

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Минаев Николай Дмитриевич

**ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ЗАГРЯЗНЁННЫХ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ НА
ТЕРРИТОРИИ САМОТЛОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Специальность 25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

Диссертация

На соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

профессор, д.т.н. А. В. Нехорошева

Ханты-Мансийск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Современное экологическое состояние водных объектов отдельных гидрографических районов Российской Федерации	11
1.2. Типизация исследований донных отложений озёр России и Западной Сибири	14
1.3. Классификации донных отложений озёр.....	17
1.4. Углеводороды нефти и их химическое сродство к природным объектам.....	25
1.4.1. Характеристика основных классов углеводородов	25
1.4.2. Проблема определения нефтяных загрязнений донных отложений водных объектов.....	27
1.5. Методы мониторинга нефтяных загрязнений донных отложений водных объектов	36
1.5.1. Методы спектрального анализа определения содержания нефтепродуктов	36
1.5.2. Методы хроматографического анализа определения содержания нефтепродуктов.....	40
1.6. Рекультивация и восстановление техногенно нефтезагрязнённых озёр	43
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1. Физико-географическая и экологическая характеристика района.....	47
2.1.1. Климат	52
2.1.2. Основные источники загрязнения исследованных водных объектов.....	54
2.2. Методы исследования.....	62
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	69
3.1. Результаты исследования	69
3.2. Обоснование групп-веществ индикаторов нефтяного загрязнения	69
3.3. Обоснование схемы гидрохимического мониторинга.....	86
3.3.1. Характеристика исследованных водных объектов	87
3.3.2. Обоснование внутригодовой периодичности отбора проб.....	91
3.3.3. Обоснование выбора метода анализа.....	91
3.3.4. Схема гидрохимического мониторинга	91
3.4. Способ очистки донных отложений и рекомендации по рекультивации и восстановлению техногенно нефтезагрязнённых озёр.....	95
ВЫВОДЫ.....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	118
ПРИЛОЖЕНИЕ А	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	141

ПРИЛОЖЕНИЕ В	145
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	178

Введение

Актуальность темы исследования. На протяжении последних десятилетий Ханты-Мансийский автономный округ – Югра (ХМАО-Югра) остаётся важнейшим активно развивающимся промышленным регионом Российской Федерации. По данным департамента недропользования и природных ресурсов ХМАО-Югры, в 2017 г. доля Югры в общероссийской добыче нефти составила 43 %.

Территория ХМАО-Югры представляет слабодренированную плоскую равнину, занятую обширными болотами и озёрами. В округе насчитывается около трехсот тысяч озёр, связанных в единую гидрографическую сеть, наблюдение за экологической ситуацией которых ведётся в пунктах мониторинга поверхностных вод.

Углеводородные загрязнения являются одним из основных негативных факторов, оказывающих антропогенное влияние на водные экосистемы в районах добычи нефти и газа. В то же время определённая часть углеводородных соединений поверхностных и подземных вод формируется за счёт поступления органических соединений из окружающих почво-грунтов и пород, т.е. имеет естественное происхождение. Таким образом, классификация загрязнённых водоёмов по оценке содержания нефтепродуктов с учётом уровня фоновой концентрации углеводородов (УВ) требует детального исследования воды и донных отложений с применением информативных методов анализа. Донные отложения водоёмов представляют собой конечный этап миграции загрязняющих веществ, своеобразный коллектор, а потому и репрезентативный показатель общего экологического состояния.

До настоящего времени существует ряд методологических препятствий, мешающих исследованиям нефтяных углеводородов (НУВ) в донных отложениях. Одним из них является отсутствие утверждённых стандартов концентраций НУВ. Современные стандартные аналитические методы не позволяют отделять техногенные НУВ от естественных нефтеподобных УВ. Также высока изменчивость как количественного, так и качественного химического состава НУВ («пятнистость»), что часто приводит к серьезным ошибкам в интерпретации результатов анализа. В настоящее время при определении суммарного содержания нефтепродуктов в объектах окружающей среды широко применяется метод ИК-спектроскопии. Существенным недостатком этого метода является неспособность дифференцировать УВ на фоновые и техногенные. При этом вклад фоновых УВ в их суммарное содержание в почвах и донных отложениях увеличивается с повышением содержания в пробах органического вещества (ОВ). Поэтому для корректной оценки уровня нефтезагрязнения донных отложений с высоким содержанием ОВ в большей степени подходит хроматографический метод, в основе которого лежит определение содержания в почвах и донных отложениях

индивидуальных компонентов (чётных нормальных алканов с числом атомов углерода в молекуле от 14 до 22), присутствующих в нефтях, но отсутствующих или содержащихся в следовых количествах в природных объектах фоновых территорий. На определяемый в ходе исследования уровень нефтяного загрязнения донных отложений могут влиять биогенные УВ, высокое содержание которых характерно для водных объектов Югры.

Имеющиеся регламентирующие документы по контролю УВ в донных отложениях позволяют произвести определение структурно-группового состава и происхождения нефтяных компонентов ИК-спектрофотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами, а также определение массовой доли нефтяных компонентов в донных отложениях. В нормативной литературе (РД 52.24.505-2010, РД 52.24.609-2013) представлен ряд подходов и некоторый перечень маркеров, позволяющих выявлять техногенный путь поступления УВ в объекты окружающей среды: определение соотношения между суммами площадей n-алканов с нечётным числом углеродных атомов к чётным или отношения пристан/фитан, заметное преобладание на газовых хроматограммах n-алканов с нечётным числом углерода и др. Из-за отсутствия установленных для донных отложений предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) в обязательном порядке необходим отбор проб для определения фоновых концентраций УВ. В результате процесс гидрохимического мониторинга загрязнения донных отложениях нефтью и нефтепродуктами осложнён необходимостью применения внутренних стандартов и определения фоновых концентраций УВ. Однако многолетние исследования донных отложений водных объектов по оценке уровня загрязнения нефтью и нефтепродуктами, как правило, ограничиваются оценкой донных отложений в соответствии с критериями, характеризующими состояние донных экосистем, донных биотических сообществ и бентических сообществ поверхностных водных объектов и апробированными на других территориях. Особенности органогенных, органоминеральных и минеральных донных осадков водоёмов не учитываются. Поэтому при использовании данных гидрохимического мониторинга невозможно составить объективную оценку загрязнённости донных отложений и самого водоёма, что, в свою очередь, препятствует разработке эффективных мероприятий по охране и рациональному использованию водных ресурсов в зоне влияния источников нефтяного загрязнения (нефтедобывающих предприятий, объектов транспортировки нефти и нефтепродуктов и т.д.).

Таким образом, крайне важно определить набор соединений-маркеров, однозначно позволяющих установить происхождение УВ в донных отложениях водных объектов региона исследования – техногенное или биогенное, определить ориентировочный фоновый диапазон содержания нефтепродуктов техногенного происхождения в водных объектах с торфяными

донными отложениями, разработать схему гидрохимического мониторинга по оценке техногенного нефтяного загрязнения и предложить рекомендации по охране и улучшению состояния объектов исследования.

Объект исследования – поверхностные воды и донные отложения водоёмов на территории Самотлорского месторождения Нижневартовского района ХМАО-Югры.

Предмет исследования – уровень техногенного нефтяного загрязнения.

Степень разработанности. Активное исследование донных отложений озёр началось во второй половине XIX века. Значительный вклад в их изучение внесли П. А. Кропоткин, С. Н. Тюремный, В. Н. Сукачев, В. С. Доктуровский, В. Б. Шестакович, Д. В. Наливкин, Н. М. Книпович, Г. Ю. Верещагин, Н. В. Полонский, Б. В. Перфильев, В. А. Обручев, К. К. Гильзен, В. Н. Таганцев, Ф. К. Дриженко, Н. И. Демидова, М. И. Нейштадт и др. В последние десятилетия проблеме загрязнённости донных отложений водоемов тяжёлыми металлами, нефтью и нефтепродуктами, способам их очистки были посвящены труды Д. А. Субетто, В. Д. Страховенко, В. В. Дерягина, А. В. Масленниковой, Л. П. Паничевой, Т. А. Кремлевой, Т. В. Соколовой, А. В. Дерягина, В. Н. Удачина, Н. А. Белкиной, В. А. Даувальтера, Т. Л. Шпильмаковой, Д. В. Ивановой, Е. В. Осмелкина и др.

Цель исследования – оценка загрязнения нефтью и нефтепродуктами поверхностных вод и донных отложений водных объектов на территории Самотлорского месторождения Нижневартовского района ХМАО-Югры для обоснования структуры гидрохимического мониторинга этих веществ и разработки рекомендаций по обеспечению гидроэкологической безопасности территории и хозяйственных объектов, экономически эффективного и экологически безопасного водопользования в зоне воздействия объектов нефтедобывающей отрасли.

Достижение поставленной цели предусматривает решение следующих **задач**:

1. Провести анализ состояния поверхностных вод и донных отложений водных объектов на территории Самотлорского месторождения Нижневартовского района ХМАО-Югры по степени их загрязнения нефтью и нефтепродуктами. Выявить закономерности изменения концентрации данных веществ и основные источники их поступления.

2. Определить ориентировочный фоновый диапазон содержания нефтепродуктов в водных объектах с торфяными донными отложениями.

3. Разработать схему гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения донных отложений озёр в районах нефтедобычи, установить набор соединений-маркеров, позволяющих однозначно указать происхождение УВ и предложить рекомендации по охране и улучшению состояния объектов исследования.

4. Разработать способ рекультивации техногенно нефтезагрязненных озёр, критерии допустимой нагрузки на водные объекты в зоне воздействия предприятий нефтедобывающей отрасли.

Научная новизна:

1. Установлен ориентировочный фоновый диапазон содержания нефтепродуктов для озёр с торфяными донными отложениями в пределах от 0,6 до 4,7 г/кг. Значительная вариация фоновых значений определяется, в первую очередь, различием торфа по ботаническому составу и степени его разложения как по глубине залегания, так и латерально. При оценке возможного загрязнения техногенными УВ при освоении участка намечаемой деятельности эти значения следует принимать как фоновые.

2. Предложено использовать в качестве маркеров техногенного углеводородного загрязнения озёр с торфяными донными отложениями ванадий и никель, а также соотношения их концентраций (V/Ni) в качестве эффективных показателей для оценки уровней нефтяного загрязнения донных отложений до концентраций ниже 10 000 мг/кг.

3. Впервые выявлены группы соединений-маркеров техногенного нефтяного загрязнения для территории с большой однотипностью водных объектов, что позволяет однозначно устанавливать техногенное происхождение УВ в донных отложениях водных объектов и оценивать их уровень и особенности состава.

4. Обоснована и реализована схема гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения донных отложений в водных объектах с торфяными донными отложениями, определён комплекс оцениваемых параметров (особенности индивидуального состава УВ, наличие углеводородов-индикаторов, групповой состав нефти и нефтепродуктов).

5. Определен механизм процесса выделения высокотоксичных компонентов нефтяного загрязнения. Процесс избирательного растворения в циклогексане сопровождается соосаждением высокомолекулярных соединений нефти и увеличением подвижности капель нефтяного загрязнения, а снижение полярности образующейся фазы вследствие выпадения в осадок смолисто-асфальтеновых веществ приводит к увеличению адгезии к поверхности капель извлекающих агентов рекультивации.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработана и обоснована схема гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения донных отложений озёр в районах нефтедобычи.

В диссертационной работе представлены результаты исследований, которые являются базовыми для количественной оценки техногенного воздействия на донные отложения поверхностных водных объектов. Данные по химическому составу природных вод озёр

территории ХМАО-Югры, полученные в исследовательской работе, могут быть использованы профильным департаментом субъекта для оценки антропогенного влияния и уровня загрязнения донных отложений водных экосистем региона. Полученные результаты могут быть использованы для разработки регионального норматива предельно-допустимого уровня содержания нефти и нефтепродуктов в донных отложениях поверхностных водных объектов на территории Югры, а также для расчёта допустимых критических нагрузок НУВ на эти объекты соответствующими подразделениями нефтедобывающих компаний, которые отвечают за выполнение и контроль экологических нормативов при добыче. Усовершенствован метод очистки донных осадков от нефти и нефтепродуктов, который основан на способности молекулярного прилипания нефти и нефтепродуктов к поверхности раздела двух фаз – воды и воздуха на этапе размыва донных отложений с использованием водо-воздушной струи. Предложено внести изменения в технологический режим использования водо-воздушной струи, а именно: использовать углеводородную составляющую (н-гексан, циклогексан, изооктан либо смеси данных соединений) в газовой фазе. В результате будет происходить снижение вязкости нефти, увеличение подвижности капель нефтяного загрязнения и адгезии пузырьков воздуха к поверхности капель нефтяного загрязнения.

Методология и методы исследования. Для оценки состояния загрязнённых нефтью и нефтепродуктами поверхностных вод и донных отложений водных объектов на территории Самотлорского месторождения выполнялись полевые и лабораторные эксперименты с применением современных методов анализа: спектральных (определение содержания V, Ni и углеводородов в донных отложениях) и хромато-масс-спектрометрических, газохроматографических (определение УВ в донных отложениях). Расчет эмпирических зависимостей по оценке техногенного нефтяного загрязнения в донных отложениях производился с использованием параметрических критериев Фишера и Стьюдента.

Положения, выносимые на защиту:

1. Ранжирование донных отложений озёр в районах нефтедобычи по содержанию суммарных УВ в объединённых пробах донных отложений озёр по результатам ИК-спектрометрии с вариациями значений от 1 г/кг до 65 г/кг, по результатам хроматографического определения – от 0,5 г/кг до более 50 г/кг. Общее количество рангов нефтезагрязнённости озёр с учётом результатов количественного химического анализа методом ИК-спектрометрии и методом хроматографии составило 20. Результаты выполненных исследований методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС) позволили установить присутствие следов нефтезагрязнения даже в пробах с низким содержанием нефтепродуктов, что свидетельствует об информативности этого метода при гидрохимических исследованиях.

2. Ориентировочный фоновый диапазон содержания нефтепродуктов для озёр с торфяными донными отложениями от 0,6 до 4,7 г/кг и возможность его использования для гидрохимического мониторинга исходного состояния водных объектов при определении типа УВ, оценки уровня техногенного углеводородного загрязнения, особенностей состава и глубины проникновения.

3. Схема гидрохимического мониторинга нефтяных и нефтеподобных УВ в донных отложениях без применения внутренних стандартов, но с необходимостью определения набора соединений-маркеров техногенного происхождения УВ: нормальные и метилзамещенные алкилбензолы состава C₁₄-C₂₅, алкилфенантрены состава C₁₅-C₁₇, индекс нечетности n-алканов до C₃₄₍₃₅₎, вариабельность содержания никеля и ванадия (последнее только для объектов с концентрациями нефти ниже 10 000 мг/кг).

4. Предложен метод для очистки донных отложений от нефти и нефтепродуктов, основанный на способности молекулярного прилипания нефти и нефтепродуктов к поверхности раздела двух фаз – воды и воздуха на этапе размыва донных отложений с использованием водовоздушной струи с добавлением углеводородной составляющей в газовой фазе.

Степень достоверности результатов исследования. Определение гидрохимического состояния водных объектов проводилось на поверенном лабораторном оборудовании в аккредитованной лаборатории. Статистическая обработка результатов испытаний выполнялась с оценкой достоверности корреляционной связи получаемых зависимостей. Результаты исследований верифицировались по данным длительного полевого эксперимента.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности 25.00.27 – гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия, а именно:

п. 8. «Гидрохимическое состояние водных объектов суши в различных природных условиях, влияние хозяйственной деятельности на химическое загрязнение рек, прудов, озер и водохранилищ, формирование и изменение качества воды, закономерности процессов самоочищения и вторичного загрязнения природных вод, особенности смешения речных и морских вод».

п. 10. «Разработка научных основ обеспечения гидроэкологической безопасности территорий и хозяйственных объектов, экономически эффективного и экологически безопасного водопользования и водопотребления, планирования хозяйственной деятельности в областях повышенного риска опасных гидрологических процессов, защиты водных объектов от истощения, загрязнения, деградации, оптимальных условий существования водных и наземных экосистем».

Публикация и апробация результатов. Основные положения диссертации отражены в 13 работах, в том числе 5 – в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и в 1 патенте на изобретение. Результаты исследования докладывались на научных конференциях: Саранск, 2016; Москва, 2016; Тула, 2016; Ханты-Мансийск, 2016; Томск, 2017 (диплом I степени); Казань, 2017 (1 место в номинации «Творческое мышление года»); Ханты-Мансийск, 2017.

Внедрение результатов исследования. Результаты диссертационного исследования внедрены в производство ЗАО «Научно-исследовательский центр Югранефтегаз» от 28.05.2019 г., в учебный процесс ФГБОУ ВО «Нижевартовский государственный университет» от 29.05.2019 г., в производство ООО «Научно-исследовательский центр «СибГеоПроект» от 06.05.2019 г.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 185 наименований, в том числе на иностранном языке, и 6 приложений. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста и включает 18 рисунков и 34 таблицы.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Современное экологическое состояние водных объектов отдельных гидрографических районов Российской Федерации

Российская Федерация относится к числу стран, которые наиболее обеспечены водными ресурсами, сосредоточенными в озёрах, реках, ледниках, болотах, снежниках, подземных водах. Общий объём статических водных ресурсов России составляет приблизительно 88,9 тыс. км³ [1] пресной воды, значительная часть которой сосредоточена в подземных водах, озёрах и ледниках. Всего по территории Российской Федерации протекает свыше 2,5 млн. рек. Подавляющее большинство из них (94,9 %) имеют длину 25 км и менее. Число средних рек длиной от 101 до 500 км составляет 2 833 (0,1 %), число больших – 214 (0,008 %). Насчитывается более 2,7 млн. озёр с суммарной площадью водной поверхности 408,856 тыс. км². Большинство озёр (98 %) – небольшие (менее 1 км²) и мелководные (глубина 1-1,5 м), наиболее крупные озера – Ладожское, Онежское, Байкал, Ханка [2]. Динамические запасы водных ресурсов России составляют 4 258,6 км³ в год (более 10 % мирового показателя) [3], что делает Россию второй страной в мире по валовому объёму водных ресурсов после Бразилии [4].

На сегодняшний день актуальной проблемой является загрязнённость водных объектов нефтью и нефтепродуктами. Воздействие нефтегазовых объектов на окружающую среду проявляется на всех стадиях освоения, начиная со строительства объектов и скважин и заканчивая переработкой углеводородного сырья. Министр природных ресурсов и экологии Российской Федерации С. Е. Донской отметил, что число аварий на объектах нефтедобычи и транспортировки нефти ежегодно достигает порядка 25 тысяч инцидентов, в результате чего около 1,5 млн. тонн нефти поступает в окружающую среду [5].

По оценке С. Е. Донского, более чем в 80 % случаев аварийных ситуаций на объектах нефтедобычи загрязнению подвергается почва, в 17 % случаев – водные объекты [5].

В 2015 г. превышение 1 ПДК нефтепродуктами в поверхностных водах России изменялось в пределах 10,0 – 26,4 %. Самые высокие концентрации нефтепродуктов ежегодно отмечаются в Карском и Тихоокеанском гидрографических районах, где в 2015 г. отмечали их содержание в воде водных объектов в концентрациях, превышающих 10, 30, 50 и 100 ПДК, что в процентном соотношении составляло: превышение 10 ПДК – 2,9 - 2,8 %; 30 ПДК – 0,12 - 1,0 %; 50 ПДК – 0,03 - 0,60 %; 100 ПДК – 0,02 - 0,56 % соответственно [6].

В 2016 г. превышение 1 ПДК нефтепродуктами в поверхностных водах России изменялось в пределах 2,77 – 25,5 %. Наиболее высокие концентрации нефтепродуктов отмечали в Тихоокеанском гидрографическом районе, где в 2016 г. зафиксировали их содержание в воде

водных объектов в концентрациях, превышающих 10, 30, 50 и 100 ПДК, что в процентном соотношении составляло: превышение 10 ПДК – 2,8 %; 30 ПДК – 0,71 %; 50 ПДК – 0,60 %; 100 ПДК – 0,55 % [7].

В 2017 г. превышение 1 ПДК нефтепродуктами изменялось в поверхностных водах от 2,42 % в Балтийском гидрографическом районе до 29,8 % в Карском гидрографическом районе. Самые высокие концентрации нефтепродуктов в многолетнем плане отмечаются в Тихоокеанском гидрографическом районе, где наблюдали превышение 10, 30, 50 и 100 ПДК. В Карском гидрографическом районе отмечали единичные случаи превышения 30 ПДК, Баренцевском – 10 ПДК (рис. 1.1) [8].

В Карском гидрографическом районе наиболее напряжена экологическая обстановка в бассейне Оби, где большинство рек оцениваются водой 4-го класса, разрядов «а» и «б» («грязная»), число таких створов на реке Обь не изменилось и составляло 66 %, реке Тобол – 100 %. В бассейнах Тобола, Иртыша и в целом в бассейне Оби ряд створов на притоках по-прежнему характеризовался «очень грязной» водой 4-го класса качества, разрядов «в» и «г» и 5 - м классом качества («экстремально грязная» вода) [7].

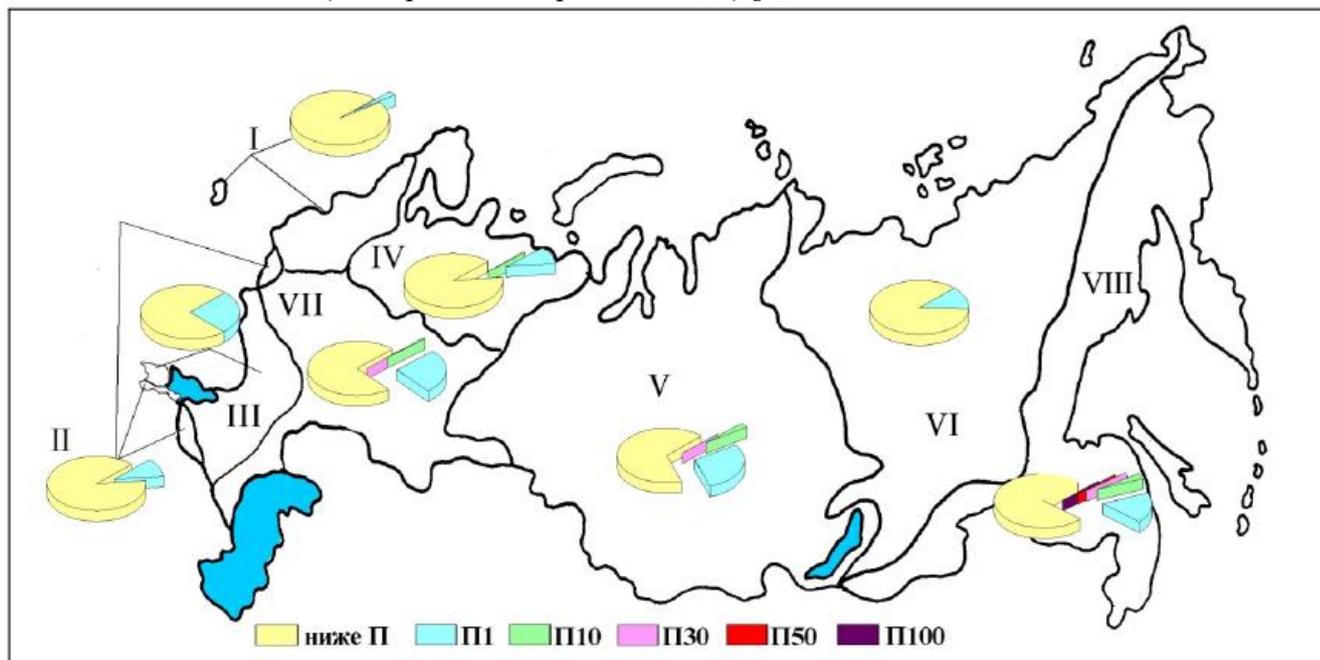


Рисунок 1.1 – Соотношение повторяемостей (П) концентраций нефтепродуктов разного уровня в поверхностных водах отдельных гидрографических районов Российской Федерации в 2017 г.

В 2017 году по сравнению с 2016 годом качество поверхностных вод улучшилось (в 11 створах с переходом из класса 4 «а» в класс 3 «б»). Характерными загрязняющими веществами являются соединения железа, меди, нефтепродукты, трудноокисляемые органические вещества (ОВ) (по химическому потреблению кислорода), соединения цинка, марганца, азот аммонийный.

Наблюдения проводились в 25 пунктах, 33 створах и 35 вертикалях.

Улучшение качества воды с переходом из класса 4 «а» в класс 3 «б» произошло в 11 створах: р. Обь – ниже г. Нефтеюганск, р. Обь – выше г. Сургута, р. Вах – с. Большетархово, р. Обь – д. Белогорье, р. Назым – с. Кышик, р. Конда – выше и ниже г. Урая, р. Иртыш – выше и ниже г. Ханты-Мансийска, р. Конда – с. Болчары р. Казым – д. Юильск, а с изменением разряда в пределах одного класса, произошло в створе р. Обь – выше пгт. Октябрьское [9].

В наибольшей степени влияние на уровень загрязненности вод ХМАО-Югры оказывают предприятия топливно-энергетического комплекса. Прежде всего это разливы и аварии, происходящие не только на кустовых площадках, но и на трубопроводах различного назначения: водоводах, межпромысловых и внутрипромысловых нефте - и газопроводах. Причинами столь высокой аварийности трубопроводов являются несовершенство технологий антикоррозийной защиты и сверхнормативная эксплуатация трубопроводов. Большинство аварий изношенных трубопроводов происходит в результате внешней и внутренней коррозии [10].

Наибольший уровень загрязнения характерен для поймы среднего течения Оби. Ухудшающаяся экологическая ситуация отрицательно сказывается на жизнедеятельности рыб. В настоящий момент 35 речных водоёмов в результате накопления УВ в биоценозах и загрязнения грунтов стали зонами чрезвычайно тяжёлых и необратимых экологических последствий. В результате освоения углеводородного сырья происходит интенсивное загрязнение земель ХМАО-Югры. Произошедший в Нефтеюганском районе в 2015 году крупный разлив нефти в результате прорыва нефтепровода является конкретным примером экстремально-высокого загрязнения вод. За первые сутки площадь загрязнения превысила 20 гектаров, а слой нефтяной эмульсии на водоёмах достиг нескольких сантиметров. Из кранов в домах местных жителей текла чёрная вода с характерным запахом. Сотрудники МЧС и десятки спецбригад были брошены на ликвидацию разлива нефти. Ими за сутки было собрано около 50 кубометров нефтесодержащей жидкости [11].

В 2016 году на 32 гидрохимических постах, находящихся рядом с населёнными пунктами и жителями, происходили наблюдения за состоянием поверхностных вод водотоков ХМАО-Югры. Данные наблюдения осуществлялись Ханты-Мансийским ЦГМС – филиалом ФГБУ «Обь-Иртышское УГМС». В рамках ведения локального экологического мониторинга существуют 1 653 пункта отбора проб в границах лицензионных участков недр. Концентрации нефтепродуктов – одни из основных веществ, загрязняющих водотоки округа в районах нефтедобычи, снизились с 2-3 ПДК до 0,5-0,8 ПДК, а среднее содержание хлоридов составляет лишь сотые доли ПДК. Этот факт подтверждается данными Гринпис России, которые указывают на то, что в реках (Лена, Печора, Енисей, Обь) нефтегазодобывающих регионов среднегодовой

вынос в Северный ледовитый океан нефтепродуктов уменьшается только по реке Обь. Превышения хлоридов до 1,5 ПДК и нефтепродуктов до 5 ПДК отмечаются на водоёмах и малых реках, которые расположены на территории «старых» месторождений, таких как Фёдоровское, Самотлорское, Приразломное, Малобалыкское, Правдинское. Лишь на 12 лицензионных участках из 278 зафиксировано систематическое превышение ПДК по нефтепродуктам. По данным на 2016 год было зафиксировано 3 случая экстремально-высокого и 6 случаев высокого загрязнения. Эти случаи были зафиксированы на гидрохимических постах государственной наблюдательной сети. Недостаток растворенного кислорода – 7 случаев на р. Обь, вблизи населенных пунктов Сытомино – 1 случай до 2,3 ПДК, Октябрьское – 6 случаев до 5 ПДК, марганца – 1 случай до 44 ПДК на р. Вах в с. Большетархово, и взвешенного вещества – 1 случай до 11,7 ПДК, на р. Иртыш в п. Горноправдинск. Высокое загрязнение вод во всех случаях связано с сезонными колебаниями концентраций загрязняющих веществ в периоды, когда отмечается наиболее низкий уровень воды: зимняя; осенняя межень; и питание рек осуществляется только грунтовыми водами, а также в период начала половодья при интенсивном смыве загрязнителей с водосборных площадей и таянии снежного покрова [12].

1.2. Типизация исследований донных отложений озёр России и Западной Сибири

Проблема химического состава поверхностных слоёв земной коры под влиянием антропогенного воздействия является одной из самых важных в вопросах гидрохимии и геоэкологии. Водные системы являются коллекторами всех видов загрязнения, и их компоненты – донные отложения являются носителями данных о движении потоков веществ в экосистеме, о геохимических, климатических, экологических условиях, существовавших в самом водоёме и на водосборе, о современном экологическом состоянии воздушной и водной сред [13]. Донные отложения малых озёр депонируют многие загрязняющие вещества, поэтому могут рассматриваться и в качестве информативного показателя качества вод, и в качестве источника вторичного загрязнения [14]. Малые озёра Западной Сибири имеют специфические особенности формирования химического состава донных отложений вследствие значительной протяженности территории от побережья Северного Ледовитого океана в глубь материка и однообразия рельефа Западной Сибири. По этой причине поведение техногенно-внесенных веществ в водных системах региона имеет свою специфику, что проявляется и в их большей токсичности вследствие низкой скорости преобразования и трансформации, а также скромного видового состава водных экосистем Западной Сибири по сравнению с другими регионами Российской Федерации.

Длительная эксплуатация на территории региона нефтегазовых месторождений привела к сложной экологической обстановке. В настоящее время одним из актуальных направлений исследования водных систем и их донных отложений являются исследования, посвященные вопросу поиска новых подходов к оценке качества поверхностных вод природно-техногенных систем [15]. Уже с середины 19 века появляются научные исследования в области донных отложений озёр. На данном этапе изучения донных отложений весомый вклад в науку внесли П. А. Кропоткин, Н. М. Книпович, В. Н. Сукачев, В. С. Доктуровский, С. Н. Тюремный, Д. В. Наливкин, Б. В. Перфильев, В. Б. Шестакович, М. И. Нейштадт, Г. Ю. Верещагин, Н. В. Полонский, В. А. Обручев, К. К. Гильзен, В. Н. Таганцев, Ф. К. Дриженко, Н. И. Демидова и др.

Современные донные отложения являются важным компонентом водных бассейнов, средой обитания для бентосных форм организмов, а также в них происходит аккумуляция загрязняющих веществ, являющихся потенциальными источниками вторичного загрязнения [16].

Но в последние годы в исследованиях большое внимание уделяется проблеме загрязненности донных отложений конкретными загрязнителями, такими как нефть и нефтепродукты, тяжёлые металлы, способы очистки от них водоёмов, снижения нагрузки на системы. В 1984 г. учёный Л. Хакансон констатировал, что одним из важных направлений водной экотоксикологии и программ контроля загрязнения поверхностных вод является изучение донных отложений [17]. Исследованием данной проблемы занимались Д. А. Субетто, Е. В. Осмелкин, В. Д. Страховенко, А. В. Дерягин, Т. Л. Шпильмакова, Д. В. Иванова, Н. А. Белкина, В. А. Даувальтер, В. Н. Удачин, Л. П. Паничева, Т. А. Кремлева, В. В. Дерягин, А. В. Масленникова, Д. С. Воробьев и др. [18-37].

Начиная с 2002 г. и по сегодняшний день проводились исследования донных отложений озёр России. Нами были систематизированы данные этих исследований. В таблице 1 представлены результаты по изучению донных отложений сотен озёр таких регионов, как Южный Урал, Средний Урал, Западная Сибирь, Восточная Сибирь и др., чему были посвящены работы более 100 исследователей и учёных [38] (приложение А).

В руководстве по оценке качества воды при мониторинге биоты, отложений и воды (ЮНЕСКО, ВОЗ, ЮНЕП в 1992 г.) по вопросу исследования системы «вода – донные отложения» особо подчеркивается, что «ни одна программа исследования водного объекта не должна исключать изучение донных отложений. Программы исследований должны включать в себя отбор проб донных отложений и их анализ в максимальном объёме, насколько позволяют средства и квалификация сотрудников. Для осуществления полной программы наряду с

химиком-экологом требуется квалифицированный учёный-специалист в области изучения донных отложений, чтобы оптимизировать план исследований, его выполнение и интерпретацию полученных данных» [23]. Объектами исследования по проблематике нефтезагрязненности донных отложений озёр чаще всего являлись озёра на территории Западной Сибири. Наиболее значимые работы по обследованной территории региона и количеству анализируемых параметров исследований принадлежат Л. П. Паничевой, С. С. Волковой, Т. А. Кремлёвой [39]. Они обследовали 22 малых фоновых озера, находящиеся в Западной Сибири. Направленность их исследований заключалась в определение степени загрязнённости донных отложений фоновых озёр нефтепродуктами. Как отмечают авторы, обусловленная атмосферной и водной миграцией концентрация нефтепродуктов в донных отложениях малых фоновых озёр может быть выше, чем в воде, в 218÷24667 раз.

