстро, и добавление неорганических питательных веществ очень слабо влияет на скорость реакции. Patric et al (1986) экспериментально установили, что в анаэробных условиях добавление нитратов может значительно увеличить скорость биодеградации ароматических углеводородов.

Данные по кинетике микробиологических реакций, приведенные в различных источниках, часто различаются на порядок и более. Однако в условиях загрязнения подземных вод нефтепродук-

тами суммарная скорость процесса биodeградации обычно лимитируется переносом окислителя, а не собственно микробиологической реакцией

Конечными продуктами биodeградации в аэробных условиях являются углекислый газ и вода, в анаэробных - метан. Розановой и Назиной (1982) описан случай, когда при закачке воды в нефтяной пласт происходит смена условий биodeградации углеводородов с аэробных на анаэробные, что вызывает последовательную смену микробиологических реакций. Исследования позволили составить трофическую цепь от углеводородов к метану и сероводороду, функционирующую в заводняемых нефтяных пластах, особенностью которых является смена аэробных процессов на анаэробные. Заметим, что подобная ситуация возможна и при распространении нефтяного загрязнения в водоносных горизонтах.

2. Изучение и очистка территорий, загрязненных нефтепродуктами

Возможности применения газовой съемки для изучения органического загрязнения. Для проектирования работ по очистке территории необходимо знать площадь распространения загрязнения и особенности его распределения в подземном пространстве. Одним из наиболее дешевых и быстрых методов оконтуривания близповерхностных ореолов загрязнения является газовая съемка.

Характерной чертой поведения нефтепродуктов в подземном пространстве является образование достаточно контрастных ореолов рассеяния в газовой фазе, обусловленное испарением наиболее летучих веществ или разложением исходного продукта с образованием газов [Хархордин И. Л., 1997]. Это явление может представлять практический интерес с нескольких точек зрения: во-первых, оно может приводить к более быстрому распространению загрязнения, во-вторых, таким путем происходит самоочищение пород и подземных вод, в-третьих, изучение химического состава почвенного газа позволяет выявить источники и оконтурить ореолы загрязнения, используя бурение лишь для проверки аномалий.

Для отбора проб почвенного газа разработано много методов, которые можно разделить на две большие группы – активные и пассивные. В первых используется принудительная откачка газа вакуумным насосом, что обеспечивает высокую производительность при массовых опробованиях. Вторые основаны на диффузионном насыщении отбираемых образцов и могут быть использованы для проведения одиночных опробований и мониторинга.

Обзор методов анализа результатов газовой съемки и возможных ошибок при их интерпретации можно найти в работе (Marrin D. L., 1988). Наилучшие результаты опробования почвенного газа дает при сухой, хорошо проницаемой зоне аэрации с низким содержанием органического углерода в минеральной фазе. Глубина до уровня грунтовых вод должна быть не менее 3-5 метров. При более близком залегании грунтовых вод возникает концентрационный градиент и фиксируются многочисленные аномалии, связанные с неровностями земной поверхности. Дополнительная проблема при опробовании почвенного газа на участках с близким залеганием уровня грунтовых вод состоит в том, что концентрационный градиент легко нарушается, и измерения трудно воспроизвести. В связи с этим, результаты опробования с использованием динамических технологий отбора проб менее воспроизводимы, чем при пассивном опробовании [Kerfoot H. B., Mayer C. L., 1986].

Применение газовой съемки обычно оправдано, если загрязнитель имеет константу Генри как минимум $0,05 \text{ kPa} \cdot \text{M}^3/\text{mol}$ и давление насыщенных паров (при 293 K) не менее 1 мм рт.ст. Например, в случае трихлорэтилена значительные его концентрации могут быть зафиксированы над загрязненным водоносным горизонтом (Marrin D. L. and Thomson G. M., 1984). Однако, в из. нефтепродуктов только бензины способны образовывать контрастные ореолы рассеяния паров в почвенном газе. Нами при проведении исследований в районе Комсомольского-на-Амуре нефтеперерабатывающего завода подобные аномалии фиксировались лишь в непосредственной близости (до 50 м) от мест утечек бензина из хранилищ [Kharkhordin I. L. et al., 1993]. В этом случае часто оказывается полезным наряду с парами исходных нефтепродуктов определять и продукты их биodeградации – метан и углекислый газ. При изучении загрязнения на участке мазутного хозяйства определение продуктов биodeградации было единственной возможностью, так как мазут практически не содержит летучих компонентов [Хархордин И. Л. и др., 1995, Хархордин И. Л. и др., 1998].

Количественная интерпретация результатов газовой съемки обычно затруднена, и даже для участков с наиболее однородными условиями концентрации в грунтовых водах могут быть предсказаны лишь с точностью до порядка (Thomson G M and Maginn D L , 1987)

Разрешающая способность газовой съемки также ограничена. Пробы, отобранные на расстоянии менее чем в 2-3 раза превышающем глубину до уровня грунтовых вод, более чувствительны к локальной гетерогенности зоны аэрации, чем к интересующим параметрам.

Наиболее общие, связанные со спецификой участка препятствия для картирования ореолов загрязнения подземных вод с использованием почвенного газа - наличие барьеров для диффузии газов в зоне аэрации, таких как иммобилизованные воды, глинистые линзы, захороненные фундаменты и орошаемые или недавно нарушенные почвы. Большинство других ложных негативных аномалий, встречаемых при исследовании почвенного газа, связано скорее со свойствами самих соединений, чем со стратиграфией. Напротив, ложные положительные аномалии обычно связаны с наличием неизвестного близповерхностного источника загрязнения, который ошибочно идентифицируется как относящийся к грунтовым водам. Существует несколько методов различения источников связанных с грунтовыми водами и почвами, основанных на опробовании почвенного газа [Maginn D L , 1987], однако большинство из них находятся за пределами традиционных методов исследований. Обычно, вторичными источниками являются поверхностные разливы, существующие и строящиеся подземные хранилища или трубопроводы, утечки из газовых линий и высоко проницаемый засыпочный материал, который может служить проводником при латеральной диффузии летучих органических соединений. Добавим, что поверхностные условия, такие как скорость ветра, барометрическое давление и температура, по-видимому, оказывают значительное влияние на почвенный газ над поверхностью грунтовых вод. Температурные зависимости параметров, определяющих межфазное распределение многих органических веществ, можно найти в обзоре Вашингтона [Washington J W , 1996]. Nazaroff et al (1987) обнаружили, что небольшие различия в давлении (от 25 до 50 Па) способны вызвать газовый в поток в близповерхностных почвах. Результаты опробования почвенного газа наиболее

надежны, когда основным механизмом миграции газа является молекулярная диффузия, а не конвективный поток

Причиной возникновения конвективного потока может служить также плотностной градиент, возникающей при интенсивном протекании биodeградации нефтепродуктов. В анаэробных условиях, когда микробиологическое разложение углеводородов протекает с образованием метана, возникает восходящий конвективный поток, в аэробных - напротив, образование углекислого газа может приводить к возникновению нисходящего потока

В течении времени некоторые компоненты могут появляться и исчезать из состава почвенного газа. Эти эффекты обычно связаны с изменением приповерхностных условий. Например фронт увлажнения, вызванный сильными дождями может поглощать некоторые компоненты, которые ранее присутствовали в газовой фазе. Особенно важно при определении в почвенном газе относительно хорошо растворимых компонентов, таких как ароматические и галогенорганические соединения с небольшой молекулярной массой. В значительно меньшей степени эти эффекты проявляются для алканов и алкенов. Изменения pH и окислительно-восстановительного потенциала также могут вызывать изменения концентраций некоторых органических соединений в газовой фазе. В частности, Marrin D. L. and Kerfoot H. B. (1988) описали картирование бензинового ореола в грунтовых водах с использованием концентраций бутана и изookтана в почвенном газе, так как эти алифатические углеводороды были менее чувствительны к окислению на границах потока, чем ароматические, такие как бензол и толуол. При проведении работ по картированию загрязнения грунтовых вод в районе Комсомольска-на-Амуре нами также были определены алифатические углеводороды в составе почвенного газа.

Существуют также некоторые специальные методы изучения почвенного газа. Например, известный как метод "топливных отпечатков пальцев", при котором выполняется сравнение газовых хроматограмм почвенного газа с хроматограммами паров чистого продукта, который широко используется для картирования летучих нефтепродуктов в почвенном газе. Использование этого метода (основанного на определении специфических элементов индикаторов) лимитируется огромными различиями в летучести, миграционных свойствах и деградируемости различных соединений. Этот метод наиболее успешен там, где слой свободного продукта явля-

ются результатом недавнего загрязнения и продукт еще сохраняет значительное сходство с исходным

Опробование буровых скважин при изучении нефтяного загрязнения. Основную информацию о насыщенности породы загрязнителем, особенностях его распределения по разрезу, концентрациях в подземных водах и т.д. получают при опробовании буровых скважин (отбор керна, проб воды и органического флюида, замеры уровней воды и органического флюида по скважинам). Предварительная прокачка в этом случае может привести к образованию эмульсии в стволе скважины. Отбор проб воды (при отсутствии в стволе скважины органического флюида в виде самостоятельной фазы) следует производить только после предварительной прокачки, так как концентрация этих соединений в скважине обычно ниже, чем в пласте, что связано с их высокой летучестью и разложением при взаимодействии с металлическими обсадными трубами. Pettyjohn et al (1981) при отборе проб на органические загрязнители предлагают откачивать не менее 10 объемов скважины.

