

На правах рукописи



Федоров Денис Викторович

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПЕТРОГЕННЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ПОЧВАХ СЕВЕРА СИБИРИ**

1.4.12. Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН).

Научный руководитель: **Серебrenникова Ольга Викторовна**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Юсупова Татьяна Николаевна**, доктор химических наук, профессор, Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Российской академии наук», лаборатория химии и геохимии, ведущий научный сотрудник

**Овсянникова Варвара Сергеевна**, кандидат химических наук, Общество с ограниченной ответственностью «Экойл», производственная лаборатория, начальник производственной лаборатории

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Защита состоится «30» сентября 2026 года в 16<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (<https://petroleum.su/wp-content/uploads/2026/05/8.-Dissertaciya-Fedorov-D.V.-Neftehimiya-1.4.12.pdf>)

Автореферат разослан «\_\_» июля 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Актуальность темы исследования обусловлена ростом объемов добычи, транспортировки и переработки нефти, сопровождающихся поступлением нефти и нефтепродуктов в окружающую среду и формированием устойчивых очагов загрязнения почвенного покрова. Особое значение данная проблема имеет для северных территорий страны, где из-за низких температур, наличия многолетней мерзлоты и замедленных биогеохимических процессов способность почв к самоочищению ограничена, что способствует длительному сохранению в ней петрогенных поллютантов. В этих условиях процессы миграции и трансформации углеводородов приобретают специфический характер, определяя особенности их распределения по глубинному и временному профилю и накопления в различных типах почв.

Для разработки научно обоснованных подходов к диагностике загрязненных территорий, развитию технологий мониторинга и контроля состояния окружающей среды необходимы данные о составе и закономерностях распределения органических соединений в различных типах почв по глубинному профилю в зависимости от давности ее загрязнения поллютантами различной природы.

**Цель работы.** Определение направленности изменения состава петрогенных поллютантов в почвах севера Сибири по глубинному и временному профилю в условиях воздействия нефти и нефтепродуктов.

Достижение поставленной цели предусматривает решение следующих задач:

1) Исследовать состав дизельного топлива, разлившегося на севере Красноярского края, и нефтей, загрязнивших ряд участков на месторождениях Ханты-Мансийского автономного округа.

2) Исследовать распределение петрогенных поллютантов в почвах, загрязненных дизельным топливом, выявить направленность изменения их состава по глубине.

3) Определить особенности распределения компонентов дизельного топлива в прибрежных почвах в результате воздействия гидрологической обстановки.

4) Исследовать распределение поллютантов в почвах нефтяных месторождений, выявить закономерности их трансформации на различных глубинах почвенного профиля и оценить динамику деградации загрязняющих веществ в течение времени.

5) Провести сравнительный анализ распределения и трансформации петрогенных поллютантов в почвах, загрязненных дизельным топливом и сырой нефтью.

**Научная новизна работы.**

Впервые получены и обобщены данные о распределении различных групп

углеводородов в торфяных, песчаных, пойменных и дерново-подзолистых почвах, загрязненных разливами нефти и дизельного топлива.

Впервые определены динамика пространственного и временного изменения содержания петрогенных поллютантов в почвах различного типа и гранулометрического состава, особенности их миграции и трансформации в почвах в результате сорбции и биodeградации.

Впервые установлено, что направление изменений состава углеводородов в почвенных профилях, загрязненных нефтью и дизельным топливом, является единообразным.

#### **Теоретическая значимость.**

Полученные результаты уточняют и расширяют теоретические представления о процессах трансформации и вертикальной дифференциации петрогенных поллютантов в почвах разного типа. Установлено, что направленность изменений состава углеводородов при миграции по почвенному профилю в целом сохраняется для различных типов почв, однако интенсивность и выраженность отдельных процессов существенно зависят от их физико-химических свойств и строения профиля.

Показано, что дифференциация нефтяных и дизельных углеводородов по глубине преимущественно определяется молекулярной массой и структурой соединений, а наблюдаемое возрастание доли высокомолекулярных и разветвлённых компонентов вниз по разрезу может быть интерпретировано в рамках процессов эксклюзионной хроматографии в почвенном профиле. Выявлено, что нарушение этой закономерности в пойменных почвах связано с механическим перемешиванием горизонтов при поступлении поллютантов из водного потока.

Выявлены особенности временной трансформации состава нефтяных загрязнений, заключающиеся в снижении доли низкомолекулярных углеводородов и относительном накоплении более тяжёлых соединений по мере увеличения возраста загрязнения. Показано, что в торфяных почвах данные изменения наиболее выражены в приповерхностном слое, тогда как в дерново-подзолистых почвах трансформация охватывает весь почвенный профиль, что может быть связано с особенностями строения почвенного профиля и условиями миграции углеводородов.

**Практическая значимость.** Результаты проведенного исследования могут быть использованы при экологическом мониторинге загрязнённых территорий нефтегазовых месторождений, для оценки степени и давности загрязнения, прогнозирования перераспределения нефтяных поллютантов в почвенном профиле и обоснования природоохранных мероприятий, а также при разработке стратегий рекультивации и очистки

почв, обеспечивая выбор наиболее эффективных методов их восстановления на основе особенностей трансформации загрязняющих веществ в почвенной среде.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Инфильтрация дизельного топлива в почву определяется литологическими свойствами, которые задают глубину проникновения, распределение и характер удерживания углеводородов в почвенном разрезе.

2. Давность нефтяного загрязнения оказывает существенное влияние на вертикальное распределение петрогенных поллютантов, изменяя доли отдельных групп углеводородов и глубину их максимальных концентраций.

3. Независимо от типа почвы и возраста загрязнения по мере перемещения поллютантов вниз по разрезу в их составе возрастает доля высокомолекулярных углеводородов.

**Достоверность результатов,** сформулированных положений и выводов подтверждается большим объёмом экспериментальных данных, воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных с использованием комплекса современных методов исследования на поверенном оборудовании.

**Апробация работы.** Материалы работы представлены и обсуждены на XII, XIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск 2022 г., 2024 г.); IX, X, XI Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2021 г., 2023 г., 2025 г.); XIV и XV Сибирском совещании и школе молодых ученых по климато-экологическому мониторингу (г. Томск, 2021 г., 2023 г.); XXVI и XXVII Международных научных симпозиумах студентов и молодых учёных им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2022 г., 2023 г.).

**Связь работы с научными программами и научно-исследовательскими темами.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7).

**Публикации.** По теме работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе статьи в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых международными базами данных Scopus и/или Web of Science, 6 работ являются материалами и тезисами докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

**Личный вклад автора.** Автор участвовал в сборе материала и проведении полевых исследований, пробоподготовке и экстракции отобранных образцов, постановке целей и задач исследования, систематизации литературных данных, планировании и проведении экспериментальных работ, аналитической обработке и интерпретации полученных данных.

Автором осуществлялось представление результатов исследования на научных конференциях различного уровня, а также подготовка и написание научных публикаций по теме работы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 76 наименований. Работа изложена на 127 страницах, содержит 15 таблиц и 43 рисунка.

**Благодарность.** Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю – доктору хим. наук Ольге Викторовне Серебренниковой, всем сотрудникам лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН за ценные советы и помощь на всех этапах выполнения данной работы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** приведён обзор отечественных и зарубежных публикаций, посвящённых рассматриваемой теме.

**Во второй главе** приведены объекты исследования и их характеристики, описаны использованные в работе физико-химические методы исследования и условия проведения этапов работ.

Обоснован выбор массива исследованных 35 образцов почв различного гранулометрического состава), отобранных с глубин от 0 до 50 см, и включающий почвы и торф из района г. Норильск, загрязнённые дизельным топливом (ДТ) и их чистые фоновые аналоги, а также нефтезагрязнённые почвы разных типов на двух месторождениях Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО), отличающиеся возрастом загрязнения и их фоновые аналоги.

Все отобранные и высушенные образцы почв были проэкстрагированы 7% раствором метанола в хлороформе при 60°C. Анализ экстрактов и нефти методом ИК-спектроскопии осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, США) с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, числом накоплений 64 скана, в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Анализ проводили в режиме пропускания, регистрируя спектры тонкой плёнки экстракта, нанесённой на поверхность KBr-пластины. Спектры обрабатывали с использованием фирменного программного обеспечения OMNIC.

