

С.Н. Рубилов, М.А. Галишев, Ю.Д. Моторыгин
(Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России;
e-mail: magalishev@yandex.ru)

СИСТЕМНОЕ ОПИСАНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ

Разработана перколяционная модель распространения нефтяных загрязнений в пористых почвенных отложениях. Модель позволяет устанавливать агрегатное состояние систем почва – нефтепродукты для различных типов почв и применять к ним соответствующие показатели пожарной опасности.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, почва, теория перколяции.

S.N. Rubilov, M.A. Galishev, Y.D. Motorygin

THE SYSTEM DESCRIPTION OF OIL POLLUTION OF SOIL DEPOSITS WITH USE OF MODELS OF PERCOLATION

The percolation model of distribution of oil pollution in porous soil deposits is developed. The model allows to establish an aggregate state of systems the soil – oil products for various types of soils and to apply to them the corresponding indicators of fire danger.

Key words: oil pollution, soil, percolation theory.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 29 ноября 2013 г.

Принципы нормирования загрязнений почвы нефтепродуктами существенно отличаются от принятых для атмосферного воздуха и природных вод. Нормирование нефтяного загрязнения на основании значений ПДК затруднено ввиду наличия очень ограниченного списка норм ПДК для почвы по нефтепродуктам. Критерии выделения зон чрезвычайных ситуаций при разливах нефтепродуктов в почву базируются чаще всего на валовых содержаниях или на объёмах залповых выбросов нефтепродуктов. Причиной, по которой данные показатели не могут лежать в основе нормирования, является отсутствие в них учёта генетических особенностей почв [1].

Факторы, по которым целесообразно определять устойчивость или чувствительность почв к загрязняющим веществам, в основном относятся к морфологическим и гранулометрическим свойствам почв, таким как механический (гранулометрический) состав почвы, содержание и качество гумуса, части глинистых минералов и т.д. Основными свойствами почвенных отложений, влияющих на накопление и распространение нефтяного загрязнения, являются пористость и проницаемость.

Пористость определяется структурой порового пространства, формой пор, степенью их сообщаемости между собой и распределением в почвенном покрове. Поры в почве могут быть различных размеров и характера, что спо-

способствует накоплению или, наоборот, фильтрации нефти и нефтепродуктов. В связи с многообразием факторов, влияющих на пористость почвенных отложений, теоретический прогноз пористости по отношению к различным жидкостям является весьма сложной проблемой [2].

Для фильтрации нефти, приводящей к распространению нефтепродуктов на большие расстояния, поры должны сообщаться между собой, то есть почва должна обладать хорошей проницаемостью. В противном случае нефтепродукты скапливаются в почве на местах загрязнений. К факторам, определяющим **проницаемость**, относятся температура, гидравлический градиент, форма зёрен и их упаковка. Более структурированные почвы, сложенные геометрически "неправильными" зёрнами, обладают лучшей проницаемостью, по сравнению с почвами, состоящими из сферических частиц. Выявление влияния физических свойств и морфологии почвенных отложений на проницаемость почв приобретает практическое значение для анализа возникновения чрезвычайных ситуаций, связанных с разливами нефтепродуктов.

Подходящим средством для описания процессов распространения жидкостей через пористые структуры, какими являются почвы, может служить **теория перколяции**. Жидкость, просачиваясь в поровое пространство, образует кластер протекания (или перколяционный кластер). Перколяционный кластер является фрактальным образованием. Данные явления относятся к так называемым "критическим явлениям". Они характеризуются "критической зоной", в которой определенные свойства системы резко меняются.

Важная черта физики всех критических явлений состоит в том, что вблизи критической точки, система как бы распадается на блоки с отличающимися свойствами. Блоки расположены беспорядочно, однако "в среднем" их геометрия обладает вполне определенными свойствами, а их физические свойства всегда неразрывно связаны с геометрией [3].

Явление перколяции определяется:

- средой, в которой наблюдается это явление;
- внешним источником, который обеспечивает протекание в этой среде;
- способом протекания среды, который зависит от внешнего источника.

Важной проблемой, возникающей при описании фрактальных структур, является поиск их адекватного математического представления. Однако, ввиду огромного числа природных физических явлений и взаимодействий между ними, математические модели выглядят сложными. Приемлемым представляется эмпирический путь изучения динамики природных фрактальных систем.

