

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 556.388

АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАММ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ И ЗОНЫ АЭРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

© 2025 г. И. Л. Хархордин^{1,*}, О. А. Солдатова^{2,**}, Е. А. Корнеева³, А. П. Авсюкевич³

¹Общество с Ограниченной Ответственностью “Геостройпроект”,
22-я линия. 3, корп. 4, В.О., Санкт-Петербург, 199106 Россия

²ФГБУН Санкт-Петербургский научный центр Российской академии наук,
Университетская наб. 5, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет,
2-я Красноармейская ул. 4, Санкт-Петербург, 190005 Россия

*E-mail: kharkhordin@rambler.ru

**E-mail: soldatova.olga94@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2024 г.

После доработки 02.11.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

Особенности инфраструктурного развития территорий часто предопределяют компактное расположение предприятий, осуществляющих хранение и транспортировку нефтепродуктов, принадлежащих разным хозяйствующим субъектам. При проведении инженерно-экологических изысканий важно не только определить контуры ореола загрязнения в плане и разрезе, но и правильно выявить источники поступления нефтепродуктов в подземную гидросферу. Для решения данной задачи предлагается методика, основанная на сопоставлении данных по химическому составу нефтепродуктов, отобранных из разведочных скважин. Данные химических анализов предлагается нормировать по характерному для всех хроматограмм и четко выраженному пику. Методика опробована на участке нефтяного загрязнения. Сопоставление хроматограмм позволяет выявить принадлежность нефтепродуктов к разным источникам загрязнения, даже если они относятся к одному типу и имеют близкие средние молекулярные массы. По результатам исследований удалось доказать множественность источников загрязнения (не менее 4-х). Основные направления трансформации загрязнения — потеря легких парафинов и ароматических соединений в результате их испарения, растворения в подземных водах и биодegradации.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, загрязнение подземных вод, химический состав, водоносный горизонт, разведочная скважина, топливные отпечатки пальцев

DOI: 10.31857/S0869780925010088 EDN: DODMBN

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение близповерхностных водоносных горизонтов и пород зоны аэрации нефтью и продуктами ее переработки — один из наиболее распространенных видов техногенного загрязнения геологической среды [2–4, 10, 16]. Потери нефти и нефтепродуктов в геологическую среду происходят на всех этапах технологического цикла: добыча, транспортировка, переработка, хранение. При небольших поверхностных разливах нефтепродуктов (от десятков килограммов до первых тонн) большая

их часть задерживается в верхней части почвенного слоя в сорбированном или иммобилизованном состоянии, а в более глубокие горизонты они проникают только в водорастворенном состоянии или в составе газовой фазы. Источники такого загрязнения доступны для визуального контроля и быстро ликвидируются. Когда объем утечек измеряется сотнями и тысячами тонн, нефть или нефтепродукты распространяются в зоне аэрации в виде самостоятельной фазы и могут формировать на поверхности грунтового водоносного горизонта гравитационно-подвижные линзы [11, 14]. Большие

объемы нефтепродуктов попадают в подземное пространство, как правило, в результате скрытых утечек из поврежденных емкостей и подземных трубопроводов. Такие утечки могут оставаться незамеченными в течение длительных периодов времени и фиксируются только по мере достижения нефтепродуктами или загрязненными водами областей разгрузки — рек, озер или водозаборных сооружений.

Многие объекты, на которых выявлены масштабные скопления нефтепродуктов на поверхности грунтового водоносного горизонта, функционируют на протяжении десятилетий, более того, на их территории часто имеется несколько потенциальных источников поступления нефтепродуктов в подземное пространство. Особенности инфраструктурного развития территорий (наличие железнодорожных путей, трубопроводов и др.) часто определяют компактное расположение предприятий, осуществляющих хранение и транспортировку нефтепродуктов, принадлежащих разным хозяйствующим субъектам. В описанных ситуациях при проведении инженерно-экологических изысканий важно не только определить контуры ореола загрязнения в плане и разрезе, но и правильно выявить источники поступления нефтепродуктов в подземную гидросферу.

К настоящему моменту разработана группа методов, основанных на сравнении состава нефтепродуктов из различных источников (методы “топливных отпечатков пальцев” — “fuel fingerprint”), которые применяются как в нефтяной геологии, так и в геоэкологии для определения источников нефти и нефтепродуктов [7]. Компоненты, входящие в состав нефтепродуктов, могут определяться в различных фазах, например, известны методы,

использующие сравнение газовых хроматограмм почвенного газа с хроматограммами паров чистого продукта, которые широко используются для картирования летучих нефтепродуктов в почвенном газе [15]. Их использование ограничено большими различиями в летучести, растворимости, сорбируемости и подверженности процессам химической деструкции и биodeградации отдельных компонентов. При загрязнении подземного пространства нефтепродуктами с низким содержанием летучих компонентов в газовой фазе фиксируются только продукты их биodeградации [6]. В водорастворенное состояние наиболее активно переходят ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол) [12, 17]. Их соотношение в жидкой фазе может быть использовано для разграничения участков загрязнений разными типами бензина.

В данной статье предлагается подход, основанный на сравнении хроматограмм, который был применен к изучению нефтепродуктов, выявленных на поверхности грунтового водоносного горизонта в форме самостоятельной фазы. Исследования проводились на участке, имеющем длительную историю загрязнения, и позволили не только выявить несколько потенциальных источников поступления нефтепродуктов в подземную гидросферу, но и оценить степень трансформации нефтепродуктов.

ХАРАКТЕРИСТИКА УЧАСТКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Объект расположен на правом берегу реки в черте городской застройки в Республике Бурятия (рис. 1). Участок интенсивно застроен зданиями и сооружениями производственного назначения (некоторые в брошенном состоянии), связанными



Рис. 1. Участки проведения работ и наблюдательные скважины.