Углеводороды (УВ) из экстрактов были сконцентрированы методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности, с использованием гексана в качестве элюента. Определение состава выделенных концентратов проводилось методом газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием хроматомасс-спектрометра высокого

разрешения DFS фирмы Thermo Scientific и дейтероаценафтена  $C_{12}D_{10}$  в качестве внутреннего стандарта.

В третьей главе представлено распределение поллютантов в арктических почвах, загрязнённых в результате аварии дизельным топливом, поступившим в почвы по земле и перенесённым водным потоком.

**Дизельное топливо.** В углеводородном составе дизельного топлива идентифицированы 8 основных групп УВ: нормальные и изопреноидные алканы (*n*-Алк и *i*-Алк), циклогексаны (ЦГ), бициклические нафтены (БЦН), представленные соединениями типа дримана, алкилбензолы с заместителем нормального и изопреноидного строения (*n*-АБ и *i*-АБ), нафталины (Нф) и фенантрены (Фн). Их относительное содержание приведено на Рисунке 1. Поскольку на водной и земной поверхностях происходит частичное испарение легколетучих соединений, для определения влияния этого эффекта на ДТ проанализирован его состав после удаления под вакуумом легких (до  $C_{11}$ ) компонентов (Рисунок 1). Проведенное исследование показало, что удаление легколетучих компонентов практически не оказывает влияние на соотношение отдельных групп УВ в ДТ.



Рисунок 1 – Групповой состав УВ исходного дизельного топлива

**Торфяная почва.** Образцы загрязнённых торфяных почв были отобраны с глубины 0–10, 10–20 и 20–30 см через 2 месяца после аварийного разлива ДТ. Участок расположен на расстоянии около 0,5 км от точки разлива. При попадании ДТ на поверхность торфа его компоненты инфильтрируются в нижележащие слои, смешиваясь с органическими соединениями биогенного происхождения. Поэтому с глубины 0–10 см на незагрязнённой территории в районе озера Лама для сравнения был отобран чистый фоновый образец торфа. Анализ фонового торфа выявил отсутствие большинства групп УВ, характерных для ДТ. Обнаружены только *n*-алканы, но их состав представлен преимущественно нечётными  $C_{21}$ – $C_{33}$  гомологами, не превышающими в составе *n*-алканов ДТ 2%. Поэтому при

определении содержания в торфе *n*-алканов, поступивших из ДТ, использовалась только концентрация гомологов C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>.

Верхний слой (0–10 см) торфа, загрязнённого ДТ (1291 мкг/г сухого торфа), демонстрирует сходство по соотношению отдельных групп УВ с исходным топливом. По мере инфильтрации вглубь торфяной залежи в торфе резко снижается суммарное содержание компонентов ДТ (более чем в 250 раз в интервале 20–30 см). Параллельно возрастает величина средней молекулы (C<sub>ср</sub>) в рядах УВ, содержащих длинную алкильную цепь, и доля полиметилзамещённых в составе би- и трициклических ароматических УВ, т.е. по мере проникновения вглубь торфяной залежи происходит разделение компонентов ДТ, обусловленное, видимо, эффектом эксклюзионной хроматографии, что согласуется с механизмом эксклюзионной хроматографии, предполагающим преимущественную дифференциацию соединений по размеру молекул при их миграции в пористой среде.

**Песчаная почва.** Проникновение ДТ в почву, состоящую из крупнозернистого песка с включениями гравия, отобранной в то же время и на аналогичном расстоянии от источника загрязнения, что и торф, сопровождается, в отличие от торфа, незначительным снижением в поверхностном слое (0–10 см) доли нормальных алканов, бензолов и циклогексанов с линейным алкильным заместителем, бициклических нафтен и трициклических ароматических УВ. Одновременно возрастает содержание бензолов с изопреноидным заместителем и изопреноидных алканов, тогда как концентрация нафталинов остаётся стабильной (Таблица 1). Суммарное содержание этих соединений в верхнем слое составляет 167 мкг/г сухой почвы и постепенно снижается до 89 мкг/г в слое 20–30 см.

Таблица 1 – Относительное содержание в составе УВ отдельных групп соединений, обнаруженных в песчаной почве вблизи разлива ДТ, и среднее число атомов углерода в их гомологических сериях.

УВ	ДТ	0–10 см	10–20 см	20–30 см
<i>n</i> -Алк, %	<u>52,7</u>	<u>50,1</u>	<u>50,5</u>	<u>45,2</u>
C <sub>ср</sub>	13,7	15,7	17,9	17,9
<i>i</i> -Алк, %	<u>17,2</u>	<u>22,5</u>	<u>23,1</u>	<u>30,2</u>
C <sub>ср</sub>	16,0	18,0	19,0	19,1
ЦГ, %	<u>10,7</u>	<u>9,1</u>	<u>7,0</u>	<u>5,6</u>
C <sub>ср</sub>	12,8	14,2	17,1	16,9
<i>n</i> -АБ, %	<u>1,7</u>	<u>1,2</u>	<u>1,3</u>	<u>1,1</u>
C <sub>ср</sub>	12,7	15,0	17,1	17,0
<i>i</i> -АБ, %	<u>1,9</u>	<u>2,8</u>	<u>1,8</u>	<u>2,0</u>
C <sub>ср</sub>	14,4	14,9	16,3	16,9
БЦН, %	1,5	0,9	0,4	0,2
Нф, %	13,1	13,2	7,6	7,2
Фн, %	1,2	0,2	8,3	8,4

Сорбированные почвой компоненты ДТ отличаются от исходного топлива более высоким  $C_{ср}$  для всех групп УВ с длинными алкильными цепями. В составе *n*-алканов поверхностного слоя возрастает содержание гомологов  $C_{15}$ – $C_{19}$ , а в более глубоких горизонтах (10–30 см) они становятся доминирующими (Рисунок 2). Среди изопреноидных алканов после проникновения в почву исчезает гомолог  $C_{11}$ , содержание  $C_{14}$ – $C_{16}$  снижается, а на глубинах более 10 см преобладают высокомолекулярные соединения ( $C_{18}$ – $C_{20}$ ).