В качестве примера перколяции в непрерывной среде рассмотрено прохождение нефтепродукта через пористый почвенный слой. При этом происходит постепенное заполнение связанных между собой пор до тех пор, пока их не станет достаточно для просачивания жидкости от одного края образца до другого. Пористая структура становится проницаемой для жидкости. Порог перколяции разделяет две фазы: в одной фазе существуют только кластеры конечного размера, в другой – один бесконечный кластер.

Для экспериментального определения порога перколяции была проведена серия экспериментов по определению пористости и проницаемости конкретной почвы. Измерения пористости и проницаемости почв в динамическом режиме проводились путём заполнения объёма порового пространства дизельным топливом при просачивании его через плотный слой почвы без разрушения структуры порового пространства.

Авторами определена пористость и проницаемость различных гранулометрических фракций алевритовых и глинисто-алевритовых песков.

По результатам измерений пористости различных гранулометрических фракций изученной почвы построена регрессионная зависимость (рис. 1). Аппроксимация зависимостей изменения пористости и проницаемости образцов почв от размера фракций проводилась в пакете Origin с большим набором функций нелинейной аппроксимации [4]. Зависимость эффективной пористости от гранулометрического состава с достоверностью $R^2 = 0,94$ описывается уравнением:

$$y = 31 + 26 \cdot e^{-4,1x} \quad (1)$$

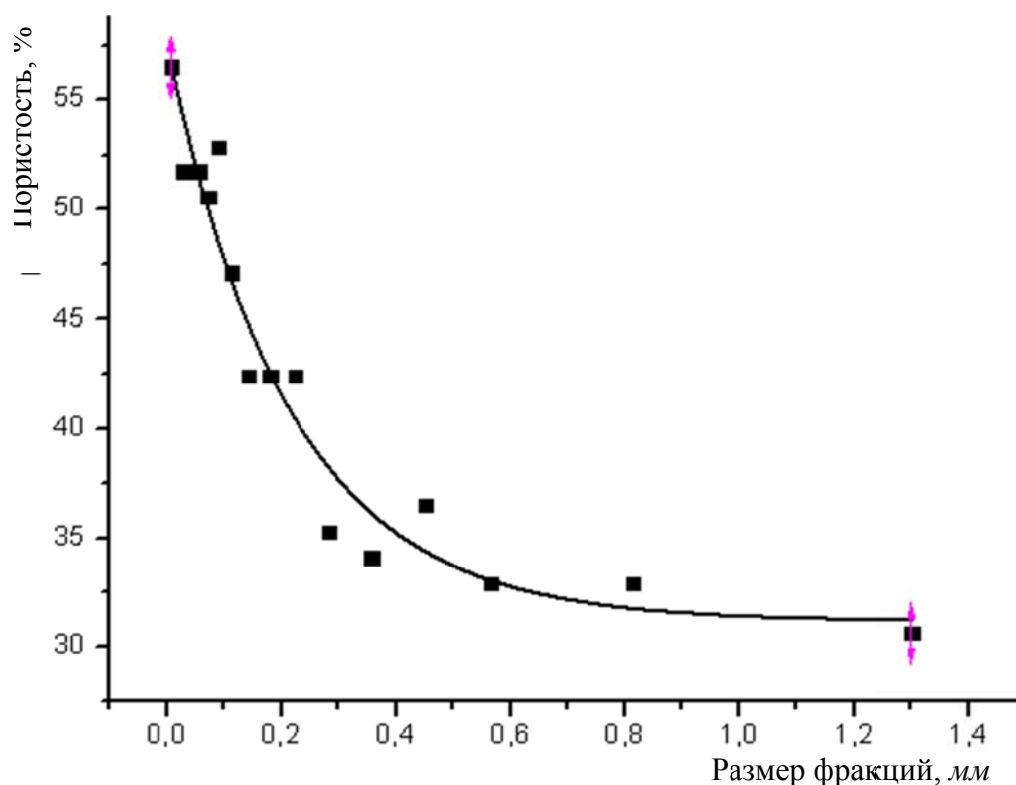


Рис. 1. Зависимость эффективной пористости почвогрунтов от среднего размера гранулометрических фракций

Согласно свойству обратной функции при малых значениях аргумента происходит резкое уменьшение значений функции. Это означает, что существенное снижение значений пористости происходит в очень малом диапазоне изменений среднего размера фракций. Этот диапазон ограничен верхним

размером фракции примерно 0,15 мм. В диапазоне изменений гранулометрического состава почв от 0,15 до 0,6 мм наблюдается постепенный переход от мелкозернистых почвенных систем, обладающих высокой пористостью, к состоянию, при котором с увеличением размера зерен, практически не происходит дальнейшее снижение пористости. Такое состояние возникает при размерах фракций выше 0,6 мм. При этом значения эффективной пористости составляют от 30 % до 35 %.