Изучением вопроса о технологиях биологического очищения донных отложений озёр от нефти и нефтепродуктов занималась группа учёных. В частности, в работе [40] Д. С. Воробьева, Ю. А. Носкова, О. Э. Мерзлякова, Ю. А. Франка, С. П. Кулижского был представлен способ очистки донных отложений водоёмов от нефти и нефтепродуктов, основанный на концепции минимизации экологического ущерба при проведении очистных работ, в результате которого выполняется очистка поверхностных вод и субаквальных почв. Учёные представили устройство для осуществления рассматриваемого способа. В результате проведенных работ в субаквальных почвах содержание нефти было снижено в 35–40 раз с остаточным содержанием нефти 0,40–0,45 г/кг. Предложенную учёными установку по очистке поверхностных вод и субаквальных почв можно доставлять вездеходным транспортом в труднодоступные районы. Также данная установка характеризуется мобильностью.

По итогам проведенного анализа исследований по проблематике изучения загрязненности донных отложений водных объектов на современном этапе следует констатировать, что многие химические, биологические, физические факторы влияют на способность донных отложений накапливать и концентрировать техногенно-внесённые вещества. Но именно исследование химических факторов необходимо для дифференциации донных отложений, имеющих сходные (типичные) химические свойства, и для оценки биодоступности техногенно-внесённых веществ. На образование различного рода смесей, ассоциатов с компонентами донных отложений (поровая вода, сульфиды, карбонаты, органический материал и т.д.) и процессы преобразования и трансформации форм загрязняющих веществ в донных отложениях (адсорбция, комплексообразование, вовлечение внутрь минеральной решетки, диффузия и т.д.) влияет химический состав водного объекта и его компонентов.

1.3. Классификации донных отложений озёр

На озёрных экосистемах отрицательно сказывается накопление загрязняющих веществ в донных отложениях. В этой связи необходимо ознакомиться с классификациями донных отложений озёр. Данным вопросом занимались такие учёные, как Г. Пост, Р. Лаутерборн, А. Н. Подопличко, В. В. Алабашев, К. К. Гильзен, Г. Потонье, О. Ф. Якушко, И. Меркт, Г. Люттинд, Г. Лундквист, С. И. Кузнецов, Е. М. Титов, Г. Шнееклот, В. П. Курдин, Н. М. Страхов и др.

С точки зрения И. И. Томилиной, способность донных отложений в зависимости от их типа, структуры и физико-химического состава аккумулировать загрязняющие вещества может быть различной. Аккумулирующая способность грунтов в значительной степени зависит «от размеров входящих в их состав частиц и содержания в них ОВ» [41].

Учёными за существующий период исследований отложений озёр были предложены классификации по химическому составу с учётом содержания различных элементов – ОВ, железа, марганца, карбонатов, силикатов, по гранулометрическому составу [42], по содержанию НУВ, по морфологическим признакам.

Г. Постом была разработана первая классификация озёрных отложений в 1862 г. Г. Пост классифицировал озёрные отложения по характеру их происхождения на две группы: на «дью» – аллохтонные илы и «гиттии» – отложения автохтонного характера. Позднее немецким учёным Р. Лаутерборном была дополнена классификация Г. Поста добавлением в неё группы «сапропели» – отложения с запахом сероводорода.

Первая отечественная классификация озёрных отложений в 1902 г. была предложена русским этнографом и учёным-микробиологом К. К. Гильзеном. Он выделял «перегнойные илы» с большим содержанием ОВ малого удельного веса и тонкого механического состава; «торфяно-растительные» илы с высоким содержанием ОВ и большим количеством макрофитов; «подспавленный или растительно-перегнойный ил», характеризующийся высоким содержанием ОВ и большим содержанием разлагающейся моховой слявы [43].

В начале XX века Г. Потонье была предложена классификация органических озёрных отложений. Им было выделено три группы: сапропелиты, сапропелевые земли и чистые сапропели [44]. По его мнению, «сапропелиты» – сильно минерализованные отложения, которые подразделены им по содержанию минеральных компонентов на известковые, железистые, диатомовые и сапропелитовый песок, а «сапропели» представляют собой вязкие тонкодисперсные осадки с содержанием ОВ 25-90 % [43].

Г. Лундквист в 1927 году представил более подробную классификацию озёрных илов. Он выделил пять классов озёрных отложений на основании качественного состава, содержания и структуры минеральных компонентов, количества органических включений.

Позднее многие учёные усовершенствовали классификацию Г. Лундквиста. В их числе был С. И. Кузнецов, который заменил иностранные не нашедшие широкого употребления термины.

В результате классификация включала:

I – Сильно минерализованные отложения.

1. Преобладают глинистые частицы – озёрные глины.
2. Преобладают частицы углекислого кальция – озёрный мел.
3. Преобладают включения железа – озёрные руды.
4. Преобладают створки диатомовых водорослей – диатомовый ил.

II – Слабо минерализованные иловые отложения.

1. Богатые органическими остатками желеобразной консистенции:

А) основная масса под микроскопом состоит из тонких разложившихся структур – тонкодетритовый ил,

Б) основная масса состоит из остатков высших растений, мхов и водорослей – грубодетритный ил,

В) основная масса состоит из остатков водорослей и прозрачного детрита – водорослевый ил.

2. Богатые торфянистыми частицами – торфянистый ил [42].

Классифицируя озёрные отложения, И. В. Молчанов разделил их на четыре группы: дейтерогенные осадки, сформированные за счёт седиментации минеральных компонентов; деградированные сапропели с большой примесью песка и минеральной пыли; органогенные осадки; амфогенные.

Исследователем В. В. Алабышевым были выделены озёрные типы грунтов: кремнезёмистые, известковистые, пресноводные сапропели, озёрные железные руды, минеральные лечебные грязи, месторождения глауберовой и поваренной соли [36].

О. Ф. Якушко при изучении озёр Белоруссии в 1971 г. была предложена схема классификации донных отложений (таблица 1.1).

Таблица 1.1

Органические сапропели
Тонкодетритовые
Грубодетритовый
Торфо-сапропели
Органо-минеральные сапропели и илы

Продолжение таблицы 1.1

Карбонатные	
Смешанные	
Кремнеземистые	Ожелезнённые илы
Глинистые	
Минеральные отложения	
Пески заиленные	
Пески	Ракушечник
Глины	
Песчано-галечные	
Вылунно-галечные	

А. Н. Подопличко, Р. И. Грищук при изучении озёрных отложений Белоруссии выделили семь видов озёрных отложений: известковистые, глинистые, кремнистые, смешанные, тонкодетритовые (органические), грубодетритовые, торфосапропели. Они схожи с отложениями, которые выделила О. Ф. Якушка, распределившая их в 2 группы: органо-минеральные сапропели, органические и илы.

Е. М. Титов в зависимости от соотношения в золе CaO_2 и SiO_2 выделяет смешанные, известковистые, кремнеземистые сапропели и подстилающие сапропелевые глины.

В 70-е годы XX века немецкими учёными Г. Шнеекломом, Г. Лютгиндом, И. Мерктом была разработана систематизация озёрных отложений. Они разделили на два типа осадки пресноводных водоёмов (лимниты): озёрный гуммит и озёрный минерит. Озёрный минерит включает два класса: озёрный кластит и озёрный кальцит. Озёрные кластиты ими были подразделены по минеральному составу на глинистые и песчаные сапропели. Озёрные кальциты разделяются по генезису на ракушечник, озёрный мергель и известковистый сапропель. К озёрным гуммитам учёные отнесли осадки с содержанием ОВ более 70 %. Озёрные гуммиты подразделены на: сапропель (с запахом сероводорода), торфянистый, тонко-, средне- и грубодетритовый сапропель (таблица 1.2) [45].

Таблица 1.2

Озёрный минерит		Озёрный гуммит
Озёрный кластит	Озёрный кальцит	Сапропель (с запахом сероводорода)
Глинистые сапропели	Ракушечник	Торфянистый сапропель
Песчаные сапропели	Озёрный мергель	Тонкодетритовый сапропель
	Известковистый сапропель	Среднетритовый сапропель
		Грубодетритовый сапропель

При классификации донных отложений многие учёные и исследователи использовали метод прокаливания воздушно-сухого образца. Потеря при прокаливании образца характеризует органическую часть отложений, а зольный остаток – неорганическую часть.

Исследователь Н. Ногровский предложил классифицировать донные отложения на 4 типа:

1. Минеральные осадения зольностью свыше 85 % – озёрный мел, железистые, илистые, песчаные.

2. Минеральные сапропели зольностью 50-85 % – диатомовая, ракушечная, илистая и известковистая гиттии.

3. Сапропели зольностью менее 50 % – грубо-, мелко-детритовая и водорослевая гиттии.

4. Тюрфопели зольностью менее 50 % – темноокрашенные гумусовые отложения; делятся на дью – подлинный гумусовый озёрный осадок и дью-торф с предельно высокой степенью разложения (бесструктурный торфяной гумус) [46].

В своем исследовании О. К. Анохина [47] приводит классификацию грунтов (Курдин, 1959, Новиков, 1985), из которой был взят фрагмент данной классификации, а именно вторичная группа, которая представляет донные отложения (таблица 1.3).

Таблица 1.3

Грунт			Характеристики		
Группа	Подгруппа	Тип	Потеря массы при прокаливании, %	Сумма фракций менее 0,01 мм, %	Органический углерод, %
Вторичные	Неорганические	Обнаженная почва	менее 3	Больше 0	-
	Неорганические	Разбухшая почва	более 30	Более 30	-
	Неорганические	Заболачивающаяся почва	более 10	Более 0	-
	Неорганические	Песок	менее 3	Менее 5	0,07-0,36
	Неорганические	Песок заиленный	3-10	5-10	0,27-0,7
	Неорганические	Ил песчаный	10-20	10-30	0,39-1,23
	Неорганические	Ил глинистый	20-40	Более 30	0,43-2,28
	Органические	Ил торфянистый	40-70	Более 30	-
	Органические	Отложения из микрофитов	более 40	-	-

Л. А. Белоголовая и М. М. Соловьев подразделяют сапропели БССР по содержанию золы независимо от качественных особенностей на две группы: с зольностью менее 50 % и более 50 % [45].

Многообразие сапропелевых отложений Н. А. Стеклов предлагает классифицировать по содержанию ОВ на четыре типа [45]:

1. органические сапропели с зольностью до 30 %;
2. органические сапропели с зольностью 30-50 %;
3. минерально-органические сапропели с зольностью 50-70 %;
4. минерализованные сапропели с зольностью 70-85 %.

На основании учёта количества ОВ в осадках создали классификацию А. Я. Рубенштейн, О. Н. Успенская (1980), выделив 5 типов отложений:

1. Органические (ОВ более 70 %).
2. Органогенные (ОВ 70-50 %).
3. Органо-минеральные (ОВ 50-30 %).
4. Минерализованные сапропели (ОВ 30-10 %).
5. Минеральные илы (ОВ менее 10 %).

К числу классификаций, основанных на гранулометрическом составе, относится классификация осадков одной из основателей морской геологии в СССР М. В. Кленовой. Отличительной особенностью данной классификации является то, что донные отложения подразделяются не по размерам частиц, а по процентному содержанию пелитовой фракции. Общим признаком донных отложений, по мнению учёного, является величина слагающих их частиц, определяемая динамичностью воды. Классификация М. В. Кленовой схожа с классификацией В. П. Курдина по содержанию частиц размером $<0,01$ мм. Учёные приводят идентичные данные содержания этих частиц у песка, илистого песка и песчанистого ила. Также они выделяют глинистый ил, но содержание частиц $<0,01$ мм в нём, по М. В. Кленовой, более 50 %, а у В. П. Курдина – более 30 %. И М. В. Кленова выделяет ил с содержанием частиц пелитовой фракции 30-50 %, что нет у В. П. Курдина.

Разработанная М. В. Кленовой классификация широко применяется в практике мореведов, а также её используют и некоторые озероведы (таблица 1.4).

Таблица 1.4

Донные отложения	Количество частиц размером $<0,01$ мм, %	Гидродинамическая активность
Песок	<5	Очень высокая
Илистый песок	5-10	Высокая
Песчанистый ил	10-30	Средняя
Ил	30-50	Слабая
Глинистый ил	>50	Очень Слабая

В исследованиях В. П. Болотова [48] представлена классификация Х. Гуя, принятая Геологической службой США (таблица 1.5).

В своей работе О. П. Диянова [49] для характеристики гранулометрического состава донных отложений использовала классификацию, которая представлена в таблице 1.6.

Таблица 1.5

Класс	Размер частиц	
	мм	мкм
Валуны	>256	-
Булыжники: большие маленькие	256-128 128-64	-

Продолжение таблицы 1.5

Класс	Размер частиц	
	мм	мкм
Гравий: очень грубый грубый средний мелкий очень мелкий	64-32 32-16 16-8 8-4 4-2	-
Песок: очень грубый грубый средний мелкий очень мелкий	-	2000-1000 1000-500 500-250 250-125 125-62
Ил: грубый средний мелкий очень мелкий		62-31 31-16 16-8 8-4
Глина: грубая средняя мелкая очень мелкая	-	4-2 2-1 1-0,5 0,5-0,25

Таблица 1.6

Название фракций		Размер, в мм
Грубообломочный	псефитовые	>1
Песчаные	псаммитовые	1-0,05
	песок крупный	1-0,5
	песок средний	0,5-0,25
	песок мелкий	0,25-0,05
Пылеватые	алевритовые	0,05-0,005
	алеврит грубый	0,05-0,01
	алеврит тонкий	0,01-0,005
Глинистые	пелиты	<0,005
	глина грубая	0,005-0,001
	глина тонкая	<0,001

Классификация В. И. Уваровой основана на степени содержания НУВ в грунтах (мг/кг сухого грунта), подразделяющихся на чистые – $0 \div 5.5$, слабо загрязнённые – $5.5 \div 25.5$, умеренно загрязнённые – $25.6 \div 55.5$, загрязнённые – $55.6 \div 205.5$, грязные – $205.6 \div 500$, очень грязные – свыше 500 [16].

Классификация известного геохимика и геолога Н. М. Страхова основана на нескольких показателях, в числе которых гранулометрия, химико-минералогический состав осадков и генезис их компонентов (таблица 1.7)

Таблица 1.7

Терригенные осадки				
Тип отложений		Средний диаметр частиц, мм		
Пески		>0,1		
Крупноалевритовые илы		0,1-0,05		
Мелкоалевритовые илы		0,05-0,01		
Глинистые илы		<0,01		
Карбонатные осадки				
Содержание CaCO ₃ , %				
<10	10-30	30-50	50-70	>70
Пески	Пески слабораковинные	Пески раковинные		Ракушники
Алевритовые илы	Алевритовые слабораковинные илы	Алевритовые илы	Раковинные илы	Ракушники
Глинистые илы	Слабоизвестковые илы	Глинисто-известковистые илы	Известково-глинистые илы	Известковистые илы
Кремнистые осадки				
Содержание аутигенной SiO ₂ , %				
<10	10-30	30-50	50-70	>70
Пески	Нет	Нет	Нет	Нет
Алевритовые илы	Алевритовые слабокремнистые илы	*	*	*
Глинистые илы	Глинистые слабокремнистые илы	Глинисто-кремнистые илы	Кремнисто-глинистые илы	Кремнистые илы
Осадки, обогащенные органическими веществами				
Содержание органических веществ, %				
<10	10-30	30-50	50-70	>70
Пески	Нет	Нет	Нет	Нет
Алевритовые илы	Слабосапропелевые алевритовые илы	Нет?	Нет?	Нет?
Глинистые илы	Глинистые слабосапропелевые илы	Глинистые сапропелевые илы	Сапропелево-глинистые илы	Сапропели

Примечание. Под аутигенным кремнезёмом имеется в виду масса опаловой SiO₂, извлекаемой двукратной обработкой 5 %-ной Na₂CO₃. Подразделение осадков сделаны по массе ОВ, а не по органическому углероду, непосредственно определяемому лабораторно. Приближенный переходный коэффициент от последнего к первому равен 1,7 (С*1,7=ОВ).

Донные отложения озёр малой минерализации и внутриконтинентальных морей, исходя из классификации Н. М. Страхова, делятся на четыре класса с последующим их подразделением на серию меньших подразделений [30]:

1. терригенные отложения, в которых примеси CaCO₃, аутигенной SiO₂ и ОВ, отдельно взятых, меньше 10 %;
2. карбонатосодержащие отложения – CaCO₃ больше 10 %

3. кремнеземосодержащие отложения – с SiO_2 (аутигенной) больше 10 %;
4. обогащенные ОВ отложения, где масса органики больше 10 %.

Советским учёным-гидрологом Б. Д. Зайковым было отмечено, что предложенная Н. М. Страховым классификация является значительным шагом вперед в вопросе систематизации озёрных отложений.

Значительная часть донных отложений представлена торфом низкой степени разложения. В этой связи наиболее надежным и информативным показателем при систематизации донных отложений является зольность. Показатель легко определяется в лабораторных условиях по потерям при прокаливании пробы. В соответствии с его значением могут быть выделены следующие группы по генетическим признакам и величине зольности донные отложения: болотные торфяные донные отложения; минеральные донные отложения; отложения малых внутриболотных рек; речные минеральные наносы.

Рассмотрев существующие классификации донных отложений озёр, можно увидеть, что даже те классификации, которые созданы по одному тому же признаку, различны, но в некоторых случаях наблюдаются определенные сходства. А. Н. Долгов, Ю. В. Белоус, С. С. Коновалов, С. П. Тарасов, А. Н. Куценко в своей статье [50] отметили, что «состав и свойства донных отложений тесно связаны с типом водоёма и естественноисторическими условиями его развития: климатом, рельефом, литологией пород окружения». Можно сказать, что практически все классификации озёрных отложений созданы за счёт исследований определенного числа проб донных отложений и различного числа озёр, развивавшиеся как при сходных, так и при различных естественноисторических условиях. По всей видимости, это и является основной причиной столь значительного количества классификаций озёрных отложений.

Проведенный в работе [51] анализ донных отложений озёр Западной Сибири даёт возможность увидеть сопоставимость концентраций элементов в донных отложениях озёр Сибири с составом верхней континентальной коры. Однако наличие специфической особенности массоэнергообмена в системе «горная порода-почва-природные воды» на территории Западной Сибири способствует широкому распространению торфов – субстрата, имеющего огромные сорбционные свойства. В большинстве случаев берега озёр сложены торфяными залежами мощностью 5 и более метров. В пределах Среднего Приобья донные отложения озёр были сформированы за счёт воздействия преобладающих болотных и подзолистых почв, характерной кислотности водоёмов этой подзоны (цветность 7.4 – 146°Сг-Со шкалы, pH 4.54 – 7.42). Фактом, свидетельствующим о высокой степени заболоченности территории, является высокое содержание в воде Fe, которое становится в анаэробных условиях болот подвижным и легко

вымываемым из почв. Различия наблюдаются в ионном составе озёр, находящихся в непосредственной близости с месторождениями и удалённости от них [16].

Было выявлено, что основная часть озёр, которые находятся неподалеку от месторождений, являются озёрами хлоридно-натриевого типа (около 70 %). Гидрокарбонатно-кальциевого типа – 14 % озёр, появляются озёра гидрокарбонатно-магниевого, сульфатно-натриевого типа. В целом, с учётом всех озёр данной природной зоны, доля гидрокарбонатно-кальциевых – 22 %, а хлоридно-натриевых – 57 %. Таким образом, распространение тех или иных пород и почв в регионах предопределяет химический фон элементов на водосборах, в самих озёрах и донных отложениях озёр.

По результатам оценки средних фоновых концентраций нефтепродуктов в поверхностных водах (кроме реки Обь) и почвах нефтяных месторождений, которые находятся в Нижневартовском районе, было выяснено, что степень загрязнения зависит от срока эксплуатации месторождений: количество УВ в воде на месторождениях, которые находятся на начальной стадии освоения и неразрабатываемых участках, достоверно ($P < 0,05$) в 1,7 раза меньше, чем на месторождениях, которые осваивались на протяжении 5–20 лет, и в 4,5 раза меньше, чем на месторождениях, срок эксплуатации которых более 20 лет [52].

1.4. Углеводороды нефти и их химическое сродство к природным объектам

Нефть не однородная жидкость, а сложная смесь большого числа УВ различного сложного состава, молекулярного веса и строения. Углеводородная составляющая нефти состоит из углерода и водорода. Также в нефти присутствуют сернистые, кислородные, азотистые и смолистые вещества, которые именуются как неуглеводородные соединения [53].

1.4.1. Характеристика основных классов углеводородов

УВ нефти подразделяются на три основных класса: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены).

Парафины (алканы) – ациклические УВ разветвленного или линейного строения, которые содержат только простые связи и образуют гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n+2} [54].

Не считая растворённых газов, следует отметить, что содержание алканов в нефти варьируется от 25 до 30 % в зависимости от того, на каком месторождении была добыта нефть. С учётом растворённых газов содержание алканов достигает 50-70 %. В редких случаях содержание алканов достигает 10-15 %.

В составе нефти присутствуют [53]:

1. Жидкие парафины. Они в большинстве случаев составляют основную массу некоторых жидких фракций нефти.

2. Твёрдые парафины. Они входят в тяжёлые нефтяные фракции и известны под названием парафины и церезины.

3. Газообразные парафины. Они образуют главную массу естественного газа, почти всегда сопровождающего нефть и содержащегося в нефти в растворённом состоянии.

Соединения, содержащие от 5 до 15 атомов углерода (C_5-C_{15}), представляют собой жидкие парафины. Начиная с гексадекана (C_{16}), n-алканы являются твёрдыми веществами. Важно отметить, что твёрдые алканы при обычной температуре могут находиться в кристаллическом или растворённом состоянии в нефти и высококипящих фракциях. Соединения, содержащие от 1 до 4 атомов углерода (C_1-C_4), являются газообразными парафинами, которые входят в состав природных и попутных газов [55].

Название «нафетновые углеводороды» было предложено в 1833 г. В. В. Марковниковым. Он впервые выделил данные УВ из бакинских нефтей. Циклоалканы – УВ с циклическим скелетом, которые содержат атомы углерода в цикле только в sp^3 – гибридованном состоянии. Общая формула гомологического ряда C_nH_{2n} [54]. Нафетновые УВ по общему содержанию преобладают над остальными классами УВ, в нефтях они представлены моно-, би- и полициклическими соединениями: C_nH_{2n} – моноциклические, C_nH_{2n-2} – бициклические, C_nH_{2n-4} – трициклические и т.д. Их содержание в различных нефтях составляет 25-75 %.

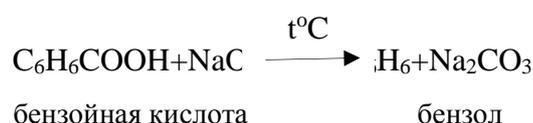
Циклоалканы входят в состав всех нефтей и содержатся во всех фракциях нефти. Обычно их содержание растёт по мере утяжеления фракций, и только в наиболее высококипящих масляных фракциях их содержание падает из-за увеличения содержания ароматических структур [55].

По физическим свойствам нафетновые УВ занимают промежуточное положение между парафиновыми и ароматическими УВ. По химическим свойствам и по окислительной стабильности нафетны при нормальных температурах так же стабильны, как и нормальные алканы, при высоких же температурах (400°C и выше) они приближаются по стойкости к изоалканам, что объясняется их молекулярным строением.

Циклоалканы имеют следующие особенности: способность к структурным превращениям в процессах нефтепереработки; геометрическая изомерия молекул; благотворное влияние на технологические свойства масляных дистиллятов из-за практически неизменного коэффициента вязкости с температурой и обладания достаточно высокой температурой затвердевания; связь строения с метаморфизмом и генезисом нефти.

Ароматическими соединениями называются соединения, которые содержат циклические сопряженные π -электронные системы, удовлетворяющие критериям ароматичности [54].

В 1825 году М. Фарадей впервые выделил простейший углеводород ароматического ряда бензол из конденсата светильного газа и установил его эмпирическую формулу $(\text{CH})_x$. Э. Митчерлих в 1833 году синтезировал это соединение декарбоксилированием бензойной кислоты и на основе элементного анализа установил его молекулярную формулу C_6H_6 :



В нефти арены представлены следующими соединениями:

1. бензол и его гомологи, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$;
2. нафталин и его гомологи, $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$;
3. сложные конденсированные системы, состоящие из 3, 4 и 5 конденсированных ядер;
4. гибридные, или смешанные, УВ, состоящие из нафтеновых и ароматических фрагментов.

Для каждой из фракций нефти характерны свои ароматические УВ, что установлено экспериментально. С увеличением молекулярной массы фракции повышается и содержание ароматических УВ [54].

С точки зрения экологической опасности, важнейшим свойством НУВ является их растворимость в воде. УВ проявляют гидрофобный характер, и их растворимость увеличивается в ряду: алканы – нафтены – арены. Причем с увеличением длины углеводородной цепи на два атома углерода растворимость возрастает на порядок. Ароматические УВ хорошо растворяются в воде, и из-за этого они особенно опасны ввиду канцерогенного (полициклические) и мутагенного (моно-, бициклические) действия [55, 56].

НУВ характеризуются весьма высокой сорбируемостью на твёрдых матриксах морской среды, причем эта сорбируемость повышается при переходе от минерального к биогенному типу матрикс.

1.4.2. Проблема определения нефтяных загрязнений донных отложений водных объектов

Донные отложения представляют собой конечный этап миграции загрязняющих веществ, своеобразный коллектор, а потому и репрезентативный показатель общего экологического состояния. Их можно считать своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности [16]. Общепринятый подход нормативных методик определения уровня загрязнения среды путём сравнения концентраций тех или иных загрязняющих веществ с их ПДК не представляется

возможным, поскольку на сегодняшний день [57, 58, 59] не определены ПДК загрязняющих веществ в донных отложениях, поэтому при мониторинге либо при сравнительном анализе используют значения ПДК для почв, а также данные исследований исходной загрязненности [60, 61]. Также отсутствует единая методика оценки качества донных отложений поверхностных водных объектов.

В регионе для установления фонового значения содержания нефтепродуктов в донных отложениях за период 1996-2011г. в рамках локального экологического мониторинга было проанализировано более 2500 проб на основе данных, предоставленных недропользователями. Средние значения содержания нефтепродуктов в донных отложениях составили 0,05; 0,03; 0,016 и 0,20 г/кг в зависимости от интервала и периодичности проведения исследований с 1996 по 2011 г. Вопрос о сопоставимости результатов в этом ряду значений можно считать открытым в первую очередь потому, что исследования проводились двумя различными методами.

Флуориметрический (люминесцентный) анализ достаточно чувствителен и прост в применении, но он позволяет количественно измерять ароматические УВ и не специфичен для УВ различного происхождения, требует наличия стандартного образца, который содержит те же люминесцирующие компоненты в тех же соотношениях, что вещества в анализируемой пробе, что делает его непригодным для количественной оценки НУВ в объектах окружающей среды, но возможно его использования для целей качественной диагностики типа органических компонентов [62]. Метод ИК-спектроскопии ориентирован на определение алифатических, алициклических и ароматических УВ, регистрация ИК-спектра осуществляется преимущественно в области $2700-3200\text{ см}^{-1}$, обусловленного валентными колебаниями CH_3 - и CH_2 - групп алифатических и алициклических соединений и боковых цепей ароматических УВ, а также связей CH ароматических соединений. При проведении анализа могут оказывать влияние на величину определяемого значения тип преобладающих в пробе нефтепродуктов, содержания липидов, особенности градуировки приборов и съемки спектров. Также применённые методы различаются и типом экстрагента (стадия экстракции различными растворителями, что позволяет извлекать различные по полярности группы УВ и т.д.), так и прописью самого анализа, что не позволяет сравнивать полученные результаты. По литературным данным, [63, 64] методы коррелируют, но расхождения между полученными значениями могут составлять $\geq 30\%$ (для 75 % случаев).

Интервал значений содержания НУВ от нескольких граммов на килограмм (0,6-5,3 г/кг) до 89,4 г/кг. Более 95 % проб донных отложений в озёрах характеризуется содержанием нефтепродуктов менее 1 г/кг, что позволило при установлении фонового содержания ориентироваться на среднее значение содержания НУВ 0,5 г/кг [65,66].

С 2004 года оценка загрязненности донных отложений нефтепродуктами осуществляется на территории ХМАО-Югры в соответствии с региональным нормативом [67]. По данным, представленным в докладах «Об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре», [60] «углеводородное загрязнение» в донных отложениях водных объектов округа остаётся на прежнем уровне, диапазон варьирования концентраций составил от 0,25 мг/кг до 126 773 мг/кг; средние концентрации колеблются на уровне 422-356 мг/кг; количество образцов, превышающих уровень 5 000 мг/кг, колебалось в годы исследований от 10 до 14 случаев.

Формулировка «углеводородное загрязнение» свидетельствует о традиционном отождествлении при количественной оценке содержания УВ в водной среде и донных отложениях с количественной оценкой уровня загрязнения нефтепродуктами, отсутствием разделения понятий техногенное нефтяное загрязнение и нефтеподобные ОВ биогенного происхождения.

Общепринятый подход нормативных методик определения уровня загрязнения среды путем сравнения концентраций тех или иных загрязняющих веществ с их ПДК не представляется возможным, поскольку на сегодняшний день [57, 58, 59] не определены ПДК загрязняющих веществ в донных отложениях. Также отсутствует единая методика оценки качества донных отложений поверхностных водных объектов. Разработаны лишь региональные нормативы содержания загрязняющих веществ в донных отложениях в таких регионах, как г. Санкт-Петербург, Ненецкий автономный округ, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра и др.

В Санкт-Петербурге в 1996 г. в действие введён региональный норматив «Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга», который разработан в рамках российско-голландского сотрудничества по программе PSO 95/RF/3/1 «Извлечение и удаление загрязнённых донных отложений в Санкт-Петербурге». В основе норматива нормы и критерии, предложенные Агентством по охране окружающей среды Голландии (DCMR), Центром исследования почв и грунтов (TNO) и фирмой «HASKONING» [68]. В документе нормированы ряд органических загрязняющих веществ, тяжёлые металлы и нефтеуглеводороды и учтено качество донных отложений: содержание глинистой фракции и ОВ. Для разных типов донных отложений предлагаются разные допустимые уровни содержания загрязняющих веществ [69].

В г. Тюмени в ФГУП «Госрыбцентр» (СибрыбНИИпроект) в период 2000–2002 г. разработана методика «Временное методическое руководство по нормированию уровней содержания химических веществ в донных отложениях поверхностных водных объектов (на примере нефти)». Методическое руководство нормирует допустимое содержания химических

веществ, в том числе и нефти в донных отложениях поверхностных водных объектов [70, 71, 72, 73] ПДУ_{до} для нефти – 20 мг/кг с использованием различных тест-объектов, представляющих разные звенья трофической сети [74].

Для количественной оценки уровня техногенного воздействия на донные отложения Ю. Е. Саетом, Е. П. Яниным [75, 76, 77] предложена ориентировочная шкала техногенного загрязнения и степени потенциальной санитарно-токсикологической опасности донных отложений. По данной шкале производится оценка элементного состава донных отложений водных систем, для чего используется суммарный показатель загрязненности Zс и коэффициенты концентрации химических веществ Кс, основанные на местных фоновых концентрациях элементов.

В 2008 г. апробированная на примере Куйбышевского водохранилища к реализации предложена система экологического нормирования уровней содержания ПДУ_{до} органических и неорганических токсикантов в донных отложениях разного типа применительно к водохранилищам (таблица 1.8). Предлагаемые нормативы позволяют провести количественную оценку ряда органических загрязняющих веществ в донных отложениях [78].

Таблица 1.8 – Нормативы содержания ряда органических загрязняющих веществ в донных отложениях, рассчитанные экспериментально-расчётным методом по водно-миграционному ($C_{до}^1$) и транслокационному в рыбу ($C_{до}^2$) лимитирующим признакам вредности и предложенные значения ПДУ_{до}

Токсикант	$\log K_{ow}$	Мол. масса	$NOEC/100$ (моль/л)	$C_{до}^1$ (мг/кг)	ПДК _р (мг/кг)	КБП	$C_{до}^2$ (мг/кг)	ПДУ _{до} (мг/кг)
ДДТ	6,71	354	$1,9 \cdot 10^{-10}$	0,15	0,3	41686 94 ¹⁾	0,02	0,02
ДДЕ	6,76	318	$1,74 \cdot 10^{-10}$	0,16	- ²⁾			0,16
ДДД	6,83	320	$1,48 \cdot 10^{-10}$	0,14	-			0,14
ГХЦГ	3,85	291	$1,41 \cdot 10^{-7}$	0,13	0,03	354 ¹⁾	0,03	0,03
Алдрин	5,66	365	$2,19 \cdot 10^{-9}$	0,16	-			0,16
Гексахлор-бензол	5,66	236	$2,19 \cdot 10^{-9}$	0,10	-			0,10
Бенз(а)пирен	6,11	252	$7,76 \cdot 10^{-9}$	0,11	-			0,11

Примечание.: 1) – значение КБП для *Oncorhynchus*, *Salmo*, *Salvelinus* sp. (EPA-823-R-00001); 2) Не нормируется (СанПиН 2.3.2.1078.01).

