

**Metody geoelektryczne
w badaniach gruntów
skażonych substancjami ropopochodnymi**



NR 3043

Bogdan Żogała

**Metody geoelektryczne
w badaniach gruntów
skażonych substancjami ropopochodnymi**



Redaktor serii: Nauki o Ziemi
Andrzej T. Jankowski

Recenzenci
Henryk Marcak
Stanisław Rychlicki

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa
www.sbc.org.pl

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
Wstęp	13
1. Cele i założenia badań	17
2. Węglowodory w środowisku gruntowo-wodnym	19
2.1. Charakterystyka węglowodorów	19
2.2. Ropa naftowa	20
2.2.1. Właściwości fizyczne ropy naftowej	22
2.2.2. Biomarkery w ropie naftowej	23
2.3. Produkty ropopochodne	24
2.3.1. Fazy występowania produktów ropopochodnych	25
2.3.2. Podział produktów ropopochodnych ze względu na gęstość	26
2.4. Migracja węglowodorów w środowisku gruntowo-wodnym	27
2.4.1. Migracja w strefie aeracji i wzniosu kapilarnego	30
2.4.2. Migracja w strefie saturacji	35
2.5. Bioremediacja produktów ropopochodnych	37
2.5.1. Metody bioremediacji	38
2.5.2. Czynniki stymulujące efektywność procesu bioremediacji	40
2.5.3. Bioremediacja z udziałem drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i>	43
3. Podstawy fizyczne zastosowanych metod geoelektrycznych	45
3.1. Metoda elektromagnetyczna w domenie częstotliwości	45
3.1.1. Metoda konduktometryczna	46
3.2. Metoda elektrooporowa	47
3.2.1. Metoda obrazowania oporności	49
4. Inwersyjna metoda interpretacji wyników pomiarów	51
4.1. Rozwiązanie zadania prostego 1D	52
4.2. Rozwiązanie zadania prostego 2D	53
4.3. Rozwiązanie zadania odwrotnego 1D	54
4.4. Rozwiązanie zadania odwrotnego 2D	55
5. Niejednoznaczność rozwiązania w metodach geofizycznych	57

6. Uzupełniająca metody badań	59
6.1. Metoda atmogeochemiczna	59
6.2. Pomiar geodezyjne	59
6.3. Badania laboratoryjne	60
7. Modele geoelektryczne ośrodka gruntowo-wodnego zanieczyszczonego produktami ropopochodnymi	61
7.1. Model wysokooporowy	62
7.2. Model niskooporowy	63
7.3. Koncepcyjny model geoelektryczny	65
8. Charakterystyka obszarów badań	67
8.1. Obszar poligonu wojskowego JAR w Bornem Sulnowie	67
8.1.1. Zarys budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych	69
8.1.2. Stan zanieczyszczenia środowiska	71
8.2. Obszar poligonu wojskowego JAR w Szprotawie	73
8.2.1. Zarys budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych	74
8.2.2. Stan zanieczyszczenia środowiska	75
9. Metodyka badań	77
9.1. Badania konduktometryczne	77
9.1.1. Metody interpretacji wyników badań	81
9.2. Badania elektrooporowe	82
9.2.1. Metoda interpretacji wyników badań	84
9.3. Badania atmogeochemiczne	85
9.4. Wyznaczenie oporności elektrycznej	86
9.5. Wyznaczenie elektrycznej przewodności właściwej	87
10. Zakres wykonanych prac terenowych i laboratoryjnych	89
11. Omówienie i dyskusja wyników badań	95
11.1. Identyfikacja skażeń archiwalnych w ośrodku wysokooporowym	95
11.2. Identyfikacja skażenia świeżego w ośrodku wysokooporowym	106
11.3. Kontrola procesu bioremediacji skażeń	113
11.3.1. Skażenie archiwalne	113
11.3.2. Skażenie świeże	116
11.4. Identyfikacja skażeń archiwalnych w ośrodku niskooporowym	122
12. Dyskusja modeli ewolucji skażeń w gruncie	125
13. Wnioski	129
Literatura	131
Słownik ważniejszych pojęć	145
Summary	147
Резюме	149