Замеры уровня органического флюида и воды по скважинам часто не дают желаемой информации о размещении загрязнения в разрезе. Тяжелые углеводороды имеют тенденцию скапливаться в призабойном пространстве скважины, причем мощность слоя при этом слабо зависит от количества флюида в водоносном горизонте. Горизонты, содержащие органические флюиды должны качественно изолироваться при продолжении бурения, иначе таким образом может быть интенсифицировано загрязнение нижележащих горизонтов.

В случае легких органических жидкостей, к которым относятся большинство нефтепродуктов, замеры уровней по наблюдательным скважинам дают противоречивые результаты. В частности, многими авторами [Marinelli F, Durnford D S, 1996, Kembrovski M W and Chiang C Y, 1990] отмечены следующие случаи:

- наблюдательные скважины не содержат нефтепродуктов хотя в пробах грунта выше и/или ниже уровня грунтовых вод их количество весьма значительно,
- толщина слоя нефтепродуктов в скважине уменьшается при подъеме уровня грунтовых вод и увеличивается при его опускании,
- в некоторых скважинах нефтепродукты могут внезапно появляться и исчезать,

- при падении уровня грунтовых вод значительно ниже обычных отметок наблюдалось исчезновение нефтепродуктов в наблюдательных скважинах

Таким образом изменения толщины слоя нефтепродуктов в скважинах главным образом, определяется не мощностью линзы нефтепродуктов на поверхности грунтового водоносного горизонта а особенностями ее гидродинамического взаимодействия с наблюдательными скважинами

Математические модели описывающие взаимодействия скважины и загрязненного нефтепродуктами водоносного горизонта в условиях гомогенной и однородной пористой среды без учета гистерезиса, разработаны Ленхардом и Паркером [Lenhard R J and Parker J C 1990] и Фарром и др [Farr A M et al , 1990] Более сложные алгоритмы с учетом гистерезиса и захвата одной фазой другую разработаны Ленхардом [Lenhard R J , 1992] Расчеты с использованием этих алгоритмов выполненные Marinelli F and Durnford D S (1996) и Waddill and Parker (1997) демонстрируют, что колебания мощности слоя нефтепродуктов в наблюдательной скважине могут иметь тот же порядок, что и колебания уровня грунтового водоносного горизонта

Так, если скважина расположена в области, где нефтепродукт существует как непрерывная (т.е. гидравлически подвижная или «свободная») фаза, то нефть будет проникать в скважину и установится три флюидных поверхности или «уровня» Уровень границы воздух-вода (Z_{aw}), определенный как высота, на которой давления воздуха и воды равны, уровень границы воздух-нефть (Z_{an}) - воздух и нефть имеют равные давления, уровень границы нефть-вода (Z_{wn}) - нефть и вода имеют равные давления. Если через H обозначить мощность слоя нефтепродуктов в наблюдательной скважине то можно записать следующие соотношения

$$Z_{wn} \approx Z_{aw} - H_o$$

$$Z_{an} = Z_{aw} - (1 - \rho_{rn})H_o$$

где ρ_r - плотность нефти. Если уровни жидкостей не изменяются слишком быстро, то вертикальное их распределение приближается к гидростатическому т.е. вертикальные гидравлические градиенты будут малы, если время вертикального перераспределения жидкостей мало относительно скорости колебания уровней. В условиях вертикального равновесия напоры, связанные с давлени-

ем воды (h_w) и нефти (h_o) изменяются с высотой (z) линейно по следующим зависимостям

$$h_w = Z_{w0} - z \quad h_o = \rho_{ro}(Z_{o0} - z)$$

где h_w и h_o выражаются через эквивалентное давление водного столба. Капиллярные напоры для пар флюидов нефть-вода (h_{ow}) и воздух-нефть (h_{on}) определяются выражениями

$$h_{ow} = h_w - h_o \quad h_{on} = h_o - h_n$$

где h_n - давление воздуха - предполагается постоянным в любой точке. Эффективная общая флюидная насыщенность (S_e) и эффективная насыщенность (S_{en}) водой определяются по формулам

$$S_{en} = (S_e - S_m) / (1 - S_m)$$

$$S_{ew} = (S_w - S_m) / (1 - S_m)$$

где S_w - насыщенность водой, S_e - общая насыщенность жидкостью, S_m - остаточное влагонасыщение

Пакером были предложены следующие трехфазные параметрические модели, являющиеся расширением уравнений ван Генухтена (van Genuchten, 1980) на трехфазную фильтрацию

$$S_{en} = \left[1 + (\alpha \beta_{on} h_{on})^n \right]^{-m}$$

$$S_{et} = \left[1 + (\alpha \beta_{ot} h_{ot})^n \right]^{-m}$$

где α и n - квазистатистические параметры формы капиллярной кривой, $m = 1 - 1/n$, β_{on} , β_{ot} - зависящие от природы флюидов масштабные коэффициенты. Насыщенность свободной нефтью (S_{of}) может быть рассчитана следующим образом

$$S_{of} = S_e - S_{en} \quad \text{при } Z_t \geq z \geq Z_b$$

$$S_{of} = 0 \quad \text{для других,}$$

где Z - максимальная высота, на которой может быть обнаружен свободный нефтепродукт

$$Z_u = Z_{on} + [\rho_{ro} \beta_{ow} H_o \{ \rho_{ro} \beta_{ow} - (1 - \rho_{ro}) \beta_{on} \}]$$

При этом данная модель предполагает, что поверхность земли всегда выше Z_u , на которой $S_{et} = 0$. Данные уравнения позволяют рассчитать S_{of} как функцию z . Тогда объем свободной нефти V_{of} на

единицу поверхности может быть рассчитан по следующей формуле

$$V_{\text{от}} = \int \emptyset S_{\text{от}} dz,$$

где $\emptyset$ - общая пористость. Это уравнение может быть численно проинтегрировано

Гистерезис зависимости насыщенности жидкостью - давление позволяет $V_{\text{от}}$ принимать более одного значения для данного h в зависимости от истории колебаний уровней. Этот гистерезис учитывается изменением коэффициента α (при насыщении этот коэффициент обычно, примерно в 2 раза больше, чем при дренаже)

Методы ограничения и ликвидации загрязнения. Проблема ограничения и ликвидации загрязнения подземных вод нефтепродуктами имеет два аспекта. Первый - социально-экономический - относится к определению общей стратегии расходования средств на борьбу с загрязнением, выбору приоритетных участков и т.д. Особое значение он имеет в ситуации, когда техногенное загрязнение подземных вод оказалось экологическим бедствием регионального масштаба, требующим для своей ликвидации громадных финансовых затрат. Второй - гидрогеологический - относится к обоснованию методики проведения работ на загрязненных участках, обоснованию допустимых остаточных концентраций загрязнителя и системы гидрогеоэкологического мониторинга на загрязненных территориях.

Практический опыт реабилитации загрязненных подземных вод и грунтов, накопленный в рамках программы "суперфонд", показывает, что усилия и денежные средства, затрачиваемые на активные реабилитационные меры, себя чаще всего не оправдывают, - по крайней мере, если их оценивать с точки зрения соответствия реальных результатов и поставленных целей реабилитации [Мироненко (1995)].

Решение о предпочтительности технической реабилитации должно обязательно опираться на доказательство ее достаточно высокой эффективности в сравнении с естественными процессами "самоочищения" подземной гидросферы, обладающими во многих случаях большим защитным потенциалом. Этот потенциал связывается с возможным совместным воздействием целого ряда

механизмов "самоочищения" (Мироненко В А и Румынин В Г, 1997) Некоторые из этих механизмов способствуют и очистке горных пород, однако большая их часть реализуется ценой загрязнения последних. Важно также подчеркнуть, что не все эти механизмы связаны с очисткой воды, а способствуют, скорее, сдерживанию, замедлению загрязнения за счет его перераспределения в пласте.

Во многих случаях процессы самоочищения являются вполне реальной альтернативой технической реставрации качества вод, особенно, когда допустимо существенное расширение временно-го диапазона реабилитации за счет ограничений на водопользование и локализационных мер. Кроме того, существуют достаточно широкие возможности и для техногенной стимуляции ряда механизмов "самоочищения".

При обосновании стратегии реабилитации предполагается учитывать затраты на восстановление качества подземных вод, а не во сколько раз концентрация какого-либо загрязняющего компонента превысила предельно допустимую. В такой ситуации оценка "чистоты" территории представляет собой достаточно сложную проблему как в теоретическом, так и в методическом плане.

Стратегия ликвидации загрязнения подземных вод и грунтов нефтепродуктами и галогенпроизводными углеводородов на конкретных участках определяется как геологическим строением, так и масштабами загрязнения.

Когда основная масса летучего органического загрязнителя (например, бензин) находится в зоне аэрации в форме остаточного насыщения, наиболее эффективным методом его удаления является откачка в газовой фазе. Откачиваемый воздух очищается с использованием сорбентов или термическим способом.

Загрязнение самого водоносного горизонта при отсутствии органического загрязнителя в виде самостоятельной фазы может быть устранено путем откачки и последующей очистки загрязненных вод. Заметим, что для сорбируемых загрязнителей объем откачиваемых вод может существенно превышать первоначальный объем загрязнения [Maskay D L and Cherry J A., 1989]. Для очистки воды применяется удаление летучих при интенсивной аэрации или использование сорбентов.

Наибольшие сложности возникают при ликвидации загрязнения, когда загрязнитель присутствует в породе в виде самостоя-

тельной фазы. В этом случае очистку надо начинать с удаления органического флюида как подвижного, так и находящегося в остаточном насыщении. Часть загрязнителя (до 60-70%) может быть откачена и скважин. Для удаления остаточного насыщения применяют термические методы. ПАВ, растворители и эмульгаторы [Grubb D. C. and Sitar N., 1995]. Ниже мы остановимся более подробно на характеристике различных технологий очистки подземного пространства от нефтяного загрязнения.