В 2011 г. введен в действие на территории Ненецкого автономного округа региональный норматив допустимого остаточного содержания НУВ и продуктов их трансформации в почвах и в донных отложениях водных объектов [79]. В документе на примере субарктической поймы

р. Печоры нормируется допустимое содержание нефти и продуктов ее трансформации в донных отложениях водных объектов. В данном нормативе учтены особенности минеральных, органоминеральных и органогенных донных отложений [69].

В ХМАО-Югре норматив ПДУ_{до} нефти (20 мг/кг) был апробирован на водоёмах Обь-Иртышского бассейна и утверждён как региональный в 2004 году [69, 80]. Согласно данному нормативу, принимается оценка донных отложений в соответствии с критериями, которые характеризуют состояние донных экосистем – биотического (бентического) сообщества поверхностных водных объектов, и апробированными на других территориях (таблица 1.9). Особенности органогенных, органоминеральных и минеральных донных осадков водоёмов региона не учитываются.

В 2017 г. введён в действие на территории Ямало-Ненецкого автономного округа норматив качества окружающей среды «Фоновое содержание загрязняющих веществ в снежном покрове, в донных отложениях поверхностных водных объектов, в растительности на территории Ямало-Ненецкого автономного округа», который устанавливает фоновое содержание нефтепродуктов, никеля, цинка, меди, марганца в донных отложениях поверхностных водных объектов для 7 районов (Ямальский, Приуральский, Шурышкарский, Надымский, Пуровский, Тазовский, Красноселькупский) и ранжирующий особенности методики оценки в зависимости от района. Минимальное фоновое содержание нефтепродуктов, которое составляет 7,22 мг/кг, установлено для Тазовского района, а максимальное 10,14 мг/кг установлено для Пуровского района [81].

Таблица 1.9

Осредненные концентрации (массовая доля) нефтяных углеводородов в донных отложениях	Характеристика состояния донной экосистемы – биотического (бентического) сообщества
До 20 мг/кг	Не отмечается существенного изменения видового разнообразия и уровня показателей, характеризующих структуру и состояние биотического (бентического) сообщества донной экосистемы
20-50 мг/кг	Область нарастающих изменений в донной экосистеме, обедняющей ее биотические (бентические) сообщества
50-100 мг/кг	Пороговое состояние, видовая замена, выраженное обеднение донной экосистемы
100-500 мг/л	Область нарастающего угнетения донной экосистемы
500 мг/кг и более	Резкое угнетение донной экосистемы

Анализ существующих нормативов свидетельствует, что все они при оценке уровня нефтяного загрязнения природных геосистем ориентированы на ряд методических подходов и интегральных показателей: фенолов (фенольный индекс), содержание нефтепродуктов (углеводородный индекс), содержание низкомолекулярных моноароматических УВ (АгУВ или индекс ВТЕХ), полициклические ароматические углеводороды ((ПАУ) 3,4-бензпирен) [82].

В основе применяемых нормативов единое представление понятия «нефтепродукты» как всего комплекса ОВ, которые возможно присутствуют в природных водах, но оцениваемое без градации природы происхождения ОВ. Это подтверждается исследованиями, проведёнными А. А. Солодовым, И. В. Матвеевым, М. В. Прозоровой, С. М. Чивилевым, С. В. Корневой, В. Г. Пчелинцевым. Исследования проводились в нефтегазоносных районах Томской области в период 2003-2004 гг. Пробы донных отложений были отобраны на незагрязнённых фоновых территориях. В результате проведенного химического анализа проб было установлено высокое содержание нефтепродуктов в органогенных отложениях – до 2460 мг/кг. По мнению учёных, причиной такого высокого содержания нефтепродуктов в незагрязнённых пробах, возможно, является несовершенство методики определения НУВ в грунтах.

Особый интерес представляют исследования, проведённые Л. П. Паничевой, Т. А. Кремлевой, С. С. Волковой. Учёными исследованы 22 фоновых озера различных природных зон на территории Западной Сибири. Исследованные озёра удалены от источников загрязнения. Исследования показали, что в 7 из 22 исследованных проб донных отложений превышена «концентрационная граница» нефтяного загрязнения (грязные и очень грязные по классификации В. И. Уваровой [83]), хотя вода в соответствующих этим донным отложениям озёрах имеет содержание нефтепродуктов ниже ПДК. Исследователями выяснено, что способность донных отложений к аккумуляции НУВ зависит от содержания в них ОВ, а содержание нефтепродуктов в донных отложениях фоновых озёр может быть выше, чем в воде в 218÷24667 раз [39].

В 2006 г. О. Г. Савичев, В. А. Льготин, О. Г. Савичева [84], проводя исследования по химическому составу почв, донных отложений, речных и болотных вод на участках водосборных бассейнов рр. Парабель и Васюган (притоки р. Обь) обнаружили, что содержание нефтепродуктов в исследованных почвах достигает 349,9 мг/кг. Особенность обследованных водоёмов состоит в том, что они не затронуты хозяйственной деятельностью. Присутствие УВ, вероятно, обусловлено влиянием таких природных факторов, как процессы трансформация и биосинтеза ОВ, а также биоассимиляция микроорганизмов. О. Г. Савичев, В. А. Льготин, О. Г. Савичева отмечают, что нефтяные компоненты были обнаружены в незагрязнённых почвах Западной Сибири и другими исследователями [85].

А. И. Фахрутдинов, Т. Д. Ямпольский и А. А. Зубайдулин в своей статье [86] отметили, что Западной Сибирские фоновые озёра, которые находятся на значительном удалении от источников загрязнения, подвергаются нефтяными загрязнениями за счёт процессов водной и атмосферной миграции. По отношению к НУВ аккумулирующая способность донных отложений зависит от содержания в озёрных осадках ОВ.

В работах [87, 88] обозначена проблема разделения техногенных и биогенных УВ при мониторинге почв ХМАО-Югры с использованием стандартных методов анализа. Выяснено, что при анализе водных вытяжек из почвенных горизонтов и органогенных почв необходимо иметь в виду, что при определении общего содержания нефтепродуктов методами ИК-спектроскопии или флуоресцентным вместе с техногенными УВ в водную вытяжку могут переходить малополярные соединения биогенного происхождения. Для того чтобы решить данную проблему, предлагается переход от нормирования общего содержания нефтепродуктов методами ИК-спектрометрии или флуоресцентным к нормированию содержания отдельных фракций нефти (включая смолисто-асфальтеновые соединения, не определяющиеся данными методами). Таким образом, встает вопрос о разработке новых методик на основе газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

А. А. Убайдулаевым и Д. В. Московченко были выполнены исследования в области влияния разливов нефти на загрязнение поверхностных вод ХМАО-Югры [65]. В качестве исходных данных были использованы сведения об уровне техногенной нагрузки с января по декабрь 2012 г. и материалы эколого-геохимического мониторинга поверхностных вод на распределенном фонде недр. За данный период сделано более 9 тыс. замеров на 295 лицензионных участках в пятистах водных объектах. Результатом исследования стал вывод о том, что содержание НУВ в поверхностных водах на лицензионных участках распределенного фонда, как правило, не превышает величину ПДК и в среднем составляет 0,035 мг/дм³. В результате около 50 % УВ в природных водах ХМАО-Югры имеет техногенное происхождение, и лишь вторая половина приходится на УВ органогенного происхождения.

Результаты исследования образцов почво-грунтов и донных отложений в работе [89] показали, что наиболее высокое содержание органических соединений при отсутствии визуальных признаков нефтезагрязнения характерно для проб, представленных торфяными отложениями (до 51,4 г/кг), что связано как с их высокой сорбционной способностью, так и с присутствием сингенетичной органики. Низкий уровень содержания ОВ (в среднем 1,43 г/кг) характерен для песчаных отложений. По данным результатов хроматографического исследования, в составе органических соединений отмечается преобладание высокомолекулярных n-алканов C₂₄₋₃₄₋₅₅₋₉₃ % (в отдельных пробах торфа на УВ C₃₀, C₃₂

приходится до 69 % н-алканов), более низкое, по сравнению с нефтями, содержание метано-нафтеновой (на 3-35 %) и нафтено-ароматической (на 5-12 %) фракций и возрастание содержания смолисто-асфальтеновых веществ (до 34-60 %).

По результатам проведённых исследований и анализу полученных результатов, в 2016 году на территории ХМАО – Югры было внесено изменение в норматив «Предельно допустимый уровень содержания нефти и нефтепродуктов в донных отложениях поверхностных водных объектов на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры», [67] отражающее особенности подстилающих почво-грунтов водоёмов и природу их донных отложений (таблица 1.10). Изменение коснулось уточнения типа донных отложений для водотоков, а именно «илисто-песчаные донные отложения водотоков».

Таблица 1.10

Осредненные концентрации (массовая доля) нефтяных углеводородов в илисто-песчаных донных отложениях водотоков	Характеристика состояния донной экосистемы - биотического (бентического) сообщества
До 20 мг/кг	Не отмечается существенного изменения видового разнообразия и уровня показателей, характеризующих структуру и состояние биотического (бентического) сообщества донной экосистемы
20-50 мг/кг	Область нарастающих изменений в донной экосистеме, обедняющей ее биотические (бентические) сообщества
50-100 мг/кг	Пороговое состояние, видовая замена, выраженное обеднение донной экосистемы
100-500 мг/л	Область нарастающего угнетения донной экосистемы
500 мг/кг и более	Резкое угнетение донной экосистемы

Исходя из данных исследования нефтей и современного ОВ осадочных отложений, известно, что в отличие от УВ нефтей Западной Сибири, имеющих характерное унимодальное или бимодальное распределение с максимумами, приходящимися на интервалы C_{13} - C_{17} и C_{27} - C_{35} , н-алканы современного биогенного происхождения имеют «пилообразное» распределение с резким преобладанием концентрации нечётных гомологов, особенно в области C_{23} - C_{35} . Максимальные концентрации н-алканов наземной растительности приходятся на C_{27} , C_{29} и C_{31} [90]. Относительно ароматических УВ биогенного происхождения нет однозначных представлений о том, являются ли они первично-биогенными продуктами биосинтеза в живом организме или в биокосной среде, или вторично-биогенными – продуктами биогеохимического или геохимического преобразования отмершей биомассы. Биогенное происхождение имеют многие ароматические УВ, например, толуол, который был обнаружен в гиполимнионе озёр. Толуол образуется в два этапа из фенилаланина [90]:

- на первом этапе он окисляется до фенилацетата
- на втором декарбоксилируется

В современных океанических или морских донных отложениях и в почвах фоновых акваторий были идентифицированы различные незамещенные полиарены, а также их производные [91]. Большое внимание при изучении ПАУ в объектах окружающей среды уделено бенз(а)пирену, который обладает большой канцерогенной активностью среди незамещённых ПАУ. Однако вопрос о природе поступления в эти объекты ПАУ также имеет неоднозначный ответ. С точки зрения генезиса, все ПАУ условно подразделяются на пирогенные, биогенные и петрогенные. Стабильность ПАУ, а также их строение и состав зависят от их генезиса, температуры и обстановки, в которую они попадают. В настоящее время на законодательном уровне в РФ закреплён контроль единственного представителя ПАУ – 3,4-бензпирена (для сравнения – список агентства по охране ОС США включает 16 обязательных для контроля ПАУ) [92].

Содержание УВ в почвенном покрове неравномерно в пространстве и времени. Оно зависит от состава растительности и почв, характера их хозяйственного использования, климата и времени года. Максимальное количество природных УВ содержится в торфяных почвах до 500-700 мг/кг [93].

Таким образом, УВ биогенного происхождения представлены теми же основными группами, что и нефть, и нефтепродукты (нормальные, разветвленные и циклические парафины, олефины и ароматические соединения), но существенно иным индивидуальным составом этих групп и относительным распределением компонентов. Как отмечает Ю. И. Пиковский, глобальный углеводородный фон биосферы создается совокупностью действующих рассеянных потоков различного генезиса, распределённых по всей поверхности Земли. Поля УВ, образованные потоками разного происхождения, трудно отделимы друг от друга, доля каждого единичного источника в них незначительна. В целом же вследствие глобального характера общая доля УВ нелокализованных потоков, по-видимому, превышает в единицу времени долю УВ, локализованных в источниках.

Тем не менее, процессы генезиса, миграции и трансформации нефтеподобных природных веществ, нефти и нефтепродуктов изучены слабо, что затрудняет возможности прогнозирования и оценки рисков, которые связаны с нефтяными загрязнениями. В этой связи внимание специалистов нефтегазовых компаний и природоохранных служб акцентировано на вопросах установления виновников экологических нарушений. В качестве одного из возможных решений проблемы определения нефтяных загрязнений, в частности в донных отложениях водных экосистем, рассматривается использование так называемых геохимических маркеров, в качестве

которых могут выступать отдельные компоненты нефтяного загрязнения либо нефтеподобного вещества. И здесь возникает вопрос не о применяемых методах определения, коих в настоящее время предостаточно. При оценке органического нефтяного загрязнения важно создание нормирующего документа, позволяющего произвести идентификацию типа загрязнения донных отложений нефтью и НУВ (техногенное или органогенное), оценить его уровень и особенности состава, что в свою очередь дает возможность предоставить корректную информацию по глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения в донные отложения и по суммарному содержанию в них УВ. Данные сведения позволят построить достоверную пространственную модель нефтезагрязненного слоя донных отложений, оценить его объём и представить рекомендации для рекультивационных и иных восстановительных работ водных объектов региона исследования и регионов с аналогичным типом почво-грунтов. Таким образом, на сегодняшний день актуальна проблема отсутствия нормативно закреплённого методического обеспечения, четко обозначенных химических структур либо их количественных соотношений, гарантирующих категоричный ответ на вопрос о происхождении загрязнения и его источнике.

1.5. Методы мониторинга нефтяных загрязнений донных отложений водных объектов

Существует множество методов, применяемых при определении и измерении концентрации УВ в донных отложениях. К их числу относятся хроматографические и спектральные методы анализа, активно используемые в нашей стране.

На сегодняшний день хроматографические и спектральные методы анализа используются в различных областях: токсикологии, криминалистике, медицине, химии, экологии. В связи с нарушением экологического равновесия применение спектральных и хроматографических методов при анализе нефтепродуктов и нефтей является неотъемлемой частью экологического мониторинга водных экосистем.

1.5.1. Методы спектрального анализа определения содержания нефтепродуктов

Для определения нефтей и нефтепродуктов в объектах окружающей среды применяют спектрофотометрию в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, флуориметрические методы.

подавляющее большинство аттестованных методик рассчитано на количественное определение УВ в одной аналитической области частот. Вероятно, это объясняется

использованием откалиброванного по стандартному образцу единственного прибора. Методическая ограниченность такого алгоритма анализа, а также возможность систематической погрешности измерений следует из того, насколько селективен выбранный метод анализа к применяемой функциональной группе. Ультрафиолетовая спектрофотометрия и флуориметрический метод позволяет обнаружить в НУВ в основном ароматические УВ, содержание которых не превышает 30 %. Флуориметрический (люминесцентный) анализ достаточно чувствителен и прост в применении. По содержащимся в НУВ ароматических соединений метод позволяет провести количественную оценку их суммарного содержания (при концентрациях НУВ в пределах от 0,005 до 50,0 мг/дм³). Суть методики анализа заключается в экстракции гексаном (неполярным растворителем) НУВ из пробы, затем очистки получаемого экстракта (в случае необходимости) и последующего измерения флуоресцентной интенсивности экстракта. Метод не специфичен для УВ различного происхождения, требует наличия стандартного образца, который содержит те же люминесцирующие компоненты в тех же соотношениях, что вещества в анализируемой пробе, что делает его непригодным для количественной оценки НУВ в объектах окружающей среды, но возможно его использование для целей качественной диагностики типа органических компонентов.

Универсальность метода инфракрасной спектрофотометрии объясняется тем, что он позволяет охватывать широкий спектр алифатических и нафтеновых УВ, количественное содержание которых в нефтях составляет от 70 до 90 %. ИК-спектроскопия используется для определения практически любой функциональной группы, для определения строения молекул и для идентификации соединений. Данный метод широко используется для определения типа нефтей. Исследование нефтепродуктов проводятся в дальней, средней и ближней областях ИК-спектра.

Для мониторинга НУВ применяется регистрация ИК-спектра в области 2700–3200 см⁻¹, что обусловлено валентными колебаниями СН₃- и СН₂- групп алициклических и алифатических соединений и боковых цепей ароматических УВ, а также связей СН ароматических соединений. Метод может быть реализован как в более простом варианте, с использованием анализатора, измеряющий интегральное поглощение в области 2900 – 3000 см⁻¹, в которой наблюдаются наиболее интенсивные полосы, соответствующие асимметричным колебаниям групп СН₂ и СН₃, так и в варианте регистрации спектра поглощения в указанной области с помощью традиционного или Фурье-спектрометра.

ИК-спектроскопия используется для количественного анализа при концентрации НУВ в элюате от 0,1 до 50 мг/литр (при использовании кюветы с длиной оптического пути 10 мм), важно

отметить, что в процессе анализа не требуется удаление из кюветы растворителя и нагрева экстракта, что исключает потерю низкокипящих УВ [94].

Показатель ароматизированности нефтей определяется по отношению сигналов колебаний алканов и аренов по характерным линиям поглощения в области 1500-1600 см⁻¹. Особый интерес представляют исследования Л. В. Иванова, Р. З. Сафиевой, В. Н. Кошелёва. Ими проведён анализ современных публикаций, касающихся использования ИК-спектromетрии для исследования нефти и нефтепродуктов. Результатом послужил вывод о широком применении ИК-спектromетрии в исследованиях, связанных с определением показателя ароматизированности (по характерным линиям поглощения в области 1500-1600 см⁻¹), группового химического и структурно-группового состава нефти и нефтепродуктов, а также с определением фракционного состава [95].

После выделения нефти и разделения её на узкие фракции ИК-спектromетрию используют для исследования гетероатомных соединений. Метод ИК-спектromетрии заключается в экстракции нефтепродуктов из донных отложений и почв четырёххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов и количественном определении нефтепродуктов по интенсивности поглощения в области частот валентных колебаний СН-, СН₂-, СН₃- групп (2930±70 см⁻¹) [91].

В России с 1998 г действует ПНД Ф 16.1: 2.2.22-98 [96], разработанный в Тюменском государственном университете. Согласно данной методике, из почв и донных отложений экстрагируют нефтепродукты четырёххлористым углеводородом, производят очистку элюатов на окиси алюминия в хроматографической колонке и далее выполняют количественное определение нефтепродуктов по интенсивности поглощения в ИК-области спектра.

С 2013 г. действует руководящий документ [97]. Массовую долю НУВ в пробах определяют методом инфракрасной спектromетрии, основанным на измерении интенсивности поглощения, обусловленного валентными асимметричными колебаниями (С-Н) связей метиленовых (-СН₂-) групп УВ, в ближней инфракрасной области спектра (полоса 2926⁻¹см). Эффективность ИК-спектromетрии при исследовании загрязнённости донных отложений нефтью и нефтепродуктами подтверждается многими исследованиями. Так, А. П. Черняевым изучены пробы воды и донных отложений Амурского залива на наличие НУВ методом ИК-спектromетрии. Пробы были отобраны на 45 станциях. Установлено содержание НУВ для воды – 0,03-0,41 мг/дм³, для донных отложений – 5,3-441,0 мг/кг. В результате были выделены участки с минимальным и максимальным уровнем загрязнённости НУВ [98].

В настоящее время в РФ методом ИК-спектроскопии аттестовано три методики для определения НУВ в морских донных отложениях и две для анализа природных вод (приложение Б).

Сравнительный анализ представленных в таблице методик показал, что они различаются как на этапе пробоподготовки (стадия экстракции различными растворителями, что позволяет извлекать различные по полярности группы УВ и т.д.), так и прописью самого анализа, что не позволяет сравнивать полученные результаты. В работе [99] указано на особенности в метрологических характеристиках аттестованных методик. РД 52.10.243-92 [100] отличается узкими пределами определения концентраций НУВ (0,1-1 мг/дм³) с погрешностью определения метода 20 %, что осложняет её использование для целей мониторинга объектов окружающей среды. Методика ПНД Ф 14.1: 2.5-95 [101] характеризуется как более широким диапазоном определяемых концентраций НУВ (0,05-50 мг/дм³) по сравнению с ранее рассмотренным нормативным документом, так и более высокой погрешностью определения.

Важно отметить, что при анализе нефтепродуктов в объектах окружающей среды, таких как природные воды, донные отложения, почвы, которые в зависимости от региона могут содержать различное количество нефтеподобных биогенных УВ, метод ИК-спектрометрии теряет свою селективность, поскольку аналитические сигналы в области 3200-2800 см⁻¹ для техногенных и нефтеподобных биогенных УВ совпадают [102]. При анализе спектров выявлено, что получаемая информация характерна как для спектров застарелого биodeградированного техногенного загрязнения без признаков окисления, так и для природного фона ОВ. Помимо этого, следует указать и на неэкологичность метода в связи с использованием высокотоксичных растворителей.

Опыт применения ИК-спектрометрии, но уже в тандеме с хромато-масс-спектрометрией, можно найти в исследованиях О. В. Серебренникова, Е. В. Гулая, И. В. Русских, П. Б. Кадычагова, Е. Б. Стрельникова. Ими исследованы органические соединения донных отложений озёр юга Сибири и определены их основные классы – н-аклканы, стераны, алкилциклогексаны, гопаны, ароматические и полициклические УВ, карбонатные кислоты и их эфиры, спирты и кетоны терпеноидного и стероидного ряда [103]. Именно применение сочетания спектральных методов и газохроматографического метода с масс-спектрометрическим детектированием для аналитического контроля нефтеподобных и нефтяных УВ в сложных природных объектах позволяет разделить множество компонентов и предоставить количественную и качественную информацию о составе исследуемого образца при своей доступности [104]. Очевидно, что необходимы развитие существующей метрологической базы, разработка, аттестация и внедрение новых методик анализа на базе ИК-спектрометрии, но с

использованием других растворителей, обязательно в сочетании с методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

1.5.2. Методы хроматографического анализа определения содержания нефтепродуктов

В 20-21 вв. активно ведётся добыча нефти и развитие нефтяной промышленности, и наряду с этим происходит загрязнение окружающей среды, в том числе и донных отложений озёр. Особую роль в загрязнении природной среды играют НУВ. УВ в составе нефтей и нефтепродуктов относятся к наиболее распространенным и вредным загрязняющим веществам гидросферы [105]. Загрязненность УВ донных осадков негативно сказывается на живых организмах. Как отмечает И. В. Литвиненко [106], летальный исход бентосных организмов происходит в том случае, если содержание нефти в донных осадках составляет 1000-7000 мг/кг (10^6 - $7 \cdot 10^6$ нг/г), а содержание от 100 до 1000 мг/кг (10^5 - 10^6 нг/г) приводит к патологическим изменениям в тканях, органах, а также к сублетальным и пороговым эффектам. В случае ПАУ и наиболее токсичных компонентов нефти, все эти выше упомянутые эффекты могут произойти при значениях загрязненности от 10 до 100 мг/кг (10^4 - 10^5 нг/г).

Существует множество методов, применяемых при определении и измерении концентрации УВ в донных отложениях. К их числу относятся хроматографические методы анализа, активно используемые в нашей стране.

Стоит отметить, что при анализе ПАУ в донных отложениях газовая хроматография (ГХ) не нашла широкого применения, так как в ходе анализа могут быть разрушены термолабильные полициклические УВ из-за термического воздействия на пробу. При исследованиях воздушных загрязнений это не столь существенно в связи с тем, что они представляют собой продукты термических процессов (выхлопные газы, сжигание топлива). Но при исследовании проб, содержащих ПАУ природного геохимического фона, данные воздействия недопустимы. Кроме этого, химические реакции, возникшие в результате температуры, при котором ведётся ГХ (200-350°C), приведут к изменению качественного и количественного состава анализируемых компонентов, что неизбежно приведет к искажению результатов идентификации [106].

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является одним из самых эффективных методов разделения смесей веществ, в котором в качестве подвижной фазы выступает жидкость. Из современных хроматографических методов данный метод наиболее мягко воздействует на исследуемое вещество. При анализе ВЭЖХ разделение веществ происходит при комнатных температурах или близких к комнатным [107]. Особенность этого метода заключается в использовании высокого давления до 400 бар и сорбентов, размер зёрен

которых составляет 3-10 мкм [108], тем самым обеспечивая быстрый массоперенос при довольно высокой эффективности разделения. С помощью метода ВЭЖХ можно решать самые актуальные проблемы идентификации сложных смесей органических и неорганических веществ, его широко используют в таких областях, как химия, биология, пищевая промышленность, нефтехимия, медицина, охрана окружающей среды.

Метод ВЭЖХ в России активно используется. Так, в 2013 г. был введен руководящий документ РД 52.24.609-2013 [109] по организации и проведению наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов. РД 52.24.609-2013 был разработан А. М. Никаноровым, А. А. Назаровой, Л. И. Мининой и Т. А. Хоружая в Гидрохимическом институте. Согласно руководящему документу, ВЭЖХ с люминесцентным детектором входит в перечень методик для оценки загрязненности донных отложений ПАУ.

Вопросом использования ВЭЖХ с целью определения ПАУ и измерения их концентраций занимались такие учёные нашей страны, как Ф. Я. Ровинский [107], И. В. Литвиненко [106], И. Я. Немировская [105].

Ряд исследователей в 2006-2007 гг., в число которых входят В. Д. Романенко, А. В. Ляшенко, С. А. Афанасьев, И. Н. Коновец, Л. С. Кипник, Е. Е. Зорина-Сахарова, А. В. Терлецкая, М. В. Милюкин, В. Я. Демченко, Р. М. Бюргес, К. Т. Хо, использовали ВЭЖХ с УФ-детектированием с целью определения содержания ПАУ (16 соединений) донных отложений Килийской дельты Дуная.

Объединение хроматографии и масс-спектрометрии, одного из наиболее информативных и мощных методов изучения структуры органических соединений и химического анализа веществ и их смесей [110], порождают еще один метод, использующийся в области охраны окружающей среды, – это метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Благодаря сочетанию и комбинации этих методов, ГХ-МС является чувствительным и высоко селективным методом, позволяющим получать больше информации, чем при использовании хроматографии или масс-спектрометрии по отдельности.

В 1950 гг. проведены первые исследовательские работы по изучению аналитических возможностей ГХ-МС, в 1960 гг. появились первые приборы, которые объединили газо-жидкостный хроматограф и масс-спектрометр.

Существует два вида ГХ-МС:

1. Жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором.
2. Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором.

Более широкое применение получил второй метод, незаменимый при определении ПАУ в сложной смеси органических соединений. При этом с помощью полученной информации

можно различать изомеры с одинаковыми молекулярными массами [106]. При определении ПАУ с помощью ГХ-МС чувствительность рутинных анализов составляет 0,1 мкг/л, а надежность их идентификации составляет не менее 80-95 % [111].

Объединение ГХ и МС обуславливается их общими особенностями:

1. Для одного анализа достаточно 10^{-6} г необходимого вещества.
2. В обоих методах анализ веществ проводится в газовой фазе.
3. Рабочие температурные интервалы одинаковы.

Но есть и различие, которое состоит в разности давлений. Давление в хроматографе 10^5 Па, а в ином источнике масс-спектрометра 10^{-5} - 10^{-6} Па. С целью понижения давления используется молекулярный сепаратор, который соединяет их между собой.

Как отмечает Е. Н. Шаповалова [111], данный метод относится к наиболее мощным методам анализа почв. Применение ГХ-МС отлично подходит для исследования загрязненных донных отложений. К такого рода исследованиям следует отнести работу Г. С. Шириповой, В. Б. Батоева, А. И. Вялкова и С. В. Морозова, выполненную при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Учёные выполняли геоэкологическую оценку загрязнения озера Гусинского. В область их исследований входил анализ проб донных отложений на предмет содержания 19 индивидуальных полиароматических УВ, который выполнялся с помощью ГХ-МС с использованием газового хроматографа AgilentTechnologies (АТ) 6890N с масс-селективным детектором АТ 5975N [112].

Для оптимизации условий извлечения и определения летучих органических соединений в донных осадках Е. Б. Галактионовой, Г. И. Тепловой, Ф. Х. Кудашевой и В. И. Сафаровой были выполнены исследования по подбору оптимальных условий проведения статистического профазного анализа в сочетании с ГХ-МС. По их мнению, данный метод исследований предусматривает определение одновременно 51 ЛОС в диапазоне концентраций 0,004-2,5 мг/кг [113].

Одним из видов хроматографии, который был впервые использован в 1889 г. голландским биологом Мартином Бейеринком, является тонкослойная хроматография (ТСХ), превосходящая по производительности ГХ и ВЭЖХ. ТСХ является разновидностью планарной жидкостной хроматографии, в которой подвижная фаза движется в пористой среде плоского слоя сорбента под действием капиллярных сил.

Особенностью ТСХ является то, что отдельные зоны компонентов, которые разделены на пластинке, можно выделить и идентифицировать другими микроаналитическими методами: ГХ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопией, ВЭЖХ, масс-спектрометрией и др. [114].

У метода ТСХ, как у любого другого метода, есть недостатки, которые могут повлиять на результаты проведённого анализа. К таким недостаткам следует отнести трудности, которые возникают при работе с веществами, имеющими высокую летучесть и чувствительность к воздуху, свету. Помимо этого, результаты анализа зависят от окружающей среды (относительная влажность, температура и т.д.). Также разделяющая способность ТСХ ограничена небольшой длиной, разделяющей зоны, размеры которой составляет 3-10 см.

Согласно РД 52.24.609-2013 [97], ТСХ в сочетании с спектрофотометрией, спектрофлуориметрией и люминесценцией применяется при анализе донных отложений на содержание нефтепродуктов, смолистых веществ, 4-7 ядерных ПАУ. Согласно РД 52.24.505-2010 [115], в котором изложена методика выполнения измерений с идентификацией происхождения и состава нефтяных компонентов люминесцентным, газохроматографическим и ИК-фотометрическим методами возможно определить массовую долю нефтяных компонентов в донных отложениях. Но, по нашему мнению, как применение РД 52.24.505-2010 [115], так и РД 52.24.609-2013 [109] имеет ряд проблем.

1.6. Рекультивация и восстановление техногенно нефтезагрязнённых озёр

На сегодняшний день актуальным является поиск эффективных технологий, которые смогут обеспечить не только глубокую очистку водных объектов от растворённых нефтепродуктов, но и деструкцию последних [116].

На данный момент существует четыре метода, применяемые для отчистки воды и донных отложений озёр от НУВ. В число таких методов входят следующие: механический, химический, физико-химический и биологический.

Из-за различия плотностей нефть и вода не смешиваются, тем самым при попадании нефти в водоём образуется нефтяное пятно, которое необходимо устранить. Для этого применяют механический метод, основанный на использовании различных нефтесборных устройств, нефтеловушек, отстойников для улавливания нефтяных пятен.

В 2009 г. был опубликован патент [117], автором которого является Д. С. Воробьев. С помощью данного изобретения возможно очистить водоём от нефтепродуктов погребённых слоёв донных отложений на всю глубину их загрязнения. Изобретение содержит в себе плавающую емкость-отстойник, природный блок очистки и блок подачи воздуха, который снабжен распылителем. Все эти элементы взаимосвязаны между собой трубопроводами.

Химический метод очистки от нефти подразумевает использование различных химических реагентов, которые вступают в реакцию с нефтью и осаждают её в виде

нерастворимых осадков. Способ сводится либо к поглощению нефти различного вида адсорбентами, либо к созданию на поверхности нефтяного пятна с помощью поверхностно-активных веществ и эмульгаторов водонефтяных эмульсий. Метод применим для очистки локализованного количества воды от нефти.

В 1997 г. был опубликован патент [118], автором которого является Стелио Кодилья. Данный патент подразумевает использование эластомерного материала в раздробленной форме, который абсорбирует УВ с образованием при этом желеобразной массы. Эта масса является гомогенной и плавает на поверхности, поэтому может легко собираться с помощью механических средств.

При физико-химическом методе очистки воды от нефти из воды удаляются растворённые и тонко-дисперсные примеси и разрушаются органические и плохо окисляемые вещества нефти. Чаще всего из физико-химических методов применяется экстракция, окисление, адсорбция, коагуляция и т.д.

В 2003 г. опубликован патент [119] Т. П. Алексеевой, Т. И. Бурмистровой, В. Д. Перфильевой. Они предлагают использовать торфяной сорбент, полученный в результате высушивания при 100-120°C торфа. Нефтяное загрязнение связывается с сорбентом с последующим его удалением.

Биологический метод подразумевает использование различных микроорганизмов, которые способны поглощать и разлагать нефтепродукты. В настоящее время в этом направлении ведутся серьезные разработки, и уже известно более тысячи таких микроорганизмов.

