

ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УГЛЕВОДОРОДАМИ

В.М. Фоменко, О.А. Шушаков, В.С. Кусковский*

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3, Россия

** Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Рассматривается возможность обнаружения загрязнений подземных вод углеводородами (бензин, керосин, дизельное топливо) без бурения специальных скважин с помощью ЯМР-геотомографии. Близ г. Абакан (Хакасия, Россия) проведена серия экспериментальных измерений в районе бензозаправочной станции, где возможна утечка бензина, и с помощью наблюдательных скважин осуществляется мониторинг загрязнений подземных вод. В непосредственной близости от источника загрязнений четко выделены сигналы с существенно различными временами релаксации — более короткие от протонов водорода воды и значительно более продолжительные от протонов водорода бензина.

ЯМР-геотомография, углеводороды, подземные воды, загрязнения, времена релаксации.

DETECTION OF GROUNDWATER CONTAMINATION WITH HYDROCARBONS

V.M. Fomenko, O.A. Shushakov, and V.S. Kuskovskii

A challenge is to detect the groundwater contamination with hydrocarbons (gasoline, kerosene, diesel fuel) without drilling special boreholes, by means of NMR geotomography. Near the town of Abakan (Khakasia, RF), experimental measurements were carried out at a gas station where gasoline leakage is possible and the contamination of groundwaters was monitored through observation wells. In the immediate vicinity of the source of pollution, signals with significantly different times of relaxation were rather distinct: Short signals came from hydrogen protons of water, and much longer signals, from hydrogen protons of gasoline.

NMR geotomography, hydrocarbons, groundwater, contamination, relaxation time

ВВЕДЕНИЕ

Метод ЯМР-геотомографии основан на возбуждении спиновых состояний протонов водорода на резонансной частоте в земном магнитном поле и последующем приеме сигнала затухающих колебаний возбужденного состояния после выключения возбуждающего импульса (рис. 1).

В начальный момент измерений в антенну подается отклоняющий радиоимпульс тока. Величина тока этого радиоимпульса может задаваться от единиц до сотен ампер. Затем эта антенна принимает сигнал ЯМР от возбужденных спиновых состояний протонов водорода. Величина тока радиоимпульса в антенне определяет глубину зондирования. Амплитуда сигнала пропорциональна количеству воды, постоянная времени релаксации зависит от размера пор в водоносном горизонте и в некоторой степени характеризует этот размер. А разница между фазой возбуждающего импульса и фазой принятого сигнала ЯМР несет информацию об электрической проводимости, на основании которой можно судить о минерализации воды. Частота магнитного резонанса в земном магнитном поле составляет от 1 до 3 кГц в зависимости от места проведения измерений. Регистрируются только способные к гидродинамическому перемещению жидкости. Химически связанная, кристаллизационная или замерзшая жидкости имеют обычно очень короткие времена спиновой релаксации и не регистрируются.

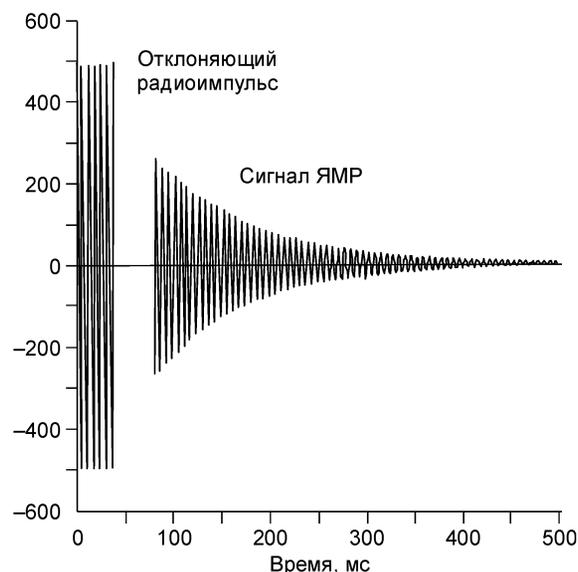
Аппаратура для таких исследований монтируется в автомобиле (или вездеходе) и предназначена для выяснения гидрогеологических и инженерно-геологических условий без бурения скважин, поэтому значительно удешевляет и ускоряет весь цикл геолого-разведочных работ. Многолетней практикой работы с ЯМР-геотомографом „Гидроскоп“, разработанным в Институте химической кинетики и горения СО РАН, доказано, что метод ЯМР-геотомографии можно использовать для обнаружения подземной воды в соответствующих геологических формациях на глубине до 150 м и даже более.

Рис. 1. Принцип действия ЯМР-геотомографа „Гидроскоп“.

Ток отклоняющего импульса в А, напряжение сигнала ЯМР в мВ.