Проектирование, эксплуатация и мониторинг систем вентилирования зоны аэрации с целью ликвидации нефтяного загрязнения. В ряде случаев наиболее эффективной технологией для очистки зоны аэрации от нефтепродуктов является их откачка в газовой фазе в форме паров. Наилучшие результаты эта технология дает для наиболее летучих загрязнителей, таких как бензины или органические растворители (Johnson P. C. et al., 1990). Принципиальная схема системы очистки зоны аэрации показана на рисунке 1.

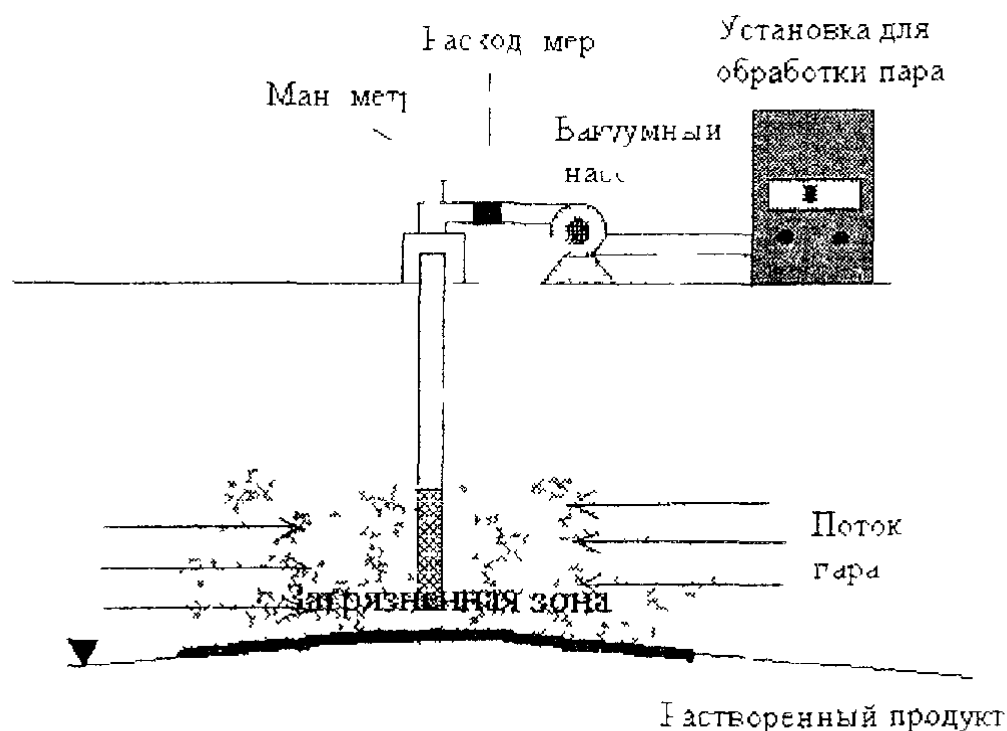


Рис. 1. Принципиальная схема очистки грунтов от нефтяного загрязнения методом вентилирования подземного пространства

Установка минимально включает откачивающую скважину, оборудованную фильтром на зону аэрации и соединенную с вакуумным насосом, и установку для очистки откачиваемого воздуха от паров нефтепродуктов. Иногда допустим прямой сброс в атмосферу. Более сложные системы очистки включают также скважины, нагнетающие воздух (иногда, с подогревом), пассивные поглощающие скважины, покрытие земной поверхности слабо проницаемым материалом, закачку воздуха ниже уровня грунтовых вод (Heip et al, 1997, Marley et al 1992), водопонижающие скважины и др. В поверхностной установке для очистки откачиваемого газа используется адсорбция или дожигание нефтепродуктов до углекислого газа и воды.

Основными процессами, сопровождающими вентилирование зоны аэрации являются: испарение нефтепродуктов, находящихся в зоне аэрации в составе самостоятельной фазы, сорбция/десорбция летучих органических соединений с породы, растворение/переход растворенных соединений в газовую фазу.

Когда установлен факт загрязнения подземного пространства нефтепродуктами, проводится целый ряд исследований, целью которых является всесторонняя характеристика участка загрязнения. Как правило, они включают следующие виды работ:

Общий обзор результатов ранее проводившихся исследований: изучение истории эксплуатации установленных и потенциальных источников загрязнения, осмотр мест утечек и поверхностных разливов нефтепродуктов, ориентировочную оценку нанесенного ущерба водным объектам (разгрузка нефтепродуктов в поверхностные водотоки, загрязнение колодцев и водозаборных скважин).

Изучение геологических и гидрогеологических условий, а именно: анализ геологического разреза зоны аэрации, выделение наиболее и наименее проницаемых слоев, установление глубины залегания уровня грунтовых вод и его сезонных колебаний.

Детальная характеристика пространственного распределения и свойств загрязняющих компонентов включает изучение загрязненности как водоносного горизонта, так и зоны аэрации. При этом необходимо установить соотношения между различными формами (свободный продукт, остаточное насыщение и др.) загрязнения выше и ниже уровня грунтовых вод. Специальные методы анализа должны быть использованы для определения целевых компонентов (например, бензол, толуол, ксилол) и общего со-

держания нефтепродуктов. Стоимость аналитических методов может быть существенно снижена при применении портативных газовых хроматографов. Это оборудование может быть использовано как для анализа остаточного уровня загрязнения, так и для определения содержания паров в почвенном газе, контактирующим с загрязненным грунтом. Для комплексного загрязнения смесями органических соединений (бензином, дизельным топливом) определение всех индивидуальных соединений не практикуется. Обычно более важным оказывается изучить распределения «точек кипения» для представительных проб загрязнителя. Заметим, что «выветрелый» (длительное время находившийся в подземном пространстве) нефтепродукт характеризуется пониженными концентрациями летучих компонентов с температурами кипения менее 90°.

Температура также важна для проектирования очистки грунтов методом вентилирования подземного пространства и ее распределение должно быть изучено на стадии разведки нефтяного загрязнения.

Для проектирования систем вентилирования подземного пространства также необходимо ответить на следующие вопросы: какие концентрации паров могут быть получены в откачиваемом газе, какие концентрации необходимы для приемлемой скорости очистки, какой расход откачки газа может быть реально достигнут в системе вентилирования, дадут ли достижимые расход газа и концентрация в нем паров загрязнителя приемлемые скорости очистки, какое количество загрязнителя будет оставлено в подземном пространстве после окончания работ и как оно соотносится с действующими нормативами; возможны ли какие либо негативные эффекты, сопровождающие вентилирование подземного пространства? Понятно, что отрицательный ответ на некоторые из этих вопросов подразумевает отказ от описываемого метода в пользу других технологий по восстановлению качества подземных вод.

Ответ на первый вопрос может быть получен на основе данных газовой съемки. При отсутствии таких данных, максимальное содержание паров загрязнителя в газовой фазе в равновесии с органической жидкостью данного состава можно оценить, используя уравнение состояния идеального газа [Johnson et al., 1988].

$$C_{\text{ст}} = \sum_i x_i P_i \frac{M_i}{RT},$$

где $C_{\text{ст}}$ - общая концентрация паров в откачиваемом газе, мг/л, x_i - мольная доля компонента в жидкой фазе, P_i - давление паров над чистым компонентом при данной температуре, атм, M_i - молекулярный вес i -го компонента, мг/моль, $R = 0,0821$ л атм/моль К - газовая постоянная, T - абсолютная температура, К. Химические свойства некоторых компонентов представлены в таблице 1

Таблица 1

Молекулярные массы, температуры кипения и давления насыщенных паров некоторых компонентов нефтепродуктов (Johnson et al. 1988)

Соединение	Молекулярная масса г/моль	Т кипения °C (1 атм)	P_v^o 20 °C	$C_{\text{ст}}$ мг/л
п-пентан	72.2	36	0.57	1700
п-гексан	86.2	69	0.16	560
бензол	78.1	80	0.1	320
циклогексан	84.2	81	0.1	340
п-гептан	100.2	98	0.046	190
толуол	92.1	111	0.029	110
п-октан	114.2	126	0.014	65
р-ксилол	106.2	138	0.0086	37
этилбензол	106.2	138	0.0092	40
м-ксилол	106.2	139	0.0080	35
о-ксилол	106.2	144	0.0066	29
п-нонан	128.3	151	0.0042	22.0
п-пропилбензол	120.2	159	0.0033	16
1,2,4-триметилбензол	120.2	169	0.0019	9.3
п-декан	142.3	173	0.0013	7.6
п-додекан	170.3	216	0.00015	1.1
нафталин	128.2	218	0.00014	0.73
тетраэтилсвинец	323	распад	0.0002	2.6
бензин	95	-	0.34	1300
выветрелый бензин	111	-	0.049	220

Вышеприведенная оценка годится только на начальный момент экстракции паров, далее, она будет изменяться по мере выноса наиболее летучих компонентов и снижения уровня загрязнения в наиболее проницаемых зонах.