В данном направлении вели разработки Д. А. Каушанский, В. Б. Демьяновский, Т. П. Ступакова. Ими предложен способ отчистки водоёмов от нефтяных загрязнений, и в 1994 году был опубликован патент [120]. Согласно их изобретению, поверхность водоёма обрабатывается полиакриламидом, который содержит 5-80 % гель-фракций с иммобилизованными в нем морскими аэробными микроорганизмами. В число таких микроорганизмов входят *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Vibrio*, *Alteromonas*, *Delia*, *Moraxella*, *Micrococcus*, *Feovabacterium*, *Mycobacterium*.

Так, российскими учёными: Д. С. Воробьевым, Ю. А. Франком, Н. А. Залозным, С. В. Лушниковым, Ю. А. Носковым, – проведены исследования в этой области, предметом которых являлись черви семейства *Tubificidae*. Для эксперимента ими были использованы вид тубифицид – *Limnodrilus hoffmeisteri* Claparede, 1862. По их мнению, данные микроорганизмы весьма перспективны для использования в биологической очистке донных отложений из-за их

устойчивости к недостатку кислорода, загрязнению и активного участия в процессах перемещения и трансформации различных веществ.

В 2014 г. было опубликовано два патента [121, 122], авторами которого являются И. А. Заикин, М. А. Чиковани, В. В. Кравченко, Т. Н. Щемелинина, М. Ю. Маркарова. Ими выделены два штамма из донных отложений загрязненных озёр, находящихся в Усинском районе республики Коми.

Согласно первому патенту, авторы предлагают использовать микроорганизмы *Pseudomonas migulae*, обладающие высокой нефтеокисляющей активностью в отношении нафтеновой фракции нефти. Данный штамм способен ускорять разрушение нефти в донных отложениях при температуре от +1 до +20°C.

Второй патент подразумевает использовать штамм *Rhodococcus erythropolis*. Данный штамм проявляет в температурном диапазоне от 0 до +25°C нефтеокисляющую активность в отношении полиароматической, нафтеновой и ароматической фракций нефти. Примечателен тот факт, что ароматические УВ являются самыми токсичными компонентами и к тому же тяжелее поддаются разрушению, что делает данный вид микроорганизмов уникальным.

Проанализировав опубликованные патенты российских учёных, можно прийти к выводу, что в некоторых случаях изобретение включает в себя использование нескольких методов очистки донных отложений водоёмов.

В 2005 году был опубликован патент С. В. Лушниковой [123]. Суть его изобретения заключается в использовании активных бонов, размещающихся на поверхности водоёма. Боны представляют собой маты из синтетической и хлопчатобумажной ткани, которые заполнены очищающим составом. В компоненты очищающего состава входят: ОВ 55-96 %, алюмосиликаты 2-25 %, минеральные удобрения 2-20 %. Во время очистки производится аэрация воды и/или флотация донных отложений.

На сегодняшний день очистку донных отложений водных объектов от нефтяных загрязнений производят, используя несколько технологий. Значительная часть технологии основана на применении биологических методов разложения НУВ, а также удалении верхнего слоя нефтезагрязнённого ила [124]. Для того чтобы ускорить процесс восстановления водного объекта и активизации микробиологической деструкции от нефтезагрязнений, использование микробиологических препаратов могут совмещать с аэрацией воды [125]. Также для очистки водных объектов на его дне используют полиакриламид, который содержит 5-80 % гель-фракций с микроорганизмами, входящие в группы *Alteromonas*, с целью повышения концентрации микроорганизмов [120]. Также предлагается технология очистки придонных слоёв и толщи воды от нефтяных загрязнений путём распыления на дне водоёма мелких пузырьков воздуха в виде

«воздушного заслона». За счёт этого интенсифицируется процесс обогащения воды кислородом и осуществляется подъём нефти на поверхность воды при попадании донных нефтяных осадков в потоки поднимающихся воздушных пузырьков [126]. Можно утверждать, что сегодня имеется насущная потребность в разработке более эффективных технологий очистки водоёмов от нефтезагрязнений, которые находятся на дне в виде осадков.

Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-географическая и экологическая характеристика района

В основе принципа выбора озёр, на которых были проведены исследовательские работы, был принцип соблюдения охвата всех типичных водных объектов природной зоны. Основная часть озёр – внутриболотные (их доля от 85 до 97 % от общего количества озёр) [16]. Из-за однотипности озёр выбор ключевых участков в пределах региона несколько упрощается, несмотря на большое количество озёр. Была выбрана группа малых пресных озёр, наиболее репрезентативная при планировании точек отбора проб. Также учитывалось относительно равномерное распределение по площади района и максимальная транспортная доступность.

В административном отношении Нижневартовский район расположен в Российской Федерации ХМАО-Югре.

Нефтегазодобывающая отрасль занимает лидирующие позиции в экономике Нижневартовского района. Помимо нефтегазодобывающей отрасли развиваются: энергетическая, лесная, строительная, лесоперерабатывающая.

В районе имеются большие запасы песка, торфа, глин, гравия, которые используются в процессе обустройства месторождений, оснований под кустовое бурение, строительства дорог, в промышленном и гражданском строительстве.

Рассматриваемая территория находится в сфере влияния энергетических, ремонтных и материально-технических баз, созданных в период 1960-1990-х гг. для освоения месторождений нефти и газа Нижневартовского района. Сообщение осуществляется: в период навигации – водным путём по рекам Вах и Обь, железнодорожным и автомобильным транспортом, а также с помощью авиации. За пределы района транспорт нефти осуществляется по магистральным нефтепроводам Нижневартовск-Сургут и Нижневартовск-Омск. Трассы линии электропередач (ЛЭП): ЛЭП-500 кВ и ЛЭП-220 кВ и ряд трасс местного значения пересекают площадь месторождения (приложение Е).

Нижневартовский район – самый большой по площади район в округе, расположен в его восточной части. Район приравнен к районам Крайнего Севера. Протяженность района с севера на юг составляет 370 километров, с запада на восток составляет 620 километров.

С юга район граничит с Каргасокским и Александровским районами Томской области, с севера граничит с Красноселькупским и Пуровским районами ЯНАО, с запада с Сургутским районом ХМАО и с востока с Енисейским и Турухтанским районами Красноярского края. Образован в составе Остяко-Вогульского национального округа на основании постановлений ВЦИК от 10 декабря 1930 года и 7 января 1932 года с центром в с. Ларьяк.

В окружении территории Нижневартовского района расположены пять промышленных городов окружного значения, такие как Радужный, Покачи, Лангепас, Мегион, Нижневартовск. Общая численность населения данных городов составляет около 430 тысяч человек. На рассматриваемой территории наиболее крупным населённым пунктом с численностью населения более 276 тысяч человек является г. Нижневартовск. Основная часть коренного населения состоит из народов манси, ханты и русских. Основное их занятие – животноводство, звероводство, рыбная ловля и промысловая охота.

В г. Нижневартовске имеется порт речного пароходства (период навигации с мая по октябрь) и аэропорт, а также станция железной дороги, которая связывает его с городами: Тюмень, Сургут и Тобольск. Развитая в районе сеть дорог с твёрдым покрытием связывает г. Нижневартовск с основными городами района. В районе месторождения находятся несколько небольших населённых пунктов, которые связаны с подготовкой и добычей нефти. На месторождение из г. Нижневартовска производится доставка необходимых грузов преимущественно автотранспортом по нескольким бетонным дорогам, которые соединяют город с месторождением. В Нижневартовском районе 22 населённых пункта в составе двух городских и шести сельских поселений, а также межселенной территории.

В рамках данной работы рассматривается территория Самотлорского нефтяного месторождения, которая расположена в 30 км к северо-востоку от г. Нижневартовска, в районе озера Самотлор (рисунок 2.1). На рисунке 2.2. – схема расположения трубопроводов и буровых площадок на Самотлорском месторождении. Всего за время разработки Самотлорского месторождения построено более 2000 кустов скважин.

Рассматриваемое месторождение находится в непосредственной близости с разрабатываемыми месторождениями: с юга Ермаковское, с северо-востока Мало-Черногорское, с запада Аганское, с востока Лорьеганское.

Территория месторождения Самотлор представляет собой озёрно-аллювиальную равнину, сложенная с поверхности преимущественно среднесуглинистыми покровными отложениями, которые представлены песчаными толщами, легкосуглинистыми алевролитами, озёрно-слоистыми глинами. В долинах рек отмечается наличие обширных песчаных плесов. Категория грунта – вторая. Слабо пересечённый рельеф местности представляет собой слаборасчленённую моренную равнину с пологими отрицательными и положительными формами рельефа, разрушенные в основном денудационными процессами. Абсолютные отметки составляют в среднем $+81 \div 93$ с понижениями в области речных долин до $+45 \div 70$ м.

Гидрографическая сеть района принадлежит бассейну реки Обь. Площадь месторождения расположена на водоразделе её правых притоков – рек Ватинского Егана и Вах с их более мелкими притоками (Оленья, Куйеган, Катгунъеган, Котуреган, Эгтльгунъеган, Ершовая и др.). Реки являются типично-таёжными с малым уклоном продольного профиля. Медленное течение и слабый сток обусловили сильную заболоченность пойменных участков. Речная сеть по характеру водного режима относится к рекам весеннего половодья с паводками в теплый период года. Водный режим зимней межени взаимозависим с режимом грунтовых вод и ледовым режимом. Ледостав на реках устойчив. На территории месторождения находится большое количество озёр. Наиболее крупные из них: Кымыл-Эмитор, Проточное, Окунево, Мысовое, Самотлор, Калач, Белое, Урманное и др. Для промышленности и водоснабжения населения используются как подземные, так и поверхностные воды.

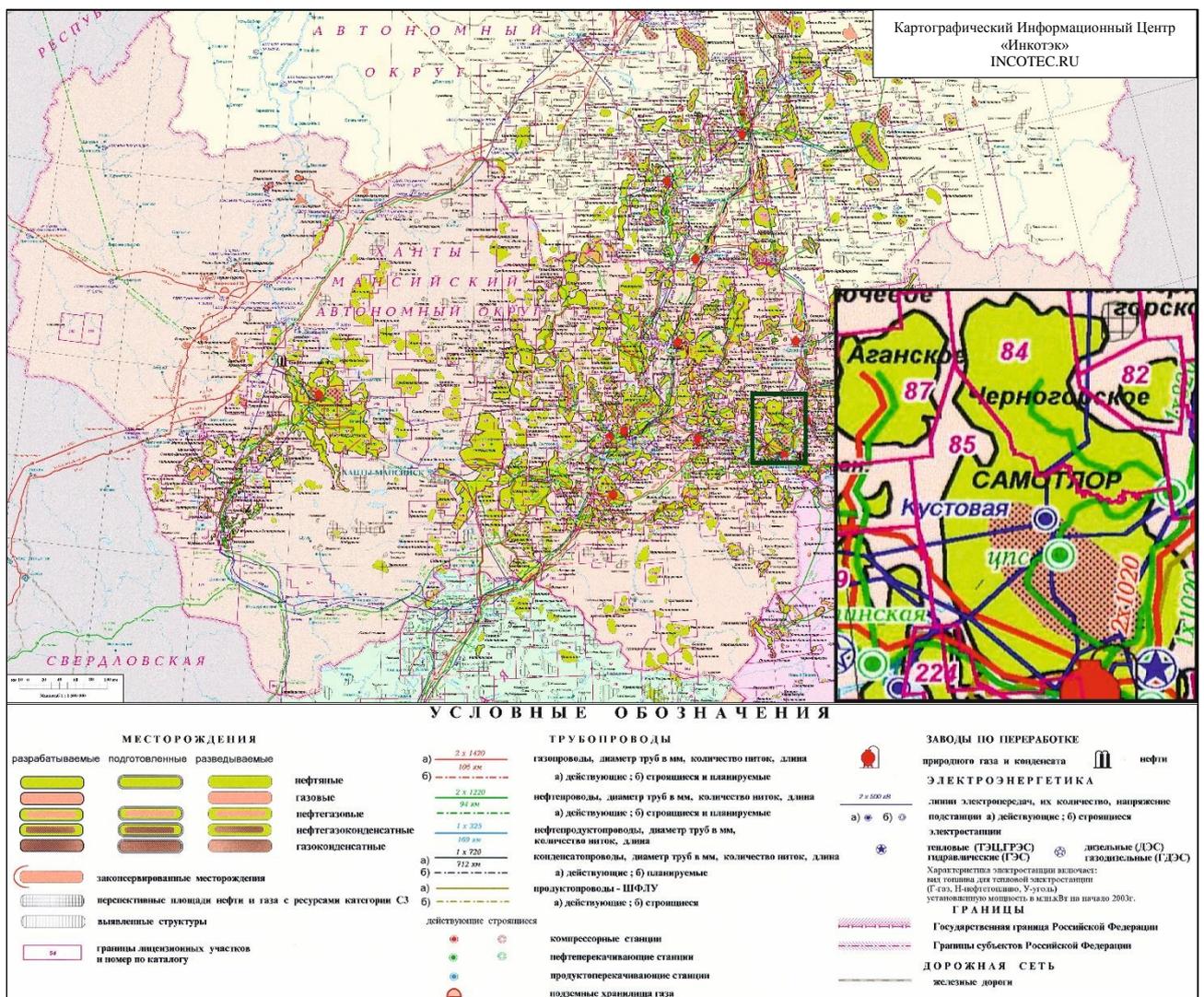


Рисунок 2.1 – Карта территории Самотлорского месторождения (фрагмент карты «месторождения нефти и газа Западной Сибири»)

Воды поверхностных источников водоснабжения маломинерализованы, относятся к гидрокарбонатному классу с повышенным содержанием железа. Жесткость воды не более 3-4 мг-экв/л. При использовании поверхностных источников в питьевых целях предусматривается очистка воды.

Подземные источники водоснабжения включают воды континентальных отложений олигоценового и четвертичного возраста. Питание четвертичных вод осуществляется за счёт поверхностных вод: атмосферных осадков, болот, озёр и рек. В санитарном отношении из-за значительной изменчивости и угрозы загрязнения они используются главным образом для технического снабжения объектов с небольшим потреблением.

Выделяются два водоносных горизонта в отложениях олигоценового возраста: новомихайловский и атлымский. На территории Тюменской области воды данных горизонтов используются для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

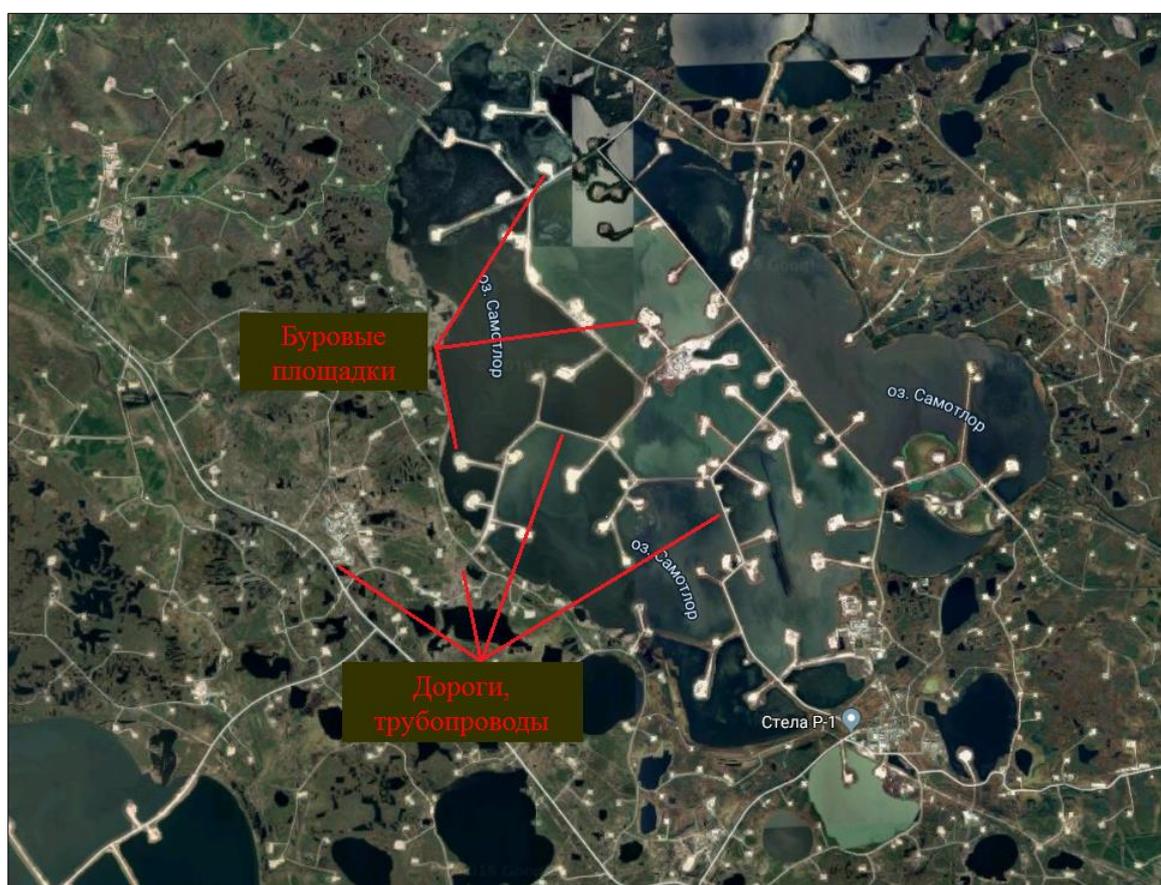


Рисунок 2.2 – Схема расположения трубопроводов и буровых площадок на Самотлорском месторождении

Территория Нижневартовского района расположена в центральной части Западносибирской равнины. По геоботаническому районированию она относится к таёжной зоне, подзоне средней тайги, Тобольской физико-географической провинции, Юганской

подпровинции. Растительность представлена тальниковыми кустарниками, которые произрастают преимущественно по берегам рек и озёр, а также смешанными лесами с преобладанием хвойных пород. Лес в значительной мере угнетён на заболоченных участках. Лесные массивы в целом имеют ограниченное распространение. На безлесных пространствах естественного происхождения преобладают сфагновые мхи, осока, пушица. Болота по типу относятся к открытым, верхового типа. Животный мир представлен земноводными, птицами млекопитающими. Из охотничье-промысловых видов имеются соболь, заяц-беляк, лисица, ондатра, горностай, белка. К настоящему времени нет достоверных сведений об обитании на территории месторождения представителей животного мира, занесённых в Красную книгу.

В ХМАО-Югре насчитывается приблизительно 300 000 озёр площадью от 0,01 км² и больше. Их общая площадь по приблизительным оценкам превышает 30 000 км² (приложение Е).

Распределяются озёра по территории неравномерно. Больше всего их сосредоточено в Среднем Приобье – 220 тыс. (3/4 их общего количества). При этом более 90 % расположено в правобережной части ХМАО-Югры (северное и северо-восточное направление).

Так, к примеру, в бассейне реки Тромъеган насчитывают до 90 тысяч озёр, в бассейне р. Вах – 36 000, в бассейне р. Лямин – свыше 30 000, в бассейне р. Пим – 24 000 и так далее.

Лидирующее большинство водоёмов представляют собой водные объекты площадью менее 1 км², прочие водные объекты относятся к малым (от 1 до 10 км²). Водоёмов с площадью более 10 км², т.е. средних (до 100 км²) и больших (свыше 100 км²), насчитывается немногим более 200, из них 18 озёр имеют площадь от 50 до 100 км² и только 4 водных объекта (Кондинский Сор, Леушинский Туман, Вандмтор и Тормэмтор) характеризуются как большие.

По глубине основная масса озёр относится к очень мелким (наибольшие глубины – менее 2 м) и мелким (от 2 до 5 м) водным объектам. Средняя глубина крупных внутриболотных водоёмов колеблется в пределах 1,5-2,0 м, наибольшая обычно не превышает 2,5 м. Редки случаи, когда такие водные объекты достигают глубины до 4-5 м и более.

Вблизи рек иногда встречаются особенно крупные озёра, глубокие (от 10 до 20 м) и даже очень глубокие (более 20 м).

Наиболее известны такие озёра, как Кинтус (с глубиной до 48 м), Сырковый Сор (с глубиной до 42 м), Чагорово (с глубиной до 35 м), а также оз. Вырастоу в нижнем течении р. Аган (с глубиной до 25 м), оз. Восточное вблизи г. Урай (с глубиной до 12,8 м) и ряд других, которые имеют части древнего стока рек.

Дно крупных водоёмов обычно ровное, с малозаметным понижением к центральной части, сложено в основном минеральными грунтами: пески, супеси, суглинки.

Мощность донных торфяных отложений колеблется от 5-10 сантиметров до 5-6 метров.

Озера нередко связаны между собой ручьями и протоками, образуя сложную по строению озёрно-речную сеть. Большинство озёр ХМАО-Югры не имеет поверхностного стока и являются бессточными. В основной своей массе это водоёмы площадью менее 1 км².

На долю сточных, проточных и озёр с перемежающимся стоком, когда вытекающий водоток действует только в период стояния высоких уровней в водоёме, приходится всего 10-12 % от общего числа водных объектов.

Заметно различаются озёра по режимам – гидрологическому, гидрохимическому и гидробиологическому. Для малых озёр характерно несколько пиков половодья и маловодья, а для крупных только один.

Общая минерализация озёрных вод очень мала – от 10-15 до 50-70 мг/л, в среднем 20-25 мг/л. Все озера ХМАО-Югры пресные и ультрапресные, содержат много растворённых органических (гуминовых) веществ (кроме крупных водоёмов), мало биогенных элементов, для них характерны кислая реакция среды (средняя величина рН колеблется от 4,5 до 6,5) и пониженное содержание кислорода. Дефицит кислорода приводит к летним и зимним заморам рыб, гибели беспозвоночных.

2.1.1. Климат

Существенное влияние на изменчивость погоды оказывает открытость территории с севера и юга и близость Арктики [127, 128]. Равнинный рельеф в течение всего года способствует беспрепятственному проникновению с севера на юг холодных арктических воздушных масс, а также свободному мощному выносу летом прогретого континентального воздуха из Средней Азии и Казахстана. Вторжение арктического воздуха чаще наблюдается в конце и в начале лета и сопровождается поздними весенними и ранними осенними заморозками. В летнее время года здесь преобладают северные и северо-западные ветра, в зимнее время – южные, юго-западные и западные ветра. Средняя годовая скорость ветра 2-5 м/с., средние месячные скорости изменяются в пределах 1,8-5,9 м/с. Наименьшие скорости отмечаются в середине зимы, а также в июле-августе [129].

Нижневартовский район расположен в умеренном климатическом поясе. Для климата данного пояса характерны продолжительная зима, короткие переходные сезоны, длительное залегание снежного покрова (200-210 дней), короткий безморозный период (100-110 дней), поздние весенние и ранние осенние заморозки, короткое лето (70-100 дней). Средняя температура самого теплого месяца – июля – изменяется соответственно от +16,0°С до +17,0°С; средняя температура воздуха самого холодного месяца года – января – варьирует от –22,0°С до –24,0°С. Средняя годовая амплитуда температур изменяется на территории района от 36°С до

41°C. Средняя годовая температура воздуха имеет отрицательные значения $-3,5^{\circ}\text{C}$. Абсолютный максимум ($+34^{\circ}\text{C}$) – в июле, абсолютный минимум (-59°C) отмечается в декабре. В летний период в отдельные дни почти ежегодно температура воздуха повышается до $+30^{\circ}\text{C} \dots +34^{\circ}\text{C}$. Снежный покров появляется в первой декаде октября. В отдельные годы снег может выпадать уже в сентябре. Устойчивый снежный покров образуется в среднем в третьей декаде октября. В отдельные годы снег может выпадать уже в сентябре. Устойчивый снежный покров образуется в среднем в третьей декаде октября. Наиболее интенсивный рост высоты снежного покрова происходит в период со второй половины ноября до начала января. В январе-феврале рост высоты снега ослабевает. Максимальной высоты (в среднем 60-70 см) снежный покров достигает в третьей декаде марта – к периоду снеготаяния. Плотность снега на данной территории составляет в среднем $0,20-0,22 \text{ г/см}^3$. Снежный покров держится в среднем 190-210 дней – до середины мая (в с. Варьегане – 211 дней) [129, 130].

Атмосферное увлажнение территории обусловлено преимущественно западным переносом воздушных масс атлантического происхождения. Среднее годовое количество осадков изменяется по территории от 450 мм до 550 мм, что намного превышает величину испарения и создаёт благоприятные условия для её заболачивания. Поэтому в данном регионе очень много озёр и болот. В течение года атмосферные осадки и распределяются неравномерно. Основная масса их (75-80 %) выпадает в тёплое время года и только 20-25 % приходится на холодное полугодие. Число дней с осадками 175-189. Почти 30 % годовой нормы осадков выпадет в виде снега.

Район месторождения входит в состав южной геокриологической зоны, которая характеризуется островным развитием реликтовой мерзлоты. Мерзлыми породами в районе являются песчаные и песчано-глинистые отложения тавдинской и атлымской свит. Глубина их залегания на водоразделах 120-130 м, а толщина варьируется в пределах 20-70 м. Многолетнемёрзлые породы в районе Самотлорского нефтяного месторождения были вскрыты в интервале 60-150 м. Кровля мёрзлых пород Нижневартовского района на северо-востоке спускается до 335 м. Под поймами крупных рек, а иногда под первой надпойменной террасой мёрзлые породы полностью отсутствуют. На поверхности мерзлые породы практически не встречаются, однако здесь часто формируются перелетки на отдельных интенсивно выколаживаемых заторфованных участках. Вышележащие по разрезу пласты и прослои глин новомихайловской и тургасской свит затрудняли инфильтрацию тёплых поверхностных вод на глубину, что препятствовало полному протаиванию древнего слоя мерзлоты. Температура в разрезе слоя древней мерзлоты остановилась на точке плавления льда в условиях данного геологического разреза – $0,1^{\circ}\text{C} \dots +0,2^{\circ}\text{C}$.

2.1.2. Основные источники загрязнения исследованных водных объектов

Более 40 лет происходит промышленное освоение Среднего Приобья. На территории ХМАО-Югры находится 305 лицензионных участков, из которых 180 находятся в состоянии разработки. Более чем 150 000 км² занято промышленными объектами – буровыми, трубопроводами, площадками по добыче и первичной переработки нефти [131].

Основные причины неблагоприятного экологического состояния – загрязнение сырой нефтью и продуктами бурения, уничтожение растительного покрова и почв, что в условиях низкого репродуктивного потенциала природы северных территорий приводит к постепенной деградации экосистем.

Добыча нефти в Среднем Приобье на территории ХМАО-Югры сопряжена с большим экологическим риском. В ХМАО-Югре ежегодно происходит более 3 000 аварий на трубопроводах и скважинах, в результате которых в природную среду поступают нефть и минерализованные пластовые воды.

Значительная часть добываемого в ХМАО-Югре углеводородного сырья транспортируется по трубопроводам. По территории округа проходит целая сеть нефте- и газопроводов. Общая длина всех трубопроводов составляет около 109 000 километров на 2014 год. Негативное влияние на природную среду трубопроводного транспорта очень велико и многообразно. Самый существенный ущерб окружающей среде причиняется авариями на трубопроводах. Главной причиной аварий является коррозия металла. Места пересечения трубопроводов с водными объектами представляют особую опасность загрязнения окружающей природной среды. При реконструкции и прокладке трубопроводов меняются инженерно-геологические условия, усиливаются термокарстовые процессы, образуются просадки и провалы, активизируются процессы заболачивания. В результате уничтожения естественных мест обитания и нарушения путей миграций уменьшается видовой состав и численность животного мира [132].

На лесные экосистемы лесопромышленный комплекс оказывает негативное воздействие: территория загрязняется брошенной древесиной, изменяется гидрологический режим озёр и рек, нарушается почвенный покров, изменяется видовой состав и численность животного мира [133].

Поступление загрязнителей и их последующая аккумуляция представляют серьёзную опасность для геоэкосистем региона.

По данным Д. В. Московченко, А. Г. Бабушкина, на участках сжигания попутного газа наблюдается подкисление снега (среднее значение рН снижается с 5,9 до 5,1). Зафиксировано увеличение содержания нитратного и аммонийного азота, НУВ. Содержание тяжёлых металлов

близко к фоновому уровню, однако в отдельных случаях отмечен рост содержания никеля, хрома, цинка, ртути. Суммарный показатель загрязнения Z_c менее 8, то есть уровень загрязнения невелик [132].

Наибольшую экологическую опасность при разработке месторождений УВ представляют разливы нефти и минерализованных пластовых вод. Загрязнители с водосборов поступают в притоки, затем – в основную водную артерию региона – реку Обь и далее – в Обскую губу и моря Арктики. По данным 21-летнего (1993-2013 гг.) ряда наблюдений нефтяного и солевого загрязнения гидросферы, проведенных Д. В. Московченко, в главном русле Оби содержание НУВ в отдельных случаях достигало нескольких г/л (> 20 ПДК), среднее значение составило $0,062$ мг/дм³ (1,2 ПДК). Доля проб с превышением ПДК – 28 % для главного русла Оби и 32 % для протоков. В соответствии с методикой комплексной оценки загрязнённости поверхностных вод, к категории «устойчиво загрязнённых» нефтепродуктами относится 21 % обследованных водных объектов, 18 % – к категории «характерной загрязнённости». В процентном соотношении доля проб, в которых выявлено экстремально высокий и высокий уровень загрязнения, в протоках примерно втрое выше, чем в главном русле (0,3 % для протоков и 0,1 % – для главного русла Оби). С учетом того, что малые протоки и периодически затапливаемые низины («соры») являются участками, исключительно ценными для воспроизводства гидробионтов, экологически риск от нефтезагрязнения в них крайне велик. Наблюдается статистически достоверная зависимость содержания НУВ от количества эксплуатационных скважин и площади нефтяных разливов, расположенных ближе 2 км от русел, что прямо свидетельствует о техногенных источниках поступления. Это же подтверждается и составом донных отложений. В пунктах мониторинга, расположенных вблизи объектов нефтедобывающего комплекса, среднее содержание НУВ в донных отложениях в 3 раза превышает содержание в фоновых условиях. Также наблюдается увеличение в 1,5-1,6 раза содержания меди, никеля, хрома, железа, свинца [134].

Состояние атмосферного воздуха в ХМАО-Югре оценивается как неблагоприятное. Состояние воздушного бассейна ХМАО-Югры определяется выбросами загрязняющих веществ от стационарных источников, доля которых составляет 90 % от валовых выбросов округа. Наибольшее значение в загрязнении атмосферы имеют предприятия нефтегазодобывающей промышленности, которое осуществляется благодаря выбросам химических соединений семи загрязняющих веществ: взвешенных веществ (неорганической пыли), сажи, диоксида и оксида азота, диоксида серы, оксида углерода и УВ суммарных. В экологическом плане наибольшую опасность представляет собой сжигание попутного нефтяного газа на факелах, потребляющих кислород и загрязняющих атмосферу диоксидами, оксидами азота, серы и оксидами углерода

[135]. Объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух за последние семь лет снизился почти на 1 млн. тонн, что почти в 2 раза ниже уровня 2011 года (на 964,7 тыс. тонн, что составляет 59 % от уровня 2011 года). Это стало возможным благодаря реализации долгосрочных программ нефтяными компаниями по утилизации («рациональному использованию») попутного нефтяного газа (ввод в эксплуатацию Южно-Приобского ГПЗ, строительство компрессорных станций, газопроводов, ГТЭС/ГПЭС). В 2017 году уровень использования попутного нефтяного газа увеличился по отношению к 2016 году на 0,6 % и составил 96,4 % (2011 год – 85,3 %). По результатам государственного экологического мониторинга на текущий момент отмечено улучшение состояния атмосферного воздуха в ХМАО-Югре. В населённых пунктах округа за период 2013-2017 годы значительно снизился уровень загрязнения с «высокого» до «низкого».

В населённых пунктах ХМАО-Югры информация о состоянии атмосферного воздуха предоставляется и формируется населению по результатам наблюдений территориальной системы мониторинга окружающей среды (8 постов в 7 населённых пунктах) (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Динамика уровня загрязнения атмосферного воздуха в населённых пунктах Югры

Населенный пункт	Уровень загрязнения					Тенденция
	2013	2014	2015	2016	2017	
г. Ханты-Мансийск	перенос поста	низкий	низкий	низкий	низкий	стабилизация
г. Сургут	высокий	низкий	низкий	низкий	низкий	улучшение
г. Нижневартовск	высокий	низкий	низкий	низкий	низкий	улучшение
г. Нефтеюганск	высокий	низкий	низкий	низкий	низкий	улучшение
г. Белоярский	высокий	повышенный	повышенный	повышенный	повышенный	улучшение
г. Радужный	высокий	повышенный	повышенный	низкий	низкий	улучшение
пгт. Березово	высокий	низкий	низкий	низкий	низкий	улучшение

По итогам 2017 года 69 предприятий разработали и согласовали мероприятия по уменьшению выбросов вредных веществ от стационарных источников выбросов в городах автономного округа (приказ Природнадзора Югры от 02.02.2015 №25-нп). По данным за 2017 год на территории автономного округа допущено 2 547 аварийных отказов (инцидентов). В целом за период с 2010 по 2017 годы количество аварийных отказов (инцидентов) сократилось на 58,2 %.