По мере совершенствования аппаратуры „Гидроскоп“ были разработаны математические программы обчета полученных сигналов ЯМР в зависимости от величины отклоняющего радиоимпульса, которые показывают распределение жидкости по глубине. При этом принимается модель распределения жидкости в горизонтальных слоях на различных глубинах и размерах в горизонтальной плоскости, значительно превышающих размеры антенны. Кроме того, с помощью измерений времен релаксации возможно оценивать распределение пор по размерам. Подробнее с методом и результатами его применения можно ознакомиться в работах [Fomenko, Shushakov, 1999; Шушаков и др., 2002; Кусковский и др.; 2004, 2006].

Так как принцип действия ЯМР-геотомографа основан на регистрации сигналов свободной индукции протонов водорода в магнитном поле Земли, то теоретически можно регистрировать не только водород, присутствующий в молекулах воды, но и в других веществах, где времена релаксации достаточно велики. Впервые о такой возможности было замечено в работе [Brown, 1956]. Причем по длительности времени релаксации можно судить о физических и химических свойствах вещества. К таким веществам, например, относятся жидкие углеводороды — бензин, керосин. Известно [Hall et al., 1987; Fordham et al., 1993; Davies et al., 1994], что времена релаксации от протонов водорода бензина в одних и тех же порках больше, чем у протонов водорода воды. Это связано с различной смачиваемостью стенок пор бензином и водой.



МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для практического подтверждения возможности регистрировать загрязнения водоносных горизонтов жидкими углеводородами с помощью ЯМР-геотомографа были проведены соответствующие подготовительные мероприятия. Во-первых, сделана определенная модернизация прибора, которая позволяет регистрировать ЯМР-сигналы не только от воды, но и от углеводородов с более продолжительными временами релаксации. После модернизации появилась возможность изменять длительность возбуждающего импульса и время регистрации сигналов ядерной релаксации. Если раньше длительность возбуждающего импульса была строго задана величиной в 40 мс, то теперь ее можно задавать от единиц до сотен миллисекунд. Так как время спиновой релаксации протонов водорода в бензине больше, чем в воде, то времени регистрации в 200 мс, которое было раньше, недостаточно для записи сигналов, полученных от протонов водорода бензина. Поэтому время регистрации сигналов свободной индукции было увеличено и его можно задавать в интервале от 200 до 2000 мс. Во-вторых, определено место для проведения таких исследований и организованы три экспедиции в район г. Абакан (Хакасия). Одна из экспедиций была международной совместно с сотрудниками лаборатории „New Mexico Resonance“ (штат New Mexico, США); предварительные результаты доложены на симпозиуме [Shushakov et al., 2004]. Выбор места экспедиций обоснован свойствами водоносных горизонтов, расположенных в промытых галечниках долин рек Абакан и Енисей. Кровля водоносных горизонтов в этих местах располагается на небольших глубинах порядка 5—10 м. Утечки бензина и других углеводородов образуют локальные пятна загрязнений на поверхности водоносного горизонта. А это, в свою очередь, создает проблемы питьевого водоснабжения населения. В связи с этим Минусинская гидрогеологическая партия на протяжении нескольких лет ведет мониторинг загрязнений подземных вод жидкими углеводородами в Абакане и его окрестностях. Для решения этих проблем пробурено более 130 наблюдательных скважин глубиной 8—12 м. Слой бензина (на поверхности воды) в этих скважинах нередко составляет 0.3—0.5 м, зарегистрированы случаи со слоем более 1 м. Определение слоя бензина проводилось с помощью стеклянной трубки с запираемым дном, которая погружалась в скважину и затем поднимался образец для проведения измерений.

Вода и бензин, расположенные в порах водоносного горизонта, по-разному смачивают поверхности пор в силу своих физических свойств. Спиновая релаксация на поверхности пор происходит более интенсивно, поэтому время релаксации протонов водорода воды, которая сильнее смачивает поверхность пор, гораздо короче, чем время релаксации протонов водорода бензина (рис. 2). Ввиду этого различия

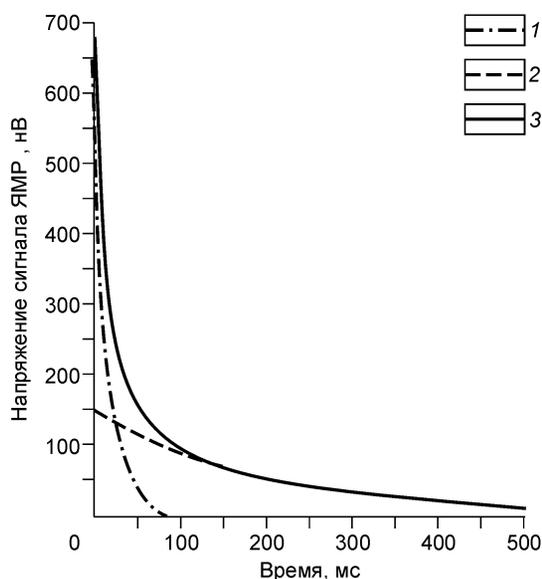


Рис. 2. Время релаксации протонов водорода воды значительно короче времени релаксации протонов водорода бензина.