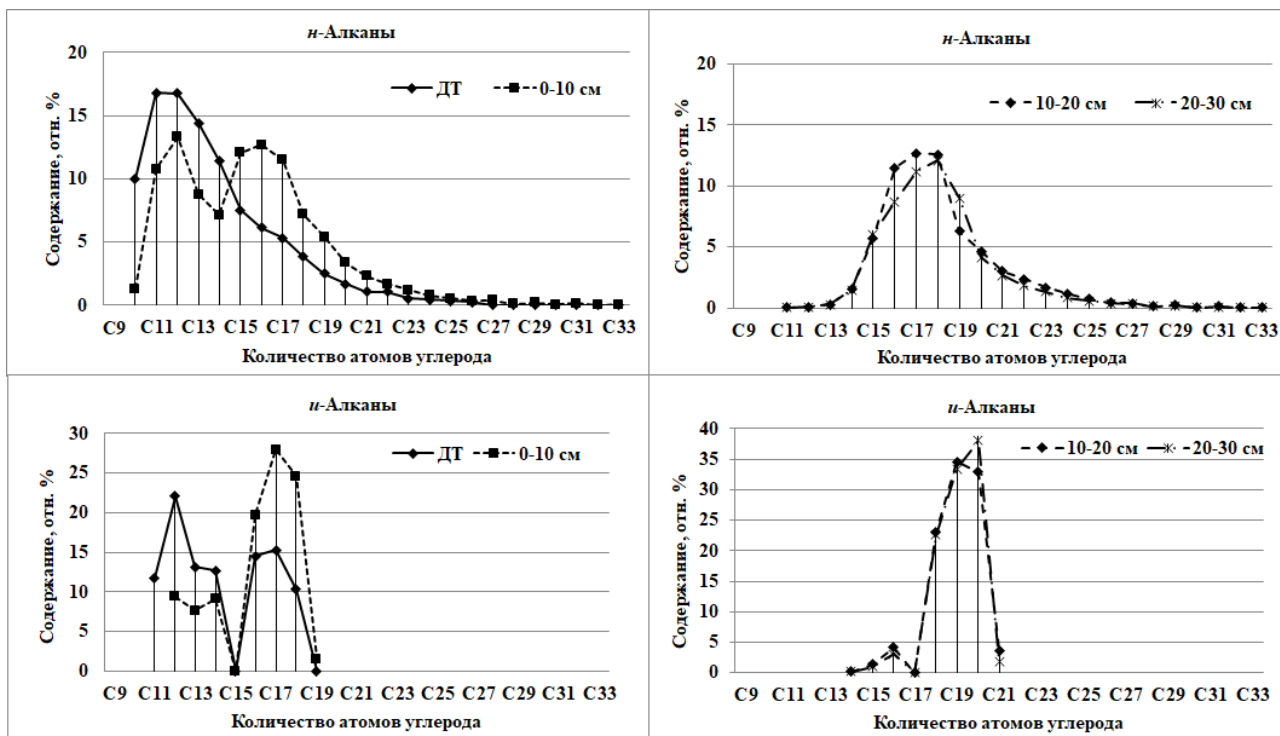


Рисунок 2 – Молекулярно-массовое распределение нормальных и изопреноидных алканов в песчаной почве вблизи разлива ДТ

Существенные изменения зафиксированы в составе *n*-алкилбензолов: уже в поверхностном слое резко падает содержание низкомолекулярных гомологов, доминирующих в исходном ДТ, а на глубинах свыше 10 см они практически исчезают. В бензолах с изопреноидными заместителями (*и*-АБ) значительные изменения фиксируются также на глубинах более 10 см.

Изменение состава циклогексанов в почве практически идентично зафиксированному для *n*-алканов. Состав бициклических ароматических УВ (нафталинов) в просочившемся в почву ДТ отличается от исходного пониженным относительным содержанием незамещённого нафталина и его монометилзамещённых производных. По мере увеличения глубины концентрация этих соединений продолжает снижаться, значительно возрастает доля триметилзамещённых нафталинов. Иная тенденция у трициклических ароматических УВ (фенантронов). Относительное содержание незамещённого фенантрена, снижаясь (по

сравнению с ДТ) в поверхностном слое почвы, с увеличением глубины возрастает, а триметилзамещённых фенантронов – снижается.

Среди бициклических нафтенов при миграции ДТ в почву исчезает соединение с четырьмя метильными заместителями (C<sub>14</sub>), уменьшается содержание изомеров C<sub>15</sub>, а доля C<sub>16</sub> возрастает от 35 % до 64 %, достигая 82 % на глубине 20–30 см.

Таким образом, через 2 месяца после разлива ДТ по мере проникновения вглубь песчаной почвы общая концентрация его компонентов снижается, и в слое 20–30 см она вдвое меньше по сравнению с поверхностным горизонтом. Процесс инфильтрации сопровождается изменением относительного содержания отдельных соединений: увеличивается доля высокомолекулярных соединений во всех группах УВ. В составе углеводородов по мере проникновения вглубь почвы увеличивается относительное содержание соединений с разветвлёнными алкильными цепями. В составе полициклических ароматических УВ (ПАУ) наблюдается снижение бициклических соединений (нафталинов) и увеличение трициклических (фенантронов). Таким образом, как и в случае торфа, миграция дизельного топлива в песчаной почве сопровождается фракционированием компонентов, которое по совокупности признаков согласуется с механизмом эксклюзионной хроматографии.

**Пойменная почва.** В отличие от песчаной почвы, илы и глинисто-песчаные почвы поймы характеризуются наличием биогенных C<sub>21</sub>–C<sub>33</sub> *n*-алканов, синтезированных водными и наземными растениями (Рисунок 3). Поэтому, как и в случае торфа, для корректного расчёта концентрации поллютантов учитывались только гомологи *n*-алканов в диапазоне C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>.

Содержание компонентов ДТ в почвах поймы реки (на расстоянии около 25 км от источника) в начале августа (через 2 месяца после загрязнения водотока) невелико. Из них основная масса сконцентрирована в верхних 30 см почвы (1,5–7,0 мкг/г). Во всех прослоях этого интервала отсутствуют низкомолекулярные члены всех гомологических серий, что отразилось в увеличении C<sub>ср</sub> по сравнению с исходным ДТ (Таблица 1, 2). В составе *n*-алканов отсутствуют гомологи с числом атомов углерода менее C<sub>15</sub>, среди изопреноидных алканов – менее C<sub>16</sub>, в составе *n*-АБ и *и*-АБ нет соединений ниже C<sub>15</sub>, а в циклогексанах – менее C<sub>14</sub>. В составе нафталинов отсутствуют незамещённые и монометилзамещённые соединения, а среди БЦН не зафиксированы изомеры C<sub>14</sub>. Это может быть связано с испарением летучих компонентов ДТ с поверхности воды и растворением низкомолекулярных ароматических УВ при переносе ДТ в водном потоке, а незакономерное изменение состава УВ в верхней части почвенного разреза – с возможным перемешиванием слоев почвы во время паводков.

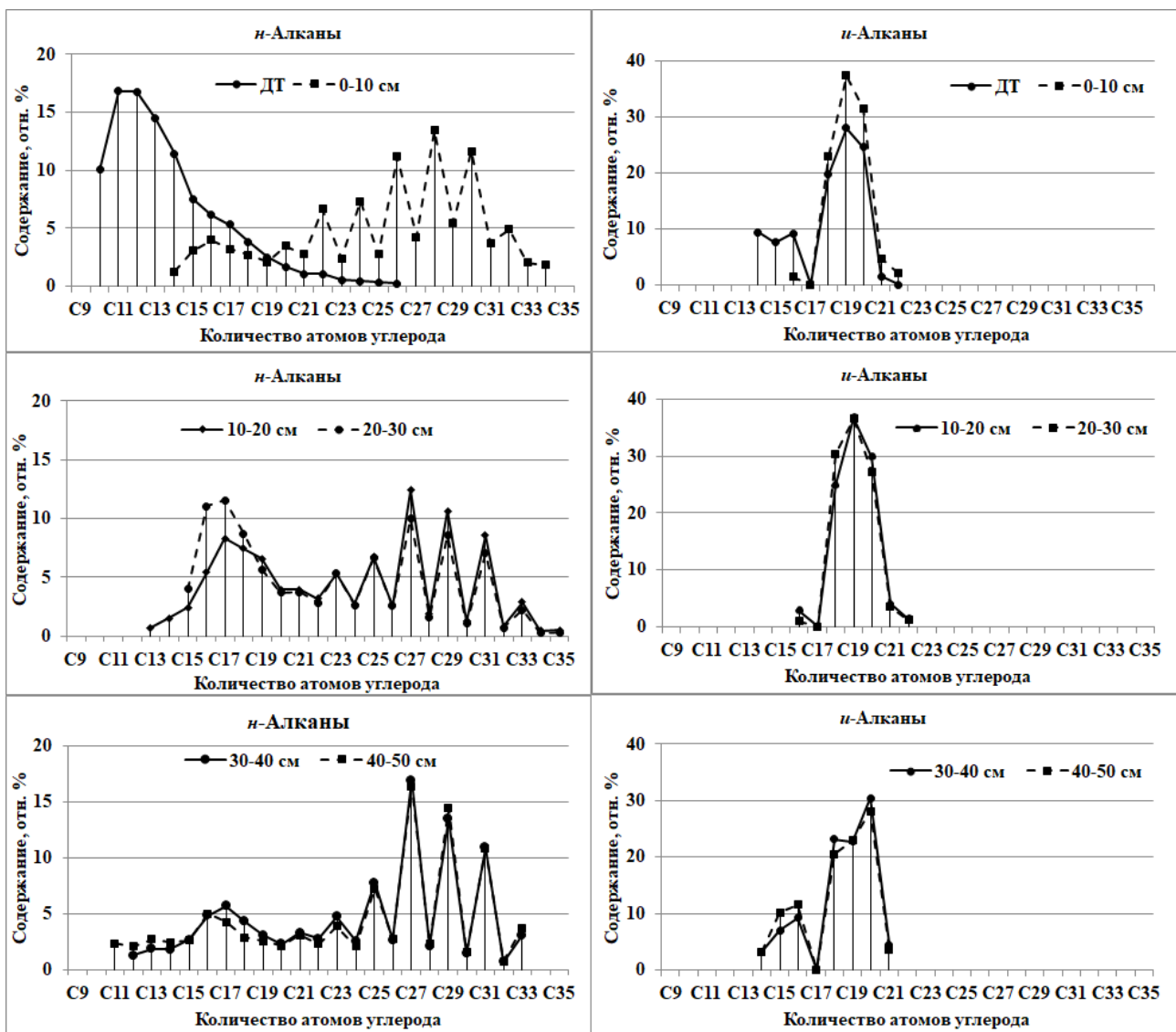


Рисунок 3 – Молекулярно-массовое распределение нормальных и изопреноидных алканов в почве поймы реки