Зависимость коэффициента проницаемости различных гранулометрических фракции алевритовых и глинисто-алевритовых песков от среднего размера зерен выражается сигмоидальной функцией Больцмана (рис. 2).

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{b}\right)}. \quad (2)$$

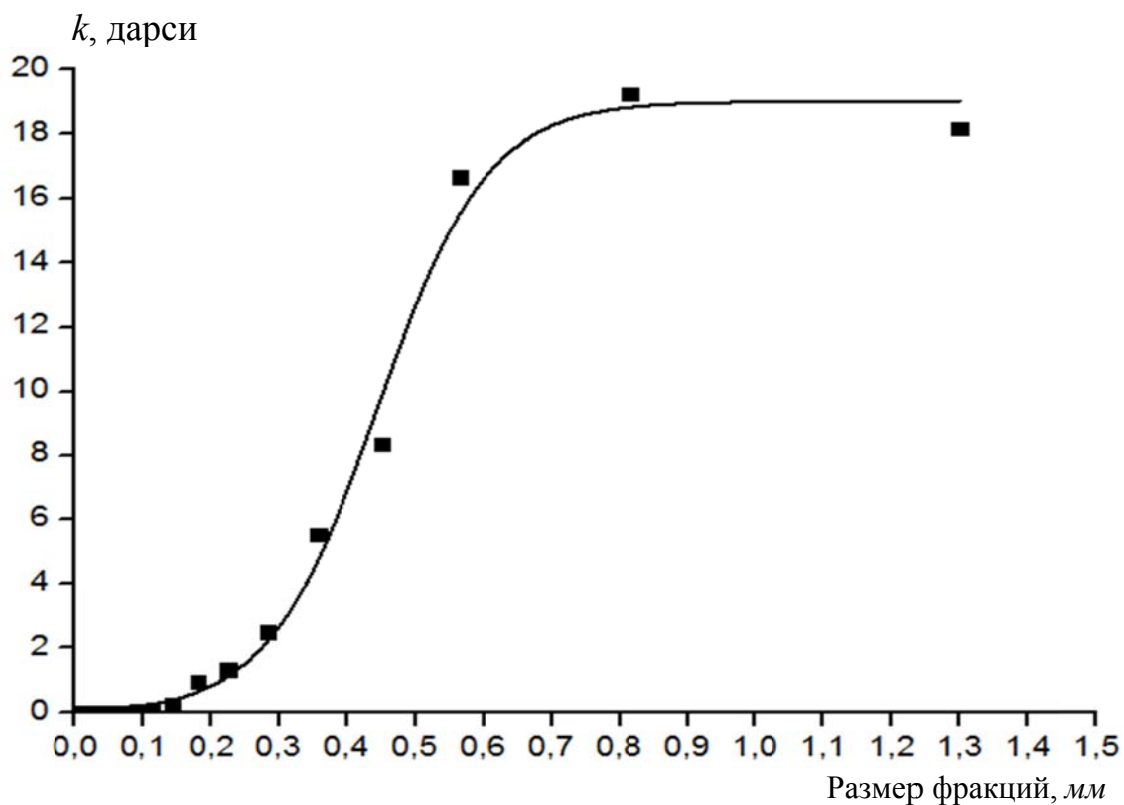


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости различных гранулометрических фракций алевритовых и глинисто-алевритовых песков от размера зерен

Физический смысл входящих в формулу (2) коэффициентов следующий: A_1 и A_2 – соответственно нижняя и верхняя асимптота функции; x_0 – точка перегиба, в которой функция становится равной:

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{2}. \quad (3)$$

В проведенном эксперименте $A_1 = -0,02$; $A_2 = 19,0$; $b = 0,08$. Достоверность аппроксимации $R^2 = 0,99$.

Функция имеет перегиб в точке $x_0 = 0,44$ со значением проницаемости 9,5 дарси. Это практически соответствует фракции со средним размером 0,45 мм. Пределы изменений значений проницаемость – от нуля до 19 дарси.