сетью дорог, а также подземными и наземными коммуникациями, в том числе, используемыми для перекачки нефтепродуктов. Изначальный рельеф участка был слабохолмистый, с уклоном на юго-запад, с небольшими оврагами. Растительность типичная для высокогорной лесостепи с преобладанием сосны и темно-серыми лесными почвами. Свободные от застройки территории покрыты травянистой растительностью, редкими кустарниками, единичными соснами. В настоящее время из-за интенсивного антропогенного воздействия и промышленной застройки рельеф изменен, перепад высот достигает более 30 м.

Желтым цветом на рис. 1 выделена территория действующей нефтебазы, зеленым — территория бывшего склада горючего, обозначены места расположений наблюдательных скважин (1н, 2н, 3н и т.д.).

Нефтехранилище начало функционировать еще в 1936–1939 гг. Вопрос загрязнения реки из-за утечек нефтепродуктов из хранилищ стоит не одно десятилетие. Изначально после появления нефтяных выходов на пойме реки предполагалось, что это природная нефть, но детальное изучение фракционного состава показало ее техногенное происхождение.

Особенно интенсивно утечки нефтепродуктов стали происходить в 1960-е годы. Последующие наблюдения показали, что за более чем 70-летнюю историю функционирования многочисленных нефтехранилищ на площади, зажатой между урезом береговой линии реки и расположенными гипсометрически выше нефтехранилищами, в результате утечек нефтепродуктов образовалась загрязненная зона. Превышение нефтепродуктов составляет от 1.6 до 1325 раз по сравнению с фоном.

Правобережье реки в пределах участка сложено толщей нижнемеловых полимиктовых конгломератов комушкинской свиты, с хорошими фильтрационными свойствами. Видимая мощность комушкинской свиты 100–150 м.

Конгломераты по составу полимиктовые, преимущественно разногальчатые породы с величиной галек до 1–10 мм. Гальки в основном представлены гранитоидами Джидинского комплекса. Цемент конгломератов — грубозернистый аркозовый песчаник, состоящий из полевого шпата и кварца. Участками встречается карбонатный цемент.

Редкие прослои массивных, плотных, полимиктовых песчаников серовато-розового и серого цвета состоят из слабо окатанных зерен полевого шпата, редких чешуек биотита и мелких обломков гранита. Изредка встречаются маломощные (1–5 см) прослои и линзы глинистого материала.

Аллювиальные отложения, слагающие русло реки, низкой поймы, I и II надпойменной террас значительно распространены на участке исследования. Они представлены гравийно-галечными отложениями с песчаным заполнителем. Верхние части поймы и террас сложены супесями и суглинками. Гравийно-галечные отложения представлены окатанными обломками гранита, гнейса, крупнокристаллических сланцев, эффузивов, метаморфических пород. Пески разноразмерные, состоящие из зерен кварца и полевого шпата неокатанной и угловатой формы с примесью глинистого материала.

Подземные воды заключены как в рыхлых четвертичных отложениях, так и в коренных (нижнемеловых породах). Водоносный горизонт современных аллювиальных отложений (подрусловые воды) рек развит преимущественно на левобережных пойменных террасах. Водовмещающие отложения — разноразмерные пески и галечники мощностью 20–100 м. Водоносный горизонт безнапорный, залегает на глубине от 1 до 5–6 м. Коэффициент фильтрации водовмещающих отложений изменяется от 0.3 до 100–200 м/сут. Удельные дебиты скважин изменяются в широких пределах — от 0.26 до 15 л/с, чаще 3–5 л/с. Воды пресные, с минерализацией 0.5–0.8 г/л, гидрокарбонатные кальциево-магниевого и кальциево-натриевого. Водоносный горизонт не защищен от проникновения загрязнения с поверхности.

Движение подземных вод и распространение жидких нефтепродуктов в конгломератах происходит по микропорам и зонам трещиноватости в субгоризонтальном направлении в сторону реки. В субвертикальном направлении загрязненная зона распространяется до границ водоупора (контакт между палеозойскими гранитоидами фундамента и комушкинскими конгломератами). Глубина проникновения нефтепродуктов в растворенном состоянии может превышать 100 м, а разгрузка происходит в реку через подрусловые отложения.

В процессе экологического обследования территории вдоль берега реки были выявлены участки высачивания нефтепродуктов (рис. 2). Позднее по результатам бурения на поверхности грунтового водоносного горизонта, приуроченного к трещиноватым конгломератам мелового возраста, были выявлены линзы свободных нефтепродуктов, различающихся по своим физическим свойствам (цвет, вязкость, плотность), что может указывать как на множественность источников загрязнения, так и на разную степень их трансформации по мере миграции в геологической среде. Вблизи выявленного очага разгрузки нефтепродуктов имеется несколько потенциальных источников загрязнения — нефтебаза, ликвидированный склад ГСМ воинской части, железнодорожная станция. Все указанные объекты эксплуатировались на протяжении нескольких десятков лет [1].

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведенный комплекс инженерно-экологических и инженерно-гидрогеологических изысканий, кроме традиционных видов работ (обследование территории, бурение картировочных и мониторинговых скважин, отбор проб грунтов и подземных вод на содержание нефтепродук-

тов), также включал отбор проб нефтепродуктов с поверхности грунтового водоносного горизонта. Для отбора проб использовался специальный скважинный скиммер, позволяющий откачивать плавающие на поверхности воды нефтепродукты. Пробы были проанализированы методом газожидкостной хроматографии. Исходные данные представляли собой записи газожидкостных хроматограмм, пример которой приведен на рис. 3.