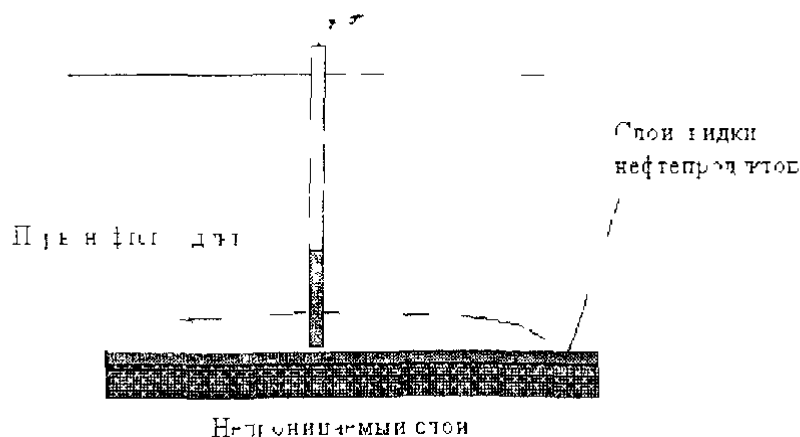


Рис. 2 Схема расчета эффективности удаления нефтепродуктов залегающих на слабопроницаемом слое

Оценить скорость извлечения загрязнителя в газовой фазе можно по формуле

$$R_{\text{эф}} = C_{\text{эф}} Q$$

где Q - разумный расход откачки газа (зависит от конкретных условий участка). Приемлемую скорость очистки можно получить разделив массу загрязнителя в подземном пространстве на максимально допустимое время проведения работ

$$R_{\text{акс.р}} = M_{\text{эф}} / t$$

Рассчитать скорость откачки газа на единицу длины скважины Q/H (см³/с) можно по формуле (Johnson et al, 1990)

$$\frac{H}{Q} = \pi \frac{k}{\mu} P_w \frac{[1 - (P_{\text{lim}} / P_w)^2]}{\ln(R_w / R_f)},$$

где k - проницаемость грунта по газу, см², $\mu = 1,8 \cdot 10^{-4}$ г/см³ с - вязкость воздуха, P_w - абсолютное давление в экстракционной скважине, P_f - абсолютное окружающее давление, R_w - радиус откачивающей скважины, см, R_f - радиус влияния откачивающей скважины, см. Уравнения выведены для стационарного осесимметричного потока. Радиус влияния величина эмпирическая и по литературным данным, изменяется от 9 до 30 метров. Заметим, что приведенные формулы дают наиболее оптимистичный прогноз скорости очистки. Часть откачиваемого воздуха может подтягиваться из незагрязненных зон. Когда загрязнение присутствует в виде слоя свободного продукта на поверхности зеркала грунтовых вод или

на слабопроницаемом слое (см рис 2), получено следующее выражение для скорости очистки (Johnson et al , 1988)

$$R_{\text{сч}} = \eta Q C'_{\text{сч}}$$

$$\eta = \frac{1}{3H} (6D\mu/k)^{1/2} [\ln(R' - R_w)/(P_{\text{атм}} - P_1)]^{1/2} \sqrt{R_1^2 - R_w^2}$$

где h - относительная эффективность удаления загрязнения, D - эффективный коэффициент диффузии паров в грунте см²/с, H - длина фильтра, см $R' - R_w$ - определяет область распространения загрязнения. Заметим, что h обратно пропорциональна длине фильтра, так как увеличение фильтра ведет к подтягиванию в скважину воздуха из верхней, незагрязненной зоны

Для расчета эффективного коэффициента диффузии предложено следующее выражение (Millington and Quirk 1961)

$$D = D^0 \frac{\varepsilon_1^{3/3}}{\varepsilon_1^2}$$

где ε_1 и ε_A - общая пористость и пористость заполненная газом, соответственно

Одним из наиболее распространенных негативных эффектов при извлечении загрязнения методом вентилирования подземного пространства является подъем уровня грунтовых вод. При этом в водонасыщенной зоне защемляется часть загрязнителя и темпы очистки снижаются. Эта проблема может быть снята путем установки откачивающей воду скважины в непосредственной близости от места откачки газа

Для получения параметров входящих в выше записанные формулы и необходимых для проектирования систем очистки необходимо на стадии разведки участка загрязнения провести опытно-фильтрационные опробования водоносного горизонта и опыты по изучению проницаемости зоны аэрации по газу. Методика проведения и интерпретации опытно-фильтрационных работ в различных гидрогеологических условиях достаточно подробно описана в отечественной литературе (Мироненко, 1983, Мироненко и Шестаков, 1978), поэтому мы остановимся только на краткой характеристике методов изучения проницаемости зоны аэрации

Принципиальная схема проведения эксперимента по определению проницаемости зоны аэрации показана на рис 3

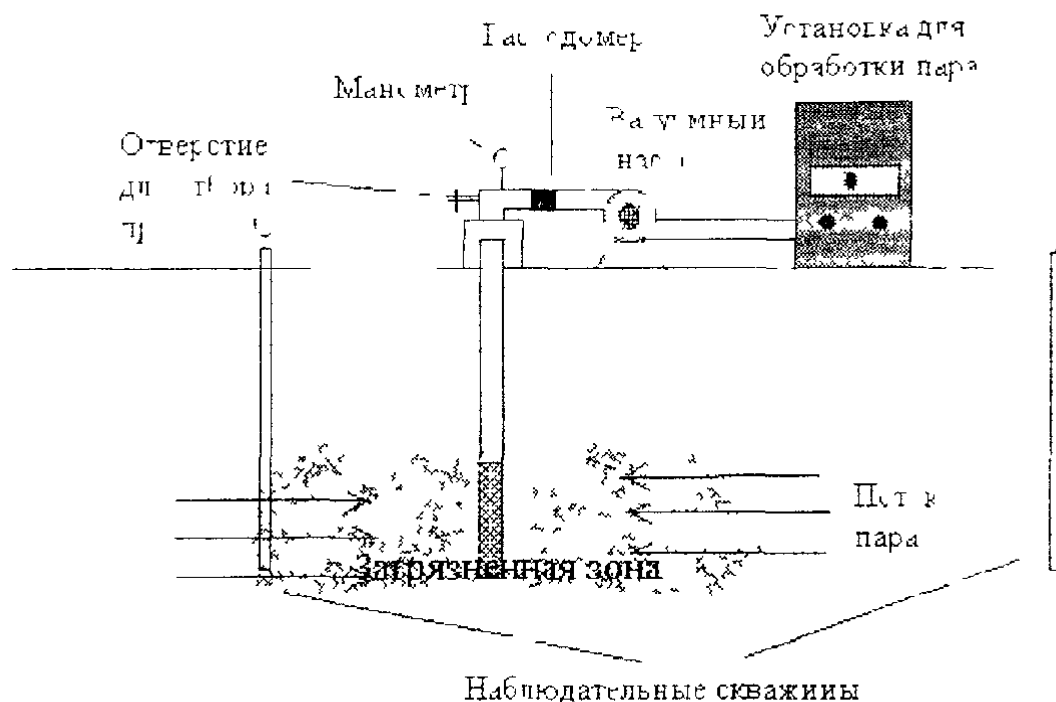


Рис. 3. Схема опыта для определения проницаемости зоны аэрации

Из центральной скважины производится откачка газа с постоянным расходом, по наблюдательным скважинам регистрируются изменения давления в почвенном газе во времени. Также контролируется концентрация паров загрязнителя в откачиваемом газе. При интерпретации результатов опыта используется следующая зависимость изменения давления газа в подземном пространстве от времени:

$$P = \frac{Q}{4\pi m(k/m)} \int_{\frac{r^2 \varepsilon \mu}{4kP_{atm}t}}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx,$$

которое при $(r^2 \varepsilon \mu / 4kP_{atm}t) < 0.1$ может быть аппроксимировано следующей функцией:

$$P = \frac{Q}{4\pi m(k/m)} \left[-0.5772 - \ln \left(\frac{r^2 \varepsilon \mu}{4kP_{atm}t} \right) + \ln(t) \right]$$

где P - давление газа на расстоянии r от откачивающей скважины на время t ; m - толщина слоя; ε - доля пористости, заполненная воздухом; Q - расход откачиваемого газа. Это уравнение в координатах

натах $P - \ln(t)$ представляет собой прямую линию с наклоном A и смещением по оси y равным B

$$A = - \frac{Q}{4\pi m(k \cdot m)}$$

$$B = \frac{Q}{4\pi m(k \cdot m)} \left[-0.5772 - \ln \left(\frac{r^2 \varepsilon \mu}{4kP_{lim}} \right) \right]$$

Тогда, при известном расходе откачки проницаемость может быть получена из следующего выражения

$$k = \frac{Q\mu}{4 \cdot 4\pi m}$$

Если расход откачки неизвестен, то можно использовать следующее выражение

$$k = \frac{r^2 \varepsilon \mu}{4P_{lim}} \exp \left(\frac{A}{B} + 0.5772 \right)$$

Уравнение (36) можно использовать при выборе мест расположения наблюдательных скважин. Общий объем откачанного в эксперименте газа должно быть не менее одного объема содержащегося в загрязненной зоне газа. Пробы отбираются как минимум в начале и конце откачки.

Необходимое число скважин $N_{об}$ можно по формуле

$$N_{об} = \frac{R_{иссл}}{R_{ск}}$$

Минимальное число скважин, требующихся для очистки территории можно разделив площадь загрязненной A_{cont} зоны на радиус влияния одной скважины

$$N_{min} = \frac{A_{cont}}{\pi R_f^2}$$

При проектировании системы очистки расположение скважин выбирают так, чтобы минимизировать подток воздуха из незагрязненных зон. При использовании нескольких откачивающих скважин, чтобы избежать появления застойных областей, используются нагнетательные или пассивные поглощающие скважины.

Микробиологические методы очистки грунтов и природных вод. Разработка методологии создания биотехнологии очистки и восстановления окружающей среды основана на нескольких концептуальных принципах. В ее основе лежит использование микроорганизмов, обеспечивающих эффективную деструкцию широкого спектра углеводородов, в том числе горюче-смазочных материалов (ГСМ). Эффективная очистка и биовосстановление окружающей среды невозможны без учета экологических условий очищаемого объекта: количественного и качественного состава углеводородов, типа и агрохимического состава почвы, природно-климатических факторов, состояния естественного биоценоза и т.д.