По сравнению с исходным ДТ, в почвах поймы понижена доля линейных алканов, бициклических нафтен, *n*-алкилбензолов и нафталинов, при этом возросла относительная концентрация изопреноидных алканов и трициклических аренов. В интервале 30–50 см загрязняющие компоненты присутствуют в очень низкой концентрации, предположительно из-за потери при инфильтрации из вышележащих слоев. Снижение в почве на глубине 40–50 см по сравнению с вышележащим слоем 30–40 см доли ПАУ, *n*-АБ и высокомолекулярных *n*-алканов, возрастание относительного содержания нафтяных УВ свидетельствуют о фракционировании углеводородов по размеру молекул и их адсорбционно-сорбционной дифференциации в нижней части илистой толщи.

В образцах пойменной почвы, отобранной через год, после установки ниже по течению боновых заградений, концентрация компонентов ДТ изменилась. Вероятно, в течение года после поступления в воду ДТ его компоненты скапливались перед бонами, в

период весеннего половодья с паводковой волной переносились на сушу и отлагались в поверхностном слое почвы. В результате концентрация поллютантов в почве, в частности в приповерхностном слое (0–10 см), существенно выше, чем в предыдущий год (Таблица 2).

Таблица 2 – Относительное содержание в составе УВ групп соединений, обнаруженных в почве поймы реки через 2 месяца и год после загрязнения, и среднее число атомов углерода в их гомологических сериях.

Расстояние от места разлива ДТ	Около 25 км									
	2 месяца					14 месяцев				
Глубина, см	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50
<u>n-Алк</u> *, % C <sub>ср</sub>	<u>45,3</u> 17,6	<u>28,1</u> 17,4	<u>49,7</u> 17,3	<u>24,1</u> 16,6	<u>19,0</u> 15,7	<u>38,6</u> 16,8	<u>38,8</u> 17,1	<u>50,8</u> 18,2	<u>32,2</u> 19,7	<u>63,0</u> 21,1
<u>и-Алк</u> , % C <sub>ср</sub>	<u>36,6</u> 19,2	<u>50,5</u> 19,1	<u>35,4</u> 19,0	<u>44,4</u> 18,4	<u>43,3</u> 18,2	<u>30,1</u> 17,6	<u>36,6</u> 18,9	<u>26,8</u> 18,5	<u>41,6</u> 19,4	<u>11,9</u> 19,2
<u>ЦГ</u> , % C <sub>ср</sub>	<u>9,8</u> 19,0	<u>11,9</u> 17,2	<u>7,6</u> 17,3	<u>7,5</u> 16,6	<u>12,0</u> 16,0	<u>15,4</u> 16,0	<u>9,9</u> 16,7	<u>3,3</u> 16,8	<u>2,4</u> 18,2	<u>2,8</u> 18,9
<u>n-АБ</u> , % C <sub>ср</sub>	<u>1,1</u> 17,6	<u>0,6</u> 17,5	<u>1,4</u> 17,1	<u>1,6</u> 14,8	<u>0,5</u> 15,4	<u>1,9</u> 16,2	<u>2,6</u> 13,1	<u>4,1</u> 12,1	<u>1,9</u> 13,1	<u>3,0</u> 11,8
<u>и-АБ</u> , % C <sub>ср</sub>	<u>1,8</u> 18,3	<u>2,0</u> 18,5	<u>1,3</u> 17,8	<u>6,6</u> 16,8	<u>9,4</u> 17,3	<u>5,7</u> 16,1	<u>3,1</u> 16,9	<u>1,6</u> 16,2	<u>3,4</u> 17,6	<u>0,6</u> 18,0
БЦН, %	0,7	1,4	0,4	3,5	5,8	1,5	0,7	0,6	0,4	0,8
Ns, %	0,1	0,4	0,4	4,5	3,8	4,1	5,5	7,1	7,1	4,0
Phs, %	4,6	5,0	2,6	7,9	6,1	2,6	2,7	5,8	10,9	14,0
Суммарное содержание, мкг/г	1,5	7,0	2,4	0,3	0,5	26,0	4,9	1,2	0,7	0,3

\*n-алканы C<sub>10</sub>C<sub>20</sub>

Соотношение отдельных групп УВ в верхнем слое почвы не соответствует аналогичному слою почвы с 2-х месячным загрязнением. Следует отметить, что состав поллютантов в этом слое через год после поступления в водоток ДТ ближе к исходному ДТ, чем в предыдущем году. Это может быть обусловлено поступлением к бомам свежей порции ДТ в холодный период, стабилизовавшим его состав, препятствуя растворению в воде и испарению легких компонентов с поверхности воды. Ниже, в интервале 10–50 см характер

изменения состава поллютантов по глубинному профилю почвы близок к зафиксированному в первые 2 месяца после загрязнения.

Таким образом, загрязнение пойменных почв в результате переноса ДТ водным потоком в летний период приводит к аккумуляции в почвах небольшого количества поллютантов, отличающихся от состава исходного ДТ отсутствием низкомолекулярных компонентов. В верхних 30 см пойменных почв наблюдаются вариации концентраций поллютантов, вероятно связанные с перемешиванием слоёв во время паводков. В нижних горизонтах почвы поймы, в отличие от песчаных почв, преобладают низкомолекулярные соединения, что свидетельствует о различиях в особенностях миграции УВ в песчаных и илистых глинисто-песчаных почвах. Состав поллютантов в разрезе прибрежных почв меняется нестабильно, поступая в течение года из водной среды несколькими порциями и во многом подчиняясь погодным вариациям.

**В четвертой главе** приведены данные о распределении нефтяных поллютантов в почвах нефтяных месторождений ХМАО, их трансформации на различных глубинах почвенного профиля и деградации во времени.

В 50 см дерново-подзолистой почвы, отобранной на одном из участков нефтяного месторождения через год после его загрязнения и попыток ликвидировать аварийный разлив нефти, обнаружен набор УВ (154 мкг/г) близкий, зафиксированному в разлившейся нефти. Но в результате инфильтрации нефтяных поллютантов в почву изменилось соотношение отдельных групп соединений. В составе УВ, диффундировавших в почву в течение года после загрязнения, по сравнению с нефтью, понижена доля *n*-алканов, гопанов и стеранов, выше относительное содержание изопреноидных алканов, *n*-алкилбензолов, нафталинов и фенантронов, осталась неизменной доля ЦГ и БЦН.

Исследование состава и содержания нефтяных компонентов в почвах двух участков (по прошествии шести и девяти лет после нефтяного загрязнения) показало различие в распределении групп УВ и дибензотиофенов по вертикальному разрезу и снижение в 1,9 раза общего содержания нефтяных поллютантов в верхних 50 см почвы с увеличением (от шести до девяти лет) возраста загрязнения.

В составе присутствующих в почве УВ идентифицированы нефтяные гопаны, стераны, сесквитерпаны – бициклические нафтены, циклогексаны, *n*-алкилбензолы, метилалкилбензолы, метилзамещённые гомологи нафталина (без выявления самого нафталина), фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензпирен и их метилзамещённые гомологи, а также *n*- и *и*-алканы.

С увеличением глубины проникновения нефти от 0–10 см до 30–50 см на участке с 6-летним сроком загрязнения содержание насыщенных, ароматических УВ и серосодержащих

соединений снижается. На участке с 9-летним сроком загрязнения максимальная концентрация всех основных групп соединений приходится на слой 10–30 см (Рисунок 4). Однако в пределах каждой группы структурные разновидности углеводородов изменяются по глубине разнонаправленно.