Рис. 2. Загрязненный нефтепродуктами грунт береговой полосы и пленка нефтепродуктов на воде.

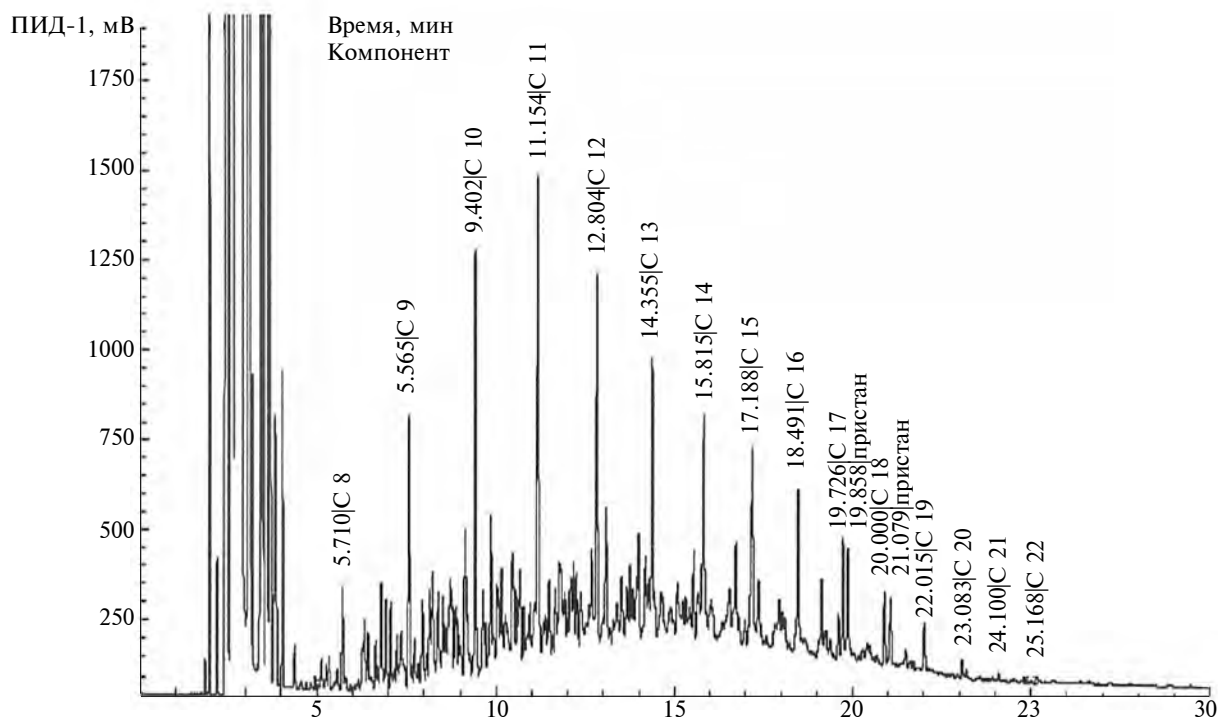


Рис. 3. Газожидкостная хроматограмма для пробы, отобранной из скважины 7н.

Основной целью этих исследований было установление вида и состава нефтепродуктов на участке загрязнения. По результатам исследований 9 проб получено, что проанализированные нефтепродукты представляют собой смесь парафинов C_6-C_{48} (здесь и далее обозначения вида C_x используются для алканов с общей формулой C_xH_{2x+2}) и ароматических углеводородов, состав нефтепродуктов соответствует смесям бензиновых и среднедистиллятных фракций (табл. 1). Непосредственно после бурения в скважинах 2н, 3н и 6н нефтепродуктов в форме самостоятельной фазы не было зафиксировано, но они появились к моменту проведения отбора проб. Соотношения между мощностями слоев нефтепродуктов в скважинах и пласте неоднозначны, они существенно зависят от истории колебания уровней [13].

Цель дальнейшего анализа — более детальное изучение и сопоставление хроматограмм, которое позволит оценить общность источника загрязнения либо выявить наличие нескольких источников (различных типов нефтепродуктов или одного типа неф-

тепродуктов от разных производителей). По анализу соотношений между отдельными углеводородами на качественном уровне может быть оценен возраст загрязнения, точнее, направление и степень трансформации нефтепродукта в процессе миграции.

Сопоставление хроматограмм отдельных проб выполнялось следующим образом. На первом шаге были оцифрованы все расшифрованные пики по данным газожидкостной хроматографии. Все хроматограммы имеют разный масштаб, поэтому для их сравнения необходимо использовать не абсолютные, а относительные величины полученных интенсивностей пиков. Для этого данные по каждой пробе были нормированы на содержание C_{12} , т.е. величина каждого пика была разделена на величину пика C_{12} в соответствующей пробе. Выбор C_{12} обусловлен тем, что $C_{12}H_{26}$ фиксируется во всех пробах в значительных концентрациях. Дальнейшая обработка выполнялась уже для относительных содержаний отдельных компонентов.