С 2006 года на территории автономного округа наблюдалось максимальное накопление площадей нарушенных земель (7 045 га), в настоящее время отмечается устойчивая тенденция сокращения площадей загрязненных земель, на 01.01.2017 года в реестре загрязненных нефтью,

нефтепродуктами, подтоварной водой территорий и водных объектов Ханты-Мансийского автономного округа – Югры числилось 3 982 га.

По результатам освидетельствования земельных участков, представленных нефтяными компаниями после рекультивационных работ иных восстановительных работ, в 2017 году на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры признано 789 га, соответствующих требованиям регионального норматива допустимого остаточного содержания нефти и нефтепродуктов в почвах, что составляет 20 % от общей площади загрязнённых земельных участков.

По итогам 2017 года из 29 предприятий, имеющих загрязненные земли на территории округа, 18 вышли на текущий уровень загрязнения: ТПП «Покачевнефтегаз», ТПП «Урайнефтегаз», ТПП «Повхнефтегаз», ТПП «Когалымнефтегаз», ТПП «Лангепаснефтегаз», ПАО «Варьеганнефтегаз», АО «Корпорация Югранефть»; «Салым Петлолеум Девелопмент Н.В»; ОАО «Сургутнефтегаз», ОАО «Славнефть-Мегионнефтегазгеология», ОАО «Обьнефтегазгеология», ЗАО «Обьнефтегеология», ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз», СТ ЗАО «Голойл», ООО «Башнефть-добыча», ОАО «МПК Аганнефтегазгеология», ООО «КанБайкал», ООО «Руфьеганнефтегаз».

В таблице 2.2 представлены данные, по основным показателям в области охраны окружающей среды на территории ХМАО-Югры.

Таблица 2.2

Наименование контрольного показателя	ед. изм.	2011 год	2012 год	2013 год	2014 год	2015 год	2016 год	2017 год
Доля оставшихся нерекультивированными нефтезагрязненных земель к общему объему нефтезагрязненных земель (по отношению к 2010 году)	%	92,0	91,7	80,4	83,2	77,1	70,6	61
Доля использованных, обезвреженных отходов в общем объеме образовавшихся отходов в процессе производства и потребления	%	65,0	66,5	79,9	74	77,0	62	75

Продолжение таблицы 2.2

Наименование контрольного показателя	ед. изм.	2011 год	2012 год	2013 год	2014 год	2015 год	2016 год	2017 год
Коэффициент утилизации попутного нефтяного газа	%	85,3	89,1	91,4	93,2	95,0	95,5	96,4
Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников	тыс. тонн	2353	2429,6	1866	1466,8	1388,1	1434,6	1434,6
Доля населения, вовлеченного в эколого-просветительские и эколого-образовательные мероприятия, от общего количества населения автономного округа	%	25	28	28	30	32	36	36,5

Для улучшения экологической ситуации в рамках реализации государственной программы автономного округа «Обеспечение экологической безопасности Ханты-Мансийского автономного округа – Югры на 2016-2020 годы» в регионе запланированы к 2020 году выполнение следующих задач:

1. распространение среди всех групп населения экологических знаний и формирование экологически мотивированных культурных навыков;
2. снижение уровня негативного воздействия факторов техногенного характера на окружающую среду и её компоненты;
3. рекультивация земель, подвергшихся загрязнению отходами производства и потребления;
4. снижение уровня негативного воздействия вод и охрана водных объектов и т.д.

Лицензией на Самотлорский лицензионный участок обладает ПАО «НК «Роснефть» до 2038 года (лицензия ХМН 03172 НЭ).

Исследуемая территория граничит с Ватинским лицензионным участком АО «Самотлорнефтегаз» и Мегионским лицензионным участком ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз». С юга примыкает Хохловский лицензионный участок АО «ННП», с юго-запада – Северо-Ореховский ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз». С северной и западной стороны граница рассматриваемого участка совпадает с Северо-Покурским и Южно-Аганским лицензионными участками, принадлежащими ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз».

Родовые угодья и другие, особо охраняемые природные территории в границах лицензионного участка отсутствуют. В пределах участка располагается три населенных пункта: г. Нижневартовск, г. Мегион и р. п. Излучинск.

Углеводородные загрязнения являются одним из основных негативных факторов, оказывающих антропогенное влияние на водные экосистемы в районах разработки и освоения нефтегазоносных месторождений. При этом донные отложения водоёмов аккумулируют все виды загрязнений, включая нефтяные. В то же время определённая часть углеводородных соединений поверхностных и подземных вод формируется за счёт поступления органических соединений из окружающих почво-грунтов и пород, т.е. имеет естественное происхождение. Таким образом, классификация загрязнённых водоёмов по уровню нефтезагрязнения с учётом уровня фоновой концентрации УВ требует детального исследования воды и донных отложений с применением информативных методов анализа.

В настоящее время при определении суммарного содержания нефтепродуктов в объектах окружающей среды широко применяется метод ИК-спектрометрии. Существенным недостатком этого метода является его неспособность дифференцировать фоновые и техногенные УВ. При этом вклад фоновых УВ в их суммарное содержание в почвах и донных отложениях значительно увеличивается с повышением содержания в пробах ОВ. Поэтому для корректной оценки уровня нефтезагрязнения донных отложений с высоким содержанием ОВ в большей степени подходит хроматографический метод. В основе хроматографического метода лежит определение содержания в почвах и донных отложениях индивидуальных компонентов (чётных нормальных алканов с числом атомов углерода в молекуле от 14 до 22), присутствующих в нефтях, но отсутствующих или содержащихся в следовых количествах в фоновых природных объектах.

Поэтому с целью проведения многолетнего мониторинга озёр на территории Смотлорского лицензионного участка ОАО «РН-Нижневартовск» для обеспечения планирования рекультивационных работ и оценки необходимости выполнения работ по их очистке и в соответствии с «Комплексным планом мероприятий по охране и восстановлению водных объектов и прилегающих к ним загрязнённых земельных участков» на территории деятельности ОАО «РН Нижневартовск» специалистами Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет» были проведены работы по инвентаризации и паспортизации загрязнённых и нарушенных земель, экологическому картированию.

Объектами исследования являлись 28 озёр, координаты объектов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Перечень обследованных озёр, и их географические координаты

№ п/п	Обозначение озера	Координаты озера (WGS-84)	
		Широта	Долгота
1	K326-327-1	61,276785	76,879422
2	K326-327-2	61,277927	76,878011
3	K327	61,28407	76,87085
4	K326	61,27147	76,89737
5	K895-1	61,33278	76,62349
6	K899	61,33965	76,61825
7	K888-2	61,314032	76,655758
8	K884-3	61,31728	76,62937
9	K884-2	61,318026	76,629669
10	K884-1	61,318393	76,631879
11	K896-132	61,346946	76,60547
12	K896-136	61,34655	76,61289
13	K352	61,254659	76,840387
14	K2161-3	61,34587	76,62335
15	K888-1	61,31466	76,64452
16	K896-133	61,3463	76,60443
17	K896-128	61,34738	76,60119
18	K896-130	61,34654	76,60081
19	K896	61,344619	76,603169
20	K896-135	61,347871	76,607595
21	K896-134	61,34766	76,60463
22	K896-129	61,34727	76,60003
23	K895-2	61,333345	76,621451
24	K2161-2	61,34716	76,62132
25	K2161-1	61,347664	76,624123
26	K40	61,04880	76,80113
27	K2099	61,20169	76,81430
28	K1289	61,04639	76,80692

Район относится к северотаёжной бореально-атлантической олиготрофной озёрково-грядово-мочажинной и сосново-кустарничково-сфагново-кладониевой болотной провинции, к Аганскому северотаежному сосново-кустарничково-сфагновому и сосново-пушицево-

сфагновому болотному округу. Болотная гидрографическая сеть представлена реками Ватинский еган и Вах, серией крупных первичных озёр с минеральным дном (Самотлор, Кымыл-эмтор, Белое) и большим количеством вторичных озёрков с торфяно-иловым дном.

Исследуемые озёра относятся к болотному массиву плакорного залегания, занимающему водораздельное пространство между реками Ватинский еган и Вах. К югу зона распространения болот ограничена поймой Оби. Координаты мест отбора проб донных отложений определялись с помощью GPS-приёмника, замер глубины озера осуществлялся с помощью эхолота.

Исследованные озёра имеют вторичное происхождение, то есть образовались после заболачивания данной территории. Питание осуществляется преимущественно за счёт фильтрации с площади болотного массива по направлению стока и осадков – дождя, снега. Водотоков нет, водный баланс достигается за счёт процессов испарения и инфильтрации.

Исследование озёр и отбор проб проводились в период 2014-2018 гг. Взаимное расположение исследованных озёр показано в приложении В. В ходе выполнения работ для каждого озера были обследованы:

- акватория, включая слой плавающей нефти;
- поверхностные воды;
- донные отложения;
- прибрежная территория.

Район исследований представляет собой группу озёр, которые расположены на территории Самотлорского месторождения Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Для 25 озёр донные отложения были исследованы в 10 точках, для трёх озёр в 70-80 равномерно распределённых точках на глубину 75-100 см с шагом 25 см, а также в трёх точках на глубину до 3 м в соответствии с [136] торфяным буром вдоль береговой линии и по площади озера. Отбор проб донных отложений производился по сетке опробования всей площади объекта обследования со стратификацией по глубине в четыре слоя через 25 см.

Также был произведен дополнительный отбор проб из 12 точек (три точки на озере К1289, три точки на озере К2099 и шесть точек на озере К40) на глубину до 3 м со стратификацией по 25 см. Отбор проб донных отложений с близких по типу фоновых (незагрязнённых) озёрных объектов со стратификацией по глубине в три слоя через 25 см (две точки пробоотбора, всего шесть проб).

Пробы донных отложений отбирались пробоотборником из нержавеющей стали, применённым на первом этапе работ. Применённый пробоотборник состоит из секции в форме полуцилиндра и затворки с заострённым краем, способной вращаться. Для отбора пробы пробоотборник погружался в донные отложения на нужную глубину и проворачивался на 180°

по часовой стрелке. Во время поворота пробоотборник заполнялся донными отложениями и закрывался за счёт взаимодействия с прилегающими донными отложениями.

Длина исследуемого образца составляет 50 см, объем извлекаемого образца – 0,5 л. Образцы донных отложений помещались в пластиковые стерильные пакеты с сохранением исходной влажности и доставлялись в лабораторию.

Далее пробы донных отложений высушивались до воздушно-сухого состояния, измельчались в фарфоровой ступке и просеивались через сито с диаметром ячеек 0,5 мм. Подготовленные пробы использовались для определения потерь при прокаливании, содержания органического углерода, содержания ПАУ и массовой доли нефтепродуктов.

С отбором проб донных отложений определялась мощность отложений, производилось измерение окислительно-восстановительного потенциала и pH.

2.2. Методы исследования

Отбор проб донных отложений обследуемых объектов производился с учётом требований, изложенных в [136] и рекомендаций, изложенных в [109].

В ходе визуальной оценки обследуемых объектов производились следующие работы:

- описание географического расположения объектов исследования (географическая привязка, ближайшие кустовые площадки, подъездные и подходные пути);
- корректировка предварительных картосхем размещения точек отбора проб;
- определение наличия явных признаков нефтяного загрязнения (наличие нефтяной плёнки, капель нефти);
- фотографирование объектов исследования.

Для составления схем и карт был использован космоснимок «LANDSAT 5-TM» среднего пространственного разрешения.

В ходе отбора проб донных отложений на каждом объекте исследования производились следующие работы:

- предварительная очистка (отмывка) пробоотборного устройства н-гексаном предшествующая отбору каждой пробы;
- измерение глубины водного слоя в местах отбора точечных проб;
- отбор точечных проб массой по 1 кг из поверхностного слоя донных отложений, согласно схеме размещения точек отбора проб и в соответствии с требованиями [136].

– герметичная упаковка в двойной полиэтиленовый пакет и снабжение упаковки каждой отобранной пробы этикеткой с указанием номера пробы, координат точки отбора, глубины

отбора, даты отборы, использованного пробоотборного устройств, должности, ФИО и подписи лица, отбирившего пробу;

- фиксация координат места отбора каждой точечной пробы с погрешностью менее 3 м;
- составление акта отбора проб.

В ходе отбора проб донных отложений использовали следующее оборудование:

- портативный GPS приемник GARMIN модели «GPSmap 60 CSx»;
- дночерпатель штанговый модели ГР-91.

В ходе отбора проб поверхностной воды на каждом объекте исследования производились следующие работы:

– отбор в центральной части каждого обследуемого озера из поверхностного слоя одной точечной пробы поверхностной воды объёмом 1 дм³ в соответствии с требованиями [136].

– консервация пробы добавлением 10 см³ четыреххлористого углерода на 1 дм³ пробы воды;

– снабжение упаковки отобранной пробы этикеткой с указанием номера пробы, координат точки отбора, глубины отбора, даты отборы, использованного пробоотборного устройств, должности, ФИО и подписи лица, отбирившего пробу;

– размещение бутылки с пробой воды в автомобильной сумке-холодильнике при температуре хранения 5°С;

- фиксация координат места отбора каждой точечной пробы с погрешностью менее 3 м;
- составление акта отбора проб.

После поступления точечных проб донных отложений в «Центр коллективного пользования научным оборудованием» проводилась их пробоподготовка для дальнейшего химического анализа. Перед анализом пробы высушивались при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Из проб удалялись механические включения (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и др.), проба измельчалась до однородного состояния с помощью лабораторного гомогенизатора и протиралась через сито с диаметром ячеек 0,5 мм. Протертая проба высушивалась на воздухе до постоянного веса. На анализ отбиралась навеска 0,5-1 г. Образцы донных отложений в своем большинстве были представлены верховым торфом низкой степени разложения. Ботанический состав исследуемого торфа представлен травянистой растительностью – различные осоки, сфагновые мхи и пушица.

Для каждого исследуемого озера из точечных проб, представленных для количественного химического анализа, готовили одну объединённую пробу поверхностного слоя донных отложений путем смешивания в равных весовых долях частей точечных проб и гомогенизации полученной смеси встряхиванием в новом полиэтиленовом мешке в течение 2 минут.

Для точечных и объединённых проб донных отложений проводили определение суммарного содержания (массовую долю) нефтепродуктов ИК-спектрометрическим методом в соответствии с методикой [96]. Данная методика позволяет проводить измерения массовой доли нефтепродуктов в минеральных (пески, глины, суглинки), органогенных (торф, лесная подстилка), органоминеральных почвах и донных отложениях при их содержании от 50 до 100000 мг/кг, с относительной погрешностью 25 % (при $P=0,95$). Методика заключается в экстракции суммы органических из донных отложений четырёххлористым углеродом, отделении УВ от сопутствующих органических соединений других классов на колонке с оксидом алюминия, и количественном определении суммы УВ по интенсивности поглощения в ИК-области спектра. Данная методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Концентрации нефтепродуктов в образцах донных отложений озёр Саянского лицензионного участка измеряли на концентратометре КН-3 (фирма «Сибэкоприбор», Россия). Перед анализом прибор градуировали с помощью растворов нефтепродуктов в четырёххлористом углероде, приготовленных с использованием стандартного образца нефтепродуктов (ГСО 7822-2000).

Для объединённых проб донных отложений проводили селективный химический анализ методом газовой хроматографии с определением концентрации техногенной части УВ (разливы нефти) в соответствии с методикой [137]. Данная методика предназначена для измерения массовой доли нелетучих нефтепродуктов в диапазоне от 0,05 до 5 % с относительной погрешностью 20 % (при $P=0,95$) и рекомендована для выполнения измерений в грунтах с высоким содержанием ОВ. Методика позволяет исключить в сумме извлекаемых из органогенной пробы УВ долю УВ растительного происхождения. Расчёт содержания нефтепродуктов в пробах производится с помощью пересчётного коэффициента, учитывающего долю чётных *n*-алканов $C_{14}-C_{22}$ от общего содержания нефтепродуктов в исходной нефти. Измерение содержания чётных *n*-алканов $C_{14}-C_{22}$, типичных для нефтей, но отсутствующих или содержащихся в следовых количествах в фоновых природных объектах, позволяет полностью исключить из расчётов нефтяного загрязнения нормальные *n*-алканы, присутствующие в фоновых органогенных пробах либо провести их вычитание из суммарного содержания *n*-алканов, извлекаемых из загрязнённых органогенных проб. Данная методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Концентрацию чётных *n*-алканов в образцах донных отложений озёр Саянского лицензионного участка измеряли на газовом хроматографе Clarus 500 с пламенно-ионизационным детектором (фирма «Perkin Elmer», США). Перед анализом прибор

градуировали с помощью серии растворов n-гексадекана в хлороформе, приготовленных с использованием стандартного образца n-гексадекана (ACROS ORGANICS, n-hexadecane, 99 %, CAS: 554-76-3).

Условия газохроматографического анализа: аналитическая капиллярная колонка Elite 1 (Perkin Elmer), 30 м * 0,32 мм; неподвижная фаза 100 % диметилполисилоксан; программирование температуры термостата: начальная температура 60⁰С, выдержка 1 мин, далее нагрев со скоростью 10⁰С/мин до 310⁰С, выдержка 14 мин; температура инжектора 300⁰С; температура детектора 320⁰С; газ-носитель – азот; начальное давление газа-носителя 11,5 psi в течении 10 мин, далее увеличение со скоростью 0,1 psi/мин до 12,5 psi, выдержка 20 мин; соотношение потоков воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора – 450 /45 мл/мин. Ввод подготовленного экстракта пробы в растворе хлороформа вручную, микрошприцем, объёмом 1 мкл.

Для проб поверхностной воды озёр Саянско-Тасовского лицензионного участка проводили химический анализ нефтепродуктов ИК-спектрометрическим методом в соответствии с методикой [138]. Данная методика предназначена для измерения концентрации нефтепродуктов в природных водах в диапазоне от 0,05 до 100 мг/дм³, с относительной погрешностью 50 % (при Р=0,95) для диапазона от 0,05 до 0,5 мг/дм³ вкл., и 25 % (при Р=0,95) для диапазона от 0,5 до 100 мг/дм³ вкл.

Метод основан на экстракции ОВ (в т.ч. нефтепродуктов) из анализируемой воды четырёххлористым углеродом, отделении их от полярных органических соединений на колонке с оксидом алюминия и измерении поглощения в ИК-области спектра. Данная методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Концентрацию нефтепродуктов в образцах поверхностной воды озёр Саянско-Тасовского лицензионного участка измеряли на ИК-Фурье спектрометре Spectrum One (PerkinElmer, США). Перед анализом прибор градуировали с помощью растворов нефтепродуктов в четырёххлористом углероде, приготовленных с использованием стандартного образца нефтепродуктов (ГСО 7822-2000). По измерениям концентраций нефтепродуктов в серии градуировочных растворов с известными значениями концентрации построили градуировочный график (рисунок 2.3).

Результат определения содержания нефтепродуктов в пробе $X_{изм}$ (мг/кг) рассчитывали по формуле:

$$X_{изм} = \frac{C_{изм} \times V \times V_2 \times V_{элюат}}{M \times V_1 \times V_{ал}}$$

$C_{\text{изм}}$ – показания прибора, мг/л; M – масса навески образца для анализа, кг; V – суммарный объём экстракта, л; V_1 – объём экстракта, взятый для разбавления, л; V_2 – объём экстракта, полученный после разбавления, л; $V_{\text{ал}}$ – объём аликвоты экстракта, введённой в хроматографическую колонку, л; $V_{\text{элюат}}$ – объём элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, л.

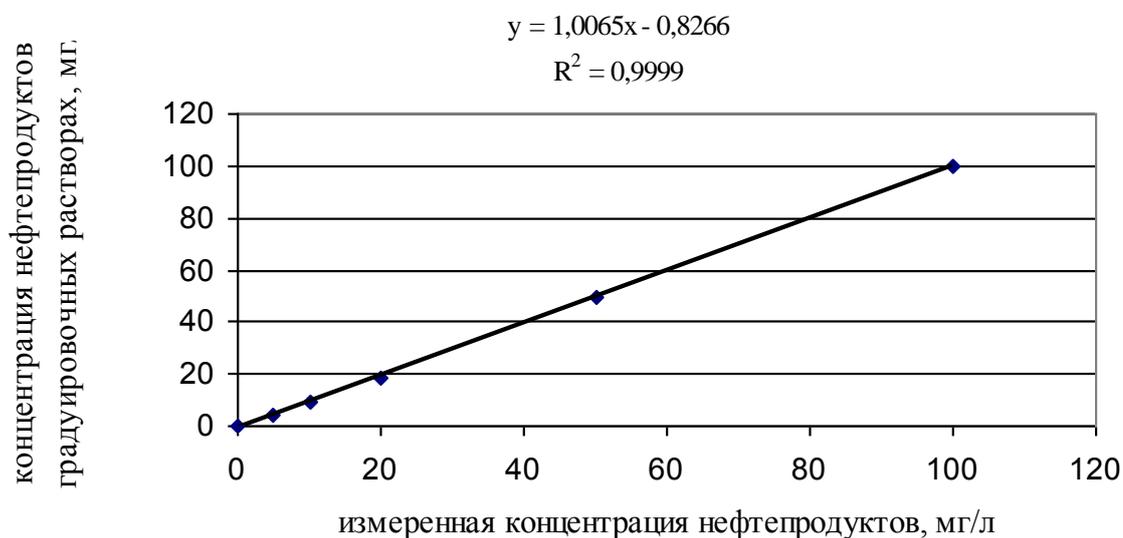


Рисунок 2.3 – Градуировочный график

После измерения концентрации нефтепродуктов элюат объёмом 4-6 мл переносили в чистые вials и герметично закрывали, оставляя на хранение для дальнейшего анализа фракции нефтепродуктов методом хромато-масс-спектрометрии.

Для точечных и объединённых проб донных отложений проводили определение органического углерода, массовой доли нефтепродуктов, потерь при прокаливании. Методом И. В. Тюрина измерялся органический углерод ($C_{\text{орг}}$) с разложением ОВ хромовой смесью (бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и серная кислота H_2SO_4) [139, 140]. В процессе пробоотбора и лабораторной пробоподготовки было визуально отмечено различие видового состава образцов торфа. В связи с чем стоило ожидать варьирования в широких пределах суммарного содержания органических компонентов биогенной составляющей торфа, в том числе определяемых вышеуказанной арбитражной методикой как нефтепродукты.

Несколько образцов донных отложений (в двух точках пробоотбора) с озера К40 были представлены песком.

Аналогично исследовались торфяные донные отложения типичных для региона озёр вторичного происхождения, не подвергавшихся техногенному воздействию, для установления ориентировочного фонового уровня нефтепродуктов. Таким образом, на исследование были

дополнительно отобраны стратифицированные по глубине пробы донных отложений с двух удалённых друг от друга озёр.

Хромато-масс-спектральный анализ экстрактов донных отложений выполнялся на хромато-масс-спектрометре Clarus 500 MS (фирмы Perkin-Elmer, США), представляющем собой газовый хроматограф, снабженный капиллярной колонкой с неподвижной фазой Elite-MS5 30м x 0,25мм x 0,25мкм (неподвижная фаза – метилфенилсиликоновый эластомер) соединенный с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором с электронно-ударной ионизацией. Для обработки масс-спектров использовали прилагающееся к прибору программное обеспечение «TurboMassGold» с библиотекой масс-спектров «NIST 98» на 107 тыс. соединений.

Для эффективного разделения и идентификации ОБ были подобраны следующие условия ГХ-МС анализа: газ-носитель – гелий; программирование температуры термостата колонок газового хроматографа от 40 до 310°C со скоростью нагрева 5°C/мин, выдержка конечной температуры 20 мин.; температура инжектора газового хроматографа 220°C; температура трансферлайна (соединения газового хроматографа и масс-спектрометра) 300°C; температура источника электронов детектора масс-спектрометра 190°C; энергия электронов масс-спектрометра 70 эВ; диапазон сканирования масс от 40 до 450 а.е.м.; ввод образца вручную (микрошприцем), в режиме без деления потока. В таких условиях были проанализированы 5 образцов (точка 8 – озеро К40 с глубин 25-50 и 50-75 см соответственно; точка 10 – озеро в районе куста К2099 с глубин 25-50 и 50-75 см соответственно; битум Р6 – образец «битумной корки» отобранной на берегу озера К40). Далее для оптимизации времени ГХ-МС анализа были изменены следующие условия – программирование температуры термостата колонок газового хроматографа от 100 до 310°C со скоростью нагрева 10°C/мин, выдержка конечной температуры 20 мин. В таких условиях проанализированы 10 образцов (точка 26, 29 – озеро К40 с глубин 25-50 и 50-75 см соответственно; точка 7 – озеро К1289 с глубин 25-50 и 50-75 см соответственно; фоновое озеро 1 и фоновое озеро 2 – донные отложения с фоновых озёр с глубин 25-50; 50-75 см соответственно).

Перед ГХ-МС анализом, экстракты УВ фракции объемом 5-6 мл, полученные в ходе ИК-спектрального анализа, концентрировались (упаривались) в токе азота до объема 0,2 мл.

Идентификацию компонентов осуществляли с помощью программного обеспечения обработки спектров TurboMassGold с каталогом масс-спектров NIST 98. Исходную хроматограмму полного ионного тока реконструировали по характерным для соответствующей группы УВ значениям m/z (характеристичным ионам), а точнее по суммарной интенсивности нескольких молекулярных и осколочных ионов с типичной молекулярной формулой. На полученной масс-хроматограмме отыскивали пики с заданными характеристическими ионами и

сравнивали спектр ионов найденного пика со спектрами соединений из библиотеки. Кроме того, сопоставляли времена удерживания и спектр рассматриваемых компонентов в образце сравнения (образец битумной корки) и в образцах донных отложений. При совпадении времён удерживания и масс-спектров вещество считали идентифицированным. При недостаточной степени совпадения спектров в образцах с библиотечным спектром определяли наиболее вероятную группу органических соединений, к которой относили идентифицируемый компонент, например, группа алкилбензолы, алкилфенантрены и т.д.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Результаты исследования

По результатам проведённого натурного обследования 28 озёр на территории Самогторского лицензионного участка составлены карты-схемы, получены пробы поверхностных вод и донных отложений. Выполнен количественный химический анализ проб поверхностных вод и донных отложений с применением методов ИК-спектрометрии и газо-жидкостной хроматографии, в результате чего определено содержание нефтепродуктов техногенного происхождения, а также их пространственное распределение в поверхностном слое донных отложений исследованных озёр. Составлены инвентаризационные карты и реестр нефтезагрязнённых озёр, в основу которых положено ранжирование по степени загрязнения техногенными нефтепродуктами донных отложений, нефтепродуктами поверхностных вод, по удалённости от кустовых площадок, автодорог и занимаемой площади.

3.2. Обоснование групп-веществ индикаторов нефтяного загрязнения

В этой связи для Ханты-Мансийского автономного округа – Югры как одного из крупнейших нефтедобывающих регионов страны актуальными остаются проблемы: загрязнение нефтью и нефтепродуктами (НП) объектов окружающей среды, идентификация загрязнителей, их количественного определения, влияние биогенного углеродного фона донных отложений в процессе определения содержания нефтяных УВ. На устанавливаемый уровень нефтяного загрязнения донных отложений могут влиять биогенные УВ, высокое содержание которых характерно для водных объектов Югры. Реальные масштабы техногенной нагрузки и возможные источники загрязнения не позволяет оценить используемый нормативный показатель «нефтепродукты». Незначительная скорость бактериального разложения истинно техногенных НУВ при низкой температуре воды в большинстве водоёмов обосновывает актуальность изучения загрязненностью нефтью и нефтепродуктами донных отложений на территории округа. В качестве альтернативы показателю «нефтепродукты» выступает показатель «углеводороды техногенного загрязнения». Надежное определение типа УВ, объективная оценка уровня загрязнения водных объектов территории и формирование рекомендаций по планируемым рекультивационным мероприятиям – всё это позволит выявить маркеры.

Исследовались торфяные донные отложения озёр вторичного происхождения, не подвергавшихся техногенному воздействию, для установления ориентировочного фонового

уровня нефтепродуктов. На исследование были отобраны стратифицированные по глубине пробы донных отложений с двух удалённых друг от друга озёр.

В ходе ИК-спектрального исследования фоновых образцов торфяных донных отложений, стратифицированных по глубине (в 3 слоя через 25 см) был определён ориентировочный фоновый диапазон содержания нефтепродуктов для озёрных объектов ХМАО, который варьирует от 0,8 до 3,8 г/кг. Такая значительная вариация фоновых значений определяется в основном различием торфа по ботаническому составу, степени разложения как по глубине залегания, так и латерально. Учитывая 25 % погрешность ИК-спектрального метода определения нефтепродуктов, следует отметить, что варьирование фонового диапазона становится ещё более значительным – от 0,6 до 4,7 г/кг. Полученные результаты согласуются с данными научной литературы по фоновому содержанию нефтепродуктов для органогенных донных отложений.

Для подбора наиболее оптимальной стратегии анализа были проведены предварительные эксперименты с пробами донных отложений с территории выборочных нефтезагрязнённых озёр. ИК-спектральный анализ проб донных отложений показал в поверхностном слое (глубина 0-25 см) значительное превышение ориентировочного максимума фоновой концентрации нефтепродуктов. В более глубоких слоях донных отложений (25-50 и 50-75 см) концентрации нефтепродуктов на порядок ниже, чем в поверхностном слое. При этом концентрации большей части проб этих слоёв попадают в ориентировочный диапазон варьирования концентрации нефтепродуктов (минимальное и максимальное значение, полученное при анализе фоновых проб) для данного типа объектов либо близки к нему. Таким образом, в ходе исследования выборочной группы образцов донных отложений объектов было установлено, что на анализ с применением метода ГХ-МС следует направлять все образцы с концентрацией нефтепродуктов (определённой стандартным ИК-спектральным методом) ниже максимальной фоновой, установленной для объектов – озёр вторичного происхождения с торфяными донными отложениями – на уровне 4,7 г/кг (верхней границы с учетом относительной погрешности 25 % отн.). При этом если в вышележащем слое донных отложений рассматриваемой точки опробования следы техногенного нефтяного загрязнения не обнаружены, анализ методом ГХ-МС нижележащего слоя донных отложений этой же точки не требуется [141].

Проведенные исследования методом ГХ-МС выборочной группы образцов донных отложений позволили выявить группы веществ – «индикаторов» техногенного нефтяного загрязнения [142]:

1 группа – нормальные и метилзамещённые алкилбензолы состава $C_{14}-C_{25}$ (идентификация в сопоставлении с образцом нефтезагрязнения – обнаружен/не обнаружен). Данные компоненты в схожем составе и относительном распределении были идентифицированы

во всех пробах донных отложений (как органического, так и минерального типа) с концентрацией нефтепродуктов более 4,7 г/кг. В то же время исследования методом ГХ-МС донных отложений фоновых объектов показало отсутствие данных компонентов в составе проб. При анализе более заглубленных проб (с глубины до 3 метров) в нескольких точках, обследуемых нефтезагрязнённых озёр концентрации нефтепродуктов в данных глубинных пробах, варьировали 1,3-3,3 г/кг (без определенного градиента снижения или увеличения с глубиной), при этом алкилбензолы в составе данных глубинных проб не были обнаружены. Таким образом, в качестве одного из основных признаков нефтяного техногенного загрязнения нами рассматривалась идентификация в донных отложениях алкилбензолов.

2 группа – алкилфенантроны состава C₁₅-C₁₇ (идентификация в сопоставлении с образцом нефтезагрязнения – обнаружен/не обнаружен). Идентификация данных соединений в пробах может выступать дополнительными подтверждающими индикаторами нефтяного загрязнения.

3 группа – нормальные алканы до C₃₄₍₃₅₎ (сопоставление с образцом нефтезагрязнения рассчитываемых параметров состава n-алканов – индекс нечетности n-алканов, соотношение высоко- и низкомолекулярных гомологов). Индекс нечетности n-алканов фоновых проб значительно отличался от проб донных отложений с концентрацией нефтепродуктов выше фонового максимума - от 8,6 до 12,6 для фоновых проб и от 1,4 до 2,4 для проб с концентрацией выше 4,7 г/кг.

Далее были проанализированы пробы донных отложений с 28 нефтезагрязненных озёр района исследования. Было установлено, что содержание суммарных УВ в объединённых пробах донных отложений озёр по результатам ИК-спектрометрии колеблется в пределах от 1 г/кг до 65 г/кг, а по результатам хроматографического определения [137] от 0,5 г/кг до более 50 г/кг.