Wstęp

Działalność gospodarcza człowieka w sposób nieuchronny wpływa na środowisko naturalne. Często dochodzi do jego degradacji — skażeń płytkich warstw przypowierzchniowych, w tym również wód gruntowych, substancjami ropopochodnymi, chemicznymi, fenolami czy metalami ciężkimi, a także zanieczyszczeń odpadami oraz zniszczenia szaty roślinnej i warstwy gleby.

Szczególne zagrożenie dla środowiska naturalnego stwarzają przedostające się do niego produkty węglowodorowe, np. wskutek awarii instalacji przesyłowych (ropociągi), wycieków ze zbiorników paliw, katastrof morskich, drogowych i kolejowych, a także działalności militarnej.

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat największe skażenia środowiska węglowodorami związane były przede wszystkim z katastrofami morskimi tankowców przewożących ropę, np.: „Amoco Cadiz” w 1978 r., „Exxon Valdez” w 1989 r., „Erika” w 1999 r., „Tricolor” w 2002 r. czy też greckiego tankowca u wybrzeży Holandii w 2010 r., z katastrofami na platformach wiertniczych, jak Piper Alpha w 1988 r. i Deepwater Horizon w 2010 r., a także z wojną w Zatoce Perskiej w 1991 r.

Na obszarze naszego kraju problem skażenia środowiska naturalnego jest szczególnie widoczny na terenach byłych baz paliwowych Jednostek Armii Radzieckiej (JAR), które zajmowały obszar ok. 70 tys. ha. Stwierdzono tu obecność produktów ropopochodnych, toksycznych substancji chemicznych i metali ciężkich zarówno w gruncie, jak i w wodach podziemnych, a także niewybuchy oraz znaczne zniszczenia szaty roślinnej i warstwy glebowej. Problem ten może także po-

jawić się w niedługim czasie w innych miejscach naszego kraju, jak: tereny lotnisk, rafinerii, magazynów paliw, stacji benzynowych itp.

Problem likwidacji skażeń ropopochodnych można sprowadzić do trzech etapów: ich identyfikacji, usuwania metodami biologicznymi (najczęściej metodą bioremediacji) oraz kontroli procesu ich usuwania.

Identyfikację skażeń i kontrolę procesu bioremediacji można prowadzić w warunkach *ex situ*, stosując metody geochemiczne, np. metodę chromatografii gazowej. Są to jednak badania laboratoryjne na próbkach, a zatem nie dają pełnego obrazu. Są stosunkowo kosztowne, gdyż wymagają dużej liczby próbek, wybór miejsc ich pobrania może być subiektywny, procedura pobierania jest czasochłonna, a czas badania stosunkowo długi. Zaletą jest jednak możliwość ilościowej interpretacji skażeń. Pozwalają one na identyfikację węglowodorów i ich wagowej zawartości na jednostkę suchej masy [s.m.].

W warunkach *in situ* identyfikację skażeń można prowadzić metodami geofizycznymi oraz metodami atmogeochemicznymi. Te ostatnie mają jednak wiele ograniczeń, z których istotniejsze to: w skażeniu muszą być obecne przede wszystkim lżejsze frakcje węglowodorów, a pomiary powinny być wykonane w stosunkowo krótkim czasie po skażeniu ośrodka. Metody te są źródłem szybkiej informacji, ale tylko o obecności i stężeniu określonych par węglowodorów, i są to informacje punktowe.