Таблица 1. Заключение по результатам анализа нефтепродуктов и мощность слоя нефтепродуктов в опробуемой скважине на момент начала работ

Сква- жина	Заключение по анализу	Слой, м
1н	Смесь углеводородов $C_6H_{20}-C_{18}H_{42}$ и ароматических углеводородов (производных бензола) с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций	0.3
2н	Смесь углеводородов $C_6H_{20}-C_{18}H_{42}$ и ароматических углеводородов (производных бензола) с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций	0
3н	Смесь углеводородов $C_6H_{20}-C_{19}H_{40}$ и ароматических углеводородов (производных бензола) с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций	0
4н	Смесь углеводородов $C_6H_{20}-C_{23}H_{48}$ и ароматических углеводородов (производных бензола) с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций, с преобладанием среднедистиллятной фракции	0.47
5н	Смесь углеводородов $C_6H_{14}-C_{18}H_{38}$ и ароматических углеводородов (производных бензола) с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций	0.08
6н	Смесь углеводородов $C_8H_{18}-C_{23}H_{48}$ с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций	0
7н	Нефтепродукт по химическому составу соответствует среднедистиллятному топливу (дизельное топливо марки “Зимнее” и т.п.). Смесь углеводородов $C_8H_{18}-C_{22}H_{46}$ с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы	0.49
8н	Смесь углеводородов $C_6H_{14}-C_{20}H_{42}$ с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций	0.09
9н	Смесь углеводородов $C_6H_{14}-C_{26}H_{58}$ с сопутствующими углеводородами нефтехимической природы, соответствует смеси бензиновой и среднедистиллятной фракций, с преобладанием среднедистиллятной	0.02

Графики относительных концентраций углеводородов (рис. 4) демонстрируют существенные различия в качественном составе проанализированных нефтепродуктов.

Анализируя показатели, можно выделить некоторые характерные особенности отдельных проб.

1. Относительно мало легких алканов ($<C_{12}$) и практически отсутствуют толуол (метилбензол), п-ксилол (1,4-диметилбензол), о-ксилол (1,2-диметилбензол) и псевдокумол (1,2,4-триметилбензол) — проба 7н.

2. В значительных концентрациях встречены толуол и ксилолы — пробы 3н, 2н, 5н, 1н, 4н.

3. На кривой зависимости концентраций отдельных проб фиксируется минимум концентрации нонана (C_9), но при этом высокие содержания C_7 и C_8 — пробы 3н, 1н, 2н.

4. Много легких алканов и легких ароматических соединений — пробы 3н, 1н, 5н.

5. Мало легких алканов при высокой концентрации ароматических соединений — проба 4н.

6. Три пробы 1н, 4н, 5н отличаются от остальных повышенным содержанием псевдокумола, при этом проба 4н отличается от 1н и 5н низким содержанием легких алканов.

7. Относительно много легких алканов, но отсутствуют ароматические соединения — пробы 6н, 9н.

8. Все пробы содержат в значимых концентрациях пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) и, кроме пробы 5н, фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан), которые являются характерными компонентами нефтей. Проба 5н отличается также нехарактерным для других проб распределением ароматических соединений и пиком на C_{18} .

9. Первичная обработка результатов анализа показала, что очаг загрязнения имеет сложную структуру. Есть основания полагать, что в формировании ореола участвуют несколько источников загрязнения и, вероятно, нефтепродукты подверглись разной степени трансформации в подземном пространстве. На следующем этапе были выполнены корреляционный анализ и сравнение данных по отдельным пробам в пределах групп, выявленных по результатам корреляционного анализа.