Установлено, что в регрессионной зависимости значений коэффициента проницаемости от среднего размера изученных фракций имеется критическая область значений. Ниже размера фракций 0,14 мм пористая структура практически непроницаема для жидкости. С другой стороны, во фракциях размером свыше 0,57 мм устанавливается коэффициент проницаемости, близкий к асимптотическому (19 дарси). Во фракциях от 0,14 до 0,57 мм наблюдается критическая область перехода от практически непроницаемых для нефтепродуктов почвенных отложений к состоянию свободного протекания.

С точки зрения теории перколяции, во фракциях почвы менее 0,14 мм отсутствуют проводящие кластеры. Критическое состояние системы, в котором возникают проникающие через всю систему непрерывные перколяционные кластеры, сосуществующие с изолированными кластерами данной структуры, устанавливается во фракциях почвы от 0,14 до 0,57 мм. В этом состоянии количество проводящих узлов последовательно нарастает с ростом крупности фракций почвы. Порог перколяции наступает во фракции 0,4 мм с проницаемостью 9,5 дарси. Во фракциях почвы свыше 0,57 мм подавляющая часть пор становится взаимосвязанной и доступной для жидкости, свободно распространяющейся по поверхности и в объём пористого тела [5].

Экспериментально определена также проницаемость почвы иного морфологического типа. В качестве примера гумусового типа почвы был изучен готовый цветочный почвогрунт "живая земля". Данный вид почвы содержит визуально различимые неразложившиеся растительные остатки. Измеренный коэффициент проницаемости почвогрунта "живая земля" составил 96 дарси, что значительно превышает проницаемость даже самых крупных гранулометрических фракций глинисто-алевролитовых песков.

Пористость и проницаемость почвенных отложений являются взаимосвязанными параметрами. В почвах единого морфологического типа с увеличением пористости уменьшается проницаемость. Соотношение между пористостью и проницаемостью для различных типов почв, по данным проведенных экспериментов, показано на рис. 3.

С позиций теории перколяции, выделенные группы почв можно охарактеризовать следующим образом. В *первом* и, в особенности, в *четвёртом типе почв* подавляющая часть пор становится взаимосвязанной и доступной для жидкости, свободно распространяющейся по поверхности и в объём пористого тела. Происходит фильтрация нефти, приводящая к распространению нефтепродуктов на большие расстояния.

Второй тип почв вместе с нефтепродуктом представляет собой систему, находящуюся в критическом состоянии, при котором возникают проникающие через всю систему непрерывные перколяционные кластеры, сосуществующие с изолированными кластерами данной структуры. Количество проводящих узлов последовательно нарастает.

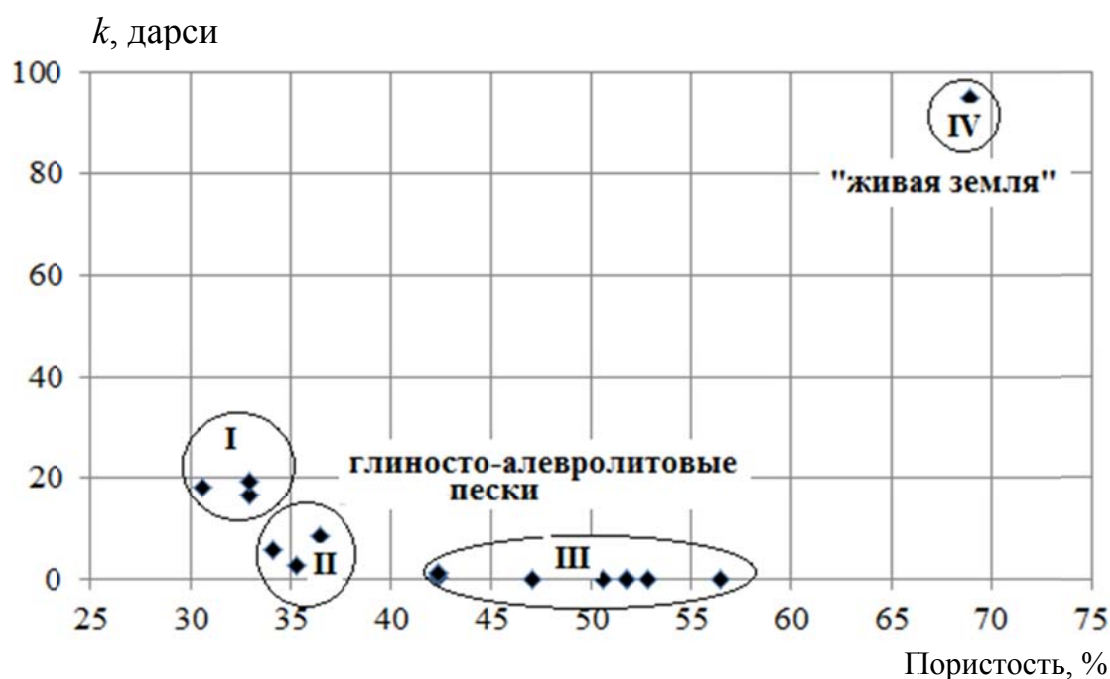


Рис. 3. Соотношение между пористостью и проницаемостью во фракциях глинисто-алевритовых песков и почвогрунте "живая земля"