1 — вода, 2 — бензин, 3 — вода + бензин.

свойств воды и бензина уже через несколько десятков миллисекунд после начала регистрации сигнала ЯМР уровень сигнала от протонов водорода бензина превышает уровень сигнала от протонов водорода воды, несмотря на то, что начальная амплитуда сигнала от протонов водорода воды превышает начальную амплитуду сигнала от протонов водорода бензина в несколько раз. Таким образом, если полученный сигнал разложить на составляющие экспоненты с различными постоянными времени спада, то можно выделить отдельно сигналы от протонов водорода воды и бензина.

Показательны исследования, проведенные вблизи скв. 52, которая пробурена рядом с заправочной станцией у пос. Калинино (пригород Абакана). На этой за-

правочной станции была обнаружена значительная утечка бензина А-76 из емкости за несколько дней до проведения измерений. На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены результаты исследования утечек бензина. Слой углеводородов в скв. 52 составлял на момент проведения измерений 1.15 м при глубине скважины 11 м, уровне поверхности углеводородов в скважине 7.8 м. Содержание нефтепродукта в пробе воды из скважины составляло 7.15 мг/дм³ (определение проводилось стандартным методом флюорометрии, применяемым в МПР РФ). Геологический разрез скважины представлен четвертичными аллювиальными отложениями: 1—4 м — супеси, 4—5 м — пески среднезернистые, 5—9 м — глина со щебнем, 9—11 м — гравийно-галечные отложения (водоносный горизонт).

Экспериментальная идентификация сигналов от бензина и воды была сделана на основе проведения измерений в двух местах: в непосредственной близости от скважины, расположенной рядом с источником загрязнения, и гораздо дальше (120 м) от нее. В первом случае в полученном результате четко выделяются сигналы ЯМР с существенно различными временами T_2^* -компоненты (см. рис. 3). T_2^* — время неоднородной поперечной (спин-спиновой) ядерной релаксации. Группа кривых на графике с короткими временами от протонов водорода воды и кривая с существенно более длинным временем релаксации от протонов водорода бензина. Во втором случае присутствует только одна T_2^* -компонента от протонов водорода воды (см. рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования на полигоне близ Абакана позволяют заключить, что с помощью ЯМР-геотомографии (без бурения скважин) впервые получен сигнал от протонов водорода углеводородов-загрязнителей, находящихся на поверхности подземных вод. Эксперименты проведены на террасе р. Енисей (побережье Красноярского водохранилища), сложенной глинами, супеями, песками и гравийно-галечными отло-

Рис. 3. Пример зависимости амплитуды сигнала ЯМР от времени при различных интенсивностях импульса.

Абакан, скв. 52. Показаны результаты, полученные при различных интенсивностях возбуждающего импульса (от 3273 до 5577 А·мс). Интенсивность возбуждающего импульса определяет глубину зондирования.

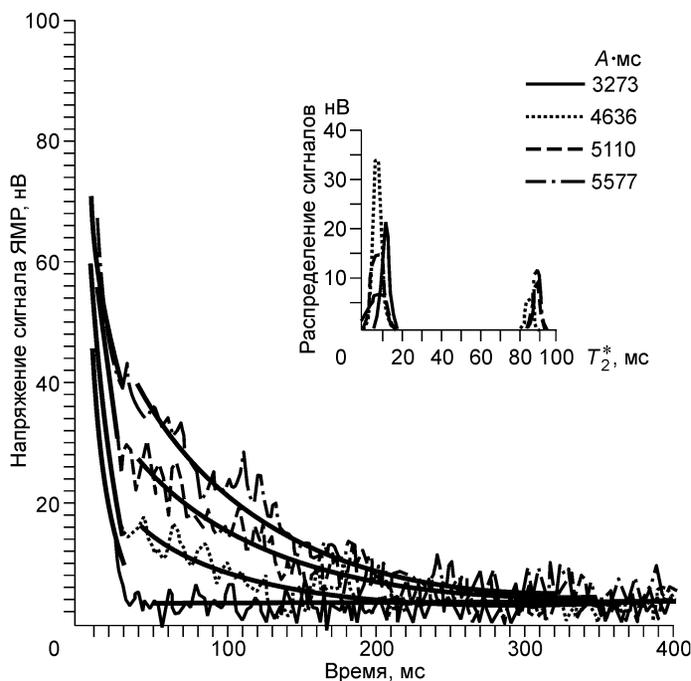
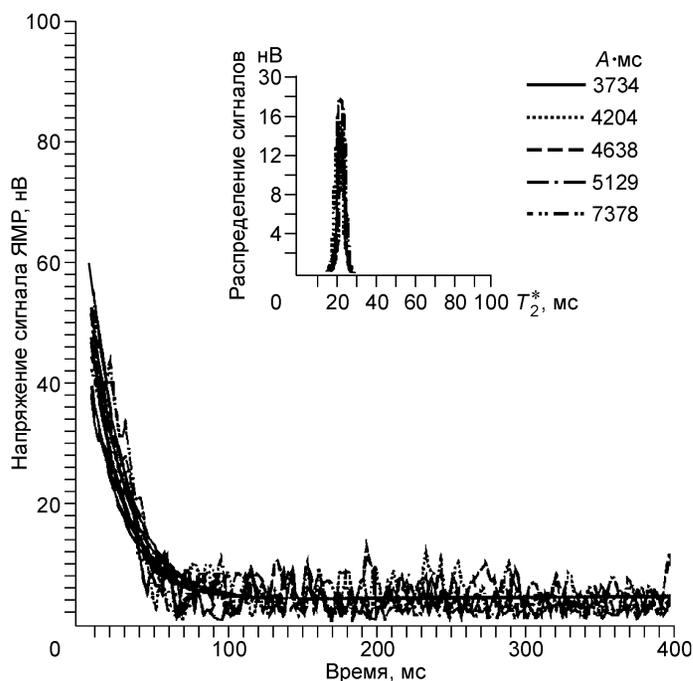