Содержание суммарных УВ в объединённых пробах донных отложений озёр по результатам ИК-спектрометрии [96] колеблется в пределах от 1 062 мг/кг (озеро К2161-2) до 65 123 мг/кг (озеро К326). Результаты ранжирования исследованных озёр по суммарному содержанию нефтепродуктов в объединённых пробах донных отложений представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты ранжирования исследованных озёр по суммарному содержанию нефтепродуктов в объединённых пробах донных отложений (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98)

Ранг	Шифр озера	Суммарное содержание нефтепродуктов, мг/кг
1	К326	65 123

Ранг	Шифр озера	Суммарное содержание нефтепродуктов, мг/кг
15	К1289	8 253

Продолжение таблицы 3.1

Ранг	Шифр озера	Суммарное содержание нефтепродуктов, мг/кг	Ранг	Шифр озера	Суммарное содержание нефтепродуктов, мг/кг
2	K884-1	52 532	16	K2161-1	6 276
3	K40	48 019	17	K2099	6 208
4	K884-2	46 079	18	K896-132	5 357
5	K884-3	39 637	19	K896-134	4 651
6	K899	38 653	20	K896-136	4 615
7	K327	38 001	21	K896-129	4 423
8	K326-327-2	23 598	22	K2161-3	3 576
9	K896-130	22 373	23	K881-1	2 284
10	K895-1	19 221	24	K326-327-1	2 177
11	K895-2	19 100	25	K896-128	2 108
12	K896	12 135	26	K352	1 900
13	K896-135	11 310	27	K888-2	1 124
14	K896-133	9 412	28	K2161-2	1 062

На рисунке 3.1 представлена схема ранжирования донных отложений озёр в районах нефтедобычи по содержанию суммарных УВ в объединённых пробах донных отложений озёр.

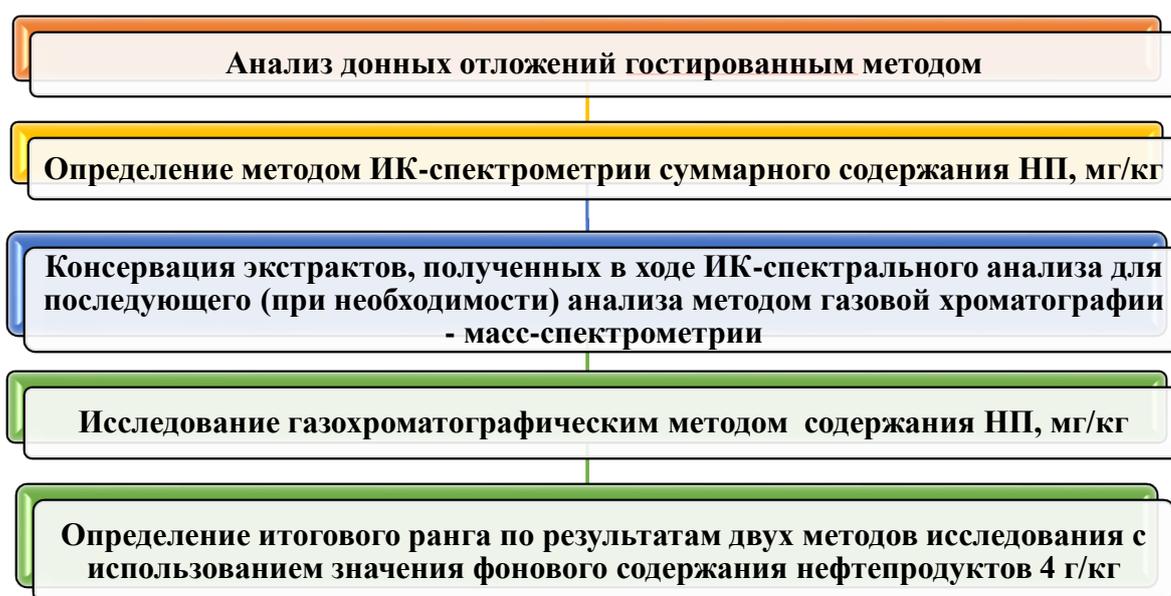


Рисунок 3.1 – Схема ранжирования донных отложений озёр в районах нефтедобычи по содержанию суммарных УВ в объединённых пробах донных отложений озёр

С учётом значений фонового (на уровне 4 000 мг/кг) и суммарных содержаний нефтепродуктов в донных отложениях озёр были рассчитаны содержания нефтепродуктов техногенного (нефтяного) происхождения (таблица 3.2). При этом порядок ранжирования озёр был аналогичным их ранжирования по суммарному содержанию нефтепродуктов в донных отложениях. В донных отложениях 7 озёр (К888-2, К326-327-1, К2161-3, К2161-2, К352, К888-1, К896-128) наблюдается отсутствие или присутствие на незначительном уровне УВ техногенного происхождения. В донных отложениях 21 озёр уровень содержания УВ техногенного происхождения варьируется от 423 мг/кг (озеро К2161-3) до 61 123 мг/кг (озеро К326). При этом УВ техногенного происхождения в высоких концентрациях (более 10 000 мг/кг) содержатся в донных отложениях 11 озёр (К326, К884-1, К884-2, К884-3, К899, К327, К326-327-2, К896-130, К895-1, К895-2).

Таблица 3.2 – Результаты ранжирования исследованных озёр по содержанию нефтепродуктов техногенного (нефтяного) происхождения в объединенных пробах донных отложений (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98), при фоновом содержании нефтепродуктов в донных отложениях озёр на уровне 4 000 мг/кг

Ранг	Шифр озера	Суммарное содержание нефтепродуктов, мг/кг	Ранг	Шифр озера	Суммарное содержание нефтепродуктов, мг/кг
1	К326	61 123	15	К1289	4 253
2	К884-1	48 532	16	К2161-1	2 276
3	К40	44 019	17	К2099	2 208
4	К884-2	42 079	18	К896-132	1 357
5	К884-3	35 637	19	К896-134	651
6	К899	34 653	20	К896-136	615
7	К327	34 001	21	К896-129	423
8	К326-327-2	19 598	22	К2161-3	--
9	К896-130	18 373	23	К881-1	--
10	К895-1	15 221	24	К326-327-1	--
11	К895-2	15 100	25	К896-128	--
12	К896	8 135	26	К352	--
13	К896-135	7 310	27	К888-2	--
14	К896-133	5 412	28	К2161-2	--

В объединённых пробах донных отложений озёр массовая доля нефтепродуктов по результатам хроматографического определения [137] варьируется в широких пределах от 0,05 % (мас.) и менее (озера К2161-2, К888-2, К352, К896-128, К326-327-1, К888-1, К896-132) до более чем 5,00 % (мас.) для озера К326. Результаты ранжирования исследованных озёр по содержанию нефтепродуктов в объединённых пробах донных отложений по результатам хроматографического определения представлены в таблице 3.3. При этом нефтепродукты в концентрациях более 0,1 % (мас.) содержатся в донных отложениях 12 озёр (К895-2, К895-1, К896-130, К326-327-2, К327, К899, К884-3, К884-2, К884-1, К326).

Таблица 3.3 – Результаты ранжирования исследованных озёр по содержанию нефтепродуктов в объединённых пробах донных отложений озёр по результатам хроматографического определения (ПНД Ф 16.1.38-02)

Ранг	Шифр озера	Содержание НП, % (мас.)	Ранг	Шифр озера	Содержание НП, % (мас.)
1	К326	более 5,00	15	К2099	0,07
2	К884-1	4,39	16	К1289	0,07
3	К884-2	3,39	17	К2161-1	0,07
4	К40	3,39	18	К896-133	0,07
5	К327	3,29	19	К896-129	0,06
6	К899	3,06	20	К896-134	0,06
7	К884-3	2,60	21	К2161-3	0,06
8	К895-2	0,94	22	К2161-2	менее 0,05
9	К326-327-2	0,82	23	К888-2	менее 0,05
10	К896	0,41	24	К352	менее 0,05
11	К896-130	0,38	25	К896-128	менее 0,05
12	К895-1	0,31	26	К326-327-1	менее 0,05
13	К896-135	0,16	27	К888-1	менее 0,05
14	К896-136	0,09	28	К896-132	менее 0,05

Хроматограммы УВ техногенного происхождения, выделенных из объединённой пробы донных отложений озёр, представлены в приложении Г (рисунок 1 – общий вид озера, рисунок 2 – расположение точек пробоотбора озера, рисунок 3 – хроматограмма УВ из объединённой пробы донных отложений озера). В качестве примера на рисунках 3.2 и 3.3 приведено расположение точек пробоотбора и распределение нефтепродуктов в донных отложениях озера К326-327-2 и хроматограммы УВ техногенного происхождения, выделенных из объединённой пробы донных отложений озера.

Сравнивая результаты количественного химического анализа нефтепродуктов в донных отложениях методами хроматографии и ИК-спектрометрии, можно отметить некоторые различия в характере их ранжирования, что объясняется степенью деградации нефтепродуктов, которыми загрязнены исследованные озёра, а также естественными колебаниями уровня фонового содержания УВ в донных отложениях.

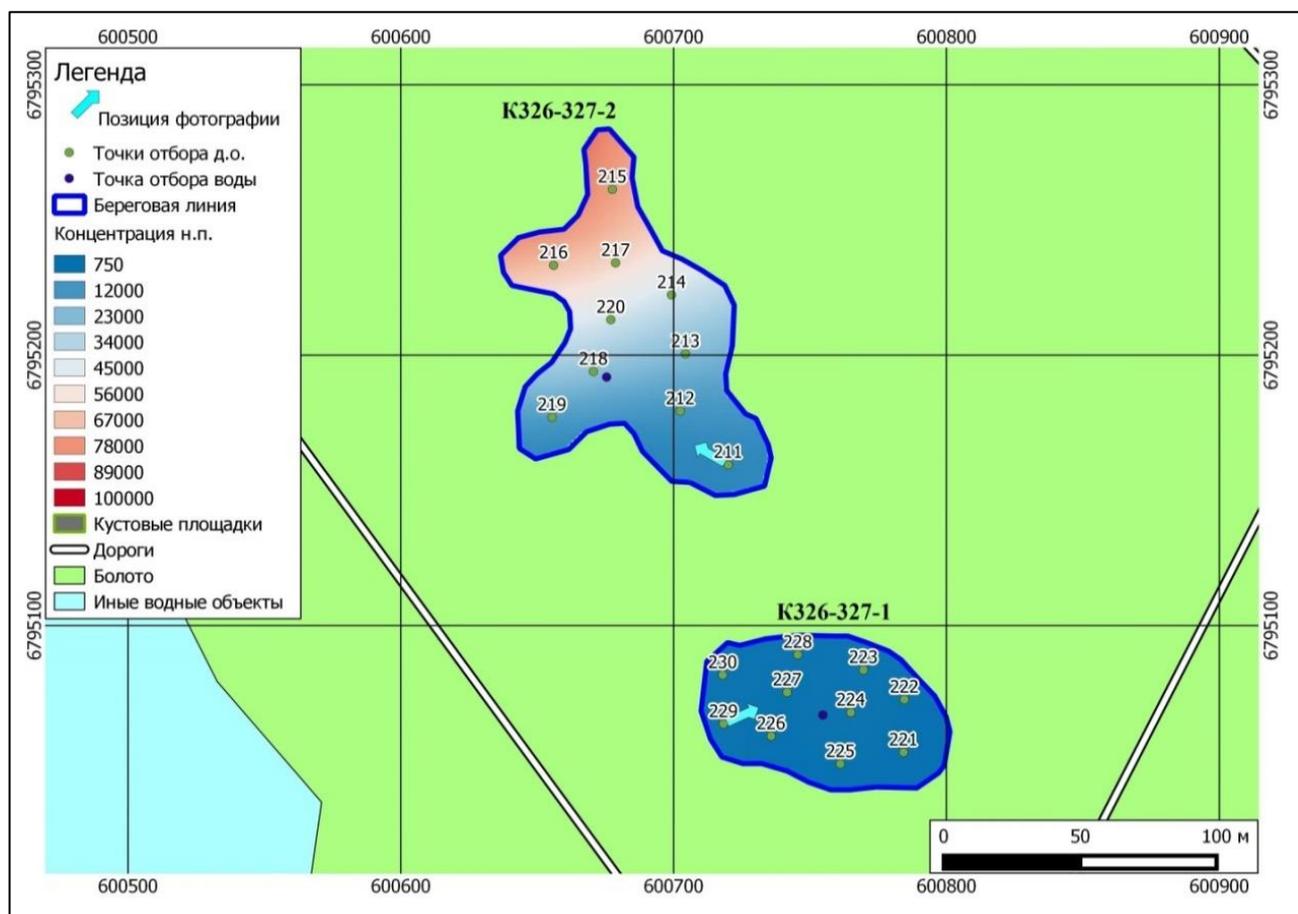


Рисунок 3.2 – Расположение точек пробоотбора и распределение нефтепродуктов в донных отложениях озера K326-327-2

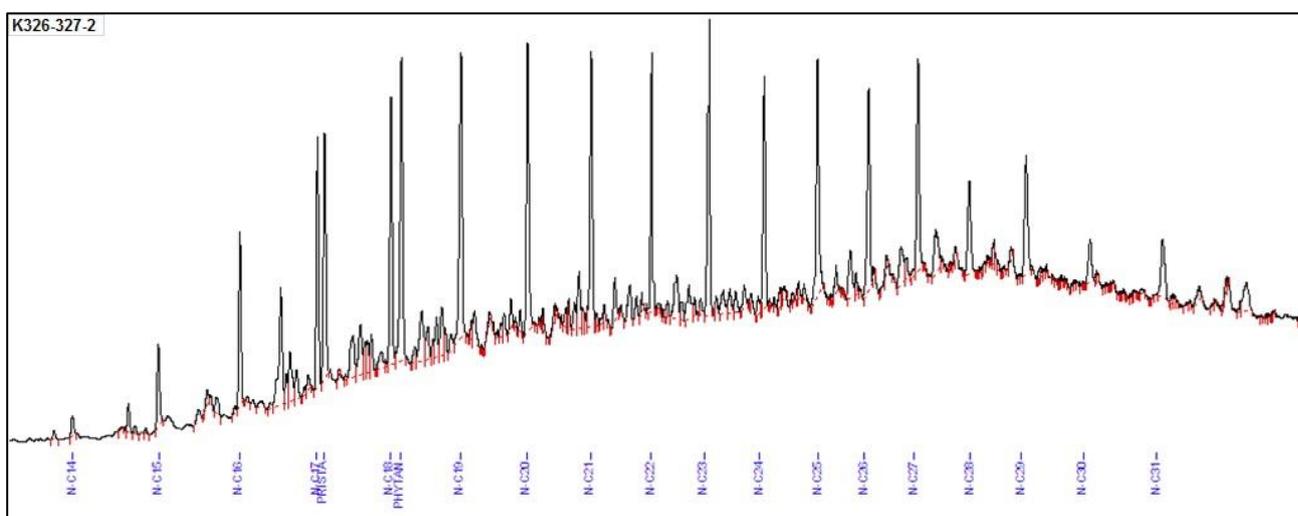


Рисунок 3.3 – Хроматограмма УВ из объединённой пробы донных отложений озера K326-327-2

Для более корректного ранжирования озёр по степени загрязнения нефтепродуктами донных отложений был составлен их суммарный рейтинг, учитывающий результаты КХА как методом ИК-спектрометрии, так и методом хроматографии (таблица 3.4). При этом общее количество рангов нефтезагрязненности, на которые разделились исследованные озёра, составило 20.

Таблица 3.4 – Итоговое ранжирование озёр по степени загрязнения нефтепродуктами донных отложений

Шифр озера	Ранг по ИКС	Ранг по ГЖХ	Итоговый ранг
К326	1	1	1
К884-1	2	2	2
К40	3	3	3
К884-2	4	3	4
К327	6	4	5
К899	6	5	6
К884-3	5	6	
К326-327-2	7	8	7
К895-2	9	7	8
К896-130	8	10	9
К896	10	9	10
К895-1	9	11	11
К896-135	11	12	12
К896-133	12	14	13
К1289	13	14	14
К2099	14	14	15

Шифр озера	Ранг по ИКС	Ранг по ГЖХ	Итоговый ранг
К2161-1	14	14	15
К896-136	16	13	16
К896-134	16	15	17
К896-132	15	16	
К896-129	17	15	18
К2161-3	18	15	19
К2161-2	18	16	20
К888-2	18	16	
К352	18	16	
К896-128	18	16	
К326-327-1	18	16	
К888-1	18	16	

По результатам ИК-спектроскопии [138] массовая доля нефтепродуктов в пробах поверхностной воды колеблется в пределах от 0,06 мг/дм³ (озеро К352) до 72,82 мг/дм³ (озеро К899). Результаты ранжирования исследованных озёр по содержанию нефтепродуктов в поверхностной воде представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты ранжирования озёр по содержанию нефтепродуктов в поверхностной воде (НДП 20.1:2:3.40-08/Версия 2)

Ранг	Шифр озера	Массовая доля НП, мг/дм ³
1	К899	72,82

Ранг	Шифр озера	Массовая доля НП, мг/дм ³
13	К896-135	0,27

Продолжение таблицы 3.5

Ранг	Шифр озера	Массовая доля НП, мг/дм ³
2	К326	31,39
3	К884-2	20,94
	К40	20,92
4	К888-1	2,54
5	К884-1	2,31
6	К896-133	2,10
	К2099	2,08
	К1289	2,06
7	К896	1,71
8	К896-130	1,56
9	К888-2	0,52
10	К884-3	0,50
11	К896-128	0,31
12	К896-136	0,28
	К896-132	0,28

Ранг	Шифр озера	Массовая доля НП, мг/дм ³
13	К326-327-1	0,27
	К2161-3	0,27
14	К326-327-2	0,26
15	К896-134	0,22
16	К2161-1	0,21
17	К327	0,14
	18	К895-1
К2161-2		0,13
19	К895-2	0,09
20	К352	0,06

Результаты ранжирования исследованных озёр по наличию радужной пленки нефтепродуктов на поверхности воды в местах пробоотбора представлены в таблице 3.6. На рисунке 3.4 в качестве примера приведено изображение воды с видимыми нефтезагрязнениями в точке пробоотбора (в лунке во льду) на озере К326.



Рисунок 3.4 – Вода в лунке во льду на озере К326 с видимыми нефтезагрязнениями

Таблица 3.6 – Результаты ранжирования озёр по наличию пленки нефтепродуктов на поверхности воды

Ранг	Шифр озера	Наличие НП на воде	Ранг	Шифр озера	Наличие НП на воде
1	К896-129	да	1	К327	да
	К896-130	да		К326-327-2	да
	К896	да		К326	да
	К896-132	да	2	К896-128	нет
	К896-134	да		К896-133	нет
	К-40	да		К-2099	нет
	К896-135	да		К-1289	нет
	К896-136	да		К2161-2	нет
	К899	да		К2161-3	нет
	К895-2	да		К2161-1	нет
	К895-1	да		К888-1	нет
	К884-1	да		К888-2	нет
	К884-2	да		К326-327-1	нет
К884-3	да	К352	нет		

Далее был составлен суммарный рейтинг озёр, учитывающий содержание в воде нефтепродуктов и наличие нефтяных пленок на поверхности воды (таблица 3.7). При этом общее количество рангов нефтезагрязненности, на которые разделились исследованные озера, составило 15.

Таблица 3.7 – Итоговое ранжирование озёр по степени загрязнения нефтепродуктами поверхностных вод

Шифр озера	Ранг по конц-и НП в воде	Ранг по налич. пятен НП	Итоговый ранг	Шифр озера	Ранг по конц-и НП в воде	Ранг по налич. пятен НП	Итоговый ранг
К899	1	1	1	К896-132	12	1	8
К326	2	1	2	К896-128	11	2	
К884-2	3	1	3	К896-135	13	1	9
К40	3	1		К326-327-2	14	1	10
К888-1	4	2	4	К326-327-1	13	2	

Продолжение таблицы 3.7

Шифр озера	Ранг по конц-и НП в воде	Ранг по налич. пятен НП	Итоговый ранг	Шифр озера	Ранг по конц-и НП в воде	Ранг по налич. пятен НП	Итоговый ранг
К884-1	5	1		К2161-3	13	2	
К896-133	6	2	5	К896-134	15	1	11
К2099	6	2		К896-129	17	1	12
К1289	6	2		К2161-1	16	2	
К896	7	1		К327	17	1	
К896-130	8	1	6	К895-1	18	1	13
К888-2	9	2	7	К895-2	19	1	14
К884-3	10	1		К2161-2	18	2	
К896-136	12	1	8	К352	20	2	15

Результаты ранжирования озёр по расстоянию до ближайшей автодороги представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты ранжирования озёр по расстоянию до ближайшей автодороги

Ранг	Шифр озера	Расстояние до а/дороги, м
1	К326	15
2	К326-327-2	35
3	К326-327-1	50
	К352	50
4	К896-129	60
5	К2161-3	75
	К2161-1	75
6	К884-2	83
7	К888-1	85
8	К896-130	100
9	К896-128	115
10	К884-1	120
11	К896	130
	К-40	

Ранг	Шифр озера	Расстояние до а/дороги, м
12	К2161-2	180
	К-1289	180
	К884-3	180
13	К888-2	200
14	К327	250
15	К896-133	255
16	К896-132	260
17	К895-1	283
18	К896-134	305
19	К899	400
20	К895-2	425
21	К896-135	450
22	К896-136	700
23	К-2099	725

Результаты ранжирования озёр по расстоянию до ближайшей кустовой площадки представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Ранжирование озёр по расстоянию до ближайшей кустовой площадки

Шифр озера	Ближ. куст	Расстояние, м	Ранг	Шифр озера	Ближ. куст	Расстояние, м	Ранг
К896	К-896	60	1	К896-134	К-896	290	13
К884-1	К884	70	2	К326-327-1	К-1634	290	
К888-1	К888	90	3	К2161-3	К-899	300	14
К896-130	К-896	95	4	К2161-1	К-2161	330	15
К884-2	К-884	125	5	К899	К-899	340	16
К896-133	К-896	165	6	К895-2	К-895	360	17
К1289	К-1289	175	7	К40	К-40	380	18
К2099	К-2099	180	8	К352	К352	370	19
К896-128	К-896	190	9	К896-135	К-896	430	20
К896-129	К-896	190					
К327	К-327	200	10	К2161-2	К-899	430	21
К888-2	К-888	200					
К884-3	К-884	220	11	К326-327-2	К-1634	440	22
К895-1	К-895	240	12	К326	К-326	480	23
К896-132	К-896	240					
				К896-136	К-896	600	24

Результаты ранжирования озёр по занимаемой площади представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты ранжирования озёр по занимаемой площади

Ранг	Шифр озера	Площадь, м ²	Ранг	Шифр озера	Площадь, м ²
1	К-1289	1 102	16	К896-133	5 286
2	К-2099	1 146	17	К326-327-2	6 761
3	К896-129	1 545	18	К888-2	7 763
4	К-40	1 561	19	К2161-2	7 949
5	К896-128	1 565	20	К326	8 321
6	К896-130	1 860	21	К896-136	10 503
7	К896-135	1 957	22	К327	10 730
8	К896-134	2 729	23	К896-132	10 999
9	К884-1	3 077	24	К899	11 662
10	К895-1	3 600	25	К2161-1	15 364

Продолжение таблицы 3.10

Ранг	Шифр озера	Площадь, м ²
11	К884-2	3 758
12	К884-3	4 091
13	К326-327-1	4 126
14	К2161-3	4 273
15	К895-2	4 792

Ранг	Шифр озера	Площадь, м ²
26	К896	36 076
27	К888-1	95 028
28	К352	167 926

Одним из главных токсикоопасных компонентов нефти являются металлокомплексы. Наиболее характерные для нефти металлы – это никель и ванадий [143]. Установлено, что в древних нефтях содержание Fe, Mn, Cu и других элементов меньше, а содержание ванадия больше. В более молодых нефтях содержание ванадия меньше, чем содержание никеля, железа и других микроэлементов [144, 145, 146].

Микроэлементы не являются случайной примесью в нефтях. Накопление металлов, в частности ванадия и никеля, в нефтях определяется характером исходного органического материала и первыми стадиями его превращения при нефтеобразовании. Л. А. Гуляева установила [147, 148], что отношение V:Ni характеризует месторождение, стратиграфический горизонт, возраст залежи. Эти характеристики сохраняются и в дальнейшем используются как возрастные показатели. В золе нефтей содержание ванадия и никеля достигает 60 % от суммарного количества металлов. В нефтях Урало-Поволжья концентрация ванадия в среднем составляет 39-115 мг/кг, никеля — до 14 мг/кг. Формы существования ванадия и никеля в нефтях изучены наиболее полно [149]. В золе ряда нефтей может не содержаться никель при наличии большого количества ванадия (например, в нефти Пенсильвании). Содержание ванадия в золе различных нефтей может варьироваться от 0,5 до 40 %, фосфора — до 5, никеля — от 0 до 2 %. Общее количество золы колеблется в различных нефтях от тысячных долей процента до 0,8 % [150]. В асфальтенах концентрируется основное количество золообразующих компонентов, солей, соединений металлов, значительная часть азот-, кислород- и серосодержащих соединений. В асфальтенах, выделенных из остатков ромашкинской нефти, содержится 58,5 % от всего ванадия и 54,0 % от всего никеля. В асфальтенах самотлорской нефти содержание ванадия составляет 0,0325—0,0549 %, хаудагской нефти — 0,155 %. Основная часть металлов связана со смолами и асфальтенами. При выделении из гудрона смолисто-асфальтеновой части 80 % и более, металлы выделяются вместе со смолисто-асфальтеновыми веществами. Значительная часть металлов находится в нефтях в виде металлопорфининовых комплексов [151, 152, 153, 154, 155, 156, 157].

Р. А. Галимов установил [158], что распределение ванадия, никеля и их порфириновых комплексов в составе нефтяных компонентов носит закономерный характер, и бензолные смолы аккумулируют 10-55 % никеля, 40-70 % которых представлены соединениями порфириновой структуры. Верхний предел распределения и содержания ванадия и никеля характерен для высокосмолистых нефтей, асфальтены аккумулируют 10-80 %) ванадия, 10-40 % которых представлены соединениями порфириновой структуры. Никель дифференцирован в составе неполярной фракции смол и асфальтенов, никельпорфирины аккумулируются в составе неполярных фракций смол, ванадий и ванадилпорфирины дифференцированы в составе полярных фракций смол и асфальтенов. Абсолютная концентрация ванадия увеличивается в ряду: неполярные фракции смол, полярные фракции смол, асфальтены, а никеля в ряду: полярные фракции смол, неполярные фракции смол, асфальтены.

Многочисленными исследованиями установлено, что наиболее токсичными являются следующие 9 элементов: Cr, As, Ni, Sb, Pb, V, Cd, Hg, Ta. Польские учёные провели ранжирование тяжёлых металлов по потенциалу загрязнения на 4 группы. К группе элементов с очень высоким потенциалом загрязнения отнесены ртуть, свинец, таллий, кадмий, медь, хром, олово, серебро, сурьма, золото. Ванадий и никель относятся к группе элементов со средним потенциалом загрязнения. Согласно классификации Агентства по охране окружающей среды США (US EPA), в список веществ-канцерогенов входит никель. Вещество неканцерогенного характера, но обладающее среднетоксичным действием включает 15 приоритетных веществ, и в этот список входят соединения ванадия. Известно, что при совместном присутствии в почве марганец и ванадий обладают аддитивным эффектом. В принятой в ООН в 1973 г программе глобального мониторинга, фигурировали всего три тяжёлых металла: Cd, Hg и Pb [159, 160, 161]. В докладе исполнительного директора программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к наиболее опасным были добавлены семь тяжёлых металлов: Mo, V, Cu, Sn, Cr, Co, Ni и три металлоида: As, Sb и Se [162]. До сих пор данные рекомендации служат основой для мониторинга тяжёлых элементов в почве на территории РФ. Контролирующие органы ведут контроль валового содержания в почвах девяти тяжёлых металлов [163]. Для одних металлов установлены ОДК (цинк, кадмий, никель, медь), для других – ПДК (свинец, ванадий, марганец), для третьих, для которых нормативов нет (хром, кобальт), степень загрязнения почвы оценивается по эмпирическому критерию: превышение четырёх фоновых значений. К умеренноопасным относятся Ni, Cu, Mo, Sb, к высокоопасным – Pb, Hg, As, Cd, Zn, согласно Российскому санитарно-гигиеническому ГОСТу 17.4.1.02-83. В России ПДК ванадия 150 мг/кг [164, 165]. В почвах ванадий обнаруживает сильную связь с оксидами титана и железа. Ванадий следует отнести к опасным тяжёлым элементам [166]. У ванадия коэффициент биологического

поглощения составляет около 0,1. Комплексы ванадия в основном анионные, но они элетронейтральные и катионные в кислой среде. Различие в заряде приводит к большой вариации химических свойств данного металла. В кислых почвах более устойчив катион ванадила VO_2^+ , который прочно закрепляется гумусом. При этом больше ванадия входит в состав устойчивых гумусовых кислот, чем фульвокислот. Ситуация становится более опасной в нейтральной среде. Именно в этой среде анион метаванадата VO_3^- доминирует и возрастает его токсичность и подвижность для биоты и растений. Отметим, что в городах опасность ванадия возрастает, где почвы подщелачиваются. Соединения никеля и особенно ванадия в повышенных концентрациях действуют как яды, угнетая ферментативную активность, поражая органы дыхания, кровообращения, нервную систему, кожу человека и животных. Накопление ванадия приводит к уменьшению урожайности растений [167]. Токсичность растворимых в воде соединений никеля (сульфата и хлорида) примерно в 30 раз выше, чем плохо растворимых (оксида и сульфита). Хлорид никеля в концентрациях 0,1-1,5 мг/л вызывает гибель ряда водорослей, а в концентрации 0,7 мг/л и выше – гибель дафний. В концентрации 4,0-4,5 мг/л он вызывает гибель гольяна и карпа через 200 ч, а в концентрации 8,1 мг/л – через несколько часов. В концентрации 1 мг/л никель вызывает хлороз овса, при более высоких концентрациях наблюдается задержка роста овощных и зерновых культур, существенное увеличение содержания никеля в растениях. Но в настоящее время неясен и синергизм этих двух тяжёлых металлов по отношению к окружающей среде.

Установлено, что ванадий в нефтях находится в степени окисления V (IV) преимущественно в виде высокотоксичных соединений V_2O_5 , $(\text{VO})\text{SO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$. В кислых почвах ванадий мало или неподвижен; в щелочной среде переходит в растворимые токсичные формы и мигрирует. В воде ванадий образует устойчивые анионные комплексы [168]. В зольном остатке также обнаружен никель Ni (II) в двухвалентном состоянии, предположительно в виде соединений NiSO_4 и NiO [169].

Таким образом, для обнаружения в пробах техногенных нефтяных загрязнений недостаточно только определения содержания техногенных УВ и применения одного высокоинформативного метода хромато-масс-спектрометрии для поиска индикаторов НУВ. Результаты исследований донных отложений обследуемых озёр показали необходимость определения «металлических маркеров» нефти (никеля и ванадия) для выявления нефтезагрязнённых проб для объектов с концентрациями нефти до 10 000 мг/кг.

На рисунке 3а представлен график зависимости содержания никеля от общей концентрации нефти для верхнего слоя донных отложений в озере К40. Как следует из рисунка, прослеживается корреляционная зависимость этих двух параметров, подтверждаемая удовлетворительным значениям величины достоверности аппроксимации, равным 0,84.

Аналогичная ситуация представлена на рисунке 3б с графиком зависимости для аналогичного слоя донных отложений озера К40. Значение величины достоверности аппроксимации содержания ванадия в пробе от общей концентрации нефти до 10 000 мг/кг равно 0,88.

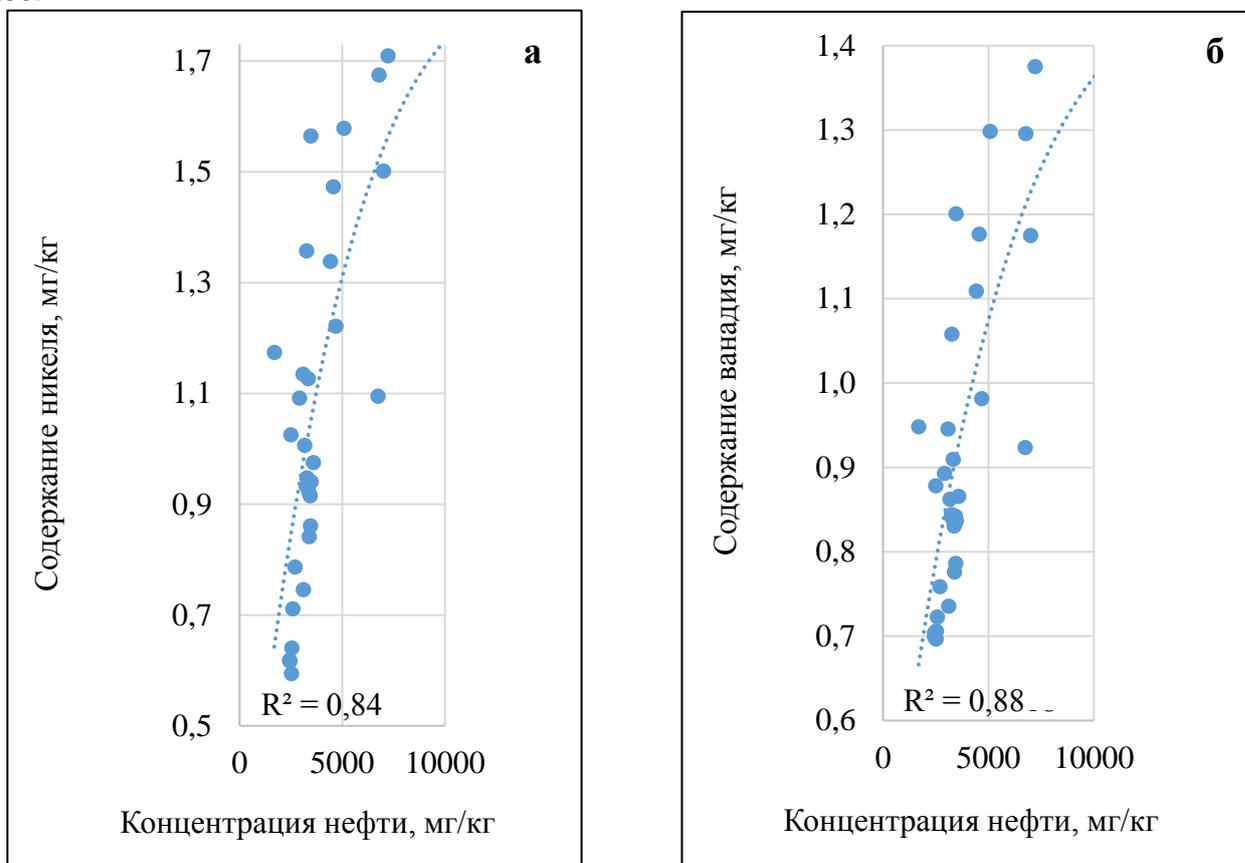


Рисунок 3.5 (а, б) – Графики зависимости содержания никеля и ванадия в пробе от общей концентрации нефти для объектов с концентрациями нефти до 10 000 мг/кг

Определено, что с увеличением глубины залегания загрязнённых донных отложений значение величины достоверности аппроксимации сохраняется в пределах от 0,75 до 0,9, что свидетельствует о сохранении удовлетворительной зависимости. Границы колебаний концентраций V, Ni варьируются между горизонтальными слоями донных отложений в пределах одного озера (в предельном варианте между крайними пробами) и отличаются до 10 раз.