Очевидно, что на первом этапе необходим системно организованный мониторинг в реальном масштабе времени, основой которого является представление о ведущей роли геофизических полей в развитии природных и техногенных объектов, а основой методологии – системная организация минимально необходимого комплекса работ, включающего аэрокосмические, наземные и подземные методы (Мещеряков, Широков, 1997). Система почвенно-экологического мониторинга включает анализ наземной растительности, биологической активности почв по интегральным показателям функционирования отдельных физиологических групп микроорганизмов, состояния почвообитающих беспозвоночных, зооцидных свойств почвы по биотестам. Примером комплексного подхода к сбору данных и информации может служить разработанная под эгидой правительства Канады Географическая информационная система, включающая создание карт уязвимости прибрежно-морских экосистем с учетом влияний возможных разливов нефтепродуктов (Bondreau, 1994). Аналогичная работа начата и в России на территории Западной Сибири (Вафин и др., 1996). Нефтедобывающим предприятием АО «Лукойл-Лангепас-нефтегаз» проведена паспортизация нефтезагрязненных территорий, введена система обработки данных для своевременной локализации аварийных ситуаций и проведения очистных мероприятий, установлен жесткий контроль за состоянием окружающей среды на основе экологического мониторинга. Развитие природоохранного законодательства и введение жестких санкций экологических органов большинства государств привели к повышению активности в области биовосстановительных технологий.

Проблема биовосстановления экосистем, разрушенных вследствие техногенных воздействий, в том числе, нефти и неф-

тепродуктов остро стоит во многих странах мира например в США (Munnecke 1997) в Великобритании (Kaun Rohloff 1989) где активно разрабатываются биотехнологии очистки окружающей среды

Существенные успехи в этом направлении достигнуты в Германии, где разработана инженерная технология санации загрязненных почв (Dott и Stei, 1989) В основу технологии положен принцип создания оптимальных условий для развития естественного углеводородоокисляющего микробиоценоза Сюда входит внесение азотно-фосфорных удобрений усиление аэрации и другие мероприятия В процессе санации происходит селекция активных бактерий-деструкторов, среди которых преобладают представители родов *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas* Стоимость биологической очистки составляет от 50 до 250 DM за 1 т, тогда как химическая экстракция обходится в 200-300 DM а термическая обработка - в 700-1000 DM (Boudreau 1994)

Корпорация по очистке окружающей среды ("Environmental Protection Corporation", США) разработала технологию по уничтожению жидких нефтесодержащих отходов Отходы вывозят на большие грунтовые площадки, где они перемешиваются с верхним слоем почвы толщиной около 75 см Нефтепродукты разрушаются под действием бактерий После обработки смесь с остатками нефтезагрязнений сушат Весь цикл при оптимальных условиях занимает 3 месяца

Американской фирмой "Polybac Corporation" разработаны два препарата "Фенобак" и "Петробак" Они содержат мутантные штаммы углеводородоокисляющих бактерий Близок к ним препарат "Гидробак" который был применен для очистки от нефтезагрязнений участка почвы площадью 1,6 га Помимо препарата, в почву вносили питательные вещества и неионогенные ПАВ К концу второго месяца почва была пригодна для посадки растений (Stoff, 1982)

Разработка биотехнологий очистки и восстановления экосистем широко проводится и в России Для эффективного решения проблемы целесообразно иметь спектр биопрепаратов с учетом характера загрязнений и экологических условий среды В целом ряде работ в полевых условиях показана высокая биологическая активность микроорганизмов и их ассоциаций, относящихся к разным таксономическим группам (Андресон и др 1997, Гордон и Форд, 1976, Грищенко и др , 1996, Ермоленко и др 1996 и др)

Как показал анализ многочисленных данных, значительного ускорения рекультивационных процессов можно достичь, применяя различные биотехнологические приемы, активизирующие аборигенную микрофлору и создающие оптимальные условия функционирования микробиоценоза. Получены положительные результаты при добавлении в ландшафтинг с очищаемым грунтом, наряду с ассоциациями штаммов-деструкторов биогумуса, торфа, активного ила, удобрений и семян многолетних растений [Акопова и Сидоренко, 1996; Беляев и др., 1996; Ермоленко и др., 1996; Тихановский, 1996; Фоменко и др., 1996; Voropnikov и др., 1996; Britto и др., 1996].

Как показал ряд исследований, в компосты необходимо включать материалы, обеспечивающие хорошую пористость очищаемых грунтов. Ими могут быть древесные стружки, опилки, растительные отходы и т.д. (Ившина и др., 1996; Кристофи и др., 1996).

Биотехнологические решения могут быть различными, в зависимости от конкретных экологических условий. Загрязненный материал может быть размещен в длинные гряды и периодически перемешиваться. Активная аэрация может осуществляться с помощью перфорированных труб с периодической или постоянной подачей кислорода. Наиболее эффективно биодеструкция идет в реакторах, где грунт механически перемешивается при непрерывной или периодической подаче воздуха.

Получены положительные результаты при отработке биотехнологии очистки пылевато-суглинистой почвы, загрязненной горюче-смазочными материалами (ГСМ), в биореакторе с принудительной аэрацией. В экспериментальных условиях содержание ГСМ снизилось на 92-95% за счет активации аутохтонной нефтеокисляющей микрофлоры (Вафин и др., 1996). Показана эффективность системы постоянных биореакторов, которая обеспечивала снижение содержания дизельного топлива на 80% (Тихановский, 1996). Система непрерывного типа представляла собой цепь из 5 реакторов, вмещающих по 5-6 кг почвы. Установка позволила смоделировать условия, оптимальные для развития микробного сообщества, и изучить кинетику его роста (специфическую скорость роста утилизации субстрата и т.д.).

За последнее десятилетие в России разработано несколько биопрепаратов на основе нефтеокисляющих бактерий "Путидойл", "Бациспектин", "Нафтокс", "Сойлекс". Несмотря на то, что промышленный выпуск биопрепаратов ограничен, продолжаются исследо-

вания их биологической эффективности в разных природно-климатических зонах

Опубликованы результаты полевых испытаний "Бациспеци-на" на основе штамма *Bacillus* sp на песчаных иллювиально-железисто-гелевых подзолах при высоком уровне (18-26%) загрязнения такими нефтепродуктами как бензин и керосин (Андресон и др., 1997). Эффективность очистки через 3 месяца составила 30-40% при оптимальной норме внесения "Бациспеци-на" 250-500 г/м². Авторы отмечали увеличение численности бактериальной микрофлоры и активности ферментов инвертазы и дегидрогеназы.

Сравнительное изучение эффективности биопрепаратов и ферментов проведено на загрязненных почвах предприятия "ЮНГ". Для ускорения биodeградации углеводов и рекультивации почвы были использованы "Бациспецин", "Деградойл" с добавлением удобрений и фарилайм. На основании анализа результатов лабораторных исследований авторы сделали вывод об отсутствии зависимости между дозой биопрепаратов и эффективностью биodeградации, которая достигла 90% во всех вариантах опыта.

Полевые эксперименты по оценке эффективности биопрепарата "Деворойла" были проведены непосредственно на территории нефтепромысла при следующих уровнях загрязнения: девонской нефтью - от 60 до 180 т/га, бобриковской - 120 т/га, в том числе, и в сочетании с пластовым рассолом (Кристофи и др., 1996). Максимальная активность биопрепарата наблюдалась на минимальном уровне загрязнения. В первые три месяца после внесения "Деворойла" содержание нефти снизилось на 78%, "Деворойл" снижал и содержание газового конденсата на 50%, а горюче-смазочных веществ - на 20% (Жиркова и др., 1996). В этом случае биопрепарат применяли для очистки торфяно-гелевых почв на объектах "Тюментрансгаз".

Опубликованы результаты использования биопрепарата "Руден" на основе *Rhodococcus* sp совместно с психрофильными микроорганизмами и биогенными добавками для очистки нефтезагрязненных территорий (Янкевич и др., 1996). В качестве структураторов были использованы солома и опилки. За полтора месяца концентрация углеводов снизилась в два раза.

В последнее время активно развивается направление поиска эффективных экологически чистых биосурфактантов микробного происхождения взамен токсичных синтетических ПАВ. Наиболее перспективны в этом отношении представители рода *Rhodococcus*,

обладающие способностью синтезировать соединение, способствующие солюбилизации углеводов в клетке [Ившина и др. 1996]. Разработан оригинальный способ ультразвуковой обработки сурфактантного материала и получение нефтеотмывающих комплексов содержащих гликолипиды.

На основании этих данных получен ряд патентов, касающихся разработки новых элементов биотехнологий очистки и восстановления окружающей среды. Предложено несколько новых препаративных форм на основе различных штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов *Penicillium*, *Acinetobacter valentis* (Капотина и др. 1996), родов *Mycobacterium*, *Pseudomonas* (Орлова и др., 1996). Разработано устройство для депонирования и утилизации нефтезагрязненных отходов, включающее канавокопатель, распределитель отходов, смеситель предназначенный для их смешивания с почвой и биodeградируемыми материалами - отходы целлюлозно-бумажной промышленности, солома, растительные отходы, компост и др. [56].

Для очистки поверхности водоемов от нефтепродуктов в последнее время все шире применяются комплексные биотехнологии, использующие наряду с нефтеокисляющими микроорганизмами, высшие растения.

Так, для очистки поверхности воды, загрязненной пленкой ГСМ, толщиной 2-3 мм, применена комплексная технология включающая обработку биопрепаратом "Олеоворином" с биогенными добавками, стимулирующими развитие нефтеокисляющей микрофлоры, и систему биофильтров, состоящих из синтетических волокнистых загрузок с иммобилизованной на ней нефтеокисляющей биотой, включая высшие водные растения (Янкевич и др., 1996).