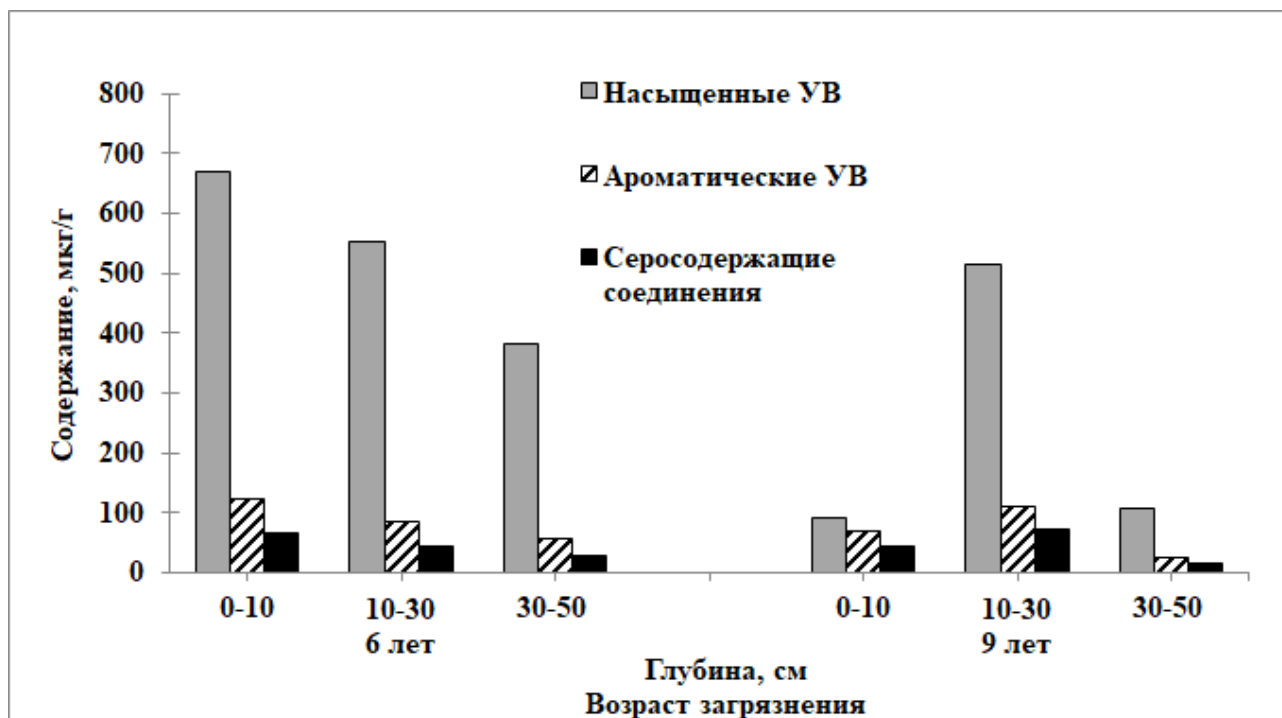


Рисунок 4 – Концентрации отдельных групп нефтяных поллютантов в почвах через 6 и 9 лет, прошедших после аварийного разлива нефти

С течением времени и увеличением глубины наблюдаются изменения в соотношении групп соединений. В почве с 6-летним сроком загрязнения доля насыщенных УВ постепенно снижается по глубине с максимумом в поверхностном слое, а на участке с 9-летним сроком максимальные концентрации уже фиксируются в горизонте 10–30 см.

В составе насыщенных УВ зафиксировано снижение доли *n*-алканов и ЦГ, в то время как концентрация полициклических нафтен (сесквитерпанов, стеранов и гопанов) возрастает с глубиной. В группе ароматических УВ уменьшение доли нафталинов компенсируется увеличением содержания фенантронов, флуорантонов, пиренов и бензпиренов. В почвах с 6-летним загрязнением на фоне общего снижения нефтяных поллютантов с глубиной незначительно увеличивается доля насыщенных УВ и уменьшается содержание ароматических УВ и дибензтиофенов.

На участке с 9-летним загрязнением доля насыщенных УВ в почве возрастает в горизонте 10–30 см, где *n*-алканы составляют 87 % этой группы соединений. В нижних слоях увеличивается содержание ЦГ, тогда как полициклические нафены преобладают в

поверхностном горизонте. Среди ароматических УВ наблюдается накопление *n*-алкилбензолов в слоях 10–30 и 30–50 см, тогда как нафталины концентрируются в 10–30 см.

Анализ состава нефтяных углеводородов по отдельным структурным группам показал, что соотношение стеранов ( $C_{27}$ – $C_{29}$ ), гопанов ( $C_{27}$ ,  $C_{29}$ – $C_{35}$ ) и триароматических стероидов ( $C_{20}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{26}$ – $C_{28}$ ) остаётся стабильным во всех исследованных образцах, что позволяет использовать состав этих соединений для идентификации источников петрогенного загрязнения.

В пределах всех исследованных участков увеличение глубины приводит к росту содержания высокомолекулярных соединений. Аналогичные изменения зафиксированы для ЦГ ( $C_{13}$ – $C_{35}$ ) и алкилбензолов ( $C_{13}$ – $C_{33}$ ), что отражается в увеличении среднечислового количества атомов углерода в этих гомологических сериях.

Концентрация *n*-алканов – наиболее представительной группы поллютантов, как и общее содержание насыщенных УВ, на участке с 6-летним сроком загрязнения с увеличением глубины снижается, а с 9-летним – максимальна на глубине 10–30 см. Аналогично меняется также содержание изопреноидных алканов и циклогексанов.

Нафталины в нефтезагрязнённых почвах представлены ди- ( $C_2$ -Н), три- ( $C_3$ -Н) и тетраметилзамещёнными ( $C_4$ -Н) гомологами. В поверхностном слое участка с 6-летним сроком загрязнения преобладают  $C_3$ -Н, а на глубинах 10–30 и 30–50 см –  $C_4$ -Н. В почвенном разрезе на участке с 9-летним сроком нефтяного загрязнения отсутствуют изомеры  $C_2$ -Н, а  $C_4$ -Н преобладают во всех почвенных слоях.

Фенантрены в загрязнённых почвах включают метил-, диметил- и триметилзамещённые гомологи, среди которых доминируют диметил- и триметилфенантрены. Содержание всех групп фенантренов в почвах с 6-летним сроком загрязнения снижается с увеличением глубины, в почвах с 9-летним сроком загрязнения они концентрируются на глубине 10–30 см. Аналогичное поведение в почвах зафиксировано также для дибензтиофенов и суммы изомеров его гомологов метилдибензтиофенов и диметилдибензтиофенов.

В составе тетрациклических ароматических УВ, представленных пиреном, флуорантеном и хризенном, а также изомерами их метилзамещённых гомологов, во всех образцах преобладают диметилхризены, содержание которых снижается с глубиной в почвах участков с 6- и 9-летним сроком загрязнения.

Пентациклические ароматические УВ представлены бензпиреном и его метилзамещёнными производными, содержание которых снижается с глубиной в почвах участка с 9-летним сроком загрязнения и мало меняется в почве участка с 6-летним сроком.

Таким образом, через 6 лет после разлива нефти содержание загрязняющих веществ в почве снижается, а после 9 лет поверхностный слой почвы практически полностью самовосстанавливается. Через 6 лет после загрязнения петрогенные поллютанты распределяются по разрезу почвы равномерно, тогда как через 9 лет их концентрация максимальна в слое 10–30 см. Состав стеранов, гопанов и триароматических стероидов стабилен во всех исследованных образцах, что делает их потенциальными индикаторами для идентификации источника загрязнения.

Для выявления возможного влияния типа почвы на распределение в ней нефтяных поллютантов, наряду с дерново-подзолистыми, были исследованы торфяные почвы трех участков с 6-ти, 12-ти и 18-летним сроком загрязнения нефтью. Проанализированы интервалы 0–10, 10–30 и 30–50 см почвенных разрезов каждого участка. Набор нефтяных поллютантов в торфяных почвах аналогичен, обнаруженному в дерново-подзолистых, но в существенно более высокой концентрации.