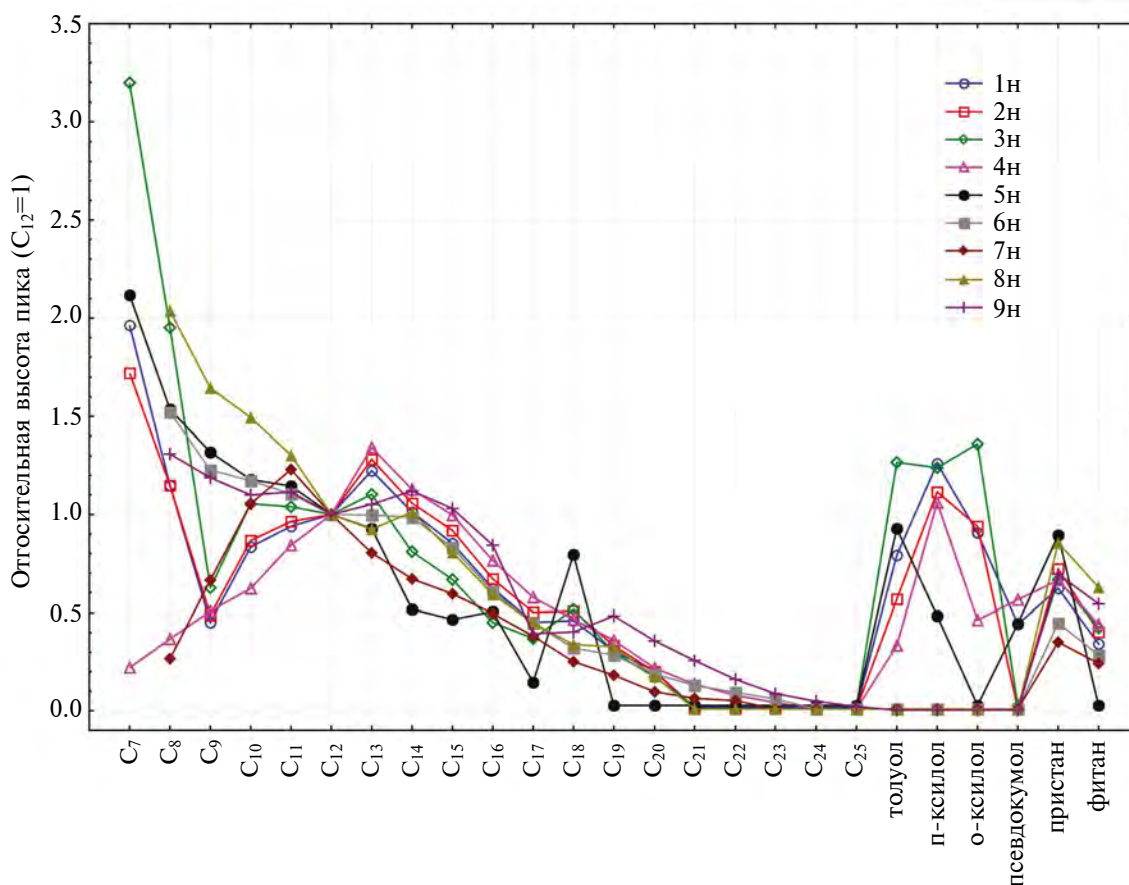


Рис. 4. Нормированные на C_{12} концентрации углеводородов в пробах нефтепродуктов с участка загрязнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из способов оценить согласованность изменений концентраций отдельных компонентов в пробах является корреляционный анализ. В табл. 2 приведены результаты расчетов коэффициентов корреляции данных по относительным содержаниям углеводородов между отдельными пробами.

Учитывая, что все нефтепродукты представляют собой бензиновые и среднестиллятные фракции, наличие положительных корреляционных связей очевидно. Заслуживают рассмотрения только аномально высокие корреляции, когда сходство проб наблюдается по подавляющему большинству компонентов. Наибольшее сходство между собой демонстрируют две группы проб (1н, 2н, 3н) и (6н, 7н, 8н, 9н), что дает возможность предположить общность или однотипность источника поступления нефтепродуктов в геологическую среду. Более детально оценить сходство отдельных проб и выявить механизмы трансформации нефтепродуктов в геологической среде на изученном участке можно путем их попарного сравнения.

На графиках (рис. 5) приведено сопоставление между концентрациями отдельных углеводородов в пробах первой группы, выделенной по результатам корреляционного анализа. По-видимому, все три пробы связаны с одним источником загрязнения, о чем свидетельствуют близость точек расположения скважин (см. рис. 1) и группировка большинства точек вдоль главной диагонали на графиках (линии равных относительных концентраций). Наибольшие отклонения от этой линии отмечаются для ароматических и наиболее легких углеводородов, что связано с процессами трансформации углеводородного загрязнения в подземном пространстве. Ароматические угле-

водороды — наиболее растворимые соединения из входящих в состав углеводородных топлив [5], а легкие парафины — наиболее летучие [12, 17], что обуславливает их потерю через зону аэрации. Также легкие углеводороды в большей степени подвержены процессам биодegradации [8, 9]. Сорбции на органическом веществе породы больше подвержены тяжелые, наименее растворимые углеводороды [12].

Относительные концентрации наиболее растворимых и летучих соединений уменьшаются в ряду 3н→1н→2н. С учетом описанных выше вероятных путей трансформации, проба 3н в наибольшей степени отражает состав нефтепродуктов непосредственно в источнике загрязнения. Наличие в пробе 1н псевдокумола можно объяснить дополнительным вкладом от какого-то старого источника загрязнения. Существенно большие относительные концентрации наиболее летучих компонентов в пробе 3н позволяют предположить наличие преимущественных путей миграции нефтепродуктов в зоне аэрации, мощность которой на участке загрязнения превышает 10 м.

Наблюдается относительно высокая корреляция (0.79) между пробами 6н и 5н, но их расположение с учетом направления потока в сторону реки позволяет утверждать, что они относятся к разным источникам загрязнения. Кроме того, эти пробы сильно различаются по содержанию ароматических углеводородов.

Коэффициент корреляции 0.85 получен для проб 6н и 7н, которые также находятся по разным сторонам от загрязненной зоны, но их объединяет то, что они обе отобраны вблизи области разгрузки в пойме реки. Нефтепродукты по мере миграции от источников загрязнения к их месторасположению полностью потеряли ароматические соединения (рис. 6а). Различия

Таблица 2. Результаты корреляционного анализа данных по химическому составу нефтепродуктов (нормированные на C_{12} концентрации углеводородов)

Пробы	1н	2н	3н	4н	5н	6н	7н	8н	9н
1н	1.00	0.97	0.92	0.58	0.76	0.58	0.53	0.54	0.54
2н	0.97	1.00	0.88	0.64	0.73	0.66	0.61	0.62	0.64
3н	0.92	0.88	1.00	<i>0.24</i>	0.80	0.56	<i>0.38</i>	0.58	<i>0.47</i>
4н	0.58	0.64	0.24	1.00	<i>0.29</i>	0.53	0.66	<i>0.44</i>	0.58
5н	0.76	0.73	0.80	0.29	1.00	0.79	0.64	0.82	0.71
6н	0.58	0.66	0.56	0.53	0.79	1.00	0.83	0.97	0.97
7н	0.53	0.61	0.38	0.66	0.64	0.83	1.00	0.75	0.84
8н	0.54	0.62	0.58	0.44	0.82	0.97	0.75	1.00	0.94
9н	0.54	0.64	0.47	0.58	0.71	0.97	0.84	0.94	1.00

Примечание. Жирным шрифтом помечены наиболее высокие коэффициенты корреляции от 0.70 и выше (уровень значимости $p < 0.0003$), курсивом — коэффициенты корреляции < 0.5 ($p > 0.01$)