На основе комбинированного использования бактерий-деструкторов и фитомассы макрофитов разработано несколько эффективных биотехнологий для очистки сточных вод искусственных накопителей (Толмачева и др. 1996). Водоемы, в конечном итоге превращаются в природные биологические очистные сооружения.

Комплексные технологии биовосстановления предусматривают включение не только микробиологических, но и других эффективных методов очистки почвы и воды (механического, сорбционного и др.). Только их оптимальное сочетание, основанное на детальном анализе данных экологического мониторинга, обеспечивает высокую эффективность очистных и биовосстановительных мероприятий.

Например, в последние годы все больше внимания уделяется разработке способов утилизации выбуренных пород и глинистых растворов, очистке сточных вод буровых установок с помощью систем гидрофобных и гидрофильных фильтров, предлагаются микробиологические способы очистки нефтешламов. Разработана технология и оборудование для нейтрализации отходов нефтяных и газовых скважин, предусматривающие локализацию и сбор нефти с поверхности амбара-накопителя, очистку сточных вод методом реагентной коагуляции, складирование в амбаре-накопителе нефтешлама с последующей микробиологической рекультивацией (Левшин и др., 1996)

Для очистки поверхности водоемов от нефтепродуктов наибольшее распространение получил сорбционно-микробиологический метод. Сорбент при этом играет роль подложки или носителя микроорганизмов и, как правило, имеет сильно развитую поверхность (порошкообразный вспененный, гранулированный, волокнистый и пр.). В процессе чисто адсорбционной очистки воды трудноокисляемые фракции нефтезагрязнений практически не уменьшаются в количестве. Применение же сорбционно-микробиологического метода дает возможность значительно повысить степень и скорость деградации загрязнителя.

Ведутся работы по созданию новых сорбентов, эффективно очищающих поверхность почвы и воды от нефтепродуктов. В частности, разработан сорбент "Фежел-био", на котором иммобилизованные микроорганизмы утилизируют 93-97% нефтепродуктов при их исходной концентрации в воде до 300 мг/л. Ассоциация иммобилизованных на сорбенте микроорганизмов включает представителей родов *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Mycobacterium* (Аренс, 1996). Создана целая серия гидрофобных органоинеральных сорбентов на основе опилок, торфа и отрубей [18]. После сбора с поверхности воды можно осуществить извлечение нефти из сорбента на фильтр-прессах, центрифугах или отгонкой летучих фракций. Затем его можно использовать в качестве топливных брикетов или смолистых добавок к асфальтовым смесям или кровельным материалам.

Таким образом, как показал анализ литературных данных, создание эффективных биотехнологий очистки и восстановления почвенных экосистем и поверхностных вод, нарушенных в результате загрязнения углеводородами нефтепродуктов, является актуальной задачей. В основе процесса биодеструкции лежит исполь-

зование устойчивых ассоциаций микроорганизмов эффективно утилизирующих широкий спектр углеводов включая наряду с трудноокисляемыми высокомолекулярными ароматическими соединениями и ГСМ. Оптимальный подбор штаммов-деструкторов особенно важен в связи со сложностью процесса окисления, в ходе которого постоянно меняется количественный и качественный состав нефтепродуктов.

В значительной степени динамику нефтеокисления углеводов определяет гетерогенность состава и структуры экосистемы в которой, по мере разрушения нефтепродуктов происходят процессы восстановления и усложнения трофических связей, обогащение почвенного микробиоценоза.

Необходимо учитывать и многообразие абиотических факторов существенно воздействующих на скорость и глубину процесса нефтеокисления. Наиболее существенно на активность штаммов-деструкторов влияют температура, влажность, условия обеспечения кислородом воздуха и минеральный состав почвы или воды.

Для удаления нефтепродуктов, попавших в грунтовые воды и породы зоны аэрации используются различные методы. При этом важное значение имеет знание структуры грунта, что позволяет выбрать наиболее эффективный способ их удаления. В настоящее время все большее внимание уделяется биологическим методам очистки грунтовых вод и вмещающих пород, как путем стимуляции деструктивной активности естественной нефтеокисляющей микрофлоры так и путем интродукции в загрязненную зону наиболее активных штаммов микроорганизмов.

Исследования как отечественных (Петров 1995) так и зарубежных авторов (Lee и Ward, 1984) показывают что большинство нефтепродуктов весьма активно подвержены биологической деструкции в аэробной обстановке при наличии кислорода в достаточных количествах. В противном случае (при отсутствии кислорода) возникает анаэробная обстановка при которой трансформация нефтезагрязнений в том числе и ГСМ резко снижается. Однако при добавлении в среду нитратов скорость биодеструкции углеводов может значительно увеличиться (Patric 1996).

На практике активизация процесса биодеструкции при возникновении анаэробной обстановки происходит за счет дополнительной добавки в загрязненную зону кислорода или озона с помощью аэрируемых скважин. Однако, повышение концентрации кис-

лорода помимо активизации процесса утилизации нефтепродуктов могут вызвать нежелательные побочные эффекты в частности кольтматацию (забивку) пор в грунте и, соответственно, потерю проницаемости за счет активного роста биомассы микроорганизмов и образования гидроокислов железа или марганца. Более перспективным считается добавка в пласт нитратных и сульфатных соединений, которые могут быть альтернативными кислороду электронными акцепторами. Ввод в очищаемую среду этих соединений стимулирует процессы денитрификации и сульфатредукции, которые могут вызвать биотрансформацию многочисленных органических компонентов (Петров, 1995).

Биологическая деструкция нефтепродуктов представляет собой один из наиболее эффективных и сравнительно дешевых методов очистки. При этом принудительная очистка подземных вод требуется на участках, где отсутствует природное биоразрушение углеводородов. Технологические аспекты принудительной очистки подземных вод и вмещающих пород могут быть направлены как на активизацию естественной нефтеокисляющей микрофлоры, так и на интродукцию специальных высокоактивных штаммов углеводородоокисляющих микроорганизмов.

Типичная схема биоочистки, применяемой обычно для легких углеводородов, такова. Сначала удаляются подвижные загрязнения, после чего проводят лабораторные эксперименты для оценки устойчивости остаточных загрязнений по отношению к естественно развивающимся микроорганизмам. Затем в очищенную зону подается смесь кислорода и питательных веществ для стимуляции процесса дегградации углеводородов. Имеются сведения о том, что лучшим окислителем служит смесь перекиси водорода и озона в молярном соотношении 1 : 1. Скоростью подвода окислителя обычно и лимитируется биоочистка, и поэтому очень важна достаточно детальная предварительная оценка поля проницаемости (Barkei и др., 1989).

К сожалению, в лабораторных условиях результаты обычно получаются существенно лучше, чем в реальных гетерогенных средах. Объясняется это прежде всего влиянием неоднородности и гетерогенности горных пород, определяющих наличие ограниченных зон преобладающего переноса (так называемые "быстрые пути") и относительно застойных зон, где поступление кислорода и развитие жизнедеятельности микроорганизмов затруднено. Об этом свидетельствуют, в частности, опытные данные о распределении

кислорода в слоистых пластах, полученные на участках действующего УВ-загрязнения на относительно большой (более 10 м) глубине. Так, на переднем фронте самого подвижного загрязняющего компонента в наиболее проницаемом слое фиксируется минимальное содержание кислорода, поскольку он уже во многом исчерпан здесь микроорганизмами в результате процессов биodeградации. На заднем фронте наименее подвижного компонента в сравнительно слабопроницаемых слоях фиксируется фоновое содержание кислорода, определяемое естественным потоком. Наконец, внутри ореола загрязнения отмечается весьма сложное послойное распределение кислорода, определяемое степенью доступности отдельных слоев для нефтепродуктов (Петров и Мироненко, 1995).

При принудительной подаче кислорода в пласт, с целью поддержания аэробных условий, нередко отмечается интенсивный рост биомассы и газовыделение с закупориванием проводящих пор и падением проницаемости. Нередко это имеет место при попытках использования органических ПАВ с целью обеспечения большей доступности углеводородов для микроорганизмов. В этом плане более эффективны добавки пирофосфата (0,5%), ускоряющего переход углеводородов в растворимое состояние. Для ограничения биогенного кольматажа (закупорки пор) рекомендуется пульсационный режим подачи воды, обогащенной кислородом. Полезно также последовательно менять местами нагнетательные (инфильтрационные) и откачивающие скважины, что способствует периодическим подъемам и опусканием уровней в нефтезагрязненной зоне, тем самым биодеструкция стимулируется и за счет более интенсивного подвода кислорода, и вследствие обновления и расширения активной поверхности нефтезагрязнений.

3. Программное обеспечение, используемое для прогноза нефтяного загрязнения и оценки эффективности реабилитационных мероприятий

В этом разделе мы дадим краткую характеристику некоторых наиболее распространенных программных продуктов, используемых при прогнозе распространения нефтяного загрязнения в водоносных горизонтах и зоне аэрации, а также для моделирова-

ния процессов при восстановлении качества водоносных горизонтов

TOUGH-2 (Pruess, 1987) - это целое семейство программ для разработки трехмерных конечно-элементных моделей переноса воды, газа, тепла и растворенных компонентов как в водонасыщенной зоне, так и в зоне аэрации. Имеется специальный модуль для расчета многофазной фильтрации, что позволяет использовать данную программу для моделирования миграции нефтепродуктов в виде самостоятельной фазы. Данная программа постоянно развивается и дополняется новыми модулями и к настоящему моменту завоевала широкую популярность среди гидрогеологов. Проводятся специальные научные конференции, посвященные использованию TOUGH при решении различных задач (Proceedings, 1995, Proceedings, 1998). Программа написана на ANSI FORTRAN-77 и с небольшими изменениями может быть откомпилирована для большинства вычислительных платформ. Существенным недостатком программ этого семейства является отсутствие развитого пользовательского интерфейса.