Z kompleksu metod geofizycznych w badaniach *in situ* najbardziej perspektywiczne wydają się metody geoelektryczne — elektrooporo-

we, elektromagnetyczne i georadarowe, a także polaryzacji wzbudzonej i samoistnej. Obecność w ośrodku geologicznym zanieczyszczeń powoduje zmiany jego właściwości fizycznych — oporności i przewodności elektrycznej, czy też ładowności (PLEWA, 1972; PLEWA i PLEWA, 1992; SCHÖN, 1996; TWARDOWSKI, 2006; ŻOGAŁA i in., 2009c). Efektem są obserwowane anomalie. Nowoczesne metody geoelektryczne pozwalają na pomiar ciągły i w wielu przypadkach — na tanią i szybką ocenę stopnia degradacji środowiska naturalnego. To niewątpliwie ich duża zaleta.

Skażenia ropopochodne w okresie wieloletnim, w wyniku bioremediacji naturalnej, stopniowo zanikają. Proces ten można znacznie przyspieszyć metodami bioremediacji wspomaganej, a następnie kontrolować metodami geoelektrycznymi (CASSIDY i in., 2001; MARCAK, 2001; ATEKWANA i in., 2001, 2004a, 2005; WERKEMA i in., 2003; ABDEL AAL i in., 2004; BATAYNEH, 2005; ŻOGAŁA i in., 2005a, 2005b, 2008a, 2009b; 2012; ROBAK i in., 2007b; CHE-ALOTA i in., 2009). Także to jest dużą zaletą tych metod.

Stosując metody geoelektryczne, np. obrazowanie oporności i konduktometryczną, do rozpoznania najpłytszych warstw geologicznych, należy pamiętać, że wartość mierzonych parametrów jest w dużym stopniu funkcją wilgotności, a w przypadku identyfikacji skażeń ropopochodnych — także naturalnych procesów biologicznych, z którymi wiąże się produkcja kwasów organicznych. Wzrost wilgotności i obecność kwasów organicznych bardzo wyraźnie obniżają oporność elektryczną (podwyższają przewodność). Z innych czynników wpływających na wartość mierzonych wielkości należy uwzględnić przede wszystkim: budowę geologiczną, warunki hydrogeologiczne i atmosferyczne, szatę roślinną, a także czas, jaki upłynął od momentu skażenia. Wymienione czynniki znacząco wpływają na wielkość mierzonych parametrów, mimo ich ewidentnej zależności od stopnia skażenia, a także na późniejszą, często niejednoznaczną interpretację. Z tego względu każdą identyfikację skażeń należy traktować oddzielnie, z uwzględnieniem warunków lokalnych

(ZUBEREK i in., 2002; ŻOGAŁA i in., 2003, 2005a).

Produkty ropopochodne, mimo że są doskonałymi izolatorami, mogą generować: anomalie niskiej przewodności elektrycznej (wysokiej oporności) (zob.: O. MAZĄC i in. (1990); M. MONIER-WILLIAMS (1995); J.M. CARCIONE i G. SERANI (2000); B. ŻOGAŁA i in. (2000), (2001), (2005a), (2005b), (2008a), (2009b)), anomalie wysokiej przewodności (por. np.: K.J. BANASZAK i J.M. FENELON (1988); M. MONIER-WILLIAMS (1995); W.A. SAUCK (1998); D.P. CASSIDY i in. (2001); A. GODIO i M. NALDI (2003); J.P. ALLEN i in. (2007)), lub też nie powodują żadnych zmian mierzonych parametrów (np. M. MONIER-WILLIAMS (1995); E. MARTINHO i in. (2010)).

Praca poświęcona jest geoelektrycznym metodom identyfikacji skażeń ropopochodnych strefy aeracji i kontroli ich usuwania. O ile identyfikacja skażeń tymi metodami, mimo że jest trudna i często niejednoznaczna, jest zagadnieniem znanym, opisywanym w literaturze światowej i stosunkowo dobrze poznanym, o tyle monitoring procesów bioremediacji jest problemem o wiele bardziej skomplikowanym. Zmiany mierzonych parametrów w niewielkich interwałach czasu mogą być nieregularne, mogą też mieścić się w granicach błędu pomiarowego. Jednocześnie zmiany te z upływem czasu sukcesywnie maleją, co wiąże się z ubytkiem masy skażenia i stopniowym powrotem środowiska do stanu pierwotnego. Monitoring procesu bioremediacji powinien więc odpowiedzieć na pytanie, kiedy skażone środowisko wróciło do stanu pierwotnego, a zatem, kiedy można uznać je za oczyszczone.