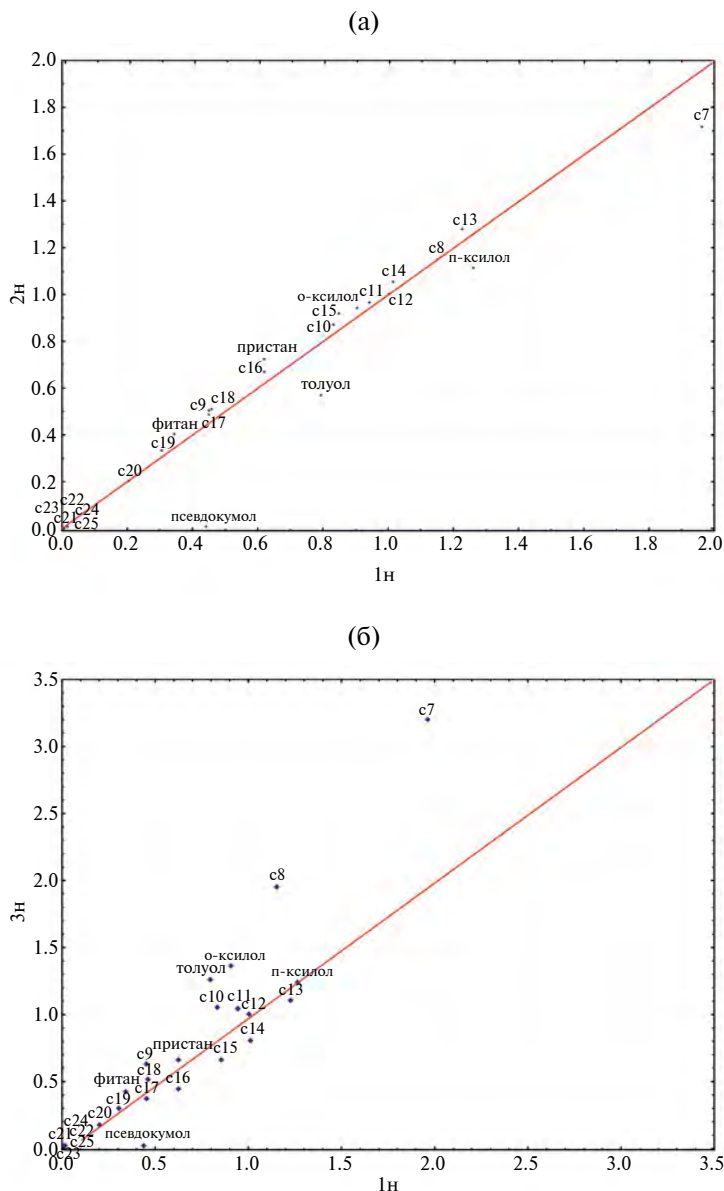


Рис. 5. Сопоставление нормированных концентраций углеводородов в пробах: а — $1n$ и $2n$, б — $1n$ и $3n$.

в концентрации C_9 и C_8 обусловлены, вероятно, их различием в исходных нефтепродуктах.

Графики сопоставления данных по составу углеводородов из второй корреляционной ассоциации (6н, 8н, 9н) приведены на рис. 6б, в. Сква. 8н и 9н расположены в ЮВ части участка на небольшом расстоянии. По сравнению с 8н в пробе 9н существенно меньше наиболее летучих компонентов (C_7-C_{11}), вероятно, это связано с наличием старого источника загрязнения на территории ликвидированного склада ГСМ. Сква. 6н расположена вниз по потоку от скв. 8н и 9н. Состав нефтепродуктов в ней ближе к их составу в скв. 9н, но влияние со стороны скв. 8н тоже проявляется в добавке более летучих компонентов.

На графиках (рис. 7) показано сопоставление относительных концентраций углеводородов для проб, лишенных сильных корреляционных связей и расположенных в направлении, ортогональном потоку грунтовых вод. В них часто наблюдается гораздо более существенные различия в относительных концентрациях углеводородов, чем в вышеописанных случаях, которые обусловлены разными типами углеводородов, попадающих в подземную гидросферу. Полученные результаты подтверждают наличие нескольких (не менее 4-х) независимых источников загрязнения с различным углеводородным составом нефтепродуктов (или ранее сформировавшихся очагов загрязнения).



