

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Юсуповой Татьяны Николаевны

на диссертационную работу Федорова Дениса Викторовича

«Особенности состава и распределения петрогенных поллютантов в почвах севера Сибири», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Воздействие нефтегазодобывающей деятельности в регионах севера Сибири в настоящее время достаточно велико и усугубляет стрессовые условия для почвенной биоты и процессов почвообразования. При этом воздействие нефтяного загрязнения вызывает существенные изменения как в морфологической организации почвы, так и в ее физико-химических характеристиках.

Из-за низких температур биodeградация нефтяных загрязнений значительно замедляется в арктических почвах, вследствие чего в условиях вечной мерзлоты ограничена эффективность разложения загрязняющих веществ.

В этой связи диссертационная работа Федорова Дениса Викторовича, посвященная изучению особенностей состава и распределения петрогенных поллютантов в почвах севера Сибири по глубинному и временному профилю, является актуальной.

В рамках поставленных задач Федоровым Д.В. для изучения поведения углеводородов в мерзлотных почвах выбраны образцы почвы, загрязненной дизельным топливом из окрестностей г. Норильска (на полуострове Таймыр).

Дизельное топливо разлито в 2020 г. в результате масштабной аварии на ТЭЦ-3. Загрязненная почва является уникальным объектом для изучения трансформации нефтепродуктов в условиях Арктики. Через 2 месяца отобраны образцы торфа и почв с глубины до 30 см и на расстояниях от 0,5 и 25 км от разлива. Более поздние образцы отобраны через 14 месяцев. Исследованы образцы почв, загрязненных нефтью, разлитой на территории ХМАО при авариях вблизи линий трубопроводов и производственных объектов. В качестве фоновых образцов были почвы, где разливов нефти не было. Экстракты нефтезагрязнений исследовались методами ИК спектromетрии и хромато-масс-спектриметрии высокого разрешения.

Экспериментальные данные по трансформации ДТ в разных почвах приведены в главе 3 диссертации и обобщены в выводах 1 и 2.

В главе 3 рассмотрены особенности пространственного и временного распределения петрогенных поллютантов ДТ в арктических почвах. Автором установлено влияние структуры почвенного профиля и давности загрязнения на распределение и

трансформацию компонентов ДТ. Изучен групповой состав УВ исходного дизельного топлива, определено среднечисловое значение количества атомов углерода в гомологических сериях (C_{cp}). Следует отметить, что в работе учтен фактор наличия органических соединений в образцах торфа, установлен их углеводородный состав, отличающийся от УВ состава ДТ. Установлена высокая сорбционная способность торфа, чем обусловлено практически полное исчезновение поллютантов на глубине 20-30 см, по сравнению с приповерхностными образцами.

Автором установлена одинаковая направленность изменений в составе углеводородов дизельного топлива в торфяных и песчаных почвах, а именно возрастание вниз по разрезу доли высокомолекулярных и разветвленных соединений вследствие процессов эксклюзионной хроматографии. Перемешивание слоев почвы при поступлении ДТ из водного потока приводит к нарушению установленных закономерностей.

Исследованы илисто-глинистые песчаные почвы поймы реки на расстояниях 25 км. от места аварии. Показано, что в составе *n*-алканов, доминирующих среди УВ, высок вклад биологической составляющей, представленной нечетными C_{21} - C_{33} членами ряда и продуцируемых водными и наземными растениями. Это потребовало учета только C_{10} - C_{20} поллютантов. В верхних 30 см пойменных почв зафиксированы все группы УВ, характерные для ДТ. Значительные вариации концентраций УВ объяснены автором перемешиванием почвенных слоев в период паводка.

Показано, что состав ДТ, попавшего в водоток и переместившегося на большое расстояние, претерпел некоторые изменения. В составе ДТ при перемещении в водной среде снижена доля линейных алканов и увеличена изопреноидных. Уменьшилась концентрация *n*-АБ, бициклических нафтеновых и ароматических УВ, возросло содержание трициклических аренов. Низкомолекулярные гомологи всех УВ отсутствовали. Автор предполагает, что это может быть связано с неопределенностью времени попадания ДТ в почву из водной среды.

В выводах 3-10 обобщен экспериментальный материал по трансформации нефти в почвах нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа Югры. Следует отметить, что в диссертационной работе исследованы только неполярные адсорбционно-мобильные компоненты, хотя основную массу экстрактивных веществ составляли полярные соединения. Методом ИК спектроскопии выявлены существенные отличия нефтяных поллютантов и органической части нефтезагрязненной и дерново-подзолистых почв. Привлечение метода хромато-масс-спектрометрии позволило оценить вклад отдельных соединений в составе загрязнений и выявить отличия нефтяных поллютантов двух месторождений.