Autor niniejszej rozprawy prowadził badania na dwóch obszarach nieistniejących już wojskowych baz paliwowych JAR w Bornem Sulinowie i JAR w Szprotawie, różniących się budową geologiczną i szatą roślinną. Badania przeprowadzono we współpracy z Uniwersytetem Przyrodniczym we Wrocławiu oraz Politechniką Wrocławską. Autor miał także bardzo duże wsparcie ze strony Nadleśnictwa Borne Sulinowo. Pomiarów terenowych można było zrealizować dzięki pomocy studentów — doktorantów i magistrantów Katedry Geologii Stosowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.

Panu Profesorowi Wacławowi M. Zuberkowi pragnę podziękować za stworzenie dobrych warunków pracy i konsultacje naukowe.

Panu Nadleśniczemu mgr. inż. Ryszardowi Szatkowskiemu dziękuję za udostępnienie materiałów archiwalnych oraz zgody na prowadzenie badań na terenie lasów Nadleśnictwa Borne Sulinowo.

Pani Profesor Małgorzacie Robak z Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu dziękuję za naukową współpracę w zakresie badań mikro-

biologicznych, a Panu dr. inż. Mieczysławowi Steiningerowi z Politechniki Wrocławskiej — za pomoc w oznaczeniach węglowodorów.

Panom Profesorowi Henrykowi Marczakowi z WGiOŚ AGH oraz Profesorowi Stanisławowi Rychlickiemu z WNiG AGH dziękuję za podjęcie trudu recenzji oraz za wszelkie krytyczne i konstruktywne uwagi.

Za pomoc w pracach terenowych pragnę podziękować Kolegom, doktorantom i magistrantom WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.

Badania zostały zrealizowane z funduszu projektu badawczego, habilitacyjnego N52501331/1715, *Metody geoelektryczne w badaniach gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi* oraz ze środków na badania własne i statutowe Katedry Geologii Stosowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.

Geoelectrical methods in the research of soils contaminated with petroleum products

Summary

Particular hazards to the environment are caused by hydrocarbon products introduced as a result of industrial and military activity. It leads to contamination of shallow sub-surface layers, as well as groundwater.

The presence of hydrocarbon pollutants in the geological environment causes changes in its many physical properties (e.g. electrical conductivity and resistivity). This results in the anomalies observed. However, hydrocarbons, despite being excellent insulators, can generate both anomalies of low conductivity (i.e. high resistivity), high conductivity, or do not cause any changes in values of the parameter measured. Changes in its values in short time intervals can be irregular and fall into the measurement error range. Simultaneously, these values can gradually decrease over the time, which is associated with the loss of contamination weight and gradual remediation of the environment due to natural biological processes.

The monograph presents the possibility of applying geoelectrical methods — conductometric in frequency domain and resistivity imaging — to identify petroleum contaminations and to monitor the process of their bioremediation by *Yarrowia lipolytica* yeast. The applied research methodology allowed also to trace models of contamination evolution. The results of field measurements were interpreted by the inversion method of resistivity imaging, 1D with the conductometric one, and 2D taking the topography into account. In the final interpretation, the laboratory tests (determination of hydrocarbons and metals contents, determination of mineral composition, indication of electrical resistivity as a function of humidity, indication of electrical conductivity as a function of the concentration of citric acid) are included.

The study was carried out in two areas of former military fuel bases JAR in the Borne Sulnowo and Szprotawa sites, differing in geological structure and vegetation. Both centers are sandy, the first one shows high resistivity whereas the second one — low resistivity.

The complex field and laboratory studies were performed under conditions of high-resistivity environment.