ГЕОЭКОЛОГИЯ. ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ. ГИДРОГЕОЛОГИЯ. ГЕОКРИОЛОГИЯ № 1 2025

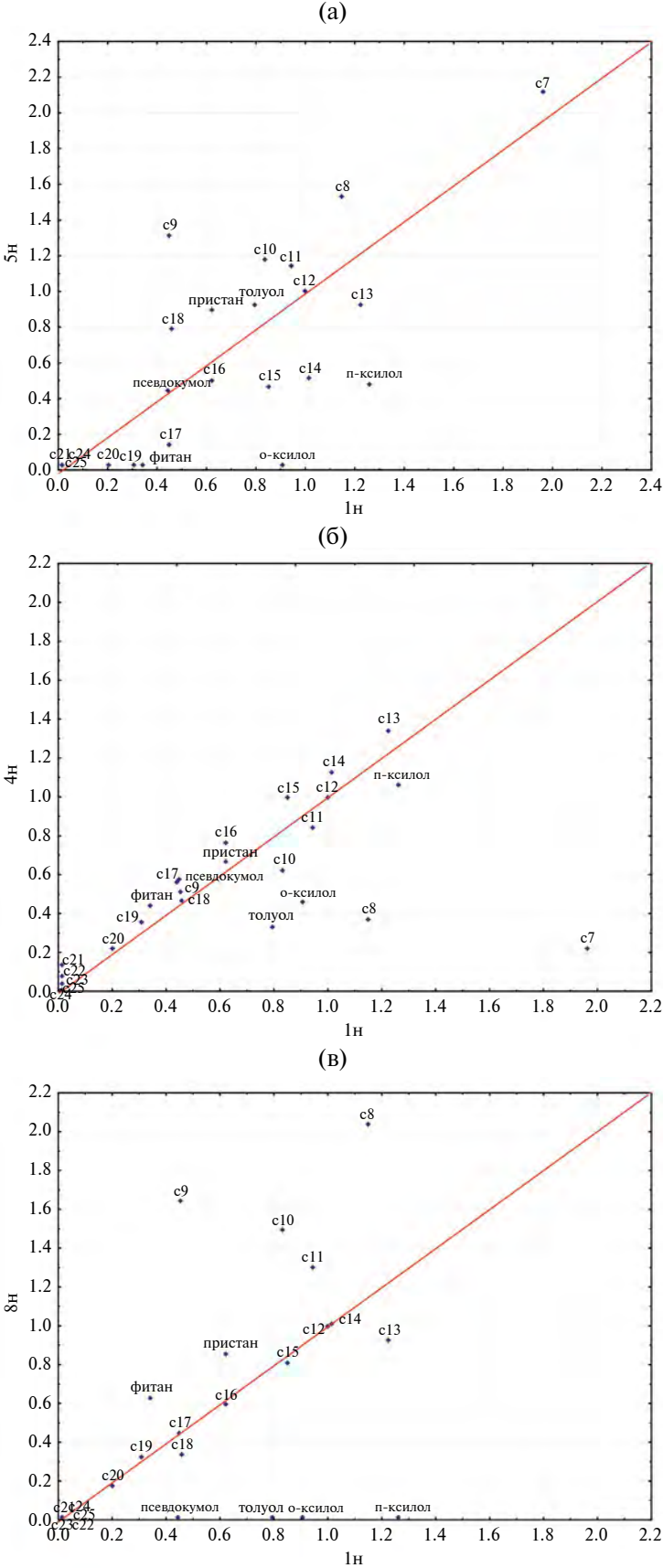


Рис. 7. Сопоставление нормированных концентраций углеводородов в пробах: а – 5н и 1н, б – 4н и 1н, в – 8н и 1н.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отобранные пробы нефтепродуктов характеризуются большим разбросом концентраций отдельных углеводородов, особенно летучих и ароматических, что указывает на протекание естественных процессов их трансформации за счет биодegradации, растворения и испарения.

При этом различия в распределении углеводородов в пробах, относящихся к различным источникам, существенно отличаются от различий, обусловленных естественной трансформацией загрязнения в пласте. Если во втором случае близкие по свойствам углеводороды ведут себя сходным образом, например, проба одновременно обогащена наиболее летучими или растворимыми компонентами, то в первом случае такой закономерности не наблюдается. Так для проб 1н и 5н (см. рис. 7а) наблюдаются близкие относительные концентрации толуола, например, содержание п-ксилола в пробе 1н в два раза больше, а о-ксилол в пробе 5н практически отсутствует. Эти пробы также существенно различаются концентрацией нонана, хотя они близки по содержаниям октана и гептана. Указанные различия в относительных концентрациях близких по свойствам компонентов не объяснить упомянутыми выше природными процессами.

Предложенная методика сопоставления проб подвижных нефтепродуктов, отобранных с поверхности грунтового водоносного горизонта, позволяет разграничивать области поступления нефтепродуктов из различных источников в водоносные горизонты, а также давать оценку степени их трансформации в подземной гидросфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеева Е.А., Авсюкевич А.П., Кудрявцев А.В. Изыскания и ликвидация загрязнений грунтовых вод // Промышленное и гражданское строительство. 2022. №5. С. 31–37.
2. МIRONENKO В.А., ПЕТРОВ Н.С. Загрязнение подземных вод углеводородами // Геоэкология. 1995. №1. С. 3–27.
3. МIRONENKO В.А., РУМИНИН В.Г. Проблемы геоэкологии. Т. 3. Кн. 2. М.: Недра, 2002. 504 с.
4. Пинчук Н.П., Юнак А.И., Покутник А.С., Хархордин И.Л. и др. Изучение и очистка водоносных горизонтов и зоны аэрации, загрязненных нефтепродуктами (Аналитический обзор). М.: НИИ–Природа, 2002. 48 с.
5. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение. Справочник / Под ред. Н.Г. Пучкова. М.: Химия, 1971. 415 с.
6. Хархордин И.Л., Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Блинов К.В. Загрязнение р. Невы нефтепродуктами, поступающими с подземным стоком // Разведка и охрана недр. 1998. №7–8. С. 71–73.
7. Alimi H., Ertel T., Schug B. Fingerprinting of Hydrocarbon Fuel Contaminants: Literature Review // Environmental Forensics. 2003. No. 4. P. 25–38.
8. Bhuparthiraju V.K., Krauter P., Holman H.-Y. N. et al. Assessment of in-situ bioremediation at a refinery waste-contaminated site and an aviation gasoline contaminated site // Biodegradation. 2002. V. 13. P. 79–90.
9. Borden R.S., Bedient P.B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation. 1. Theoretical development // Water Resources Research. 1986. V. 22. No. 13. P. 1973–1982.
10. Faust C.R. Transport of immiscible fluids within and below unsaturated zone: A numerical model // Water Resources Research. 1985. V. 21. No. 4. P. 587–596.
11. Hunt J.R., Sitar N., Udell K.S. Nonaqueous phase transport and cleanup. Analysis of mechanisms // Water Resources Research. 1988. V. 24. No. 8. P. 1247–1258.
12. Karickhoff S.W. Organic pollutant sorption in aquatic system // Journal of Hydraulic Engineering. 1979. V. 110. No. 6. P. 707–735.
13. Lenhard R.J., Parker J.C. Estimation of free product hydrocarbon volume from liquid levels in monitoring wells // Ground Water. 1990. V. 28. P. 57–67.
14. Mackay D.L., Cherry J.A. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation // Environmental Science & Technology. 1989. V. 23. No. 6. P. 620–636.
15. Marrin D.L. Soil-gas sampling and misinterpretation // Groundwater Monitoring & Remediation. 1988. Spring. P. 51–54.
16. Mercer I.W., Cohen R.M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation // Journal of Contaminant Hydrology. 1990. No. 6. P. 107–163.
17. 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. P. 709–718.