Подробное обсуждение многочисленных экспериментальных данных, приведенных в таблицах 9-15 диссертации и на рисунках 14-43 с привлечением опубликованных обсуждений подобных исследований, позволило Федорову Д.В. выделить основные механизмы трансформации нефтяных поллютантов в почвах различного гранулометрического состава с учетом срока загрязнений и глубины залегания почвы. Выделены такие механизмы как миграция, сорбция, эксклюзионная хроматография и биodeградация.

В качестве наиболее существенных и обоснованных результатов данной диссертационной работы необходимо отметить следующее:

1. Определены направления эксклюзионной хроматографии компонентов – возрастание вниз по разрезу всех типов почв доли высокомолекулярных и разветвленных соединений.
2. Процессы миграции, сорбции и перераспределения нефтяных компонентов во времени происходит преимущественно в соответствии с размером молекул.
3. Экспериментально обосновано положение о биodeградации нефтяных поллютантов в приповерхностных горизонтах торфяных почв в результате чего наблюдается снижение содержания низкомолекулярных *n*-алканов и увеличение относительной доли изопреноидных алканов, а также рост коэффициента K_i .
4. Доказано, что наиболее устойчивой частью нефтяного материала являются полициклические нафтеновые (гопаны, стераны) и нафтенароматические УВ.
5. Полученные результаты расширяют представления о фильтрации ароматических УВ (фенантрен и флуорантен).

Научная новизна исследований и полученных результатов определяется совокупностью представленных данных о процессах трансформации и вертикальной дифференциации петрогенных поллютантов в почвах северной территории страны в условиях многолетней мерзлоты.

Представлены данные по индивидуальному и групповому составу нефтяных поллютантов, включающих *n*- и *изо*-алканы, *n*-алкилбензолы, триметилалкилбензолы с изопреноидными алкильными заместителями, алкилциклогексаны и гопаны. Изучены особенности их распределения в почвах разного типа, а именно торфах, песчано-подзолистых и пойменных. Определена сложная динамика их соотношений в зависимости от срока загрязнения.

Проведена оценка вклада органических соединений, исходно присутствующих в почвах.

Выявлена роль биодegradационных процессов трансформации нефтяных поллютантов в приповерхностных слоях почвы и сорбционных процессов при перемещении нефти по пластам.

Обнаружена стабильность состава полициклических нафтенных и нафтенароматических структур в почвах на разной глубине проникновения загрязнения. Это позволяет отнести их к молекулярным маркерам источников загрязнений.

Практическая значимость диссертационной работы Федорова Д.В. заключается в возможности использования полученных данных для экологического мониторинга загрязненных территорий нефтегазовых месторождений и обоснования природоохранных мероприятий с рекультивацией и очисткой почв.

Достоверность полученных автором результатов определяется достаточным объемом экспериментальных данных, полученных классическими методами физико-химического анализа, а также сходимостью результатов исследования с результатами других авторов.

По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 6 статей в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых международными базами данных Scopus и WOS, и 6 – в материалах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Автореферат полностью отражает положения и результаты, представленные в диссертации, ее основное содержание, новизну и практическую значимость.

При прочтении диссертации возникли следующие вопросы, замечания и предложения:

1. По тексту диссертации не расставлены ссылки на публикации автора, в автореферате приведен список только 6 статей автора. Это затрудняет оценку опубликованных основных результатов диссертационной работы.
2. В диссертационной работе Федорова Д.В. не затронуты моменты влияния полярных высокомолекулярных соединений нефти (смолы, асфальтены), не определялось даже их количественное содержание, изменяющееся по глубине, хотя в литературном обзоре приведено достаточное количество публикаций (ссылки 17, 19, 20, 21, 24, 46, 47 и др.), где подчеркивается, что именно смолисто-асфальтеновые компоненты нефтей обуславливают сложность процессов очищения почв.
3. В диссертационной работе по специальности «Нефтехимия» не приведены схемы химических процессов трансформации нефтяных компонентов.

4. На стр.14 диссертации приведена оценка остаточного нефтенасыщения в 10-12% по объему. По объему чего? Наверно, поровому объему, надо это объяснить.

Сделанные замечания не носят принципиальный характер, не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Считаю, что диссертационная работа «Особенности состава и распределения петрогенных поллютантов в почвах севера Сибири» по своей актуальности, новизне и практической значимости, объему исследований и достигнутым результатам полностью отвечает квалификационным требованиям ВАК РФ (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Оппонируемая научно-квалификационная работа имеет существенное значение для нефтехимии и для развития страны, поскольку содержит решение задач, связанных с разработкой комплекса параметров химического состава нефтяных поллютантов для мониторинга экологического состояния нефтегазодобывающих территорий. Автор диссертационной работы Федоров Денис Викторович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник лаборатории химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», доктор химических наук (02.00.13. - Нефтехимия).

420008, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8

+7 (843) 231-91-65

tnyusupova@iopc.ru

08.09.2026 г.

Т.Н. Юсупова

Юсупова Татьяна Николаевна