С увеличением времени, прошедшего после разлива нефти, общее содержание поллютантов в верхнем (0–10 см) и нижнем (30–50 см) слоях торфяного разреза снижается, а в промежуточном слое 10–30 см их концентрация сохраняется на участках с 6-ти и 12-ти летним загрязнением и резко возрастает в почвах с 18-ти летним загрязнением, что, вероятно, может быть обусловлено, аккумуляцией части нефтяных компонентов в торфе и их возможным перемещением из нижележащего слоя (30–50 см) в вышележащие горизонты, связанным с капиллярным переносом влаги и перераспределением веществ в торфяной толще. (Рисунок 5). Но в целом для 50 см торфяной почвы с увеличением времени после загрязнения от 6-ти до 12-ти лет содержание нефтяных соединений снижается в 1,2 раза, а за 12 лет – в 1,6 раз.

Во всех исследованных образцах нефтезагрязнённых почв доминируют насыщенные структуры (больше 74 %), представленные на 70–88 % *n*-алканами. Доля изопреноидных алканов варьируется от 2 до 24 %, ЦГ – от 2 до 5 %. Относительное содержание тетрациклических (стераны) и пентациклических (гопаны) нафтенов в составе насыщенных УВ не превышает 2,5 % в почвах с 6-ти и 12-летним загрязнением и резко возрастает до 7,3 и 8,2 %, соответственно, в приповерхностном слое почвы с 18-летним загрязнением. При этом соотношение отдельных соединений в составе стеранов и гопанов не меняется.

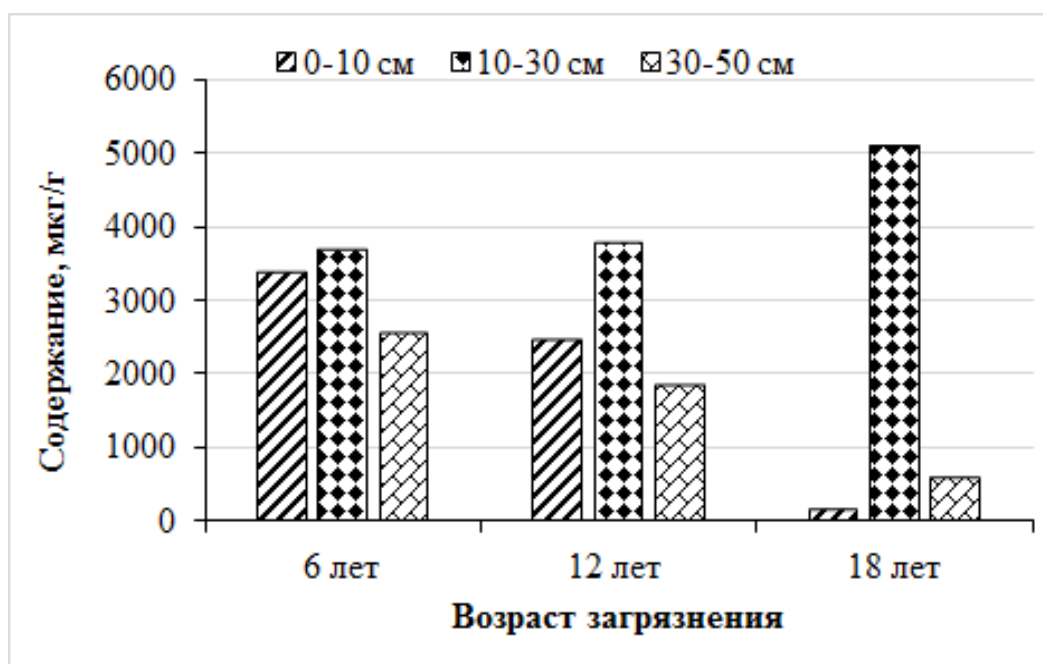


Рисунок 5 – Изменение общего количества нефтяных соединений в нефтезагрязнённых торфяных почвах по мере увеличения возраста загрязнения

Дибензтиофены с преобладанием диметилзамещённых гомологов, представляют 7–11 % от суммы идентифицированных в почве нефтяных соединений и концентрируются, независимо от возраста загрязнения, в нижних 30–50 см разрезов.

В составе ПАУ преобладают би- (нафталины) и три- (фенантрены) циклические соединения, а тетра- и пентациклические структуры представлены в существенно меньшем количестве (4–11 % от суммы аренов). Максимальным вкладом фенантронов, пиренов, хризенов и бензпиренов, преимущественно полиметилзамещённых, в состав нефтяных поллютантов отличается нижний (30–50 см) интервал почвенных разрезов с 12-ти и 18-летним загрязнением, а на участке с 6-летним – этот слой обогащён нафталинами.

В приповерхностном слое почвы (0–10 см) с увеличением возраста загрязнения фиксируется снижение содержания в почве *n*-алканов (в 25 раз на участке с 18-летним загрязнением), а также их доли в составе нефтяных компонентов. Параллельно снижается содержание среди *n*-алканов низкомолекулярных гомологов (увеличивается  $C_{cp}$ ), возрастает величина коэффициента ( $K_i$ ) – отношения суммы пристана и фитана к сумме *n*-алканов  $C_{17}$  и  $C_{18}$ . Все это свидетельствует о прогрессирующей во времени биodeградации нефти в поверхностном слое торфяной почвы. В целом, в поверхностном слое общее содержание поллютантов от участка с 6-летним к 18-летнему снижается в 20 раз. В подстилающих слоях этого не наблюдается.

Таким образом, в торфяных почвах, через 6 лет после разлива нефти сохраняется высокая концентрация широкого круга нефтяных соединений, аккумулирующихся в верхних

слоях (0–30 см) почвы. С увеличением времени после загрязнения максимальная концентрация нефтяных компонентов смещается в горизонт 10–30 см. В нижних 30–50 см торфяной почвы, на фоне снижения общей концентрации нефтяных соединений, в их составе увеличивается доля ароматических структур с тремя и более конденсированными циклами, преимущественно полиметилзамещённых.

Увеличение периода загрязнения сопровождается снижением в поверхностном слое (0–10 см) общего содержания нефтяных поллютантов, снижением в их составе нормальных, преимущественно низкомолекулярных алканов, увеличением изопреноидного коэффициента ( $K_i$ ). Возрастает доля стеранов и гопанов. Такая направленность изменения состава может быть следствием прогрессирующей биodeградации нефти. На больших глубинах основными являются, видимо, сорбционные изменения при перемещении нефти по торфяному пласту.

По сравнению с дерново-подзолистыми почвами, торфяные характеризуются более высокими концентрациями нефтяных поллютантов, обусловленными значительной сорбционной ёмкостью торфа по отношению к нефтяным компонентам. Кроме того, в торфе фиксируется менее интенсивное разложение поллютантов во времени несмотря на то, что в верхнем слое торфа более активно протекают процессы биodeградации нефтяных компонентов вследствие широкого развития в нем аборигенной микрофлоры. Снижение содержания поллютантов в дерново-подзолистых почвах связано, по-видимому, с каталитическим и адсорбционным влиянием минеральных компонентов.

Анализ совокупности полученных данных показывает, что для большинства групп петрогенных поллютантов наблюдается изменение характера распределения их по разрезу и в связи с возрастом загрязнения. При этом в большинстве происходит перегруппировка их индивидуального состава. Тем не менее, обнаружено, что во всех исследованных почвах стабильным является состав полициклических нафтенных и нафтенароматических структур, который сохраняется в почвах независимо от глубины проникновения загрязнения и его возраста. Это позволяет рассматривать стераны, гопаны и триароматические стероиды как молекулярные маркеры источника петрогенного загрязнения, сохраняющие исходные характеристики нефти даже спустя десятилетия после разлива.

Наряду с этим, выявлено общее для почв различного гранулометрического состава изменение состава петрогенных поллютантов по мере их перемещения вниз по профилю почвы, заключающееся в возрастании доли более высокомолекулярных структур в составе соединений с длинными алкильными цепями. Это выражается в увеличении среднего числа атомов углерода в гомологических сериях, обозначенное как  $C_{cp}$  (Рисунок 6).