В *третьем типе почв* формируются системы, практически непроницаемые для флюидов. Нефтепродукты скапливаются в почве на местах загрязнений.

Таким образом, приобретает практическое значение выявление морфологии почвенных отложений для анализа динамики разливов нефтепродуктов. Во фракциях глинисто-алевролитовых песков мельче 0,15 мм нефтепродукты образуют с почвой единую субстанцию, которая сходна с гидрогелями. Системы "почва – нефтепродукты" находятся в твёрдом агрегатном состоянии. Коэффициент нефтеёмкости в этих почвах имеет относительно высокие значения и резко снижается с увеличением размера фракций.

При размерах гранулометрических фракций глинисто-алевролитовых песков выше 0,6 мм нефтепродукты свободно просачиваются по пористым почвенным структурам, находясь в жидкой фазе.

Экспериментально определены наименьшие концентрации нефтепродуктов в разных типах почв, при которых возможно зажигание и устойчивое горение системы. Эти концентрации предложено считать концентрационным пределом пожарной опасности систем почва – нефтепродукты. Целью данных экспериментов было выяснить, как соотносятся установленные наименьшие концентрации зажигания ($C_{зж}$) с концентрациями, при которых устанавливается порог перколяции нефтепродуктов в пористом почвенном слое. Это позволяет выяснить, в каком агрегатном состоянии существуют системы почва – нефтепродукты, способные воспламениться под воздействием источников зажигания и продолжать пламенное горение после его удаления.

На рис. 4 выявленные концентрации представлены в виде линейчатой диаграммы. Концентрация, необходимая для устойчивого горения, у тяжёлых нефтепродуктов значительно выше, нежели у светлых. В то же время пожароопасные концентрации для сырой нефти ниже, чем для тяжёлых нефтепродуктов, что связано с наличием в нефти бензиновых фракций.