С понижением слоя корреляционная зависимость сохраняется вплоть до третьего слоя данного водного объекта. Результаты определения микроэлементов в третьем слое донных отложениях озера вблизи К40 представлены в таблице 3.11.

Озеро вблизи К40 относится к третьему высокозагрязнённому итоговому рангу по результатам ранжирования обследованных водных объектов. С понижением суммарного ранга нефтезагрязнённости техногенного происхождения водного объекта корреляционные зависимости ослабевают для указанных металлов – ванадия и никеля. Так, для озера К2161-2 (14 итоговый ранг), К896-134 (11 итоговый ранг) величины достоверности аппроксимации

составляют $R^2 = 0,2921$ (никель), $R^2 = 0,1279$ (ванадий), $R^2 = 0,191$ (никель), $R^2 = 0,064$ (ванадий), соответственно. Вероятнее всего, это объясняется снижением техногенной нефтяной составляющей в донных отложениях озёр.

Таблица 3.11 – Результаты исследования содержания микроэлементов в третьем слое донных отложениях озера вблизи К40

Точки отбора проб	Ni, мг/кг	V, мг/кг	нефть, мг/кг	зольность, %
31	2,580	1,707	10558,4	82,7
32	2,515	1,654	15043,8	26,6
33	2,477	1,626	6232,95	24,6
34	2,442	1,618	3621,71	15,6
35	2,381	1,618	7439,77	48,6
36	2,533	1,671	11170	25,6
37	2,426	1,640	12256,3	10,9
38	2,212	1,592	2363,92	8,9
39	2,181	1,584	3051,1	7,9
40	2,077	1,568	2618,76	2,8
41	1,925	1,469	2893,88	3,4
42	2,377	1,611	4811,1	9,8
43	2,279	1,607	5379,21	10,6
44	2,009	1,501	4104,6	16,8
45	1,929	1,511	3174,95	5,6
46	1,949	1,531	3158,76	2,9
47	1,861	1,414	2173,39	3,8
48	1,951	1,473	3278,86	9,6
49	1,689	1,313	570,7	11,9
50	1,492	1,150	2561,16	8,9
51	1,733	1,348	2311,61	3,6
52	0,610	0,587	2300,74	2,4
53	1,063	0,853	2705,41	4,1
54	1,147	0,906	2457,75	3,1
55	1,209	1,024	1806,56	12,3
56	1,213	1,058	1558,62	21,3
57	1,262	0,980	1707,03	10,6
58	1,095	0,816	2895,36	2,1
59	0,435	0,618	2630,15	3,1
60	0,434	0,612	2943,85	4,2
61	0,424	0,575	2146,43	3,6
62	0,420	0,561	2587,75	2,3
63	0,477	0,575	2590,16	4,8
64	0,590	0,620	2521,3	5,6
65	0,639	0,668	2025,58	15,2
66	0,579	0,668	1358,67	8,8
67	0,745	0,710	1898,71	9,6
68	1,009	0,784	1709,64	2,5

Продолжение таблицы 3.11

Точки отбора проб	Ni, мг/кг	V, мг/кг	нефть, мг/кг	зольность, %
69	0,432	0,615	2344,25	2,1
70	0,430	0,611	2532,84	4,6
71	0,421	0,599	2717,12	5,3
72	0,419	0,590	2446,91	2,4
73	0,418	0,566	2370,03	5,6
74	0,421	0,562	2583,25	3,6
75	0,436	0,566	2504,51	2,6
76	0,478	0,623	2071,76	4,3
77	0,509	0,660	1634,15	5,6
78	0,512	0,651	1960,36	9,6
79	0,419	0,567	2623,34	1,3
80	0,454	0,580	2279,59	3,5

Считаем нужным отметить, что значения вариабельности содержания никеля и ванадия, их суммарная концентрация меняются в зависимости от стратиграфии донных отложений водоёма. Таким образом, вышеизложенные данные свидетельствуют о том, что концентрации ванадия и никеля в донных отложениях, содержание нефти в которых менее 10 000 мг/кг, могут быть использованы в качестве индивидуальных индикаторов техногенного загрязнения водных объектов в целом. Помимо этого, данные маркерные показатели (соотношение V/Ni) помогут указывать на источник загрязнения водоёма.

Результат экологического контроля заключается в разработке управленческих мероприятий по регулированию и стабилизации экологической обстановки.

3.3. Обоснование схемы гидрохимического мониторинга

Исходя из материалов исследования, нефть и нефтепродукты являются одними из основных загрязнителей вод и донных отложений водных объектов в регионе. Нефтепродукты, в их числе: 1) УВ; 2) смолистые вещества (смолы и асфальтены) входят в обязательную программу постоянного наблюдения за состоянием поверхностных вод суши, но в практике гидрохимического мониторинга РФ практически отсутствует контроль содержания техногенного нефтяного загрязнения донных отложений водных объектов. Согласно данным, порядка 50 % УВ в природных водах ХМАО-Югры имеет органогенное происхождение и лишь вторая половина приходится на УВ техногенного происхождения. При отсутствии визуальных признаков нефтезагрязнения наиболее высокое содержание органических соединений характерно для проб, представленных торфяными отложениями, что связано как с их высокой сорбционной способностью, так и с присутствием сингенетичной органики. Песчаные отложения

характеризуются более низким уровнем содержания ОБ, поэтому контроль техногенного нефтяного загрязнения донных отложений также заслуживает внимание со стороны организаций, занимающихся экологическим мониторингом.

3.3.1 Характеристика исследованных водных объектов

В основе схемы мониторинга должны быть заложены систематизированные данные наблюдения качества поверхностных вод и донных отложений в зонах непосредственного воздействия источников загрязнения, что является важным условием для наблюдения за экологическим состоянием водоёмов.

На основании данных, представленных в «Атласе ХМАО» (2005), на территории региона находится около 300 000 озёр. По происхождению котловин больше 80 % озёр имеют органогенный характер, представляющие собой болотные (внутриболотные) озёрки и озера, различные по форме и размерам. Порядка 90 % это озёрки ($S \leq 0,1 \text{ км}^2$), бессточные, представляющие собой части грядово-озёркового или грядово-мочажинно-озёркового комплексных микроландшафтов. Глубина озёр в общей массе менее 2 м (очень мелкие), реже — мелкие (2—5 м). В период снеготаяния в водосборном бассейне озёр увеличивается сток в него, изменяется температура, прозрачность и химический состав озёрной воды. Таким образом, несмотря на общее большое количество озёр, нами для исследования были выбраны наиболее типичные объекты в пределах региона с большой однотипностью озёр.

В ходе натурного обследования водных объектов получены следующие данные:

1. Озеро К326-327-1 имеет географические координаты (WGS 84) N61,276785° E76,879422° и расположено в 650 м к юго-западу от кустовой площадки 327. Площадь озера – 0,41 га. Средняя глубина – 1,5 м. Ближайшим подъездным путём к озеру является автодорога между кустовыми площадками 587 и 1634, расположенная в 50 м юго-западу от озера.

2. Озеро К326-327-2 имеет географические координаты (WGS 84) N61,277927° E76,878011° и расположено в 530 м к югу от кустовой площадки 327. Площадь озера – 0,68 га. Средняя глубина – 1,07 м. Ближайшим подъездным путём к озеру является автодорога между кустовыми площадками 587 и 1634, расположенная в 35 м юго-западу от озера.

3. Озеро с шифром К327 имеет географические координаты (WGS 84) N61,28407° E76,87085° и расположено в 200 м на северо-запад от кустовой площадки №327. Площадь озера – 1,07 га. Средняя глубина – 0,82 м. Ближайшим подъездным путём к озеру является автодорога, прилегающая к кустовой площадке №327, расположенная в 250 м юго-востоку от озера.

4. Озеро К326 имеет географические координаты (WGS 84) N61,27147° E76,89737° и расположено в 480 м к юго-востоку от кустовой площадки №326. Площадь озера – 0,832 га. Средняя глубина – 1,02 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога в 15 м, ведущая к кустовой площадке №326.

5. Озеро К895-1 имеет географические координаты (WGS 84) N61,33278° E76,62349° и расположено в 240 м к северу от куста №895. Площадь озера – 0,36 га. Средняя глубина – 0,39 м. Ближайшим подъездным путем является автодорога, прилегающая к кусту №895 и находящаяся в 283 м к северо-востоку от озера.

6. Озеро К899 имеет географические координаты (WGS 84) N61,33965° E76,61825° и расположено в 340 м к юго-западу от куста 899. Площадь озера – 1,166 га. Средняя глубина – 0,3 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, прилегающая к кусту 899, расположенная в 400 м к северо-востоку от озера.

7. Озеро К888-2 имеет географические координаты (WGS 84) N61,314032° E76,655758° и расположено в 200 м к востоку от кустовой площадки К888. Площадь озера – 0,776 га. Средняя глубина – 1,31 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога в 200 м к западу от озера, ведущая к кустовой площадке №888.

8. Озеро К884-3 имеет географические координаты (WGS 84) N61,31728° E76,62937° и расположено в 220 м к северу от кустовой площадки №884. Площадь озера – 0,41 га. Средняя глубина – 0,78 м. Ближайшим подъездным путём к озеру является автодорога, находящаяся в 180 м от озера и ведущая к кустовой площадке №884.

9. Озеро К884-2 имеет географические координаты (WGS 84) N61,318026° E76,629669° и расположено в 125 м к северу от кустовой площадки №884. Площадь озера – 0,38 га. Средняя глубина – 0,68 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, находящаяся в 83 м от озера и ведущая к кустовой площадке №884.

10. Озеро К884-1 имеет географические координаты (WGS 84) N61,318393° E76,631879° и расположено в 70 м к северу от кустовой площадки №884. Площадь озера – 0,31 га. Средняя глубина – 0,77 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, находящаяся в 120 м от озера и ведущая к кустовой площадке №884.

11. Озеро К896-132 имеет географические координаты (WGS 84) N 61,346946° E 76,60547° и расположено в 240 м к северо-востоку от кустовой площадки №896. Площадь озера – 1,10 га. Средняя глубина – 0,9 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, находящаяся в 260 м от озера и ведущая к кустовой площадке № 896.

12. Озеро К896-136 имеет географические координаты (WGS 84) N 61,34655° E 76,61289° и расположено в 600 м к востоку от кустовой площадки №896. Площадь озера – 1,05 га. Средняя

глубина – 1,12 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, расположенная в 450 м к западу от озера и ведущая к кустовой площадке № 896.

13. Озеро К352 имеет географические координаты (WGS 84) N61,254659° E76,840387° и расположено в 370 м от кустовой площадки №352. Площадь озера – 16,79 га. Средняя глубина – 1,23 м. Ближайшим подъездным путём к озеру является автодорога между кустовыми площадками №353 и №352, расположенная в 50 м к северо-востоку от озера.

14. Озеро К2161-3 имеет географические координаты (WGS 84) N61,34587° E76,62335° и расположено в 300 м к северу от кустовой площадки №899. Площадь озера – 0,43 га. Средняя глубина – 1,11 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога между кустовыми площадками №899 и №2161, находящаяся в 75 м к востоку от озера.

15. Озеро К888-1 имеет географические координаты (WGS 84) N61,31466° E76,64452° и расположено в 90 м к западу от кустовой площадки №888. Площадь озера – 9,5 га. Средняя глубина – 4,27 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, ведущая к кустовой площадке №888 и находящаяся в 85 м к северо-востоку от озера.

16. Озеро К896-133 имеет географические координаты (WGS 84) N61,3463° E76,60443° и расположено в 165 м к северо-востоку от кустовой площадки №896. Площадь озера – 0,53 га. Средняя глубина – 0,93 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, расположенная в 255 м к западу от озера и ведущая к кустовой площадке №896.

17. Озеро К896-128 имеет географические координаты (WGS 84) N 61,34738° E76,60119° и расположено в 190 м к северу от кустовой площадки №896. Площадь озера – 0,16 га. Средняя глубина – 1,12 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, расположенная в 115 м к западу от озера и ведущая к кустовой площадке №896.

18. Озеро К896-130 имеет географические координаты (WGS 84) N61,34654° E76,60081° и расположено в 95 м к северу от кустовой площадки №896. Площадь озера – 0,19 га. Средняя глубина – 1,18 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, расположенная в 100 м к западу от озера и ведущая к кустовой площадке № 896.

19. Озеро имеет географические координаты (WGS 84) N 61,344619° E 76,603169° и расположено в 60 м к юго-востоку от кустовой площадки №896. Площадь озера – 3,61 га. Средняя глубина – 1,06 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, расположенная в 130 м к северо-западу от озера и ведущая к кустовой площадке №896.

20. Озеро К896-135 имеет географические координаты (WGS 84) N 61,347871° E 76,607595° и расположено в 430 м к северо-востоку от кустовой площадки №896. Площадь озера – 0,20 га. Средняя глубина – 0,97 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, расположенная в 450 м к западу от озера и ведущая к кустовой площадке №896.

21. Озеро К896-134 имеет географические координаты (WGS 84) N 61,34766° E 76,60463° и расположено в 290 м к северо-востоку от кустовой площадки №896. Площадь озера – 0,27 га. Средняя глубина – 0,92 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, находящаяся в 305 м к западу от озера и ведущая к кустовой площадке №896.

22. Озеро К896-129 имеет географические координаты (WGS 84) N 61,34727° E 76,60003° и расположено в 190 м к северу от кустовой площадки №896. Площадь озера – 0,15 га. Средняя глубина – 1,14 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога, находящаяся в 60 м к западу от озера и ведущая к кустовой площадке №896.

23. Озеро К895-2 имеет географические координаты (WGS 84) N61,333345° E76,621451° и расположено в 360 м к северо-западу от кустовой площадки №895. Площадь озера – 0,48 га. Средняя глубина – 0,73 м. Ближайшим подъездным путем является автодорога, находящаяся в 425 м к юго-востоку и ведущая к кустовой площадке №895.

24. Озеро К2161-2 имеет географические координаты (WGS 84) N61,34716° E76,62132° и расположено в 430 м к северу от кустовой площадки №899. Площадь озера – 0,79 га. Средняя глубина – 1,43 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога между кустовыми площадками №899 и №2161, находящаяся в 180 м к востоку от озера.

25. Озеро К2161-1 имеет географические координаты (WGS 84) N61,347664° E76,624123° и расположено в 330 м к юго-западу от кустовой площадки №2161. Площадь озера – 1,54 га. Средняя глубина – 1,65 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога между кустовыми площадками №899 и № 2161, расположенная в 75 м к востоку от озера.

26. Озеро К40 имеет географические координаты (WGS 84) N61,04880° E76,80113° и расположено в 430 метрах к северу от кустовой площадки №40. Площадь озера – 1,561 га. Средняя глубина – 1,65 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога к кустовой площадке №40.

27. Озеро К1289 имеет географические координаты (WGS 84) N61,20169 ° E76,81430° и расположено в 370 м от кустовой площадки №1289. Площадь озера – 1,102 га. Средняя глубина – 1,23 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога к кустовой площадке №1289.

28. Озеро К2099 имеет географические координаты (WGS 84) N61,04639° E76,80692° и расположено в 300 м к северу от кустовой площадки №2099. Площадь озера – 1,146 га. Средняя глубина – 1,11 м. Ближайшим подъездным путём является автодорога между кустовыми площадками №2099.

Фотоматериал по представлению общего вида озёр представлен в приложении Г (рисунок 1 – общий вид озера, рисунок 2 – расположение точек пробоотбора озера, рисунок 3 – хроматограмма УВ из объединённой пробы донных отложений озера).

3.3.2. Обоснование внутригодовой периодичности отбора проб

Периодичность отбора проб имеет большое значение при организации системы мониторинга. Согласно нормативному документу РД 52.24.309-2016 «Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши», отбор проб поверхностных вод суши необходимо проводить 2-3 раза в основные фазы водного режима: в период максимального наполнения, при наиболее низком уровне в летне-осенний период, желательно при минимальных уровнях во время ледостава. Нефть и нефтепродукты являются приоритетными загрязняющими веществами вод ХМАО-Югры, в частности Нижневартовского района на территории Самотлорского месторождения и поступают как постоянно, так и в период снеготаяния со стоком талых вод. Частота контроля этих показателей зависит от периодичности их поступления в водоём, поэтому их контроль рекомендуется проводить более тщательно, не реже одного раза в квартал, и обязательно в период снеготаяния (раз в две недели).

3.3.3. Обоснование выбора метода анализа

Хроматография на сегодняшний день является наиболее эффективным методом определения ОБ. Наиболее оптимальным методом контроля техногенного нефтяного загрязнения является метод ГХ-МС, позволяющий с высокой селективностью и меньшими затратами проводить выделение и идентификацию маркерных соединений техногенного происхождения загрязнения в сложной смеси УВ и гетероатомных соединений нефти и/или биогенной генерации. Проведение детальных исследований по оценке биогенного углеводородного фона донных отложений в водных объектах ХМАО-Югры с использованием ГХ-МС – может обеспечить выявление индикаторов загрязнения, что позволит более объективно и чётко сформулировать выводы экологического мониторинга, дать рекомендации по планируемым рекультивационным мероприятиям.

3.3.4. Схема гидрохимического мониторинга

На настоящий момент разработан ряд руководящих документов по определению в донных отложениях НУВ, так, в 2010 и 2013 гг. были введены РД 52.24.505-2010 [115] и РД 52.24.609-2013 [109] по организации и проведению наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов.

РД 52.24.505-2010 [115] был разработан в Ростове-на-Дону в Гидрохимическом институте А. Г. Страдомской, д-р х.н., И. А. Рязанцевым. Согласно этому руководящему документу, в котором изложена методика выполнения измерений с идентификацией состава и происхождения нефтяных компонентов ИК-фотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами, возможно определить массовую долю нефтяных компонентов в донных отложениях. Если рассмотреть более внимательно данный методический документ, то он дает возможность определить общее суммарное содержание УВ, находящихся в пробе, не дифференцируя по природе происхождения.

Согласно РД 52.24.609-2013 [109], ТСХ в сочетании с люминесценцией, спектрофотометрией и спектрофлуориметрией применяются при анализе донных отложений на содержание 4-7 ядерных ПАУ, смолистых веществ, нефтепродуктов. РД 52.24.609-2013 [109] был разработан Т. А. Хоружая, А. М. Никаноровым, Л. И. Мининой и А. А. Назаровой в гидрохимическом институте. Согласно руководящему документу, ВЭЖХ с люминесцентным детектором входит в перечень методик для оценки загрязненности донных отложений ПАУ [105, 106, 107].

Как применение РД 52.24.609-2013 [109], так и РД 52.24.505-2010 [115] имеет ряд проблем, которые требуют подробного обсуждения. Для каждой из групп основных нефтяных компонентов – УВ, смол и асфальтенов – в пробах донных отложений характерна своя средняя величина зольности и связанная с ней средняя величина содержания УВ, определяемых как «нефтепродукты». Отметим, что за эти годы существенное изменение претерпела оснащенность лабораторий, осуществляющих мониторинг, и в связи с этим столь трудоёмкие методики, предусматривающие проведение анализа тремя методами, одновременно может быть оценена как неэффективная. Важно то, что однозначного ответа мы все равно не получаем, и если все-таки необходимо проводить сложный анализ, то это должно быть аргументировано. Также важно отметить, что по РД 52.24.505-2010 [115] предписывается классифицировать техногенные УВ и биогенные на основании соотношения между суммами площадей n-алканов с нечётным числом углеродных атомов к чётным. Более эффективным при контроле нефтяного загрязнения является использование низкомолекулярных моноароматических УВ (АгУВ или индекс ВТЕХ) [62, 183, 184, 185]. Отсутствие или крайне низкое содержание данных соединений в природном геохимическом фоне вод делает их маркерными соединениями нефтяного загрязнения, чему способствует высокое значение растворимости по сравнению с алифатическими и нафтеновыми УВ. Но, безусловно, необходимо учитывать давность загрязнения, так как при длительном времени контакта (4-6 месяцев) эти соединения в воде уже могут быть не обнаружены. В контроле нефтяных загрязнений возможно использование «фенольного индекса». Однако

широкое распространение фенолов в природных геосистемах затрудняет однозначную градацию на био- и гео-фенолы и требует ещё более сложного анализа для определения их генезиса.

ПАУ имеют особое место в системе мониторинга нефтяных загрязнений, которые отличаются стойкостью к биохимическим преобразованиям. Основная часть ПАУ представлена хинонами, спиртами и гидроксихинонами. Многие из перечисленных соединений являются высоко канцерогенными веществами, но не контролируются нормативными документами.

Исходя из научных данных, основой эффективной количественной характеристики нефтяного загрязнения можно рассматривать битуминологическую составляющую ОВ. Анализ данной составляющей методом ГХ-МС позволяет определить индивидуальный углеводородный состав, а также идентифицировать продукты деградации нефти.

В настоящее время для определения ПАУ более широкое применение получил газохроматографический метод с масс-спектрометрическим детектированием. С помощью полученной данным методом информации можно различать изомеры с одинаковыми молекулярными массами [104, 106]. В отличие от ВЭЖХ он позволяет за относительно короткое время анализа разделить множество компонентов при исследовании сложных природных объектов и предоставить качественную и количественную информацию о составе исследуемого образца при своей доступности [104]. Применение ГХ-МС отлично подходит для исследования загрязненных донных отложений. Это подтверждают исследования Г. С. Шириповой, В. Б. Батоева, А. И. Вялкова и С. В. Морозова, выполненные при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Учёные выполняли геоэкологическую оценку загрязнения озера Гусинского. В область их исследований входил анализ проб донных отложений на предмет содержания 19 индивидуальных полиароматических УВ, который выполнялся с помощью метода ГХ-МС [112]. Для оптимизации условий определения и извлечения летучих органических соединений в донных отложениях Ф. Х. Кудашевой, Е. Б. Галактионовой, Г. И. Тепловой и В. И. Сафаровой были выполнены исследования по подбору оптимальных условий проведения статического парофазного анализа в сочетании с ГХ-МС. По мнению исследователей, этот метод исследований предусматривает определение одновременно 51 летучего органического соединения в диапазоне концентраций от 0,004 до 2,5 мг/кг [113, 116].

Таким образом, крайне актуально разработать схему процесса контроля нефтяных и нефтеподобных УВ в донных отложениях с использованием метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии без применения внутренних стандартов, токсичных и дорогостоящих веществ для получения корректной информации по суммарному содержанию НУВ и глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения, а также апробации данной стратегии на

реальных объектах с различной экологической нагрузкой. На рисунке 3.6. представлена схема гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения в донных отложениях озёр в районах нефтедобычи.

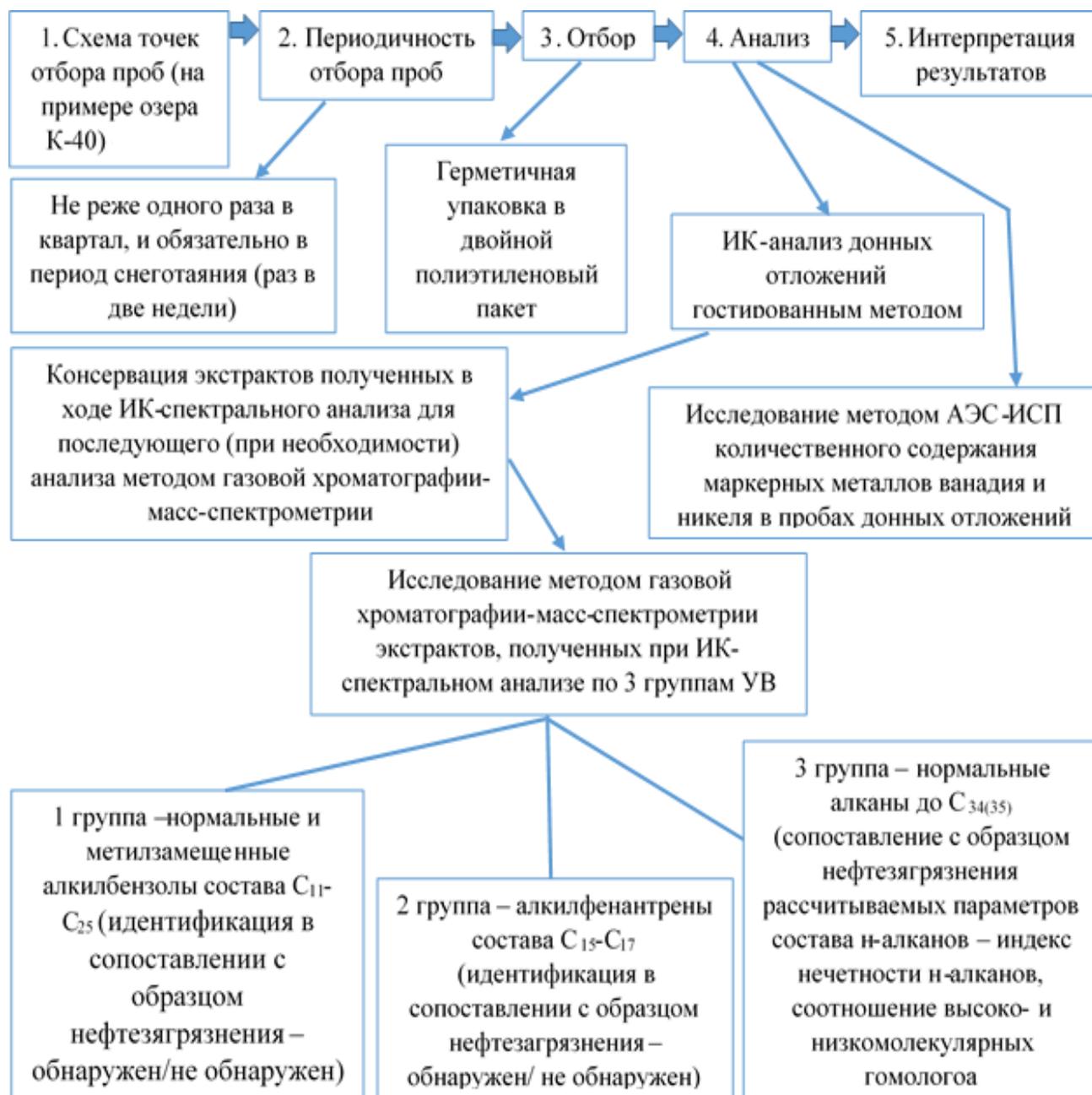


Рисунок 3.6 – Схема гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения в донных отложениях озёр в районах нефтедобычи

Полученные результаты по исследованию 28 водных объектов на территории Самотлорского месторождения позволили сформировать схему проведения гидрохимического мониторинга донных отложений и выделить комплекс аналитических параметров: групповой состав нефти и нефтепродуктов, особенности индивидуального состава УВ, наличие УВ-индикаторов, которые доказывают техногенное происхождение водорастворимого ОВ, позволяют идентифицировать загрязнение донных отложений НУВ, оценивать его уровень и

особенности состава, что в свою очередь дает возможность предоставить корректную информацию по глубине проникновения техногенного нефтяного загрязнения в донные отложения и суммарному содержанию УВ. Данные сведения позволяют построить достоверную пространственную модель нефтезагрязненного слоя донных отложений, оценить его объём и представить рекомендации для рекультивационных и иных восстановительных работ водных объектов региона исследования и регионов с аналогичным типом почво-грунтов. Выполненные исследования расширяют возможности использования метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для аналитического контроля нефтяных и нефтеподобных УВ в сложных природных объектах – в донных отложениях. Предлагаемая схема позволяет проводить оперативный контроль анализируемых объектов с высокой достоверностью выводов.

3.4. Способ очистки донных отложений и рекомендации по рекультивации и восстановлению техногенно нефтезагрязнённых озёр

Большое количество водных объектов искусственного и естественного происхождения, находящиеся на территории ХМАО-Югры, имеют высокий уровень загрязнения нефтепродуктами и нефтью. К основным источниками нефтяного загрязнения водных объектов относятся аварии на нефтепроводах и разливы нефти, предприятия нефтяной промышленности, объекты топливно-энергетического комплекса и т.д. [170], что приводит к накоплению в донных отложениях озёр УВ и тяжёлых металлов, которые пагубно влияют на озёрные экосистемы [171]. В. И. Сметанин [172] отмечает, что достаточно большое количество водных ресурсов сосредоточено в малых водных объектах, к которым относятся пруды и озёра объёмом до 1-2 млн. м³. Данные водные объекты наиболее чувствительны к антропогенной нагрузке в сравнении с более крупными водными объектами, так как процессы самоочищения в них весьма ограничены, что характерно для озёр ХМАО-Югры.

В результате исследования нефтезагрязнённых озёр нами было установлено, что основная часть нефтяных загрязнений находится в обследованных водных объектах в виде сгустков нефтеподобного вещества под слоем воды и лежит непосредственно на донных отложениях естественного происхождения, а также растениях и их остатках, покрывающих дно водоёма. В случае незначительного механического контакта пробоотборного инструмента с нефтеподобным веществом от него начинают отделяться мелкие капли. Далее эти капли естественным образом поднимаются к поверхности воды и растекаются на ней в виде радужной пленки нефтепродукта. В этой связи можно констатировать, что нахождение на дне нефтезагрязнённых водных объектов сгустков нефтеподобного вещества будет в течение продолжительного времени являться одной

из основных причин вторичного загрязнения поверхностной воды нефтепродуктами, а также будет вызывать кратковременные массовые вторичные загрязнения поверхностной воды при проведении мероприятий по механической очистке донных отложений озёр. Таким образом, перед разработчиками регламента проведения рекультивации и технологий очистки водоёмов от техногенных нефтезагрязнений появляется необходимость в объяснении процесса осаждения нефти при нахождении в воде, т. к. известно, что плотность нефти чаще всего меньше плотности воды и обычно находится в диапазоне 0,8-0,9 г/см³. Причиной массового погружения под воду нефтяных загрязнений некоторые исследователи объясняют несколькими процессами, которые происходят с нефтью после её растекания по поверхности воды: сорбцией из воды твёрдыми частицами и их осаждением, диспергированием нефти в воде, испарением лёгкой и осаждением тяжёлой фракции, образованием эмульсии воды в нефти, растворением нефти в воде [173].

Однако вызывает сомнение, что этих процессов может быть достаточно для самопроизвольного погружения разлива нефти под слой воды. Хотя при удалении из нефти лёгкой фракции и повышается её плотность, но для достижения нефтью плотности 1 г/см³ и более действия процессов выветривания при температурах естественной среды будет недостаточно. Образование эмульсии, диспергирование и растворение нефти в воде также нельзя рассматривать в качестве основных причин осаждения нефти, а сорбция нефти из водной фазы твёрдыми частицами с плотностью, превышающей плотность воды, является сомнительной.