ANALYSIS OF CHROMATOGRAMS FOR STUDY OF THE VADOSE ZONE AND SHALLOW AQUIFER CONTAMINATION BY PETROLEUM PRODUCTS

I. L. Kharkhordin^{a, #}, O. A. Soldatova^{b, ##}, E. A. Korneeva^c, A. P. Avsyukevich^c

^aGeostroyproekt Ltd., 22-ya Liniya 3, bld. 4, VO, St. Petersburg, Russia

^bSt. Petersburg Scientific Center, Russian Academy of Science,
Universitetskaya nab. 5, St. Petersburg, 190034 Russia

^cSt. Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering,
Voraya Krasnoarmeiskaya ul. 4, St. Petersburg, 190005 Russia

[#]E-mail: kharkhordin@rambler.ru

^{##}E-mail: soldatova.olga94@gmail.com

Contamination of shallow aquifers and rocks in the vadose zone with oil and its refined products is one of the most common types of technogenic pollution of the geological environment. Specifics of infrastructure development of territories require the compact location of enterprises engaged in the storage and transportation of petroleum products belonging to different business entities. When carrying out engineering and environmental survey, it is important not only to outline the contamination plume in plan and by geological cross-section, but also to identify correctly the sources of oil products entering the subsurface. To solve this problem, an approach was proposed based on comparing data on the chemical composition of oil products samples from prospecting boreholes. It is proposed to normalize chemical analysis data using a common and clearly distinguishable peak for all chromatograms. The approach was tested on the oil-polluted site. Comparison of chromatograms allows identifying the affiliation of petroleum products to different sources of pollution even if they are of the same type and have close average molecular weights. The results of the studies made it possible to prove the multiplicity of pollution sources (at least 4). The main directions of pollution transformation are the loss of light hydrocarbons and aromatic compounds as a result of their evaporation, dissolution in groundwater and biodegradation.

Keywords: oil, petroleum products, groundwater contamination, chemical composition, aquifer, prospecting borehole, fuel fingerprint

REFERENCES

1. Korneeva, E.A., Avsyukevich, A.P., Kudryavtsev, A.V. [Survey and elimination of groundwater contaminations]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitelstvo*, 2022, no. 5, pp. 31–37. (in Russian)
2. Mironenko, V.A., Petrov, N.S. [Groundwater contamination with hydrocarbons]. *Geokologiya*, 1995, no. 1, pp. 3–27. (in Russian)
3. Mironenko, V.A., Rumynin, V.G. [Problems of environmental geoscience. Vol. 3. Book 2]. Moscow, Nedra Publ., 2002, 504 p.
4. Pinchuk, N.P., Yunak, A.I., Pokutnik, A.S., Kharkhordin, et al. [Investigation and remediation of groundwater aquifer and vadose zone contaminated with petroleum products (Analytic review)]. Moscow, NIA–Priroda Publ., 2002, 48 p. (in Russian)
5. [Commercial petroleum products, their properties and applications. Handbook]. N.G. Puchkov, Ed., Moscow, Khimiya Publ., 1971, 415 p. (in Russian)
6. Kharkhordin, I.L., Abramov, V.Yu., Potapov, A.A., Blinov, V.K. [Neva River contamination by petroleum products transported with groundwater flow]. *Razvedka i okhrana nedr*, 1998, no. 7–8, pp. 71–73. (in Russian)
7. Alimi, H., Ertel, T., Schug, B. Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants: literature review. *Environmental Forensics*, 2003, no. 4, pp. 25–38.
8. Bhuparthiraju, V.K., Krauter, P., Holman, H.-Y.N., et al. Assessment of in-situ bioremediation at a refinery waste-contaminated site and an aviation gasoline contaminated site. *Biodegradation*, 2002, vol. 13, pp. 79–90.
9. Borden, R.S., Bedient, P.B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation. 1. Theoretical development. *Water Resources Research*, 1986, vol. 22, no. 13, pp. 1973–1982.
10. Faust, C.R. Transport of immiscible fluids within and below unsaturated zone: A numerical model. *Water Resources Research*, 1985, vol. 21, no. 4, pp. 587–596.
11. Hunt, J.R., Sitar, N., Udell, K.S. Nonaqueous phase transport and cleanup. Analysis of mechanisms. *Water Resources Research*, 1988, vol. 24, no. 8, pp. 1247–1258.
12. Karickhoff, S.W. Organic pollutant sorption in aquatic system. *Journal of Hydraulic Engineering*, 1979, vol. 110, no. 6, pp. 707–735.
13. Lenhard, R.J., Parker, J.C. Estimation of free product hydrocarbon volume from liquid levels in monitoring wells. *Ground Water*, 1990, vol. 28, pp. 57–67.
14. Mackay, D.L., Cherry, J.A. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology*, 1989, vol. 23, no. 6, pp. 620–636.
15. Marrin, D.L. Soil-gas sampling and misinterpretation. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 1988, Spring, pp. 51–54.
16. Mercer, I.W., Cohen, R.M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1990, no. 6, pp. 107–163.
17. Washington, J.W. Gas partitioning of dissolved volatile organic compounds in the vadose zone: principles, temperatures effects, and literature review. *Ground Water*, 1996, vol. 34, no. 4, pp. 709–718.