First of all, the possibility to use both methods for the identification of perennial petroleum contamination was re-

cognized with an assessment of their quality by the correlation with historical data and results of laboratory research. Next, the methods were applied to identify the fresh contamination and to control their dispersion in geological complex, together with laboratory tests and the atmogeochemical method.

In the following research, the process of supported bioremediation was monitored at two contamination sites: the historical and fresh controlled ones. The influence of atmospheric conditions on values of the parameters measured was estimated, as well as their changes in time. Using laboratory and atmogeochemical research, bioremediation rate has been assessed, whereas basing on resistivity cross-sections, the percentage loss of the contaminants has been calculated.

Under conditions of the low-resistivity environment such as the area of former JAR fuel storage in Szprotawa, the research was carried out to the limited extent, along only one profile running from the contaminated site to the clean one. It enabled to trace evolution of contamination from:

clean environment → contamination → high-resistivity
model → low-resistivity → clean environment

Application of geoelectrical methods enabled to investigate qualitatively petroleum contamination sites. It also enabled to estimate their spatial distribution, whereas parameters measured *in situ* correlated well with the results of laboratory tests.

It has been shown that, depend on the occurrence of organic acids or their absence in the geological environment, the contaminated sites can generate anomalies of low conductivity or high conductivity. The presence of organic acids depends on the geological structure and hydrogeological and environmental conditions. In the high-resistivity environment natural bioremediation is hindered and occurs slowly. Thus production of organic acids is limited. In the low-resistivity environment microorganisms populations are various and numerous, thus natural bioremediation occurs rapidly. As a result, a low-resistivity model of con-

tamination is generated over the contaminated site just after its contamination.

It has been shown that immediately after contamination of the sandy environment, there is a distinctive increase in

electrical resistivity, which is related to high resistivity of hydrocarbons. Moreover, the progression of bioremediation with *Yarrowia lipolytica* yeast can be effectively and continuously monitored by modern geoelectrical methods.

Богдан Жогала

Геоэлектрические методы в исследования почв, загрязненных нефтепроизводными веществами

Резюме

Особую опасность для естественной среды представляют попадающие в нее углеводородные продукты, что может произойти в результате как хозяйственной, так и военной деятельности. В таком случае происходит загрязнение неглубоких приповерхностных слоев, в том числе подземных вод.

Наличие углеводородных загрязнений в геологической среде приводит к изменениям ее физических особенностей, в частности, электропроводности и сопротивления. Вследствие этого наблюдаются физические аномалии. Однако углеводородные продукты, несмотря на то, что являются прекрасными изоляторами, могут вызывать аномалии низкой проводимости (высокого сопротивления), высокой проводимости или не вызывают никаких изменений измеряемого параметра. Модификации измеряемых параметров на протяжении небольших временных интервалов могут быть нерегулярными, также могут находиться в пределах ошибки измерения. Вместе с тем с течением времени они последовательно уменьшаются, что связано с потерей массы загрязнения и постепенным возвращением среды в первичное состояние благодаря естественным биологическим процессам.

В монографии рассматриваются возможности использования геоэлектрических методов — кондуктометрического в домене частоты и представления сопротивления для идентификации нефтепроизводных загрязнений, а также мониторинга процесса их биоремедиации дрожжами *Yarrowia lipolytica*. Используемая методика дополнительно позволила проследить модели эволюции загрязнений. Результаты полевых измерений интерпретировались методом инверсии, 1D — методом ондуктометрии и 2D с учетом топографии — представления сопротивления. В конечной интерпретации во внимание были приняты лабораторные исследования, которые охватывали: обозначение содержания углеводородов, металлических элементов и минерального состава, а также определения электрического сопротивления как функции влажности

и электропроводности как функции концентрации лимонной кислоты.

Исследования проводились на двух территориях несуществующих уже военных топливных баз подразделений Советской Армии в Борном Сулинове и Шпротаве, различающихся геологическим строением и растительным покровом. Это песчаные области, одна из которых отличается низким сопротивлением, а вторая — высоким.

Комплексные полевые и лабораторные исследования были выполнены в условиях территорий с высоким сопротивлением.