T2VOC (Falta et al, 1995) - данная программа является расширением TOUGH2 и предназначена для разработки моделей миграции летучих органических соединений в подземном пространстве. Программа позволяет моделировать процессы миграции несмешивающихся с водой флюидов (например, бензина) в переменном насыщенном пористой среде, вакуумную экстракцию паров органических соединений из ненасыщенной зоны, инъекцию воздуха в насыщенную зону для удаления летучих органических соединений, прямую откачку загрязненных вод и органической жидкости, а также закачку водяного пара для повышения подвижности неводной жидкой фазы.

MOFAT (Katyal et al, 1991) - двухмерная конечно-элементная модель многофазной фильтрации. Возможно решение задач фильтрации нефтепродуктов в профильной и осесимметричной постановке. В настоящей работе данная программа наряду с T2VOC используется для моделирования условий откачки нефтепродуктов в районе Котласской нефтебазы.

BIOMOD 3-D - конечно-разностная трехмерная модель многокомпонентной миграции, связанная с MODFLOW - конечно-разностной моделью фильтрации подземных вод. BIOMOD моделирует конвекцию, дисперсию, диффузию, адсорбцию, десорбцию и микробиологические процессы. Возможны различные варианты

учета кинетики микробиологических процессов. Данная программа позволяет учитывать неточечные источники загрязнения (например, бензин, находящийся в породе в форме остаточного насыщения), а также экстракцию или инъекцию загрязнителя через скважины. Программа моделирует гетерогенную и/или анизотропную пористую среду с/без трещин. При наличии трещин используется модель двойной пористости. BIOMOD включает следующие модули: конвертер данных MODFLOW, модуль расчета поля скоростей, препроцессор для подготовки данных, редактор сетки и постпроцессор. Это коммерческое программное обеспечение для Windows 95. Стоимость пакета 765 \$.

BIOPLUME III (Rafai et al., 1998) представляет собой двухмерную конечно-разностную модель, предназначенную для расчета естественного разложения органических загрязнителей в подземных водах с учетом конвективного переноса, дисперсии, сорбции и биodeградации. Биodeградация органических загрязнителей может моделироваться как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Возможные акцепторы электронов - кислород, нитраты, трехвалентное железо, сульфаты и двуокись углерода. Одновременно решается шесть миграционных уравнений - одно для углеводородов и пять для акцепторов электронов/продуктов реакции. Так для случая, когда акцептором электронов является трехвалентное железо, моделируется образование и перенос двух валентного железа.

Используется три различных уравнения для моделирования кинетики аэробной или анаэробной биodeградации: уравнение распада первого порядка, модель мгновенной реакции и кинетическое уравнение Моно.

Программа работает в системе Windows 9X и имеет хороший пользовательский интерфейс. Имеется на свободном доступе через Internet на сервере U.S. EPA.

Работа поддержана грантом Института Устойчивых Сообществ ROLL 8-465 (2002).

Литература.

- 1 Аكوпова Г С Сидорова Е В // 3 Международная конференция "Освоение Севера и проблемы рекультивации" - Сыктывкар - 1996 - с 3
- 2 Андресон Р К , Телин А Г Галимзянова Н Ф , Агафонова Я М Багаутдинов Ф Я Боико Т Ф Гарипов Т Т // Защита металлов от коррозии охрана окружающей среды - 1997 - №4-5 - с 21-24
- 3 Аренс В // 'Нефть России' - 1996 - № 1(16) - с 12-13
- 4 Беляев С С , Мелехина Е И Борзенков И А , Сидоров А Г // "3 Международная конференция "Освоение Севера и проблемы рекультивации" - Сыктывкар - 1996 - с 177-178
- 5 Вафин Ш , Фуглов А Николаев Н // "Нефть России" - 1996 - в 1 - С 13-14
- 6 Гордон А , Форд Р // Спутник химика, - М - 1976 - с 386
- 7 Грищенко В Г , Карпов А В Аринбасарова М У , Шкидченко А Н , Кузьмин Н П Боронин А М // Межд конф пам акад Баева - М - 1996 - с 155
- 8 Дмитриенко Г Н Гвоздяк П И Альтернативные акцепторы электронов при окислении органических веществ микроорганизмами в очистке воды Химия и технология воды, 13 (9) 1991, 857-861
- 9 Ермоленко З М Чугунов В А Холоденко В П // Межд конф пам акад Баева - М - 1996 - с 159
- 10 Жиркова Н А , Дунайцев И А , Кондрашенко В М // Межд конф пам акад Баева - М - 1996 - с 165
- 11 Ившина И Б Куюкина М С , Филп Д , Кристофи Н // "Биологическая рекультивация нарушенных земель" - Екатеринбург - 1996 - с 59-60
- 12 Капотина Л Н , Морщакова Г Н , Мурзаков Б Г // Патент РФ № 2053204 - 1996 г
- 13 Кристофи Н , Куюкина М С Филп Д Ившина И Б // Межд конф пам акад Баева - М - 1996 - с 160
- 14 Левшин В А , Булатов А И Макаренко П П Дзетль Б Г Пермяков В А // 'Газовая промышленность' - 1996 - в 2 - с 62
- 15 Мещеряков С В Широков В А // "Защита от коррозии и охрана окружающей среды" - 1997 - № 9-10 - с 19-20

- 16 Мироненко В А Петров Н С Загрязнение подземных вод углеводородами Геозкология, № 1 1995, с 3-27
- 17 Мироненко В А Динамика подземных вод М Недра, 1983
- 18 Мироненко В А Шестаков В М Теория и методы интерпретации опытно-фильтрационных работ М Недра, 1978
- 19 Мироненко В А О требованиях и подходах к реабилитации подземных вод на загрязненных территориях IV Толстихинские чтения Санкт-Петербург 1995 с 25-34
- 20 Мироненко В А Румынин В Г "Экологическая гидрогеология", в 3-х томах 1997 г (в печати)
- 21 Орлова Н А Хотянович А В Свечина Р М , Рогозина Е А Белонин М Д // Патент РФ № 2053205 - 1996 г
- 22 Петров Н С Роль биodeградации и физико-химических процессов в самоочищении подземных вод, загрязненных нефтепродуктами Геозкология, N 2, 1995
- 23 Розанова Е П Назина Т И Углеводородокисляющие бактерии их активность в нефтяных пластах Микробиология, 1982 т 51, вып 2
- 24 Тихановский А Н // '3 Международная конференция "Освоение Севера и проблемы рекультивации" - СПб - 1996 - с 20
- 25 Толмачева Е В Прохорова С В Космухамбетов А Р, Феофанов В А Розвага Р И // "Гигиена и санитария" - 1996 - в 4 - с 8-10
- 26 Товарные нефтепродукты, их свойства и применение Справочник М Химия, 1971, 415 с
- 27 Хархордин И Л Использование газовой съемки для картирования нефтяного загрязнения Раздел в кн Мироненко В А и др "Экологическая гидрогеология" 1997 г (в печати)
- 28 Хархордин И Л Петров Н С , Абрамов В Ю , Потапов А А Опыт использования газовой съемки для картирования загрязнения подземных вод и пород зоны аэрации нефтепродуктами на участке ТЭЦ-2 IV Толстихинские чтения Санкт-Петербург 1995 с 23-24
- 29 Хархордин И Л Абрамов В Ю Потапов А А , Блинов К В Загрязнение р Невы нефтепродуктами, поступающими с подземным стоком Разведка и охрана недр № 7-8, 1998 с 71-73
- 30 Фоменко В В Бормашева Н Г , Омельченко Е Б Хмаринов Л К , Шевчук Н П Шимкевич В // '3 Международная конференция Освоение Севера и проблемы рекультивации' - Сыктывкар - 1996 - с 216-217

- 31 Янкевич М И Хадеева В В Яненко А С // '3 Международная конференция 'Освоение Севера и проблемы рекультивации" - Сыктывкар - 1996 - с 233
- 32 Abriola L M Pinder G F A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds 2 Numerical Simulation Water Res Res 1985 21(1) 19-26
- 33 Abriola L M , Pinder G F A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds 1 Equation development Water Res Res , 1985, 21(1) 11-18
- 34 Atlas R M Effect of temperature and crude oil composition on petroleum biodegradation Applied Microbiol 1975, 30 (3) pp 396-403
- 35 Barker I F , Sudicky E A , Mayfield C I Petroleum hydrocarbon contamination of groundwater Natural fate and in situ remediation A summary report Prepared for Petroleum Association for Conservation of the Canadian Environment Ottawa Ontario, KIP 5H9, 1989
- 36 Bondreau P R // "Proc 2nd Them Conf Remote Sens Mar And Coast Environ ' Needs Sotut And Appl ', - 1994 - P 1/515 - 1/524
- 37 Borden R S , Bedient P B Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation 1 Theoretical development Water Res Res , 22(13), 1986, pp 1973-1982
- 38 Boronnikov V D , Shekhovtsov P V , Shekhovtsov V P // Патент РФ № 20669 - 1996
- 39 Britto R , Sherrard J H , Triak D D // "Water, Air and Soil Pollut - 1996 - v 86 - №1-4 - p 125-136
- 40 Brown M J , Burris D R Enhanced organic contaminant sorption on soil treated with cationic surfactants Ground Water, 1996 V 34, pp 734-744
- 41 Corapcioglu M Y , Baer L H A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products 1 Theoretical cosideration Water Res Res , 1987, 23(1) 191-200
- 42 Dott W Stei of M // Forsch Aktuell - 1989 - V 6 - №24-26 - P33-36
- 43 Falta R W , Prues K Finsterle S Battistelli A T2VOC User s Guide Lawrence Berkeley Laboratory, LBL-36400 March 1995
- 44 Falta R W , Javandel I , Prues K Witherspoon P A Density-driven flow of gas in the unsaturated zone due to evaporation of volatile organic chemicals Water Res Res , 25, 2159-2169, 1989