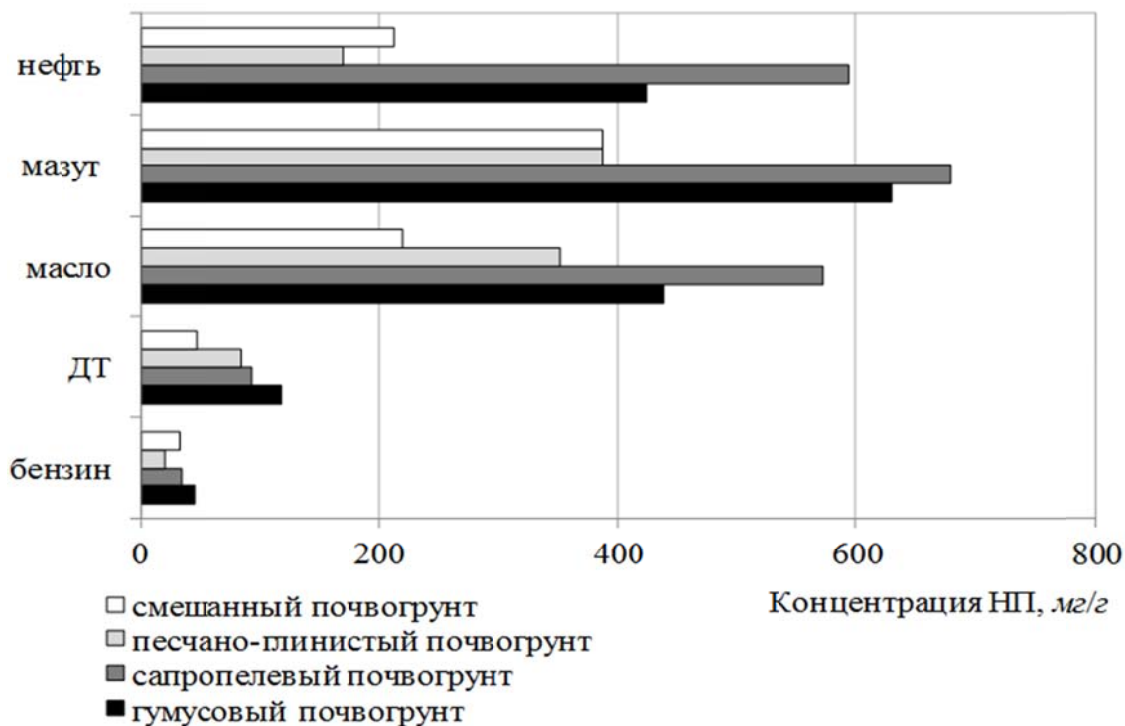


Рис. 4. Концентрации нефтепродуктов в почвах различного генотипа, при которых возможно зажигание и устойчивое горение системы

Наиболее высокие концентрации зажигания систем почва – нефтепродукты выявлены в почвах, богатых органическими веществами (гумусовый и сапропелевый почвогрунты). В песчано-глинистых почвогрунтах зажигание систем почва – нефтепродукты происходит при концентрациях нефтепродукта примерно в 1,5-2 раза более низких.

Установленное значение эффективной пористости почв, соответствующее порогу перколяции, равно 31%. Такое значение пористости соответствует коэффициенту нефтенасыщения 150 мг/г. Сопоставив эти данные с результатами экспериментов по определению нижнего концентрационного предела зажигания, можно сделать вывод о том, что для светлых нефтепродуктов (бензины, дизельные топлива) наименьшая концентрация зажигания во всех изученных типах почв наступает до достижения порога перколяции. Это означает, что зажигание систем почва – светлые нефтепродукты происходит при нахождении системы в твердом агрегатном состоянии. В случае темных нефтепродуктов и сырой нефти зажигание систем почва – нефтепродукт происходит при нахождении горючей жидкости в жидкой фазе.

Данный вывод имеет большое практическое значение. В частности, учитывая большое количество пожаров, происходящих вследствие утечек и залповых выбросов нефтепродуктов на объектах нефтегазового комплекса, необходимо располагать параметрами, характеризующими почвенную систему, в той или иной степени пропитанную нефтью. Известно, что системы показателей пожарной опасности, принятые в России и ряде других стран, подразумевает, в первую очередь, подразделение всех горючих веществ и материалов по агрегатному состоянию [6, 7]. Поэтому для того, чтобы применять к тем или иным объектам показатель пожарной опасности, необходимо, прежде всего, определить, к какому агрегатному состоянию следует их относить. Почвы, образующие с нефтепродуктами практически неразделимые системы, следует, очевидно, оценивать по показателям пожарной опасности, принятым для твёрдых горючих веществ. При выделении нефтепродуктов в отдельную фазу к таким объектам следует применять показатели пожарной опасности, установленные для жидкостей.

В системе ОДК нефтепродуктов в почвах [8] среди возможных агрегатных состояний нефтепродуктов в почвах предусмотрено парообразное и жидкое состояние в порах почв, сорбированное состояние на органических и минеральных частицах почв, свободное состояние на поверхности почв. Однако не имеется никаких указаний о том, какому типу почв свойственно то или иное состояние. Предлагаемая в настоящей статье методика и полученные результаты дают практические основания для выделения типов почвенных систем по агрегатному состоянию содержащихся в них инородных нефтепродуктов.

Литература

1. **Контроль** химических и биологических параметров окружающей среды. Под ред. Исаева Л.К. /С.-Пб.: Эколого-аналитический информационный центр "Союз", 1998. 896 с.
2. **Шейдеггер А.Э.** Физика течения жидкостей через пористые среды. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2008. 254 с.
3. **Эфрос А.Л.** Физика и геометрия беспорядка / Библиотечка "Квант". Вып. 19. М.: Наука, 1982. 265 с.
4. **Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И.** Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета "Origin". М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. 136 с.
5. **Джиошвили О.А., Рубилов С.Н., Галишев М.А.** Экспериментальное исследование влияния физических свойств почвенных отложений на их нефтенасыщение при анализе чрезвычайных ситуаций в северных регионах // Научный интернет-журнал "Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России". № 1. 2012. <http://vestnik.igps.ru>.
6. **Технический** регламент о требованиях пожарной безопасности. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ.
7. **ГОСТ 12.1.044-89.** Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
8. **Государственная** система санитарно-эпидемиологического нормирования РФ. Федеральные санитарные правила и гигиенические нормативы. 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы. Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) нефти и нефтепродуктов в почвах. Издание официальное. М., 2002.