Рис. 4. Пример зависимости амплитуды сигнала ЯМР от времени при различных интенсивностях импульса.

Абакан, 120 м от скв. 52.

жениями. Здесь фильтрационные свойства водовмещающих грунтов отличаются относительно повышенными параметрами (K_{ϕ} — 50—100 м/сут). Для выяснения методических особенностей данного метода необходимо продолжение исследований в иных гидрогеологических условиях. Мы полагаем, что данное направление имеет перспективу, так как без бурения специальных дорогостоящих гидрогеологических скважин метод позволит не только обнаружить загрязнения подземных вод, но и оконтурить ореолы этого загрязнения и вести систематический мониторинг.

Благодарим В.М. Грузнова и С.В. Морозова за ценные замечания, сделанные при обсуждении статьи.



ЛИТЕРАТУРА

Кусковский В.С., Шушаков О.А., Фоменко В.М. Изучение подземных вод с помощью ЯМР-томографии // Материалы Шестого международного конгресса „Вода: экология и технология АКВАТЕК-2004“ (Москва 1—4 июня 2004 г.). М., 2004, ч. I, с. 184—185.

Кусковский В.С., Шушаков О.А., Фоменко В.М. ЯМР-зондирование — новый метод гидрогеологических изысканий // Сергеевские чтения. Вып. 8. Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М., „ГЕОС“, 2006, с. 315—319.

Шушаков О.А., Фоменко В.М., Кусковский В.С. Использование геофизической ЯМР-томографии при гидрогеологических и инженерно-геологических изысканиях // ENVIROMIS-2002 (Гр. конф.), 2002, т. 1, с. 15—19.

Brown R.J.S., Fatt I. Measurements of fractional wettability of oilfield rocks by the nuclear magnetic resonance method // Trans. Amer. Inst. Miner. Petrol. Eng., 1956, v. 220, p. 262—264.

Davies S., Hardwick A., Roberts D., Spowage K., Packer K.J. Quantification of oil and water in preserved reservoir rock by NMR spectroscopy and imaging // Mag. Res. Imag., 1994, v. 12, № 2, p. 349—353.

Fomenko V.M., Shushakov O.A. Some recent developments in Hydroscope hardware // Proceedings of the 1st International workshop „Surface Nuclear Magnetic Resonance (SNMR) — What is possible?“. Berlin, Technical University Berlin, 1999, p. 36—41.

Fordham E.J., Hall L.D., Ramakrishnan T.S., Sarpe M.R., Hall C. Saturation gradients in drainage of porous media: NMR imaging measurements // AIChE J., 1993, v. 37(9), p. 1431—1443.

Hall L.D., Rajanajagam V. Thin-slice, chemical-shift imaging of oil and water in sandstone rock at 80 MHz // J. Mag. Res., 1987, v. 74, p. 139—146.

Shushakov O.A., Fomenko V.M., Yashchuk V.I., Krivosheev A.S., Fukushima E., Altobelli S.A., Kuskovsky V.S. Hydrocarbon contamination of aquifers by SNMR detection // Proceedings of Waste Management (WM'04) Symposium, Arizona, Tucson, 2004 / Ed. G. Benda. WM4566, 2004, p. 46—49.

Рекомендована к печати 18 июля 2007 г.
Г.Н. Аношиным

Поступила в редакцию
15 февраля 2007 г.