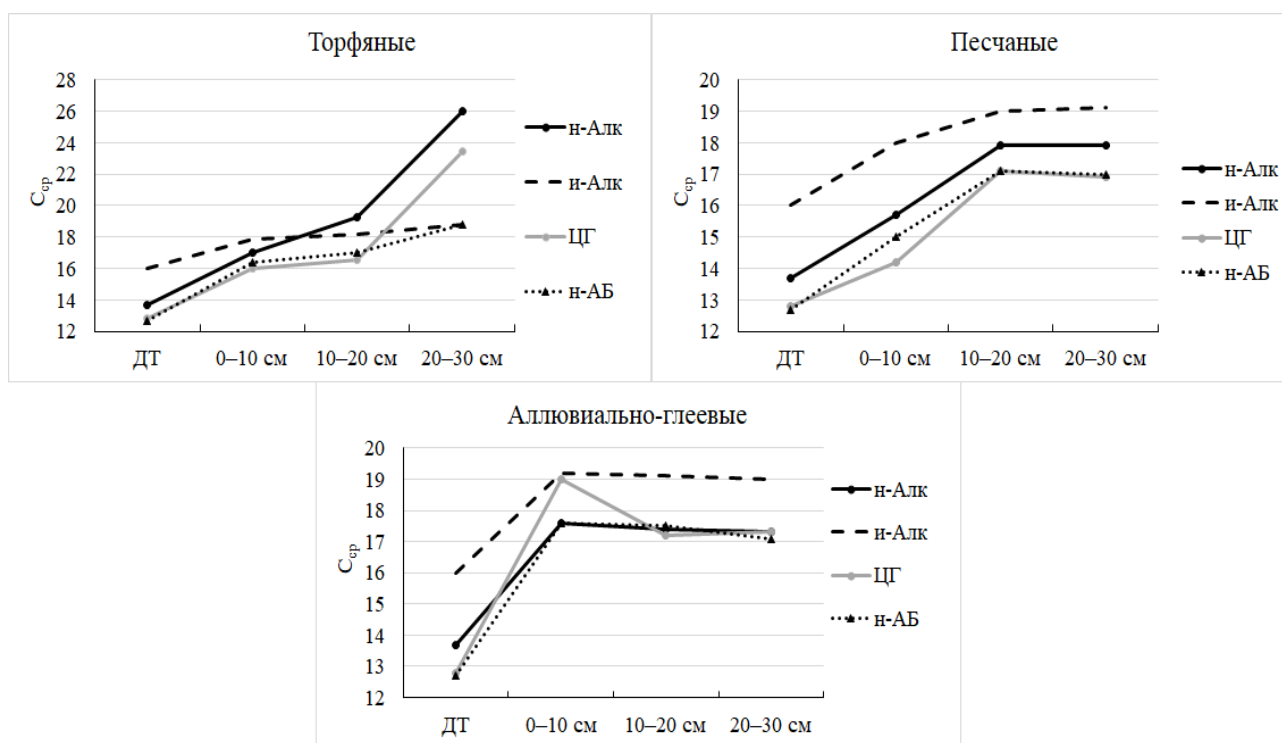


Рисунок 6 – Изменение  $C_{cp}$  в гомологических сериях нефтяных поллютантов по профилю в почвах различного гранулометрического состава

Такая тенденция фиксируется при загрязнении почвы как дизельной фракцией, так и нефтью. При этом, если в случае дизельной фракции увеличение  $C_{cp}$  выражено явно, для нефти это видно не так отчетливо, особенно для торфяной почвы, отличающейся присутствием большого количества биологических органических соединений, в частности, *n*-алканов. Видимо, дифференциация нефтяных УВ в почвах затруднена вследствие снижения адсорбционных свойств почвы за счет влияния присутствующих в нефти асфальто-смолистых компонентов (Рисунок 7).

Следовательно, независимо от типа почвы, дифференциация состава поллютантов в процессе их перемещения внутри почвы происходит преимущественно в соответствии с размером молекул, т.е. несмотря на различия в строении поведения отдельных классов соединений, перераспределение нефтяных поллютантов в почвах подчиняется общей закономерности молекулярно-размерной дифференциации.

Через 6 лет после разлива выраженной тенденции к увеличению  $C_{cp}$  по профилю в торфяных почвах не наблюдается. Для большинства групп соединений значения в слое 30–50 см по сравнению с 0–10 см остаются на сопоставимом уровне или несколько ниже. Незначительное повышение фиксируется только для *n*-алканов. На данном этапе процессы трансформации и перераспределения поллютантов ещё не привели к формированию направленной тенденции увеличения  $C_{cp}$  вниз по профилю.

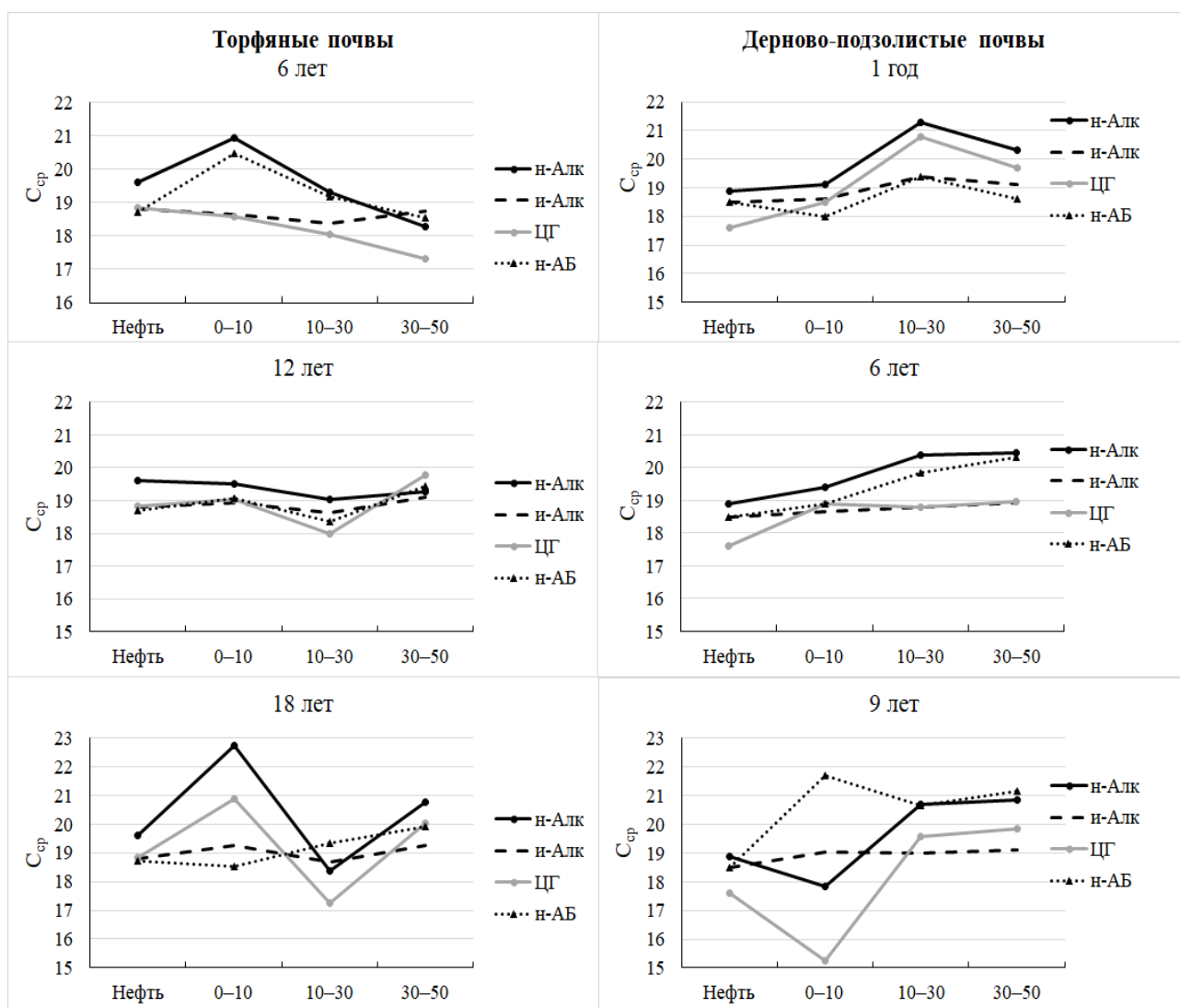


Рисунок 7 – Изменение  $C_{cp}$  в гомологических сериях нефтяных поллютантов в торфяных и дерново-подзолистых почвах при различном возрасте загрязнения

Через 12 лет картина меняется: для ЦГ и алкилбензолов отчётливо проявляется увеличение  $C_{cp}$  от верхнего слоя к нижнему, *i*-алканы также демонстрируют рост, тогда как *n*-алканы сохраняют близкие значения по профилю.