- 45 Farmer W J Yang M S Letey J Spencer W F
Hexachlorobenzene Its vapor presure and vapor phase diffusion
in soil Soil Sci Soc Am J , V 44, 676-780 1988
- 46 Farr A M Houghtalen R J McWhortel D B Volume estimate of
lightnonaqueous phase liquid in porous media Ground Water,
1990 V28 pp 48-56
- 47 Faust C R Transport of immissible fluids within and below
unsaturated zone A numerical model Water Res Res , 1985
21(4), 587-596
- 48 Gillhen R W Processes of contaminat migration in groundwater In
Proceeding CSCE Symposium on Management of Waste
Contamination of Groundwater, Monreal, Quebec, May 1987,p 31
- 49 Grubb D C Sitar N Experiment evalution of in-situ chemical
displacement of trichloroethylene (TCE) from equifer media using
ethanol Eos Trans AGU, 76(17) Spring Meeting Suppl ,
S131,1995
- 50 Hein G H Gierke J S , Hutzler N J , Falta R W Three-dimentional
experimental testing of a two-phase flow-modeling approach for
air sparkging Ground Water Monitoring Review, Summer 1997,
pp 222-230
- 51 Huang J C Dempcey B A , Chang C Y , Ganjidoost H Sorption
and desorption of degreacing chloroorganics with subsurface
sediments, Proceedings of the NWWA/API Conference on
Petroleum Hydrocarbons and Organics Chemicals in Ground
Water - Prevention, Detection and Restoration pp 178-188
National Water Well Association, Dublin Ohio 1986
- 52 Hunt J R , N Sitar K S Udell Nonaqueos phase transport and
cleanup Analysis of mechanisms Water Res Res , v24, N 8,
p 1247 - 1258, 1988
- 53 Johnson P C Stanley C C , Kemblowski D L Byers D L , Colthart
J D A practical approach to the design, operation, and monitoring
of in situ soil-venting systems Ground Water Monitoring Review
Spring 1990 pp 159-177
- 54 Johnson P C Kemblowski D L , Colthart J D Practical screening
models for soil venting applications In Proceedings of NWWA/
API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic
Chemicals in Ground Water, 1988, Houston Texas
- 55 Karickhoff S W Organic pollutant sorption in aquatic system J
Hydr Eng 1979, v 110, N 6, 707 - 735

- 56 Katyal A K Kaluarachchi J J Parker J C MOFAT a two-dimensional finite element program for multiphase flow and multicomponent transport (program documentation and user's guide) Center for Environmental and Hazardous Materials Studies Virginia Polytechnic Institute, Virginia, 24061-0404 1991 EPA/600/2-91/020
- 57 Kaun B Rohloff J // Chem - Techn (BRD) 1989 - V 18 - №3 - P 88-89
- 58 Kembrowski M W , Chiang C Y Hydrocarbon thickness fluctuation in monitoring wells Ground Water, 1990, V 28 pp 244-252
- 59 Kerfoot H B , Mayer C L The use of industrial hygiene sampler for soil-gas surveying GWMR, V 6, p 74, 1986
- 60 Kharkhordin I L , Potapov A A Abramov V Yu Arkhipov B S Soil-gas investigation for the mapping of petroleum product contamination at large industrial region Abstr Of International conference on Groundwater Quality Management Estonia 1993
- 61 Klinkenberg, L J The permeability of porous media to liquid and gas, in API Drilling and Production Practice, pp 200-213, 1941
- 62 Lenhard R J Measurement and modeling of three-phase saturation-pressure hysteresis J of Contaminant Hydrology , V 9 pp 243-269, 1992
- 63 Lenhard R J Parker J C Estimation of free product hydrocarbon volume from liquid levels in monitoring wells Ground Water, 1990 V 28, pp 57-67
- 64 Larson R G Davis H T Scriven L E , Displacement of residual nonwetting fluid from porous media Chem Eng Sci , 36 75 - 85, 1985
- 65 Lee M D , Ward C H Microbial ecology of a hazardous waste disposal site Enhancement of biodegradation 2th Int Conf on Ground Water Quality Res Okla State Univ , Tulsa, Okla, 1984
- 66 Mackay D L , Cherry J A Groundwater contamination pump-and-treat remediation Env Sci & Techn , 23(6) 1989, p 620-636
- 67 Marley M C , Hazenbrouck D J Walsh M T The application of in situ air sparging as an innovative Soils and ground water remediation technology Ground Water Monitoring Review V 12 spring 1992, p 137-144
- 68 Marinelli F , Durnford D S LNAPL thickness in monitoring wells considering hysteresis and entrapment Ground Water 1996, V 34 No 4 pp 405-414

- 69 Marrin D L Soil-gas sampling and misinterpretation, GWMR, 1988, Spring, 51 - 54
- 70 Marrin D L Soil gas sampling strategies deep vs shallow aquifers Proceeding of The First National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring, and Geophysical Methods NWWA, p 437
- 71 Marrin D L Kerfoot H B Soil gas surveying for subsurface volatile organics contaminants Envir Sci Technol , 1988, v 22
- 72 Marrin D L , Thomson G M Remote detection of volatile organic contaminants in groundwater via shallow gas sampling, in Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in groundwater pp 473-503, National Water Well Association, Nov 5-7, Houston, Tex , 1984
- 73 McKee J E , Lavery F B , Mertel R M Gasoline in groundwater J Water Pollution Control Fed , 44(2), 1972, pp 293-302
- 74 Mercer I W , Cohen R M A review of immiscible fluids in the subsurface properties, models, characterization and remediation J of Contam Hydrol , N6, p 107-163, 1990
- 75 Millington R J, Quirk J M Permeability of porous solids, Trans Faraday Soc , V 57 1961, 1200-1207
- 76 Mont H V Ph D , PE A model for determination of the phase distribution of petroleum hydrocarbons at release sites Ground Water Monitoring Review, 1995, pp 157-167
- 77 Munnecke D M // Microb Tech Overcome Env Probl Persist Poll -1997 - P 51-62
- 78 Nazaroff W W Lewis S R , Doyle S M , Moed B A , Nero A V Experiments on pollutant transport from soil into residential basement by pressure-driven airflow Envir Sci Technol , 1987 v 21, p 459
- 79 Parker J C Multiphase flow and transport in porous media Review of Geophysics, 27, 311-328, 1989
- 80 Patric G , Barker J F , Gillham R W et al The behaviour of soluble petroleum product derived hydrocarbons in groundwater, Pace Report No 86-1, phase II, 1986
- 81 Pettyjohn W A , Dunlap W J , Cosby R , Keeley J W Sampling ground water for organic contaminants Ground Water V 19, No 2, 1981, pp 180-189
- 82 Pruess K THOUGH User's Guide Lawrence Berkeley Laboratory, LBL-20700, June 1987

- 83 Pruess K THOUGH2 - A general purpes numerical simulators for multiphase fluid and heat flow Report No LBL-29400, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley CA, May 1991
- 84 Proceedings of the TOUGH Workshop 95 Ed K Pruess LBL, Berkeley California, March 20-22, 1995
- 85 Proceedings of the TOUGH Workshop '98, Ed K Pruess LBL, Berkeley, California May 4-6 1998
- 86 Rafai H S , Newell C J Gonzales J R , Dendrou S , Dendrou B , Kennedy L , Wilson J T BIOPLUME III Natural Attanuation Decision Support System User's manual
- 87 Sleep B E , Sykes J F Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media Water Res Res , 25(1), 81-92, 1989
- 88 Stoff C B // Chemical Proceeding - 1982 - №12 - (Dec) - P 11
- 89 Thomson G M Marrin D L Soil-gas contaminants investigation a dynamic approach 1987, Ground Water Monitoring Review, 7, p 88
- 90 Van Genuchten M Th A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils Soil Science Society American Journal, 1980, V 25, pp 892-898
- 91 Waddill D W , Parker J C Recovery of light, non-aqueous phase liquid from porous media laboratory experiments and model validation Journal of Contaminant Hydrology, V 27 1997, pp 127-155
- 92 Washington J W Gas partitioning of dissolved volatile organic compounds in the vadose zone principles temperatures effects, and literature review Ground Water, 1996, V 34, No 4 pp 709-718

**Пинчук Николай Петрович, Юнак Алевтин Иванович,
Покутник Анатолий Сергеевич, Хархордин Иван Леонидович,
Абрамов Владимир Юрьевич, Кулындышев Владимир Александрович,
Саксон Валерий Михайлович, Хромых Дмитрий Павлович**

**Изучение и очистка водоносных горизонтов и зоны
аэрации, загрязненных нефтепродуктами
(Аналитический обзор)**

Редактор

Кизуб Н И

Технический редактор
и компьютерная верстка

Григорян А М

Подписано в печать 24.12.02 Формат 60×88/10 Бумага офсетная № 1

Заказ № 77 Усл. печ. л. 2 Усл. изд. л. 2,5 Тираж 500 экз

Издательско-полиграфический комплекс НИА-Природа

Адрес: Москва 119017 Старомонетный пер. 31

тел./факс 951 28 12