В первую очередь были выявлены возможности применения обоих методов для идентификации многолетних загрязнений нефтепродуктами вместе с оценкой их качества путем сопоставления с архивными данными и результатами лабораторных исследований, а впоследствии для идентификации свежих загрязнений и контроля за их распространением также в комплексе с лабораторными исследованиями и дополнительно с атмогеохимическим методом.

Кроме того, велись наблюдения за ходом процесса биоремедиации, поддерживаемой в месте исторического загрязнения, а также в месте контролируемого загрязнения — свежего. Было оценено влияние атмосферных явлений на измеряемые параметры, а также то, в какой степени они изменялись на протяжении времени. Вместе с лабораторными и атмогеохимическими исследованиями был определен темп биоремедиации и вычислено процентное уменьшение сопротивления опираясь на измерения электропроводности в сечениях.

В условиях среды с низким сопротивлением, какой является территория бывшего топливного склада воинских частей Советской Армии в Шпротаве, исследования были проведены в ограниченной степени, только вдоль одного профиля, проходящего от загрязненного места к чистому. Они позволили проследить эволюцию загрязнений, что иллюстрирует следующий переход:

чистая среда → загрязнение → модель с высоким сопротивлением → модель с низким сопротивлением → чистая среда

Примененные геоэлектрические методы дали возможность качественно определить места загрязнений нефтепродуктами и оценить их пространственное расположение. Измеряемые параметры в условиях *in situ* хорошо коррелировали с результатами лабораторных исследований.

Показано, что в зависимости от наличия либо отсутствия в геологической среде органических кислот, загрязненные места могут порождать аномалии низкой проводимости или аномалии высокой проводимости. Наличие органических кислот зависит от геологического строения и гидрогеологических условий, а также условий среды. В условиях среды с высоким сопротивлением естественная биоремедиация затрудни-

тельна и протекает очень медленно, в связи с чем и производство органических кислот ограничено. В итоге над загрязненным местом всегда длительное время генерируется модель загрязнений с высоким сопротивлением. В условиях среды с низким сопротивлением популяции микроорганизмов разнообразны и многочисленны, благодаря чему процесс естественной биоремедиации происходит очень быстро. В результате над загрязненным местом вскоре после загрязнения генерируется модель загрязнений с низким сопротивлением.

В работе показано, что сразу после загрязнения песчаной среды значительно возрастает электрическое сопротивление, что связано с характерным для углеводородов высоким сопротивлением, а последовательный процесс биоремедиации, напр. дрожжами *Yarrowia lipolytica*, можно успешно контролировать с помощью современных геоэлектрических методов.

Na pierwszej stronie okładki: u dołu — Panorama z punktu widokowego na okolice Bornego Sulinowa — wrzosowiska (obszar byłego poligonu czołgowego); u góry (od lewej): Jeden ze zbiorników na obszarze grupowego składu paliw A (usunięty w latach 90.); Stojąca plama olejowo-ropna (grupowy skład paliw A, pole badawcze b); Biomasa z drożdżami *Yarrowia lipolytica* w postaci maty
Czwarta strona okładki: Jezioro Pile — Borne Sulinowo; u góry (od lewej): Jezioro Pile; Jedno z małych jeziorek połodowcowych na obszarze byłego poligonu wojskowego JAR w Bornem Sulinowie; Ośrodek dydaktyczno-wypoczynkowy Uniwersytetu Śląskiego w Bornem Sulinowie

Redaktor: Barbara Todos-Burny

Projektant okładki: Małgorzata Pleśniar

Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel

Korektor: Lidia Szumigala

Łamanie: Edward Wilk

Copyright © 2013 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336

ISBN 978-83-226-2192-9

Wydawca

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego

ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice

www.wydawnictwo.us.edu.pl

e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 19,0. Ark. wyd. 15,0.

Papier offset. kl. III, 100 g Cena 32 zł (+ VAT)

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.

M. Rejnowski, J. Zamiara

ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław