

На правах рукописи



Мухортина Наталья Андреевна

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОЧВАХ И ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ
СЕВЕРНЫХ РАЙОНОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ И ЗАПАДНОЙ СИБИРИ
В СВЯЗИ С ИСТОЧНИКАМИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН) и в Томском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ТФ ИНГГ 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

Шварцева Ольга Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет», международная комплексная научно-исследовательская лаборатория по изучению изменения климата, землепользования и биоразнообразия, старший научный сотрудник

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

Защита состоится «26» апреля 2024 года в 15⁰⁰ 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/2024/01/Dissertaciya-Muhortinoj-N.-A.pdf>)

Автореферат разослан « » 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Увеличение роста добычи нефти, масштабов ее транспортировки, переработки и потребления приводят, в случае разлива, к глобальному ухудшению экологической ситуации в затронутых разливом районах. Следовательно, становится актуальным вопрос о выявлении границ распространения загрязнения для последующей оптимальной очистки территории и эффективной защите окружающей среды. Органические соединения, входящие в состав нефти и продуктов ее переработки, пагубно воздействуют на все без исключения звенья биологической цепочки, вызывают серьезные нарушения деятельности основных жизненных экосистем. Поэтому концентрация таких соединений должна быть под контролем, а разработка способов диагностики степени загрязнений объектов окружающей среды различными видами нефтяных загрязнителей на ранних этапах является востребованной. Основные углеводородные (УВ) компоненты нефти и нефтепродуктов, которые обнаруживаются при проведении экологического мониторинга, нельзя ассоциировать только с техногенными процессами. Часть их синтезируется в естественных условиях водными и наземными организмами и преобразуется в органическое вещество (ОВ) почв и пород при разложении их остатков. Техногенные источники также продуцируют отличающиеся комбинации соединений, которые трансформируются и дифференцируются в тех, или иных условиях. Поэтому для оптимизации параметров мониторинга нефтяных загрязнений важным является анализ особенностей и закономерностей распространения набора нефтяных компонентов, поступающих из различных источников.

Цель работы. Выявить органические соединения, распространение и преобразование их состава в объектах окружающей среды при разовом крупном разливе нефтепродуктов и в зоне постоянного воздействия предприятий нефтедобывающей отрасли.

Для реализации поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- 1) Исследовать состав дизельного топлива (ДТ), попавшего в окружающую среду из разгерметизированного резервуара, провести эксперименты, моделирующие загрязнение им водных объектов и определить направленность дифференциации состава ДТ в системе: ДТ, водная и минеральная фазы.
- 2) Изучить состав и закономерности распределения органических веществ в поверхностной воде (ПВ), донных отложениях (ДО) и прибрежном почвенном слое с территории Красноярского края (КрК), подвергшейся аварийному разливу.
- 3) Исследовать состав индивидуальных органических веществ в водных объектах Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО), которые располагаются в зоне промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений.

4) По распределению индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определить коэффициент опасности ПАУ и вероятный источник их поступления в водные объекты исследуемых территорий.

Научная новизна работы заключается в получении новых данных об индивидуальном и групповом составе нефтяных поллютантов, их соотношениях в почвах и водных объектах северных территорий, подвергшихся различной антропогенной нагрузке:

- Впервые показано, что донные отложения и прибрежные почвы водотоков на севере Красноярского края на расстоянии до 30 км от места разлива ДТ содержат все характерные для этого ДТ органические соединения, а в поверхностных водах присутствуют только *n*-алканы.

- Впервые установлены особенности распределения алканов нормального и изопреноидного строения, *n*-алкилбензолов и триметилалкилбензолов с изопреноидным алкильным заместителем, алкилциклогексанов и гопанов в системе: нефтепродукты, водная и минеральная фазы.

- Впервые выявлена направленность изменения распределения содержания отдельных групп нефтяных соединений между донными отложениями и прибрежной почвой по мере удаления по водотоку от источника загрязнения.

- Впервые установлены отличительные признаки состава нефтяных поллютантов в поверхностных водах из зоны промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений и при одноразовом разливе нефтепродуктов на «чистой» территории.

- Впервые, на основании расчета коэффициентов опасности ПАУ, проведена экологическая оценка состояния водных объектов севера Красноярского края и Пуровского района ЯНАО.

Теоретическая значимость. Результаты исследования, которые показывают направленность дифференциации состава нефтяных поллютантов в водной среде и донных отложениях, позволяют на более качественном теоретическом уровне проводить исследования, посвященные оптимизации показателей оценки экологического состояния поверхностных водных объектов и идентификации источников их загрязнения.

Практическая значимость заключается в возможности использования полученных данных о содержании компонентов ДТ в ДО и прибрежных почвах исследованного участка на севере КрК для планирования работ по ремедиации выявленных загрязненных участков территории. Предложенный комплекс параметров состава нефтяных поллютантов, обнаруженных в поверхностных водах Пуровского района ЯНАО, может быть рекомендован для использования при дальнейшем мониторинге и фиксации динамики экологического состояния водоемов и водотоков этого нефтегазодобывающего района.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Выявленные особенности состава органических соединений в почвах и водных объектах севера Красноярского края и направленность изменения состава ДТ при переходе в воду и донные осадки позволили идентифицировать загрязнения, обусловленные разливом этого ДТ, и определить область их распространения.

2. Своеобразие состава и распределения нефтяных компонентов в поверхностных водах территории Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа, находящейся в зоне промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений.

3. Содержание, коэффициент опасности и вероятный источник поступления полициклических ароматических углеводородов в водные объекты севера Красноярского края и Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа.

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

Апробация работы. Материалы работы представлены и обсуждены на: XXI, XXII, XXIII, XXIV Международных научных конференциях студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2020-2023 гг.); XI, XII Международных конференциях «Химия нефти и газа» (г. Томск 2020 г., 2022 г.); 9-ой Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2021 г.); 2-й Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых «Успехи органической геохимии» (г. Новосибирск, 2022 г.); IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии» (г. Барнаул, 2022 г.); XXVII Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2023 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Современная гидрогеология: актуальные вопросы науки, практики и образования» (г. Сочи, 2023 г.).

Связь работы с научными программами и научно-исследовательскими темами. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7), часть результатов исследования была получена при выполнении работ по гранту РНФ № 20-77-10084.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных списком ВАК и входящих в международную базу научного цитирования Scopus или Web of Science и включающих 2 статьи категории К-2, 4

статьи, входящие в международную базу научного цитирования Scopus или Web of Science, и тезисы 16 докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора заключался в постановке целей и задач исследования, систематизации литературных данных, планировании и проведении экспериментальных работ, в аналитической обработке и интерпретации полученных данных, представлении результатов исследования на конференциях различного уровня и участие в написании статей.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 144 наименований. Работа изложена на 114 страницах, содержит 10 таблиц и 50 рисунков.

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, канд. геол-мин. наук Ирине Сергеевне Ивановой, всем сотрудникам ТФ ИНГГ 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 представлен обзор литературы отечественных и зарубежных источников по теме исследования. Проанализированы основные группы органических соединений в природных объектах, которые в литературных данных считаются маркерными соединениями нефтяного загрязнения. Рассмотрены возможные пути миграции, трансформации ОВ в составе поверхностных вод, донных отложений и почв.

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

На территории КрК, где произошла утечка ДТ из разгерметизированного резервуара, были отобраны образцы ДТ, ПВ (реки, озеро), ДО и почвы (глубина отбора 0-10 см) по мере их удаленности от разлива. С территории нефтегазового комплекса ЯНАО отобраны образцы ПВ (рек, озер), ДО.

ОВ из образцов ПВ, ДО и прибрежной почвы выделено экстракцией органическими растворителями (хлороформ, хлороформ:метанол, гексан). Углеводороды из ДО и почв, были сконцентрированы методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией и в последующем проанализированы с помощью методов хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), ИК-спектроскопии.

В лабораторных условиях были проведены модельные эксперименты по распределению и дифференциации состава ДТ в системе: ДТ – ПВ – ДО, а также состава ПАУ в системах древесный уголь – вода, ДТ – вода.

В третьей главе представлены результаты исследования природных объектов, пострадавших при разливе ДТ из разгерметизированного резервуара на территории КрК. Для того чтобы оценить степень загрязненности был исследован состав разлившегося ДТ методом ГХ-МС. В его составе идентифицированы группы соединений, относительное содержание которых представлено на рисунке 1: *n*-алканы состава C₁₁–C₃₃ (*n*-Алк, m/z 57); изопреноидные алканы (*i*-Алк, m/z 57) состава C₁₄–C₂₀; циклогексаны (ЦГ, m/z 83) C₁₁–C₂₅; фенантрены, представленные фенантrenom (Ф, m/z 178), моно-, би- и триметилфенантренами (m/z 192, 206, 220); нафталины, включающие нафталин (Нф, m/z 128) моно-, би- и триметилнафталины (m/z 142, 156, 170); полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, m/z 202), представленные флуорантеном (Флт), пиреном (Пир). Присутствуют C₁₂–C₂₅ *n*-алкилбензолы (*n*-АБ, m/z 92) и триметилалкилбензолы C₁₃–C₁₆, C₁₈–C₂₁ с алкильным заместителем изопреноидного строения (ТМАБ, m/z 133), которые редко встречаются в нефтях и поэтому могут рассматриваться в качестве специфических маркерных соединений разлившегося ДТ (рисунок 2). Обнаружены невысокие концентрации сесквитерпанов (СТ, m/z 123) C₁₅ (дриманы) и C₁₆ (гомодриманы) с преобладанием гомодриманов, полициклических нафтенов (ПЦН), включающих C₂₇–C₂₉ стераны (С, m/z 217) и C₂₇, C₂₉–C₃₃ гопаны (Г, m/z 191).

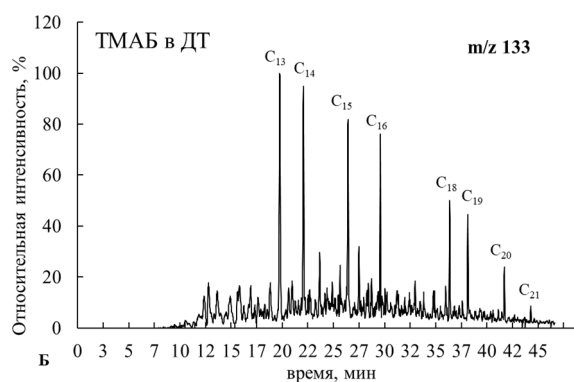
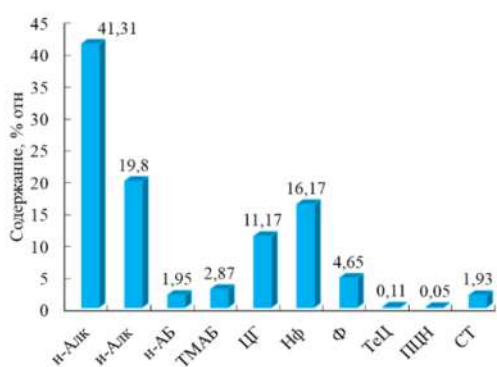


Рисунок 1 – Групповой состав ДТ Рисунок 2 – Масс-фрагментограмма ТМАБ в ДТ

Основными соединениями ДТ являются *n*-алканы. Они характеризуются унимодальным распределением с максимумом, приходящимся на C₁₁, C₁₂, на долю C₁₁–C₂₃ приходится около 80 % отн. от суммы идентифицированных *n*-алканов. Отличительной особенностью ТМАБ является отсутствие в их составе C₁₇ и неравномерное, характерное для изопреноидных структур, удерживание при хроматографическом разделении (рисунок 2). Величина отношения изопреноидных к *n*-алканам: $K_i = (Pr+Ph)/(n-C_{17}+n-C_{18})$ составляет 0,93,

пристана (Pr) к фитану (Ph) – 1,17. Средняя молекулярная масса (ср. ММ) в ДТ для *n*-алканов составляет 193, ЦГ – 186, АБ – 201, ТМАБ – 215.

Все эти особенности были учтены при идентификации в объектах исследуемой территории загрязнения, обусловленного разливом именно этого ДТ и определении области его распространения. Но поскольку при частичном переходе компонентов ДТ в водную среду, а затем в ДО, соотношение содержания отдельных соединений может меняться, в лабораторных условиях был проведен модельный эксперимент с использованием ДТ из разрушившегося резервуара. В систему входили родниковая вода, ДТ и ДО, отобранные на чистом участке русла реки. Методами ГХ-МС проведен анализ состава ОВ в водной фазе и донных отложениях.

Проведенные эксперименты показали, что присутствующие в ДТ *n*-алканы, *n*-АБ, ТМАБ, ПАУ, ЦГ и гопаны в системе ДТ–вода–осадок частично переходят в водную и минеральную фазы. При этом доля компонентов, сорбированных породой выше, чем присутствующих в водной фазе. В воде и породе сохраняется характерное для ДТ преобладание *n*-алканов, но в более высоком относительном содержании (до 67 %), чем в ДТ. Перешедшие в воду и сорбированные породой *n*-алканы, *n*-АБ, ТМАБ и ЦГ отличаются большими значениями средней молекулярной массы по сравнению с присутствующими в ДТ, а гопаны характеризуются более узким набором и отсутствием соединений с $C_n > C_{30}$. Величина отношения пристана к фитану в ДТ при переходе в водную и минеральную фазы возрастает, в среднем на 15 %, а К_i меняется в меньшей степени, снижаясь в среднем на 8 %.

Полученные результаты показали возможность использования данных о составе *n*- и *i*-алканов, *n*-АБ, ТМАБ, ПАУ, ЦГ и гопанов для идентификации следов ДТ в воде и ДО реальной системы, где произошел разлив ДТ с учетом направленности изменения состава ДТ при его попадании в водные объекты.

С учетом полученных данных об особенностях состава ДТ, разлившегося на севере Красноярского края, и результатов модельных экспериментов были исследованы распространение и состав нефтяных поллютантов в образцах поверхностной воды, ДО и прибрежных почв по мере удаления от места разлива.

Для оценки степени загрязнения определено суммарное содержание нефтепродуктов (НП) методом ИК-спектрометрии в образцах ПВ, отобранной в КрК, которое варьируется от 0,02 до 0,21 мг/л. Максимальная концентрация НП зафиксирована в ПВ на участке в 0,5 км от разлива ДТ, которая в 7 раз превышает значение ПДК (0,05 мг/л). В остальных образцах превышение отмечается в среднем в 4 раза, на фоновом участке ПДК не превышено.

Однако данный метод не позволяет установить источник загрязнения ПВ, поскольку фиксирует сумму, наряду с нефтяными, УВ природного генезиса. Исследование водных

экстрактов методом ГХ-МС показало, что в них присутствуют только нормальные алканы в концентрации 0,02 до 0,15 мкг/л, циклические структуры не были обнаружены. Алканы, потенциально нефтезагрязненных (НЗ) участков, представлены гомологическим рядом C₁₅–C₂₅ с преобладанием, в основном, нечетных гомологов. Что свидетельствует о преимущественном вкладе в состав водного ОВ соединений, продуцированных водными или наземными растениями. Молекулярно-массовое распределение (ММР) представлено на рисунке 3.

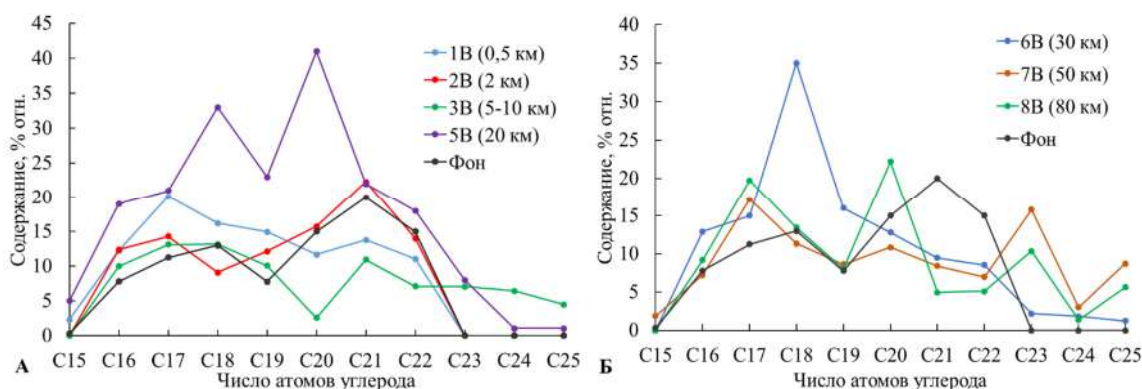


Рисунок 3 – ММР *n*-алканов в поверхностной воде: А) расположение образцов до 20 км, Б) от 30 км от разлива

Преобладание *n*-алканов C₁₆, C₁₈, C₂₀ в образцах участков 5В, 6В характерно для деятельности микроорганизмов, что может быть связано с интенсивным развитием углеводородокисляющих бактерий в среде с повышенным содержанием нефтяных компонентов. В остальных образцах преобладает C₁₇, C₂₁, которые характерны для фитопланктона и водорослей. Фоновый участок характеризуется низким содержанием *n*-алканов (0,04 мкг/л) и преобладанием C₁₈ и C₂₁, характерных для микроорганизмов и водных растений.

Содержание *n*-алканов в составе ОВ ДО варьируется от 0,07 до 90,00 мкг/г, а доля составляет 58 % отн. ММР *n*-алканов в ДО представлено на рисунке 4.

Образцы ДО, отобранные на участках в 0,5 км и 5–10 км от места разлива (1, 3, 4), имеют похожие распределения *n*-алканов с максимумом в области C₁₃–C₁₇ и последующим снижением их концентрации до C₂₁, что указывает на возможное наличие следов ДТ. При этом на долю C₁₃–C₁₇ приходится меньшее количество, чем в ДТ, что отражено в более высоких значениях ср. ММ, показывая смещение в область более высокомолекулярных (ВМ) гомологов. В образце участка 2ДО преобладают нечетные гомологи ряда C₂₃–C₃₃, указывающие на высокий вклад наземного ОВ. Для фонового участка максимум *n*-алканов приходится на область C₂₁–C₂₇ с преобладанием нечетных ВМ гомологов, что свидетельствует о вкладе *n*-алканов, продуцированных наземными растениями, в ОВ этих ДО.

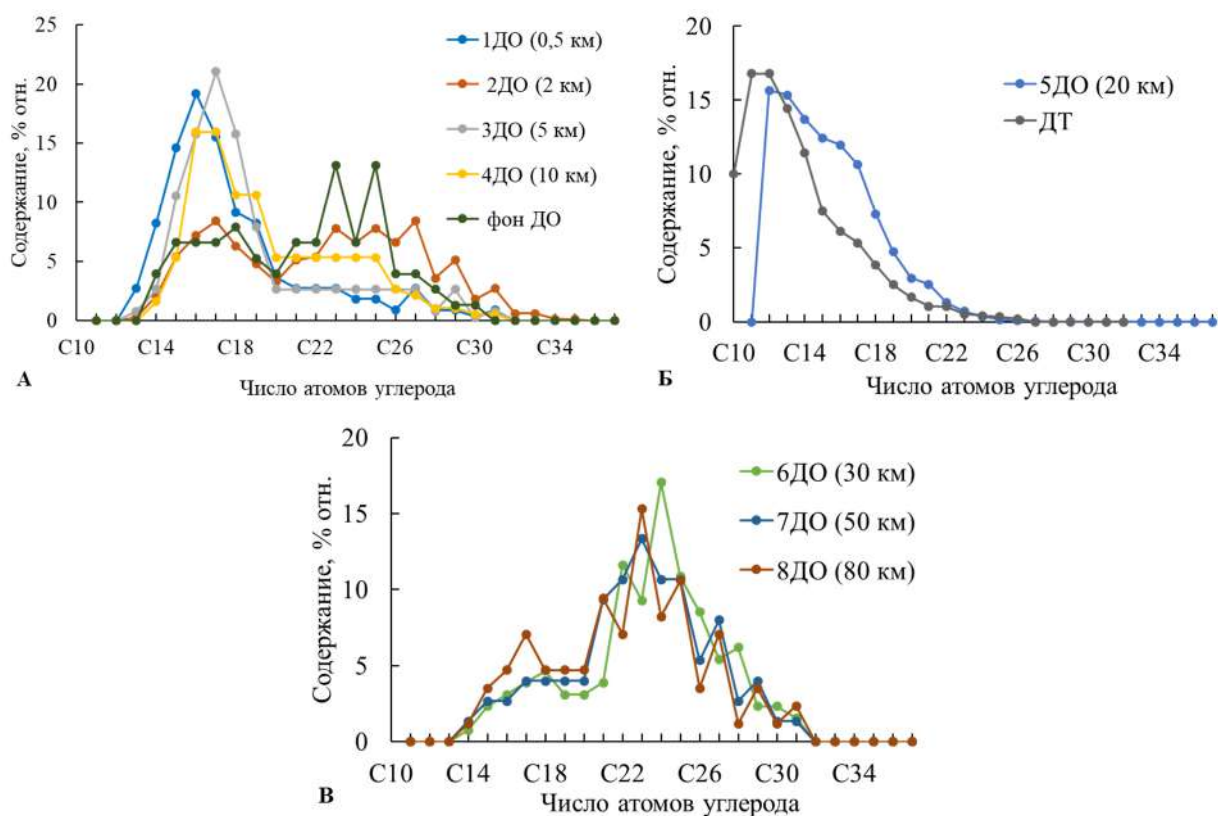


Рисунок 4 – ММР *n*-алканов в ДО образцов, расположенных на различном расстоянии от места разлива ДТ: А) до 10 км, Б) 20 км, В) больше 30 км

Для участка 5ДО, отобранного в 20 км от места разлива и представляющего собой заиленную часть поймы протоки реки, зафиксирована наибольшая концентрация среди остальных участков *n*-алканов, распределение соответствует *n*-алканам в ДТ с максимумом в C₁₃. На участках более 30 км от разлива 6, 7 и 8 низкомолекулярные (НМ) *n*-алканы не характеризуют наличие следов ДТ, доминируют нечетные высокомолекулярные гомологи, что характерно для водных и наземных растений.

Как и в модельных экспериментах значения отношения P_г к P_н и ср. ММ выше в ДО на участках до 20 км от разлива, по сравнению со значением в ДТ. Исключением является участок в 20 км, возле бон, где значения близки к значениям ДТ. Показатель K_i, зависящий от степени биodeградации органического вещества, на участках до 20 км от разлива варьируется от 0,93 до 1,30, что выше или согласуется со значением в ДТ, затем резко снижается.

Выявлено, что для образцов почв распределение *n*-алканов в большинстве имеет бимодальный характер, с преобладанием C₁₇ в низкомолекулярной области и характерными для растений нечетными гомологами C₂₃–C₂₇ в высокомолекулярной области (рисунок 5). Низкое содержание и схожий с фоном состав *n*-алканов зафиксирован в почвах на расстоянии 5, 30, 50 и 80 км от разлива ДТ.

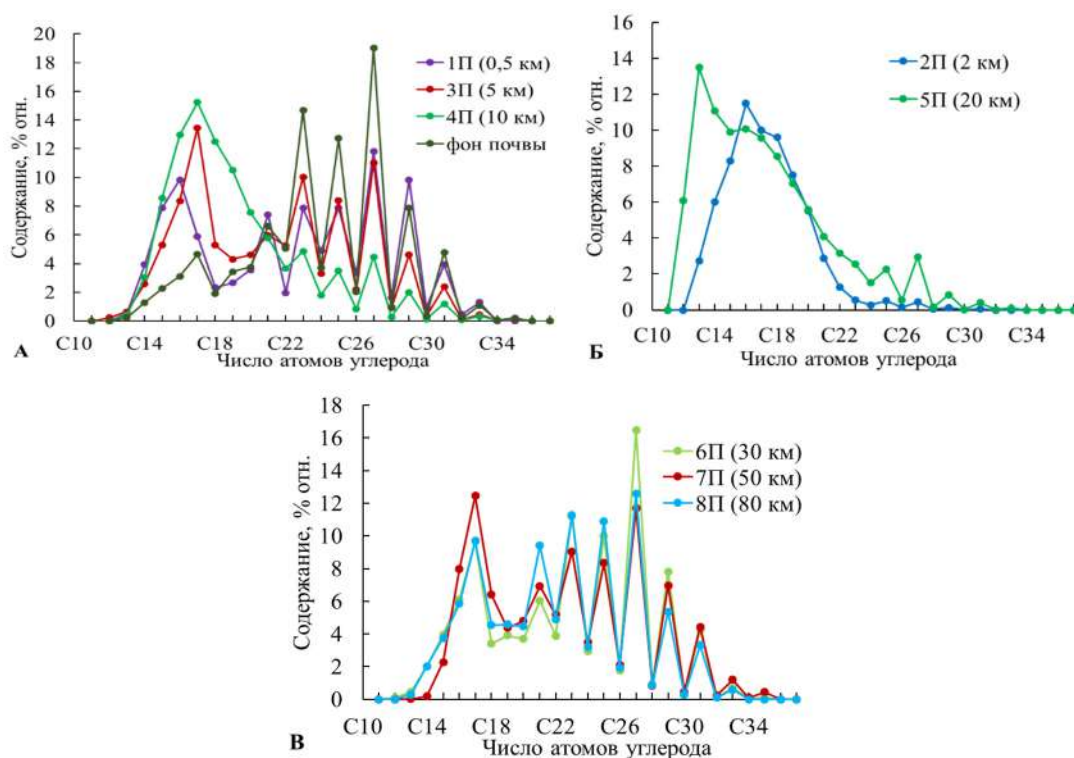


Рисунок 5 – ММР *n*-алканов в почве: А) расположение образцов до 10 км, Б) 20 км, В) от 30 км от разлива

Высокое содержание *n*-алканов и доминирующая доля гомологов C_{11} – C_{21} , характерная для ДТ, отмечена в почвенных образцах участков 2П и 5П (рисунок 5Б). Следовые количества в них нечетных гомологов состава C_{25} – C_{29} указывают на незначительный вклад *n*-алканов растительного генезиса. Схожий между собой состав *n*-алканов и их невысокое содержание зафиксировано в почве на расстоянии до 10 км от разлива ДТ (в образцах участков 3, 4), более 30 км (образцы 6, 7, 8) и фоновом. Здесь зафиксировано бимодальное распределение *n*-алканов с преобладанием C_{17} в области C_{13} – C_{19} и нечетных гомологов в области C_{23} – C_{33} . В отличие от остальных, в непосредственной близости от места разлива (образец 1П) в почве в низкомолекулярной области ММР *n*-алканов преобладает C_{16} , продуцируемый гетеротрофными бактериями. Это может быть следствием интенсивного развития углеводородокисляющих бактерий в почве, загрязненной нефтяными компонентами. С биодеструкцией *n*-алканов может быть связана также их низкая концентрация в почве и повышенная по сравнению с исходным ДТ доля ПАУ (11,4 %) и ПЦН (18,7 %).

Для оценки вклада в ОВ почв растительных *n*-алканов был рассчитан индекс СРІ в области C_{20} – C_{34} . Максимальные значения, отражающие отсутствие, или незначительное загрязнение образцов нефтепродуктами, которое приближает значение СРІ к 1, зафиксированы в почвах с фоновом участка и на расстоянии больше 20 км от места разлива ДТ (рисунок 6).

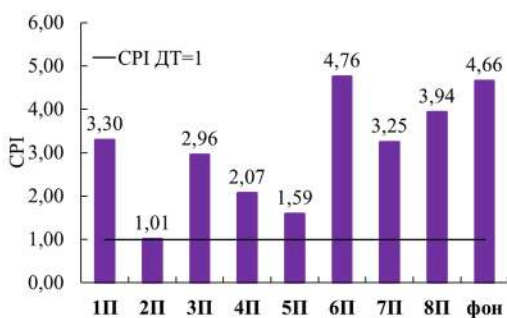


Рисунок 6 – Показатель СРІ *n*-алканов прибрежных почв в области C₂₀-C₃₄

В качестве существенно загрязненной нефтепродуктами может рассматриваться только почва с участка 2 (10 км от разлива). Не так высоко, кроме того, СРІ в точке 5П. Полученные данные свидетельствуют о невысокой информативности *n*-алканов для определения НЗ почв, поскольку почвы содержат многочисленные остатки различных растительных и микробных форм, продуцирующих

n-алканы и затрудняющих оценку вклада соединений нефтяного генезиса.

В ДО и в почвах береговой полосы загрязняющие компоненты накапливаются преимущественно на участках с затрудненным водообменом. Для оценки количества и особенностей состава нефтепродуктов, попадающих в ДО и прибрежную почву проведено сравнительное исследование ОВ этих объектов на смежных участках территории (таблицы 1 и 2).

Таблица 1. Групповой состав УВ в донных отложениях (мкг/г) и значений соотношения отдельных соединений по пути распространения нефтяного загрязнения

УВ	Река						Озеро		фон
	0,5 км	2 км	5 км	10 км	20 км	30 км	50 км	80 км	
	1ДО	2ДО	3ДО	4ДО	5ДО	6ДО	7ДО	8ДО	
<i>n</i> -Алк	1,07/248*	3,34/288	0,39/260	0,2/271	90,05/216	0,13/310	0,07/310	0,08/298	0,09
<i>u</i> -Алк	0,56	0,74	0,17	0,06	25,3	0,01	0,004	0,01	0,02
<i>n</i> -АБ	0,01/220*	0,03/244	0,01/219	0,002/233	2,49/205	0	0	0	0,001
ТМАБ	0,04/231*	0,05/239	0,01/235	0,003/258	3,83/210	0,0003/257	0,0	0,0003/256	0
ЦГ	0,05/204*	0,02/205	0,01/205	0,002/208	11,52/208	0,001/265	0	0,0003/265	0,002
СТ	0,01	0,03	0,01	0,003	3,51	0,01	0,01	0,005	0,01
ΣПАУ:	0,32	0,45	0,11	0,024	8,48	0,035	0,023	0,028	0,05
Нф	0,12	0,18	0,04	0,004	6,32	0,01	0,003	0,007	0,02
Ф	0,1	0,18	0,03	0,01	2,13	0,02	0,01	0,018	0,02
ТеЦ	0,1	0,09	0,04	0,01	0,03	0,005	0,01	0,003	0,01
Г	0,03	0,03	0,02	0	0,03	0,003	0	0,006	0,004
С	0,04	0,38	0,04	0	0,1	0	0	0,01	0
Сумма	2,13	5,08	0,77	0,29	153,69	0,19	0,11	0,14	0,21
Ki	1,3	1,12	0,93	1	1,01	0,82	0,5	0,4	1,3
Pr/Ph	1,33	1,12	1,17	1,50	1,45	0,80	0,50	1,00	1,33

*содержание группы соединений / ср. ММ

Суммарное содержание идентифицированных групп органических соединений для ДО варьируется от 0,11 до 153,69 мкг/г, в почве – от 0,36 до 23,79 мкг/г. Высокое содержание всех компонентов наблюдается на участках до 20 км, по мере удаленности от разлива содержание уменьшается. Как в ДО, так и в почве участка 5, в зоне заиленного края поймы протоки реки, зафиксирована максимальная концентрация большинства групп соединений, за исключением тетрациклических ароматических УВ (ТеЦ), а также тетра- и пентациклических нафтеновых УВ (стеранов и гопанов, соответственно). Наибольшей концентрацией этих соединений характеризуются точки вблизи разлива ДТ (0,5 и 2 км). В более удаленных районах концентрация ниже. Это может быть следствием большей

гидрофобности и сорбируемости минеральной составляющей и, в результате, потерей по пути перемещения по водотоку.

Таблица 2. Групповой состав УВ в прибрежной почве (мкг/г) по пути распространения нефтяного загрязнения

УВ	Река						Озеро		фон
	0,5 км	2 км	5 км	10 км	20 км	30 км	50 км	80 км	
	1П	2П	3П	4П	5П	6П	7П	8П	
<i>n</i> -Алк	0,71	0,93	0,22	1,01	12,69	0,51	0,41	0,36	0,32
<i>i</i> -Алк	0,02	0,34	0,02	0,37	3,49	0,37	0,03	0,05	0,01
<i>n</i> -АБ	0,02	0,09	0,004	0,07	0,76	0,02	0,005	0,01	0,002
ТМАБ	0,006	0,02	0,001	0,02	1,67	0,03	0	0	0
ЦГ	0,07	0,014	0,08	0,05	2,28	0,04	0,01	0,005	0,001
СТ	0,009	0,02	0,004	0,01	0,94	0,01	0,003	0,01	0,001
ΣПАУ:	0,34	0,19	0,08	0,17	1,86	0,07	0,02	0,55	0,022
Нф	0,03	0,06	0,007	0,09	1,13	0,01	0,003	0,02	0,002
Ф	0,14	0,10	0,06	0,10	0,70	0,05	0,01	0,03	0,012
ТеЦ	0,17	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01	0,002	0,003	0,008
Г	0,10	0,11	0,02	0,02	0,04	0,007	0	0,01	0,002
С	0,18	0,16	0,03	0,03	0,06	0,03	0	0	0,004
Сумма	1,46	1,87	0,46	1,75	23,79	1,09	0,48	1,00	0,36

Поскольку соединениями, которые редко встречаются в нефтях, но входящими в состав разлившегося ДТ являются ТМАБ с алкильным заместителем изопреноидного строения, их присутствие в ДО и почвах исследованной территории может с высокой вероятностью служить маркером загрязнения отдельных участков этим ДТ. Анализ распространения ТМАБ показывает, что они в той, или иной концентрации состава C₁₃–C₂₁ присутствуют в большинстве потенциально НЗ образцах, а на фоновых участках не выявлены. В ДО ТМАБ были обнаружены на всем протяжении исследованного водотока, но на расстоянии 30–80 км в устье реки (участок 6) и затем в озере (участки 7 и 8) они присутствуют только в следовых количествах. В почвах побережья озера ТМАБ отсутствуют, а в зоне устья реки содержание ТМАБ в почве выше, чем в ДО. По пути распространения ДТ концентрация ТМАБ в ДО снижается, однако резко возрастая, как и для большинства остальных групп органических соединений, возле бон, в районе временного водотока у края поймы основного русла реки (20 км, участок 5) и по качественному составу соответствуют ТМАБ в ДТ (рисунок 7).

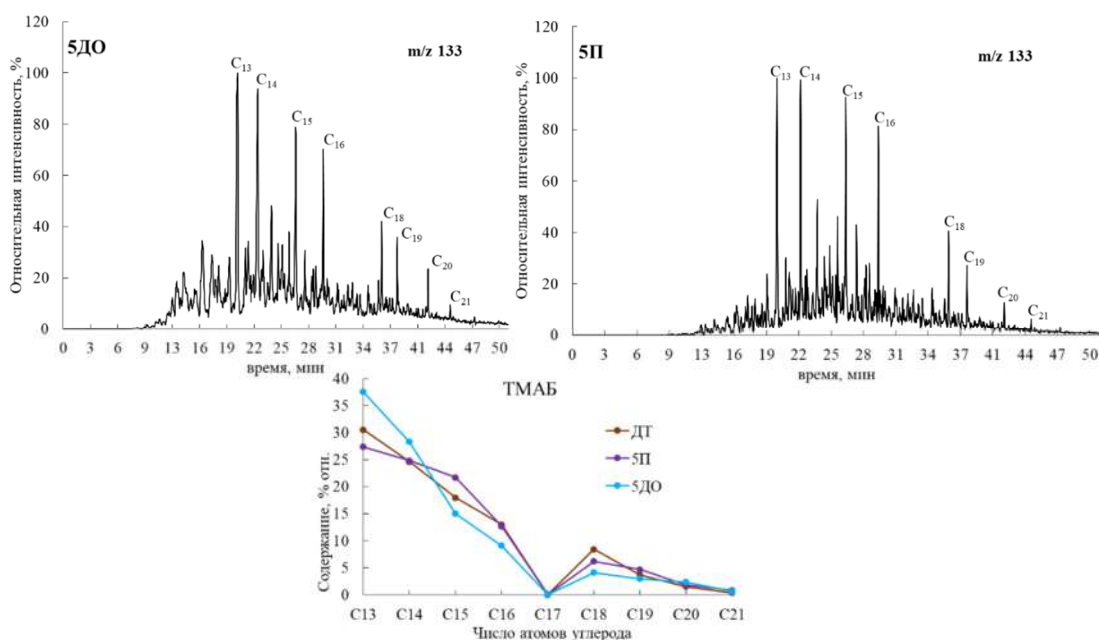


Рисунок 7 – Масс-фрагментограммы и распределение ТМАБ в ДО и почве на участке 5 в 20 км от разлива

Состав гопанов представлен в ДО тремя гомологами – Г₂₇, Г₂₉, Г₃₀, в большинстве почв распределение шире – Г₂₇, Г₂₉–Г₃₃. Стераны во всех образцах представлены изомерами состава С₂₇–С₂₉. *n*-Алкилбензолы в ДО представлены гомологами от С₁₂ до С₂₄ с преобладанием С₁₅, С₁₆, почвы содержат более низкомолекулярные гомологи (С₁₀–С₂₁) с преобладанием С₁₂ и С₁₅. В состав ПАУ большой вклад вносят, как и в ДТ, нафталины, меньший – фенантрены и их метилзамещенные гомологи. На одном из участков (2) в ДО и почвах обнаружены хризен и бенз(а)пирен, которые могли поступить в результате различных процессов, не связанных с разливом нефтепродуктов.

В целом, вдоль водотока в образцах почв, по сравнению с соответствующими ДО, понижено содержание большинства идентифицированных классов соединений. Обратное отмечено только в месте слияния двух рек (участок 4) и в зоне впадения реки в озеро (участок 6). Следовательно, при перемещении нефтепродуктов в водотоке, преимущественное загрязнение ими прибрежной почвы, по сравнению с аккумуляцией в ДО, происходит в зонах смены гидрологического режима.

В составе органических компонентов почв речной прибрежной зоны, по сравнению с соответствующими ДО, повышена доля АБ, ЦГ и тетрациклических нафтен (стеранов). Особенно ярко концентрирование стеранов в почвах фиксируется вблизи разлива ДТ. На берегах озера относительное содержание *n*- и *и*-алканов в составе органического вещества больше, чем в ДО. Выше, чем в почвах, доля нафталинов в составе битуминозных компонентов большинства ДО, а тетрациклических ароматических УВ – преимущественно в озерных ДО.

Таким образом, получены новые данные об индивидуальном и групповом составе нефтяных поллютантов, их соотношениях в почвах и водных объектах Красноярского края, загрязненных компонентами разлившегося дизельного топлива, направленности изменения его состава в системе вода – осадок, распределении содержания отдельных групп нефтяных соединений между ДО и прибрежной почвой по мере удаления, по водотоку, от источника загрязнения. Показано, что наибольшее НЗ почвы и ДО на территории севера Красноярского края зафиксировано вблизи разлива ДТ и на 20 км ниже по течению реки возле бон. На расстоянии 40–90 км от разлива состав ОВ не соответствует комплексу специфичных для ДТ признаков и его следы сохраняются только в ДО.

В четвертой главе представлены результаты ГХ-МС исследования состава ОВ водных объектов Пуровского района ЯНАО, на территории которого сосредоточено более 100 месторождений углеводородов на разных стадиях промышленной эксплуатации. Поэтому, с целью оценки воздействия на водные объекты и сравнение с объектами, которые подверглись точечному разовому разливу в КрК, проведен анализ состава поверхностных вод рек Пуровского района.

В составе УВ поверхностных вод бассейна р. Пур идентифицированы *n*-алканы, ПАУ, гопаны, циклогексаны и кислородорганические соединения (КОС). Содержание всех идентифицируемых групп в поверхностной воде Пуровского района ЯНАО варьируется от 2,13 мкг/л до 22,97 мкг/л (таблица 3). Максимальная концентрация зафиксирована в р. Пур, так как река является основной в бассейне и вещества могут поступать из многочисленных притоков.

Таблица 3. Содержание органического вещества (мкг/л) в водах бассейна р. Пур

Индекс образца	1000	1005	1029	1032	
Место отбора	р. Ям-совей	р. Пур	р. Апоку-яха	Озеро	Фон
<i>n</i> -Алканы	0,43	3,71	0,49	0,18	0,31
ΣПАУ:	0,001	0,44	0,004	1,03	0,003
Ф	0,001	0,003	0	0	0
ТеЦ	0	0,44	0,004	1,03	0,003
ЦГ	0,004	0,15	0,05	0,004	0,001
Гопаны	0	0,15	0,03	0	0
Фталаты	0,51	0,48	0,22	0,17	0,09
ЖК*	0,38	4,00	2,08	1,27	0,08
НЖК*	0,02	0,58	0	0,07	0,04
Эфиры ЖК и	0,93	5,38	1,3	0,86	0,37
ЭБК*	1,75	7,53	2,23	1,94	1,21
Фитон	0,012	0,025	0,016	0,012	0,01
Стероиды	0,03	0,51	0,17	0,10	0,02
СУММА	4,07	22,97	6,59	5,64	2,13

* ЖК – насыщенные жирные кислоты; НЖК – ненасыщенные жирные кислоты; ЭБК – эфиры бензойной кислоты

Показано, что одной из основных групп органических веществ, в исследованных водах, являются *n*-алканы, содержание которых в изученных образцах бассейна р. Пур изменяется от 0,18 до 3,71 мкг/л, что на порядок выше, чем в водах севера КрК.

Большинство нефтей, залегающих в Пурувском районе, характеризуются повышенным содержанием в составе *n*-алканов низкомолекулярных C₁₀–C₁₅ гомологов. Кроме того, за счет испарения с водной поверхности, должна снижаться доля в смеси низкомолекулярной летучей части *n*-алканов. С учетом этого факта анализ состава *n*-алканов, присутствующих в реках и озере Пурувского района (рисунок 8), показывает

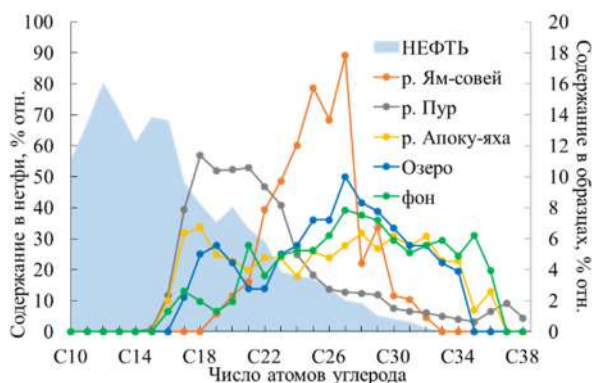


Рисунок 8 – ММР *n*-алканов в поверхностных водах бассейна р. Пур и в нефти Харампурского месторождения

высокую вероятность загрязнения рек Пур и Апоку-яха за счет разлива нефти находящихся вблизи них месторождений, хотя воды р. Апоку-яха, наряду с нефтяными *n*-алканами, содержат сопоставимое количество соединений растительного генезиса (преобладание в высокомолекулярной части нечетных гомологов над четными). А в воде р. Ям-совей растительные *n*-алканы занимают доминирующее положение, на фоне которых выявление возможного нефтяного загрязнения водотока затруднено. В составе *n*-алканов озера преобладают гомологи C₂₂–C₃₄, источником которых могли быть высококипящие нефтепродукты.

О нефтяном генезисе большей части *n*-алканов в исследованных водных объектах свидетельствует близкая к единице величина рассчитанного индекса СРІ (рисунок 9).

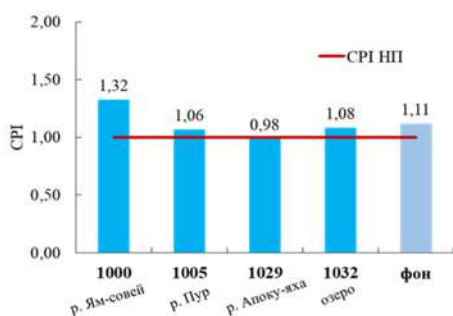


Рисунок 9 – Показатель СРІ для *n*-алканов поверхностной воды бассейна р. Пур

На вклад нефтяной составляющей в поверхностные воды указывает также присутствие в них циклогексанов состава C₂₀ – C₂₈. Они были обнаружены в образцах поверхностной воды р. Пур (1005) и р. Апоку-яха (1029) в количестве 0,15 мкг/л и 0,05 мкг/л, соответственно, в р. Ям-совей и озере содержание их составляет 0,004 мкг/л. Об нефтяном генезисе свидетельствует присутствие в образцах гопанов, а именно гопана C₃₀ (17 α , 21 β). В р. Пур были идентифицированы гопаны состава C₂₉–C₃₁, а в

р. Апоку-яха – C₂₉ и C₃₀. В р. Ям-совей, в озере и на фоновом участке данные соединений не выявлены.

В составе ПАУ в водах р. Апоку-яха идентифицированы фенантрен, пирен, в р. Пур ПАУ представлены флуорантеном и пиреном, в водах озера – флуорантеном, в р. Ям-совей обнаружено невысокое содержание фенантрена. Несмотря на то, что эти соединения обычно присутствуют в нефтяных системах, отсутствие среди них алкилированных гомологов вызывает сомнение в нефтяном генезисе этой группы УВ.

ПВ Пуровского района отличаются от вод КрК повышенным содержанием КОС, генезис которых может быть не связан с нефтью и нефтепродуктами. В составе КОС идентифицированы: фталаты и ЭБК, имеющие преимущественно антропогенное происхождение, насыщенные и ненасыщенные ЖК, их эфиры (метиловые, изопропиловые и длинноцепочечные), которые могут быть как биогенного, так и антропогенного генезиса, а также стероиды и фитон, источником которых служат преимущественно растительные остатки.

Сопоставление содержания отдельных групп КОС и УВ потенциально нефтяного генезиса показывает отсутствие какой-либо связи между ними, хотя максимальное содержание нефтяных циклогексанов и гопанов отмечено в водах с повышенным содержанием большинства идентифицированных КОС (р. Пур). Возможно, это обусловлено гидрохимическими и гидрологическими факторами, характеризующими этот водоток и способствующими сохранности в нем органических соединений.

Наличие перечисленных групп соединений отличает воды этого региона от вод севера КрК, в которых обнаружены только невысокие концентрации *n*-алканов. Видимо, в районе, где в недрах присутствуют залежи нефти, загрязнение поверхностных вод нефтяными компонентами происходит не только за счет единовременных разливов, как в случае КрК, а также за счет постоянного поступления в результате их просачивания из недр.

Таким образом, в поверхностных водах нефтедобывающего Пуровского района ЯНАО, в отличие от КрК, в составе поллютантов нефтяного генезиса присутствуют, наряду с *n*-алканами, ЦГ, гопаны и ПАУ. Выявлены высокие концентрации КОС. Максимальное суммарное содержание нефтяных компонентов и КОС обнаружено в р. Пур, воды которой аккумулируют загрязнения, поступающие из ее многочисленных притоков.

В пятой главе рассматривается состав и распределение ПАУ, источники и характер их поступления в водные объекты территорий севера Красноярского края и Пуровского района ЯНАО.

ПАУ представляют опасность для окружающей среды, так как способны аккумулироваться в природных объектах, сохранять свойства и структуру в течение долгого периода, устойчивы к трансформации. Что позволяет идентифицировать характер и источник их происхождения.

Исследования по изучению ПАУ в объектах окружающей среды (воде, ДО и, в основном, в почвах) показали, что основные представители петрогенных ПАУ (нефтяное загрязнение) содержат два и три ароматических кольца в молекуле (Xing-hong et al., 2006; Халиков 2018). Пирогенные ПАУ – это высокомолекулярные ПАУ (ВМ ПАУ) с 4–6 ароматическими кольцами (Morillo et al., 2007; Опекунов и др., 2015; Хаустов 2019). Содержание отдельных представителей ПАУ в поверхностных водах и ДО КрК и Пуровского района ЯНАО определено методом ВЭЖХ.

Суммарное содержание ПАУ в поверхностной воде Красноярского края изменяется от 0,15 до 0,37 мкг/л (рисунок 10 А). На долю низкомолекулярных ПАУ, представленных би- и трициклическими структурами, приходится в среднем 78 % отн. от всех идентифицированных ПАУ, что указывает на преимущественный вклад нефтяной составляющей. Среди низкомолекулярных ПАУ преобладают нафталин, флуорен и фенантрен, среднее содержание которых составляет 0,02 мкг/л, 0,08 мкг/л и 0,12 мкг/л, соответственно. Среди высокомолекулярных ПАУ (рисунок 10 Б) доминирует флуорантен, источником поступления которого являются пиролитические процессы и выбросы автотранспорта. В образцах его содержится 0,02 мкг/л (2В), 0,04 мкг/л (3В), 0,005 мкг/л (5В) и 0,04 мкг/л (8В). Средние значения содержания пирена и хризена, составляет 0,01 мкг/л и 0,008 мкг/л, соответственно. Они поступают в природные объекты в результате процессов горения.

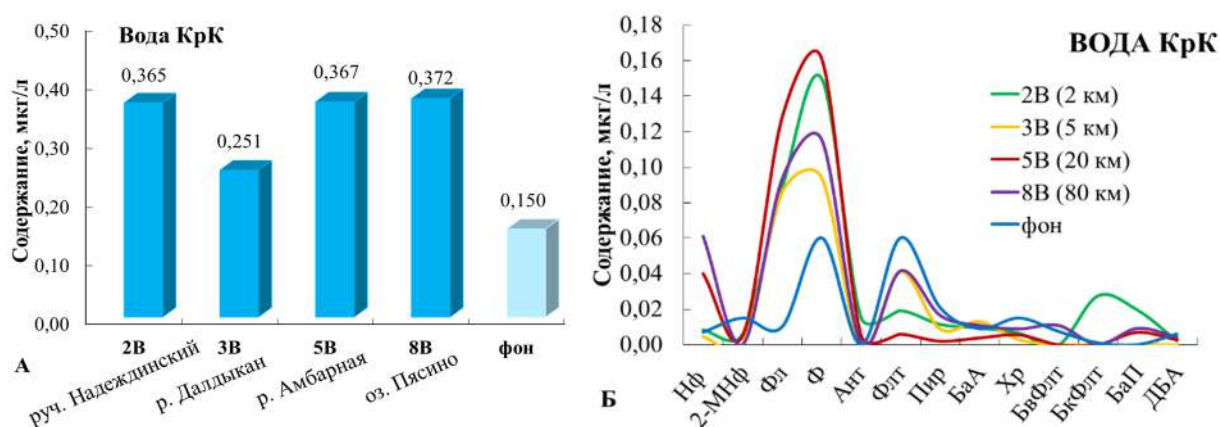


Рисунок 10 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в поверхностной воде по мере удаленности от разлива ДТ в КрК

Содержание бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и дибенз(а,һ)антрацена, которые могут указывать на выбросы автотранспорта, во всех образцах варьируют в среднем от 0,002 до 0,009 мкг/л.

ДО являются адсорбентами и участвуют в процессе обмена в системе «вода – донные отложения», поэтому могут выступать в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения. Верхний слой ДО (около 1 см) служит

характеристикой годового процесса их накопления. Содержание ПАУ в ДО Красноярского края по мере удаленности от разлива ДТ уменьшается и изменяется в интервале от 5,22 до 0,36 мкг/г (рисунок 11).

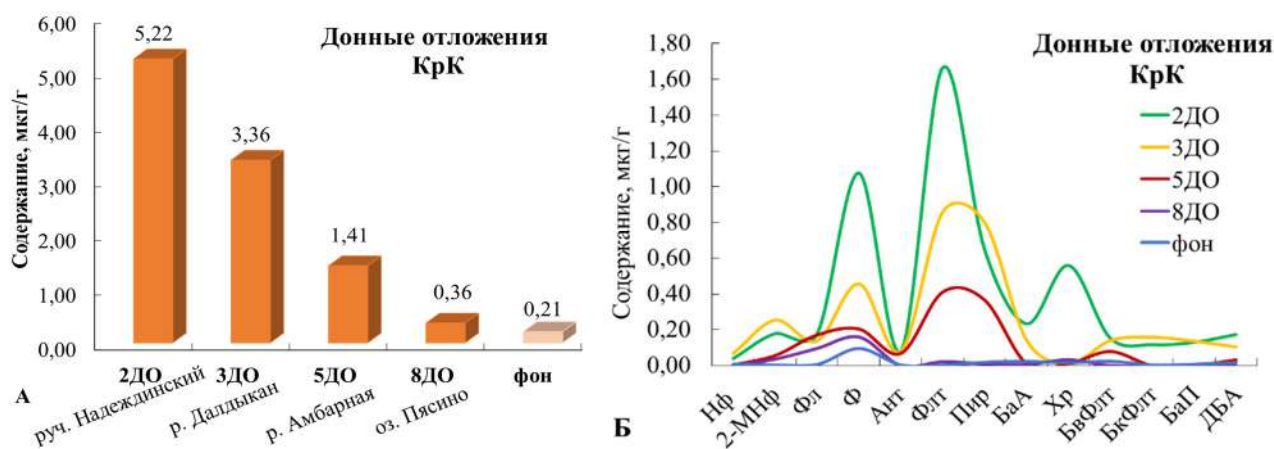


Рисунок 11 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в донных отложениях по мере удаленности от разлива ДТ в КрК

Распределение содержания НМ и ВМ ПАУ по изучаемой территории аналогично с распределением суммарного содержания ПАУ, которое показывает закономерное уменьшение по мере удаленности от разлива ДТ данных веществ. Среди НМ ПАУ, указывающих на нефтяной генезис, в донных отложениях КрК преобладают 2-метилнафталин и фенантрен, содержание которых составляет в среднем для всех образцов 0,11 мкг/г и 0,40 мкг/г, соответственно.

В ДО КрК содержание ВМ ПАУ, отражающих вклад пирогенных источников поступления, варьирует в пределах от 0,07 до 3,67 мкг/г, а доля их составляет от 19 до 70 % отн. от суммы всех идентифицированных ПАУ. Максимальная концентрация, относительно фонового участка, установлена в 2 км от разлива в образце 2ДО. В составе преобладают флуорантен (1,66 мкг/г), пирен (0,65 мкг/г) и хризен (0,56 мкг/г). Содержание бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и дибенз(а,һ)антрацена колеблется в интервале от 0,07 мкг/кг до 0,09 мкг/кг по всей изучаемой территории КрК.

Содержание ПАУ в ПВ Пуровского района ЯНАО (от 0,27 мкг/л до 1,10 мкг/л) в среднем почти в 9 раз выше, чем в КрК, на фоновом участке в 2 раза (рисунок 12). Преобладание низкомолекулярных ПАУ в образцах вод с территории Пуровского района отмечено в озере и р. Ям-совей, где выявлены высокие концентрации нафталина, 2-метилнафталина, фенантрена. Среди ВМ ПАУ преобладает флуорантен, образующийся в основном в результате пирогенных процессов (сжигание нефти, дров, угля, автомобильного топлива), его среднее содержание во всех исследуемых объектах Пуровского района составляет 0,22 мкг/л.

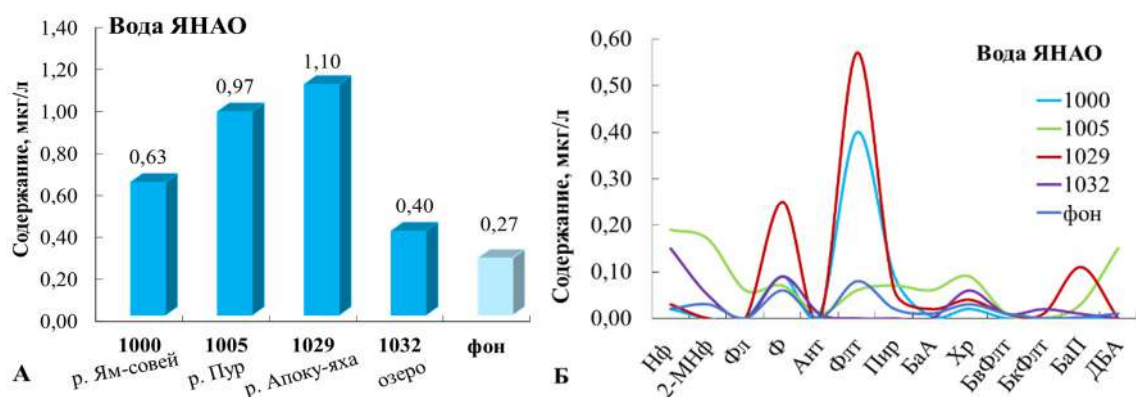


Рисунок 12 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в поверхностной воде Пуровского района ЯНАО

Высокая концентрация флуорантена, относительно фонового участка, обнаружена в р. Пур (0,40 мкг/л) и в р. Апоку-яха (0,57 мкг/л). Содержание бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и дибенз(а,һ)антрацена колеблется в интервале от 0,01 мкг/л до 0,15 мкг/л по всей изучаемой территории Пуровского района, максимальное содержание зафиксирована в р. Ям-совей.

В ДО территории Пуровского района ЯНАО концентрация ПАУ варьируется от 1,50 до 19,44 мкг/г (рисунок 13), что почти в 4 раза выше, чем в ДО КрК.

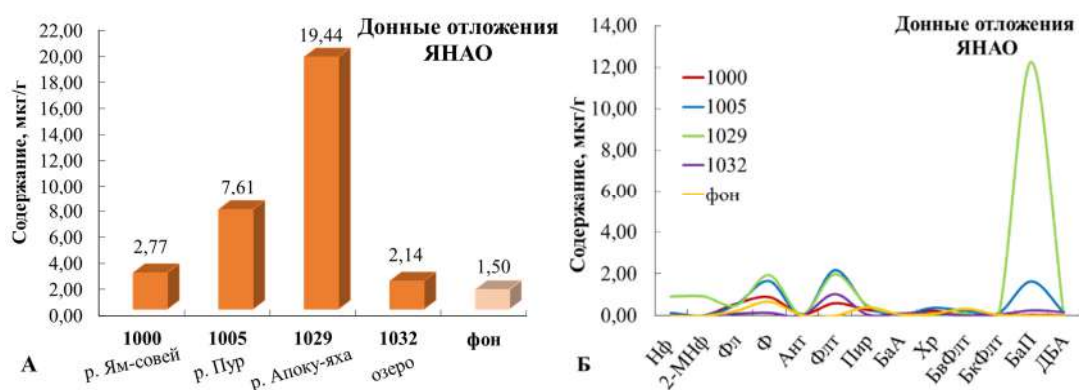


Рисунок 13 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в ДО ЯНАО

Низкомолекулярные ПАУ в ДО выявлены в небольших количествах, их доля составляет в среднем 23 %, основная часть приходится на ВМ ПАУ. Среди НМ ПАУ в ДО преобладают флуорен и фенантрен, максимальное содержание определено в р. Пур, наименьшее наблюдается в озере. Среди ВМ ПАУ доминируют флуорантен (1,16 мкг/г), хризен (0,16 мкг/г) и бенз(а)пирен (3,55 мкг/г), остальные ВМ ПАУ варьируются от 0,06 до 0,19 мкг/г.

Известно, что наиболее канцерогенным веществом является бенз(а)пирен, для которого установлено значение ПДК, в питьевых водах оно составляет 0,01 мкг/л, для ДО и почв значение ПДК не регламентируется. Одним из источников бенз(а)пирена считаются нефтешламы, состоящие из нефтепродуктов и механических примесей, которые могут

поступать со сточными водами и из взвесей воздуха. В водных образцах КрК содержание бенз(а)пирена изменяется по мере удаленности от разлива неравномерно. Максимальная концентрация зафиксирована в 2 км от разлива ДТ (2В) и составляет 0,02 мкг/л, что выше нормы ПДК. В остальных образцах воды с данной территории значение ПДК не превышено. Для образцов воды ЯНАО содержание бенз(а)пирена превышает ПДК в реках Апоку-яха и Ям-совей. Содержание бенз(а)пирена в исследуемых ДО, как и в ПВ, распределяется неравномерно.

На основе полученных данных о составе ПАУ изучаемых образцов КрК и ЯНАО рассчитана степень канцерогенности с использованием коэффициента опасности ПАУ ($K_{\text{ПАУ}}$):

$$K_{\text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^n (I_{t_i} \times C_i), \text{ где } I_{t_i} - \text{индекс токсичности индивидуального ПАУ,}$$

выраженный в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз(а)пирена; C_i – концентрации ПАУ в донных отложениях, мкг/кг. Результаты расчета коэффициента опасности представлены на рисунке 14.

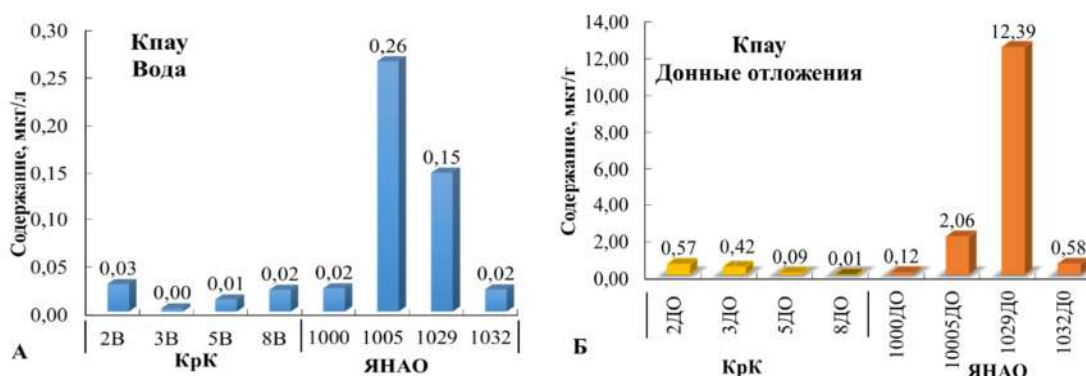


Рисунок 14 – Коэффициент опасности ПАУ в поверхностных водах (А) и донных отложениях (Б)

Низкий коэффициент опасности установлен для образцов воды (2В, 3В, 5В, 8В, 1000, 1032) и донных отложений (2ДО, 3ДО, 5ДО, 8ДО, 1000ДО, 1032ДО). Высокие величины $K_{\text{ПАУ}}$ определены в р. Пур и р. Ям-совей как в воде, так и в ДО. В образцах КрК данный показатель не высок, по сравнению с объектами ЯНАО, в ДО уменьшается по мере удаленности от разлива ДТ. Применение данного коэффициента позволяет сгруппировать содержание всех идентифицированных ПАУ в одно значение, облегчая сравнительный анализ по степени загрязненности объектов исследования. Проведенная экологическая оценка, основанная на расчетах коэффициента опасности, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения в водных объектах ЯНАО и невысокого уровня в водных объектах Красноярского края.

Критерием идентификации происхождения ПАУ является соотношение отдельных ПАУ (Хаустов и др., 2017; Yunker et al., 2002). По содержанию индивидуальных ПАУ предложены коэффициенты и индикаторные соотношения, подтверждающие источник их происхождения. Наиболее широко распространены следующие соотношения: флуорентен/(флуорентен+пирен) – С1 и бенз(а)антрацен/(бенз(а)антрацен +хризен) – С2.

Для проверки применимости предложенных соотношений, нами были проведены эксперименты по моделированию поступления в дистиллированную воду ПАУ из ДТ (НП) и древесного угля (УГОЛЬ). В результате этого эксперимента, зафиксирован переход отдельных ПАУ в водную фазу, определено их содержание и рассчитаны коэффициенты С1 и С2. Нанесение полученных значений, а также величин этих соотношений, рассчитанных для вод и ДО севера КрК и ЯНАО, на диаграммы, предложенные в работе (Ширапова и др., 2013), показало согласованность положения модельных точек соответствующим областям диаграммы и разнородность ПАУ в природных объектах (рисунок 15).

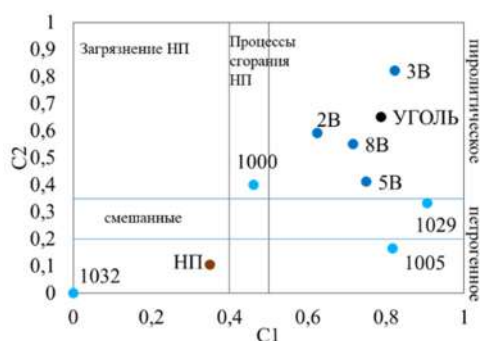


Рисунок 15 – Диаграммы соотношений С1 и С2 для образцов КрК и ЯНАО в природной воде

По результатам рассчитанных соотношений видно, что поступающие в водную среду ПАУ из антропогенных петрогенных источников (разливы нефти и нефтепродуктов) наблюдаются в озере (1032), из природных петрогенных (просачивание и притоки нефти) в реке Пур, из природных пирогенных (пожары и трансформация растительного вещества) в водах КрК, смешанный в реках Япыху-яха и Ям-совей. Полученные расчетные данные в целом согласуются с реальными

вероятными источниками поступления ПАУ. Аналогичным образом были рассчитаны соотношения С1 и С2 для ДО исследованных объектов КрК и ЯНАО. Анализ полученных данных показал несогласованность соотношения этих соотношений с реальными возможными причинами поступления ПАУ в ДО на этих территориях.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в воды Красноярского края ПАУ поступали из пирогенных источников. Для вод ЯНАО источник ПАУ как антропогенный, так и природный, что согласуется с реальной картиной. Впервые проведена экологическая оценка состояния ряда водных объектов из зоны промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений и при одноразовом разливе нефтепродуктов, основанная на расчетах коэффициента опасности. Показан высокий уровень хронического загрязнения водных объектов ЯНАО, по сравнению с объектами севера Красноярского края.

ВЫВОДЫ

1. В результате разлива дизельного топлива на севере Красноярского края в донных отложениях и прибрежных почвах водотоков на расстоянии до 30 км от места его разлива выявлены характерные для этого дизельного топлива органические соединения: *n*- и *i*-алканы, *n*-алкилбензолы и *n*-алкилциклогексаны, триметилалкилбензолы с заместителем изопреноидного строения, нафталины, фенантрены, флуорантен, пирен, стераны и гопаны. Их максимальное содержание зафиксировано вблизи разлива и на 20 км ниже по течению реки возле бон. На удалении 50 км и больше (в озере) следы дизельного топлива присутствуют только в донных отложениях и отсутствуют в прибрежных почвах. Поверхностные воды характеризуются невысоким содержанием нефтяных поллютантов, представленных только *n*-алканами. Циклические соединения в водах не обнаружены.

2. Эксперименты, моделирующие распределение органических соединений в системе дизельное топливо–вода–осадок, впервые показали, что присутствующие в дизельном топливе *n*-алканы, *n*-алкилбензолы, триметилалкилбензолы, циклогексаны и гопаны частично переходят в водную и минеральную фазы. При этом доля компонентов, сорбированных породой выше, чем присутствующих в водной фазе. В воде и породе сохраняется характерное для дизельного топлива преобладание *n*-алканов, но в более высоком относительном содержании (до 67 %), чем в дизельном топливе. Перешедшие в воду и сорбированные породой *n*-алканы, *n*-алкилбензолы, триметилалкилбензолы и циклогексаны отличаются большими значениями средней молекулярной массы по сравнению с присутствующими в дизельном топливе, а гопаны характеризуются более узким набором и отсутствием соединений с $C_n > C_{30}$. Величина отношения пристана к фитану в дизельном топливе при переходе в водную и минеральную фазы возрастает, в среднем на 15 %, а K_i , снижается в среднем на 8 %.

3. Впервые показано, что при перемещении нефтепродуктов в водотоке преимущественное загрязнение ими прибрежной почвы, по сравнению с аккумуляцией в донных отложениях, происходит в зонах смены гидрологического режима (слияния двух рек и впадения реки в озеро). На остальных участках содержание загрязняющих компонентов дизельного топлива в системе вода–донные отложения–почва больше в донных отложениях, так как они сохраняют от трансформации накопленные соединения, в то время как в воде и почве нефтяные компоненты более подвержены процессам изменения (миграция, испарение, биодegradация).

4. В поверхностных водах нефтедобывающего Пуровского района ЯНАО, в отличие от Красноярского края, наряду с поллютантами нефтяного генезиса: *n*-алканами, циклогексаны, гопанами и полициклическими ароматическими углеводами, присутствуют в

высоких концентрациях кислородорганические соединения, которые могут иметь различную природу (биогенную и антропогенную), а также соединения, продуцированные водными организмами. Максимальное суммарное содержание нефтяных компонентов и кислородорганических соединений обнаружено в р. Пур, воды которой аккумулируют загрязнения, поступающие из ее многочисленных притоков.

5. Анализ распределения полициклических ароматических углеводородов, позволяющих классифицировать нефтяные загрязнения на природные и антропогенные, показал, что полициклические ароматические углеводороды в воды Красноярского края поступают из пирогенных источников, а в воды ЯНАО они поступают как из антропогенных, так и из природных источников. Впервые проведенная экологическая оценка состояния водных объектов, основанная на расчетах коэффициента опасности полициклических ароматических углеводородов, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения ЯНАО и невысоком уровне – водных объектов Красноярского края.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Russkikh, I. Effect of emissions of oil refineries on the composition of organic components of snow and soil covers / I. Russkikh, E. Strel'nikova, P. Kadychagov, O. Serebrennikova, and N. Volkova (Mukhortina) // AIP Conference Proceeding. – 2019. – V. 2167. – 020299.

2. Krasnoyarova, N. A. Characteristic features of the hydrocarbon composition of oils from the Nenets Autonomous Okrug / N. Krasnoyarova, O. Serebrennikova, and N. Volkova (Mukhortina) // AIP Conference Proceeding. – 2020. – V. 2310. – 020166.

3. Ivanova, I. Major-Ion Chemistry and Quality of Water in Rivers of Northern West Siberia / I. Ivanova, O. Savichev, N. Trifonov, Y. Kolubaeva, N. Volkova (Mukhortina) // Water. – 2021. – V. 13. – 3107.

4. Красноярова, Н. А. Состав и распределение углеводородов и гетероорганических соединений нефтей ненецкого автономного округа / Н. А. Красноярова, О. В. Серебренникова, Н. А. Волкова (Мухортина) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29, № 2. – С. 153 – 158.

5. Волкова (Мухортина), Н. А. Распространение в донных отложениях и почве арктической территории компонентов дизельного топлива после разлива / Н. А. Волкова (Мухортина), О. В. Серебренникова, И. В. Русских, Н. А. Красноярова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31, № 2. – С. 171 – 178.

6. Волкова (Мухортина), Н. А. Концентрации и источники полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек северных нефтегазодобывающих территорий Западной Сибири / Н. А. Волкова (Мухортина), И. С. Иванова, Д. А. Соколов, Ю. В. Колубаева, Д. И. Чуйкина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334, № 4. – С. 135 – 148.