Через 18 лет для *n*-алканов отмечается снижение  $C_{cp}$  в нижнем слое по сравнению с поверхностным, что может быть связано с формированием нового слоя торфа, визуально фиксируемого в ходе полевых наблюдений, и, соответственно, изменением состава органического вещества. Алкилбензолы и *i*-алканы при этом демонстрируют увеличение  $C_{cp}$  к глубине. Для ЦГ направленной тенденции к росту не прослеживается.

Таким образом, формирование тенденции увеличения  $C_{cp}$  вниз по профилю наиболее отчётливо проявляется через 12 лет после разлива, тогда как на 6-летнем этапе она ещё не сформирована, а через 18 лет динамика становится более сложной.

## ВЫВОДЫ

1. Сопоставление распределения компонентов дизельного топлива в торфяных и песчаных почвах показывает одинаковую направленность изменений в них состава углеводородов, также как и в случае нефтяных компонентов в торфяных и дерново-подзолистых почвах. Наблюдаемая дифференциация – возрастание вниз по разрезу доли высокомолекулярных и разветвлённых соединений – обусловлена, видимо, процессами эксклюзионной хроматографии в разрезе всех этих типах почв. Нарушение выявленной закономерности в прибрежных пойменных почвах обусловлено перемешиванием слоев при поступлении дизельного топлива из водного потока.

2. Основным зафиксированным отличием распределения компонентов дизельного топлива в торфяной почве является практически полное исчезновение поллютантов на глубине 20–30 см (снижение более чем в 200 раз по сравнению с приповерхностным слоем). В песчаной почве их суммарное содержание на этой глубине снижается менее чем в 2 раза. Это обусловлено существенно более низкой сорбционной способностью песчаного материала по сравнению с торфом.

3. В исследованных образцах нефтезагрязнённых почв с увеличением времени после разлива наблюдается снижение содержания низкомолекулярных углеводородов и возрастание относительной доли более тяжёлых соединений, что отражает процессы миграции, сорбции и перераспределения нефтяных компонентов во времени, а дифференциация поллютантов в процессе перемещения внутри почвы происходит преимущественно в соответствии с размером молекул. В торфяных почвах изменения состава поллютантов наиболее выражены в приповерхностном слое, тогда как в дерново-подзолистых почвах трансформация загрязнения охватывает весь почвенный профиль. При этом максимальные концентрации формируются в интервале 10–30 см.

4. В приповерхностных горизонтах почв, особенно в торфяных, изменение состава нефтяных поллютантов в определенной мере обусловлено биodeградацией. Её результатом является снижение содержания *n*-алканов, преимущественно низкомолекулярных гомологов, увеличение относительной доли изопреноидных алканов и рост значения изопреноидного коэффициента ( $K_i$ ). С глубиной влияние биodeградации ослабевает, и определяющими становятся процессы сорбции и перераспределения компонентов.

5. Обнаружено, что наиболее устойчивой частью нефтяного материала, сохраняющей исходное соотношение индивидуальных представителей при его перераспределении в обоих исследованных типах почвы, являются полициклические нафтеновые (гопаны и стераны) и нафтенароматические (триароматические стероиды) углеводороды.

6. В торфяных почвах изменения состава углеводородов с увеличением времени после загрязнения наиболее отчётливо проявляются в верхнем слое (0–10 см). Направление этих изменений зависит от класса углеводородов: для *n*-алканов, ЦГ наблюдается повышение числа атомов углерода в усредненных молекулах, для алкилбензолов – снижение, а для ПАУ, *и*-алканов – отсутствие выраженной динамики.

7. Более глубокие горизонты в пределах изученного 0–50 см слоя отличаются менее заметными изменениями. При этом визуальные наблюдения свидетельствуют о проникновении поллютантов глубже 50 см. Влияние высокой сорбционной ёмкости торфа проявляется в сглаженности вертикальных изменений состава углеводородов и меньшей выраженности перераспределения по глубине в пределах исследуемых разрезов.

8. Полученные результаты расширяют представления о распространении ароматических УВ, таких как фенантрен и флуорантен, которые по литературным данным практически не проникают на глубины более 30 см. В исследованных нами разрезах нефтезагрязнённых торфяных и в дерново-подзолистых почв эти соединения в заметных концентрациях обнаружены и на больших глубинах (до исследованных нами 50 см).

9. В отличие от торфяных, в дерново-подзолистых почвах временные изменения проявляются значительно сильнее и наблюдаются по всему изученному разрезу, а не только в верхнем слое. По мере увеличения возраста загрязнения уменьшается относительное содержание соединений с низкими молекулярными массами, снижается доля низкомолекулярных гомологов *n*-алканов, *n*-алкилбензолов; увеличивается доля изопреноидных алканов, циклогексанов, полиметилзамещённых ПАУ. Различия между участками через 1, 6 и 9 лет после загрязнения заключаются в снижении в процессе старения нефтяного загрязнения доли лёгких соединений и увеличения относительного содержания соединений с более длинной углеводородной цепью.

10. Сопоставление распределения нефтяных поллютантов в торфяных и дерново-подзолистых почвах показывает, что направленность изменений состава углеводородов в них сохраняется, однако интенсивность и выраженность отдельных процессов различаются. В дерново-подзолистых почвах утрата лёгких соединений и изменение соотношений основных групп углеводородов между горизонтами проявляются более отчётливо. Это, вероятно, связано с более выраженной дифференциацией горизонтов по гранулометрическому составу и содержанию органического вещества дерново-подзолистой почвы и её возможной способностью перераспределять УВ по профилю, в том числе за счёт фильтрации почвенных растворов.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Особенности распределения органического вещества в нефтезагрязненных и фоновых почвах месторождений ХМАО-ЮГРА / Д. В. Федоров, Е. А. Ельчанинова, О. В. Серебренникова, И. В. Русских, П. Б. Кадычагов, М. Н. Немцев // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 94–103.
2. Федоров, Д. В. Исследование состава и распределения органических соединений в нефтезагрязненных торфяных почвах территории Мамонтовского месторождения (ХМАО-Югра) / Д. В. Федоров, О. В. Серебренникова, Е. А. Ельчанинова, П. Б. Кадычагов // Химия твердого топлива. – 2024. – № 2. – С. 50–61.
3. Федоров, Д. В. Исследование состава и распределения органических соединений в нефтезагрязненных органоминеральных почвах территории нефтедобычи (ХМАО-Югра) / Д. В. Федоров, О. В. Серебренникова, Е. А. Ельчанинова // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2024. – № 36. – С. 194–201.
4. Федоров, Д. В. Показатели инфильтрации дизельного топлива в торфяную почву Арктики / Д. В. Федоров, О. В. Серебренникова, Н. А. Красноярова, Е. А. Ельчанинова // Химия твердого топлива. – 2025. – № 1. – С. 100–105.
5. Федоров, Д. В. Поведение углеводородов дизельного топлива в почвах Крайнего севера после аварийного загрязнения / Д. В. Федоров, О. В. Серебренникова, Е. А. Ельчанинова // Сибирский экологический журнал. – 2026. – № 1. – С. 202–213.
6. Федоров, Д. В. Дифференциация состава насыщенных и ароматических соединений при инфильтрации нефти в дерново-подзолистые почвы (на примере локального участка нефтяного месторождения Нефтеюганского района ХМАО) / Д. В. Федоров, О. В. Серебренникова, Н. А. Красноярова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2026. – Т. 34. – № 2. – С. 216–222.