Скорее всего, основной причиной значительного понижения плотности нефтяных разливов может являться налипание на их поверхность твёрдых аэрозолей, присутствующих в широких диапазонах концентраций в виде пыли в воздухе и перемещающихся ветром в воздушном пространстве над местностью. При попадании некоторого количества осадков твёрдых аэрозолей на нефтяную плёнку она будет погружаться под воду и размещаться непосредственно на поверхности донных отложений естественного происхождения. Высказанные предположения нашли своё подтверждение при проведении модельных экспериментов с плёнкой нефти, помещённой в сосуд с водой, на поверхность которой напылялись частицы кварцевого песка со средним линейным размером частиц 120 мкм и истинной плотностью 2,6 г/см³. В эксперименте использовали сборную нефть. Перед напылением на нефтяную плёнку песка её подвергали искусственному выветриванию, заключающемуся в продолжительном нагреве на открытом воздухе сосуда с водой, покрытой нефтью до температуры 50°C в течение 24 часов. При напылении песка на нефтяную плёнку каждая твёрдая частица обволакивается нефтяной пленкой и после накопления определённого количества частиц в плёнке часть нефтяной плёнки с песком в виде округлой капли погружалась на дно сосуда. В ходе описанного эксперимента было установлено, что при выветривании масса нефти может

уменьшиться на 30-35 %, а для осаждения в воде оставшегося количества нефти достаточно многократного напыления на её пленку песка общей массой 100 % от исходной массы нефти. Таким образом, при разработке новых технологий очистки нефтезагрязнённых водоёмов от нефтезагрязнений следует учитывать то обстоятельство, что значительная часть нефти, находящаяся под слоем воды на поверхности донных отложений, образована выветренной нефтью в смеси с частицами пыли из атмосферного воздуха.

Если рассматривать нефть в качестве дисперсной системы, то становится очевидным, что необходимо более глубокое изучение теоретических основ строения, свойств и устойчивости коллоидных систем, формирующихся в воде при протекании процессов погружения и извлечения частиц нефтяного загрязнения, и, воздействуя на характер взаимодействия между парафинами, смолами и асфальтенами, вероятнее всего, возможно управлять процессами структурообразования в нефтяной дисперсной системе. Известно, что при сильном разбавлении нефти алканами нормального строения происходит полное осаждение асфальтенов [174]. В результате при воздействии подобными углеводородными растворителями на осаждённые в водоёме нефти их вязкость значительно снижается, и они становятся более доступными для извлечения. Такое воздействие способно вызывать, во-первых, желаемое понижение вязкости нефти, уже выветренной, тяжёлой, осевшей на поверхность донных отложений, увеличивать адгезию к поверхности капель нефтяного загрязнения агента, применяемого для её извлечения из донных отложений, а также увеличение подвижности капель нефтяного загрязнения из-за интенсивной коагуляции и выделения из коллоидной структуры капель нефтяного загрязнения асфальтено-смолистых соединений.

Для очистки донных отложений озёр от нефти и нефтепродуктов в данной работе предлагается использовать способ обработки низкокипящим парафиновым углеводородным растворителем C_5 - C_9 высоковязкой или остаточной нефти с целью уменьшения вязкости нефти и увеличения добычи остаточных и высоковязких нефтей [175].

Способ воздействия растворителя на нефть учитывает временной промежуток проникновения растворителя в массу сгустка загрязнителя, продолжительность воздействия растворителя и его осаждающее действие на высокополярную часть асфальтенов входящих в состав сгустка загрязнителя, понижение вязкости сгустка.

Сущность изобретения заключается в том, что нефть в массе загрязнителя дозировано смешивают с низкокипящим парафиновым углеводородным растворителем C_5 - C_9 , например, н-гексаном, н-гептаном, петролейными эфирами марок ПЭ 40-70, ПЭ 70-100 и/или их смесями, флокуляцию и осаждение высокополярной части (по лабораторным данным не более 10 % мас от общего количества асфальтенов нефти) асфальтено-смолистых компонентов и их адсорбцию

на поверхности глинистых частиц донных отложений. Получаемая нефтяная фаза по физическим свойствам соответствует маловязким нефтям с уменьшенным содержанием асфальтенов относительно пластовой нефти и может рассматриваться как дополнительный лёгкий нефтяной растворитель для окружающей нефти или нефтепродукта.

С целью подтверждения применимости данного изобретения для очистки донных отложений и повышения эффективности технологий извлечения остаточной нефти из донных отложений с применением углеводородных растворителей проводилось изучение процесса осаждения асфальтенов сборной нефти в результате смешивания с н-гексаном и некоторыми другими УВ. При этом предполагали, что жидкий нефтепродукт над образовавшимся осадком должен иметь физические свойства, отличные от исходной нефтяной коллоидной системы. Фундаментальные исследования, проведенные в середине прошлого века в отделе дисперсных структур ИФХ АН СССР под руководством академика П. А. Ребиндера, показали, что стабилизация коллоидных систем типа нефть/вода обусловлена образованием адсорбционных плёнок на поверхности капель дисперсной фазы. Эти пленки обладают достаточной высокой механической прочностью для повышения устойчивости нефтяных дисперсных систем [176, 177, 178, 179]. В качестве агентов воздействия (реагентом) в экспериментах использовали алифатические УВ, отличающиеся между собой строением углеродного скелета молекул: н-гексан (линейная структура), циклогексан (циклическая структура), изооктан (разветвленная структура). Реактивы имели марку «химически чистый». Также использовали 2 смеси алифатических УВ различного строения, отличающихся между собой температурами кипения и молекулярной массой компонентов – петролейные эфиры марки «ПЭ 40-70» и марки «ПЭ 70-100». 50 мл смесей сборной нефти с содержанием указанных выше агентов от 10 до 95 % об. выдерживали в покое в герметично закрытых стеклянных колбах в тёмном месте при температуре 20⁰С в течение 40±2 часов. После этого смеси центрифугировали в течение 10 мин. в лабораторной центрифуге «ORTO ALRESA» (Испания) для разделения жидкой и твёрдой фаз, а также измерения объёма образовавшегося осадка (твёрдой фазы) по градуировочной шкале центрифужной пробирки максимальной емкостью 100 мл. В дальнейшем для жидкой фазы определяли значение показателя преломления и кинематической вязкости, а для твёрдой фазы – массу осадка (твёрдой фазы) после отмывки горячим реагентом в аппарате Сокслета.

Результаты измерения плотности нефти и применённых реагентов, а также показателей преломления жидкой фазы, выделенной после экспозиции в течение 40 часов из смесей нефти с индивидуальными и смешанными алифатическими УВ, использовались для построения графических зависимостей плотности жидкой фазы от количества реагента в нефти (рисунок 3.7). Для всех типов испытанных реагентов плотность жидкой фазы линейно понижается с

увеличением содержания реагента в смеси с нефтью и стремится к значению плотности чистого реагента. Полученные результаты хорошо согласуются с известными свойствами показателя преломления для идеальных систем, у которых процесс смешения компонентов протекает без изменения их объёма и поляризуемости. При этом угол наклона линейной зависимости для циклогексана существенно отличается от остальных реагентов, что объясняется относительно высокой плотностью чистого циклогексана.

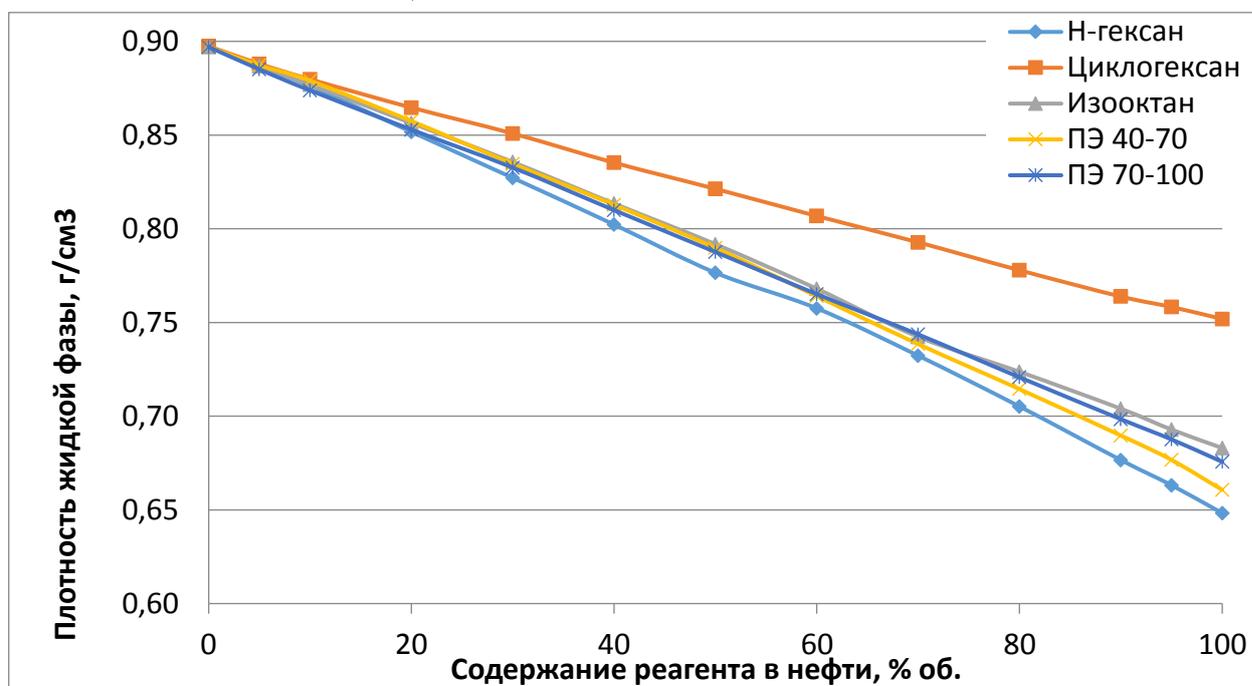


Рисунок 3.7 – Зависимость плотности жидкой фазы в смесях нефти с углеводородными осадителями от их содержания

Результаты измерения кинематической вязкости жидкой фазы, образующейся в результате воздействия указанных реагентов на нефть использовались для построения графической зависимости вязкости жидкой фазы от количества реагента в нефти (рисунок 3.8).

Все испытанные осадители изначально имели более низкую вязкость по сравнению с нефтью, что связано как с растворением в нефти маловязких осадителей, так и осаждением асфальтенов, находящихся в нефти в виде пространственной высоковязкой структуры в ассоциации со смолами и высокомолекулярными парафинами.

Полученные зависимости имеют на начальном этапе равномерный круто ниспадающий характер, который по мере увеличения содержания реагента становится более пологим и в итоге стремится к значению вязкости чистого реагента. При этом использование в качестве реагента циклогексана понижает вязкость жидкой фазы в смесях с нефтью в несколько меньшей степени, чем другие УВ и их смеси.

В процессе изучения асфальтенового осадка, образующегося в результате смешивания нефти с реагентами, на осаждающихся частицах наблюдалось накопление значительных

количеств желеобразного вещества, которое полностью растворяется при последующем промывании осадка горячим реагентом. Результаты измерения объема осадка, образующегося после экспозиции в течение 40 часов смесей нефти с алифатическими УВ и их смесями, использовались для построения графической зависимости объемной доли образующегося осадка от количества реагента в нефти (рисунок 3.9).

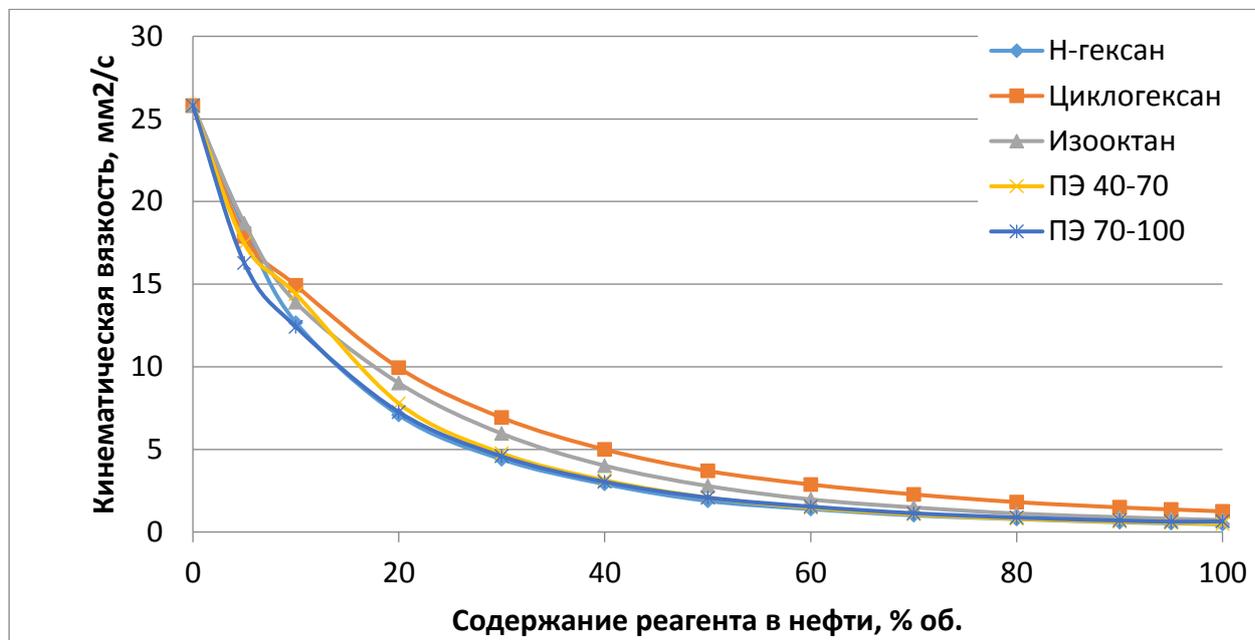


Рисунок 3.8 – Зависимость кинематической вязкости жидкой фазы в смесях нефти с углеводородными реагентами от их содержания

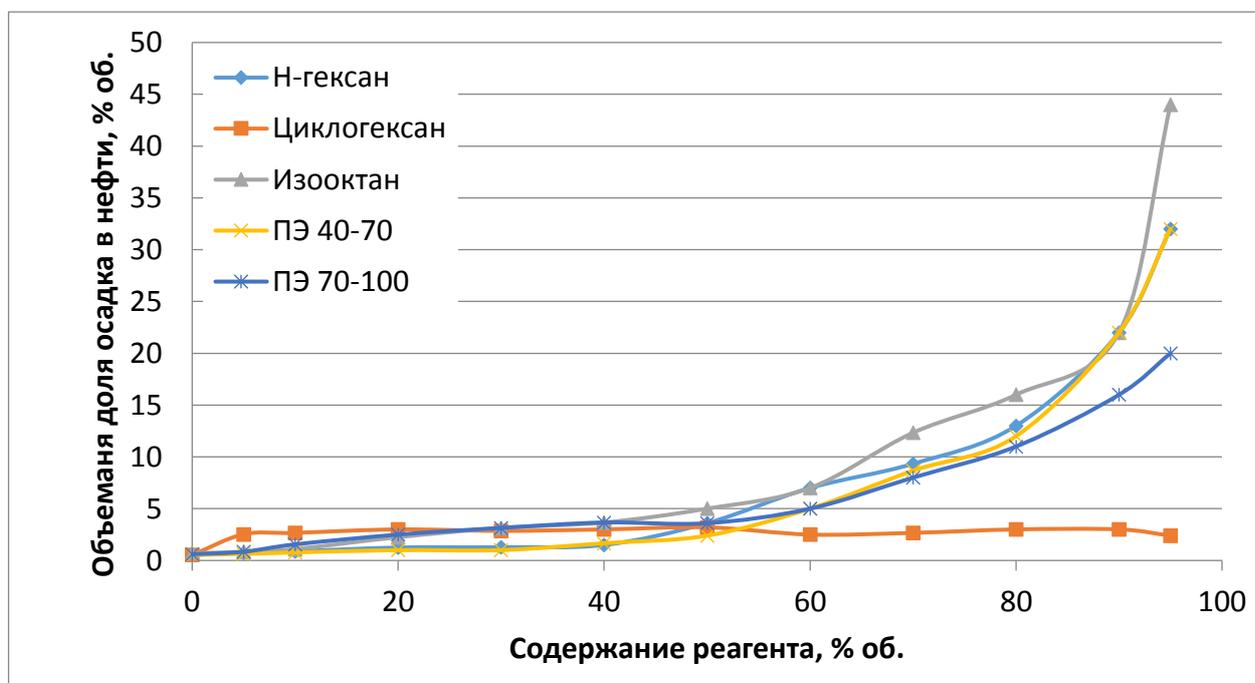


Рисунок 3.9 – Зависимость объемной доли осадка, образующегося в смесях нефти с углеводородными реагентами от их содержания

Было обнаружено, что для всех реагентов на начальном этапе характер кривых однотипный и близок к горизонтальному. После увеличения содержания реагента в смеси до 40-50 %-ного объёмная доля осадка начинает нарастать, и кривая на графике постепенно набирает крутизну для н-гексана, изооктана и петролейных эфиров обоих марок, но сохраняется на прежнем (горизонтальном) уровне для циклогексана. В результате при содержании в смеси с нефтью 95 % реагента максимальная объёмная доля осадка наблюдается для изооктана (44,0 % об.), а минимальная – для циклогексана (2,4 % об.).

Результаты измерения массовой доли осадка (не растворимого в горячем реагенте), образующегося в смесях нефти с алифатическими УВ и их смесями использовались для построения графической зависимости массовой доли образующегося осадка от количества реагента в нефти (рисунок 3.10).

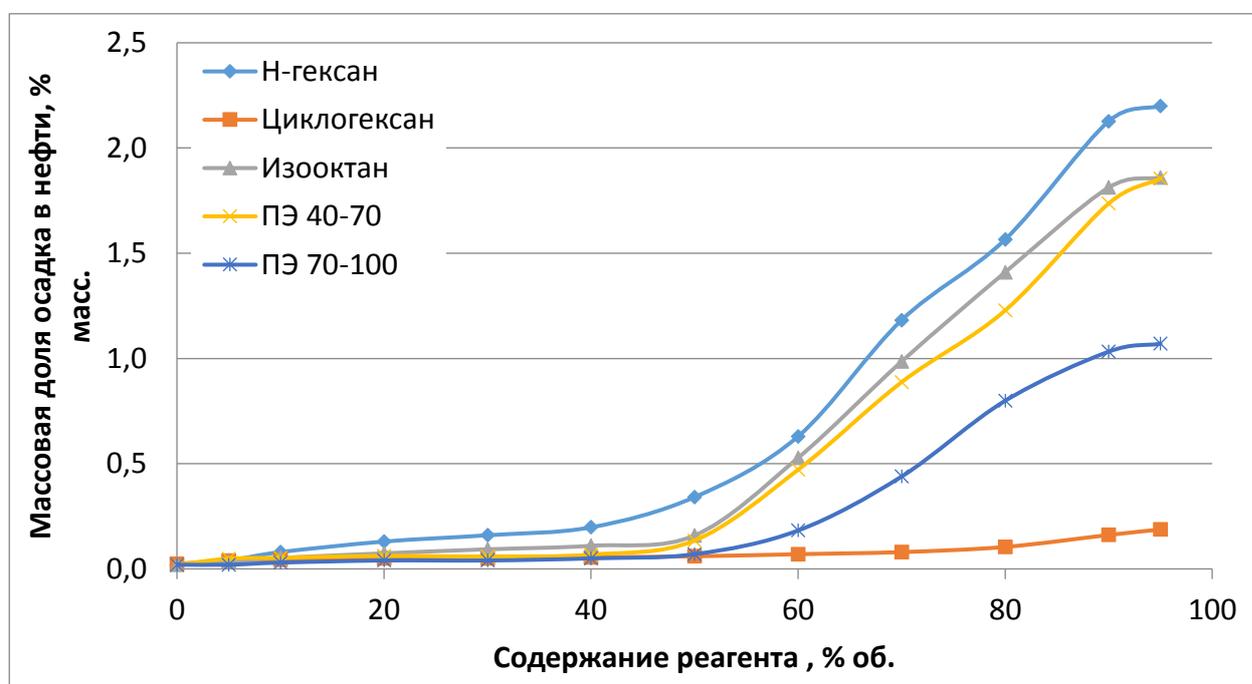


Рисунок 3.10 – Зависимость массовой доли осадка, образующегося в смесях нефти с алифатическими углеводородными осадителями, от содержания реагента

При этом для всех реагентов на начальном этапе характер кривых имеет однотипный характер, близкий к горизонтальному. После увеличения содержания реагента в смеси до 40-50 %-ного массовая доля осадка начинает нарастать, и кривая на графике постепенно набирает крутизну для н-гексана, изооктана и петролейных эфиров обоих марок, но сохраняется на прежнем (горизонтальном) уровне для циклогексана. В результате при содержании в смеси с нефтью 95 % осадителя максимальная массовая доля осадка наблюдается для н-гексана (2,2 % масс.), а минимальная – для циклогексана (0,19 % масс.).

Для выявления связи между вязкостью нефти и процессом образования осадка строилась графическая зависимость кинематической вязкости жидкой фазы, образующейся при

смешивании нефти с алифатическими углеводородными реагентами, от массовой доли образующегося осадка. Как видно на рисунке 3.11, для всех реагентов основное снижение вязкости жидкой фазы (более чем на порядок) происходит при образовании менее 1/10 доли максимально возможного количества осадка, который можно получить при разбавлении нефти в 40 раз н-гексаном. При этом наиболее пологий начальный участок кривой вязкости наблюдается для н-гексана, а наиболее крутой – для циклогексана и двух примененных петролейных эфиров. Крутизна наклона начального участка кривой вязкости для изооктана занимает среди испытанных осадителей промежуточное значение.

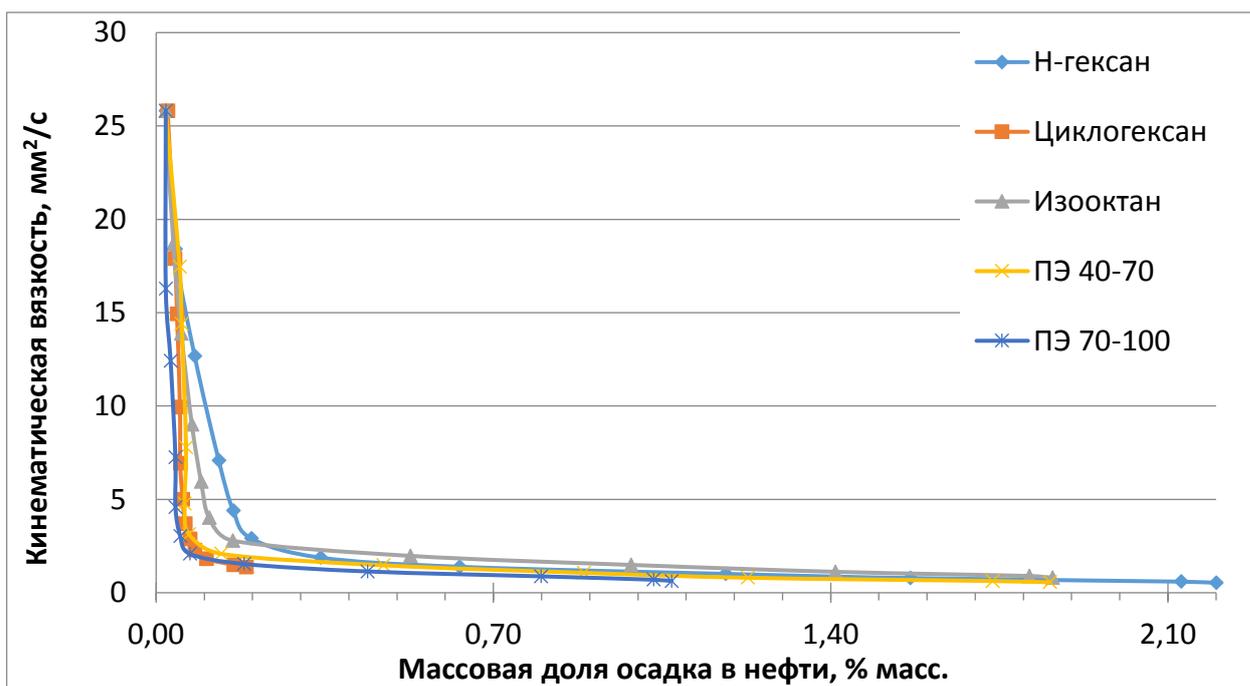


Рисунок 3.11 – Зависимость кинематической вязкости жидкой фазы в смесях нефти с алифатическими углеводородными реагентами от массовой доли осадка

Для поиска отличий в строении молекул осадка асфальтенов, которые образуются в нефти на начальной и конечной стадиях их осаждения н-гексаном, осуществлялся их отдельный сбор. Для этого по приведённой в экспериментальной части методике получали асфальтены, осаждающиеся из смеси нефти с 20 % (об.) н-гексана и асфальтены, осаждающиеся из жидкой фазы смеси нефти н-гексаном, в которой содержание н-гексана увеличивали с 60 до 90 % (об.).

После экспозиции продолжительностью 40 часов и центрифугирования смеси осадки отделяли, отмывали горячим н-гексаном в аппарате Сокслета и регистрировали их ИК-спектры (рисунки 3.12 и 3.13). Результаты сравнения интенсивностей характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах выделенных асфальтенов представлены в таблице 3.12.

Спектральные отношения характеристичных полос поглощения асфальтенов, выделенных из нефти, рассчитывали относительно оптической плотности полосы 1452 см^{-1} , которая соответствует поглощению связи C–H в алифатических цепочках [102]. Заметное

поглощение кислородсодержащих групп в области 1726 см^{-1} отсутствует у всех образцов исследованных асфальтенов. В спектрах всех образцов наблюдается интенсивная полоса поглощения 1600 см^{-1} ароматических соединений, при этом относительная оптическая плотность этой полосы поглощения у асфальтенов, осажденных из 20 %-ной смеси н-гексана с нефтью в 1,95 раза больше, чем у асфальтенов, осажденных из нефти при увеличении концентрации н-гексана с 60 до 90 %.

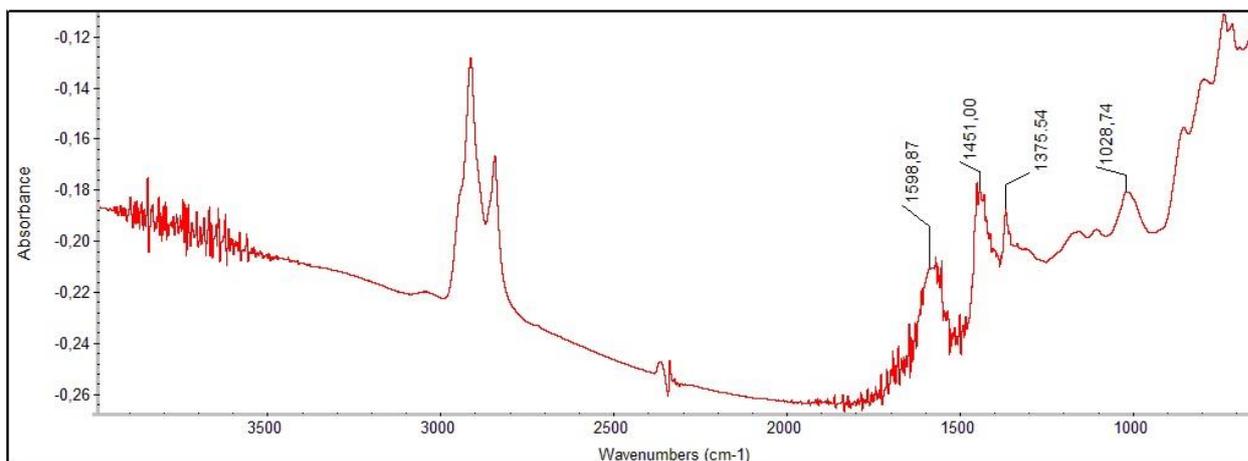


Рисунок 3.12 – ИК-спектр асфальтенов, выделяющихся из смеси нефти с 20 % (об.) н-гексана

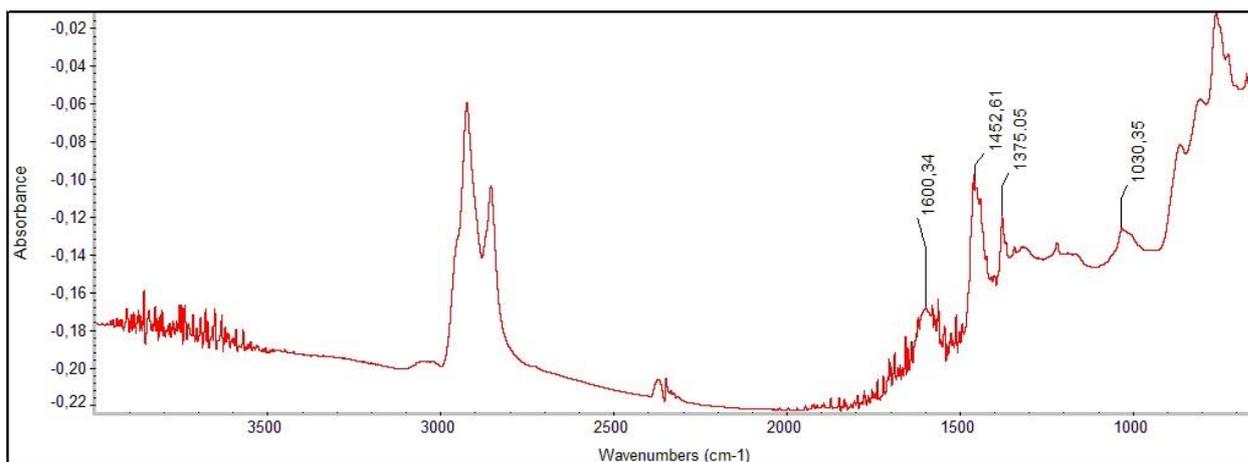


Рисунок 3.13 – ИК-спектр асфальтенов, осаждающихся при увеличении концентрации н-гексана в нефти с 60 до 90 %

Относительная разветвлённость углеводородных цепочек в молекулах асфальтенового осадка, за которую отвечает полоса 1375 см^{-1} , по мере увеличения концентрации реагента изменяется незначительно. Относительная оптическая плотность сульфоксидных групп (1030 см^{-1}) является максимальной для асфальтенов, выделенных из 20 %-ной смеси н-гексана с нефтью и в 1,6 раза больше, чем у асфальтенов, выделенных из нефти при увеличении концентрации н-гексана с 60 до 90 %.

Проведённые эксперименты указывают на наличие в нефти не менее двух групп асфальтенов, не растворимых в н-гексане, которые отличаются между собой растворимостью в

циклогексане, а также различным содержанием ароматических фрагментов и сульфоксидных групп.

Таблица 3.12 – Интенсивности и спектральные отношения характеристичных полос поглощения асфальтенов, выделяющихся из нефти различными количествами н-гексана

Образец асфальтенов	Оптическая плотность полос поглощения, см ⁻¹					Спектральные отношения полос		
	1452	1375	1600	1726	1030	$\frac{13751}{452}$	$\frac{16001}{452}$	$\frac{10301}{452}$
Асфальтены, выделенные из нефти 20 % (об.) н-гексана	0,043	0,017	0,032	0	0,017	0,40	0,74	0,40
Асфальтены, выделенные из нефти при увеличении содержания н-гексана с 60 до 90 % (об.)	0,068	0,028	0,026	0	0,017	0,41	0,38	0,25

При этом наличие в нефти группы асфальтенов, не растворимых в циклогексане, вероятнее всего, является причиной её высокой вязкости, что можно объяснить формированием в нефти из молекул асфальтенов объёмной сетки (каркаса), в ячейках которой в условиях ограниченной подвижности находятся прочие компоненты нефти. Обнаруженное свойство в дальнейшем может быть использовано при разработке промышленной технологии извлечения из донных отложений нефтяного загрязнения. Таким образом, было установлено, что при воздействии реагентов на капли дисперсной нефтяной системы возникает значительное понижение вязкости нефти при смешивании с алифатическими УВ, которое, в первую очередь, обусловлено осаждением группы асфальтенов с повышенным содержанием ароматических фрагментов и сульфоксидных групп, которые являются избирательно нерастворимыми в циклогексане. Совместно с асфальтенами из нефти соосаждаются высокомолекулярные соединения нефти, которые, вероятно, размещаются в ячейках объёмной сетки, образуемой молекулами асфальтенов за счёт сил межмолекулярного взаимодействия. Возникает увеличение подвижности капель нефтяного загрязнения вследствие снижения вязкости и уменьшения средней молекулярной массы соединений, входящих в состав извлекаемой из донных отложений нефтяной дисперсной системы. Выпадение в осадок смолисто-асфальтеновых веществ из состава нефтяной дисперсной системы позволяют снизить полярность образующейся фазы, что приводит к увеличению адгезии к поверхности капель извлекающих агентов рекультивации.

В качестве приемлемого минимально безопасного для экосистемы водоёма технологического решения рекультивационных мероприятий нами предложена установка,

которая действует на основе принципа флотации – способности молекулярного прилипания нефти к поверхности раздела двух фаз – воздуха и воды. Схема установки показана на рисунке 3.14 (а, б, в).

Для повышения эффективности работы установки и увеличения процента извлечения предложено размывать струей, содержащей углеводородную составляющую (н-гексан, циклогексан, изооктан, либо смеси данных соединений) в газовой фазе, что позволит снизить вязкость нефти, увеличить подвижность капель нефтяного загрязнения и адгезию пузырьков воздуха к поверхности капель нефтяного загрязнения. Струи воды, насыщенные воздухом и углеводородным газом, размывают донные отложения, при этом агрегаты нефти покрываются пузырьками газовой смеси, приобретают положительную плавучесть и в восходящем эрлифтном потоке поднимаются на поверхность водоёма, где устанавливаются боновые заграждения.

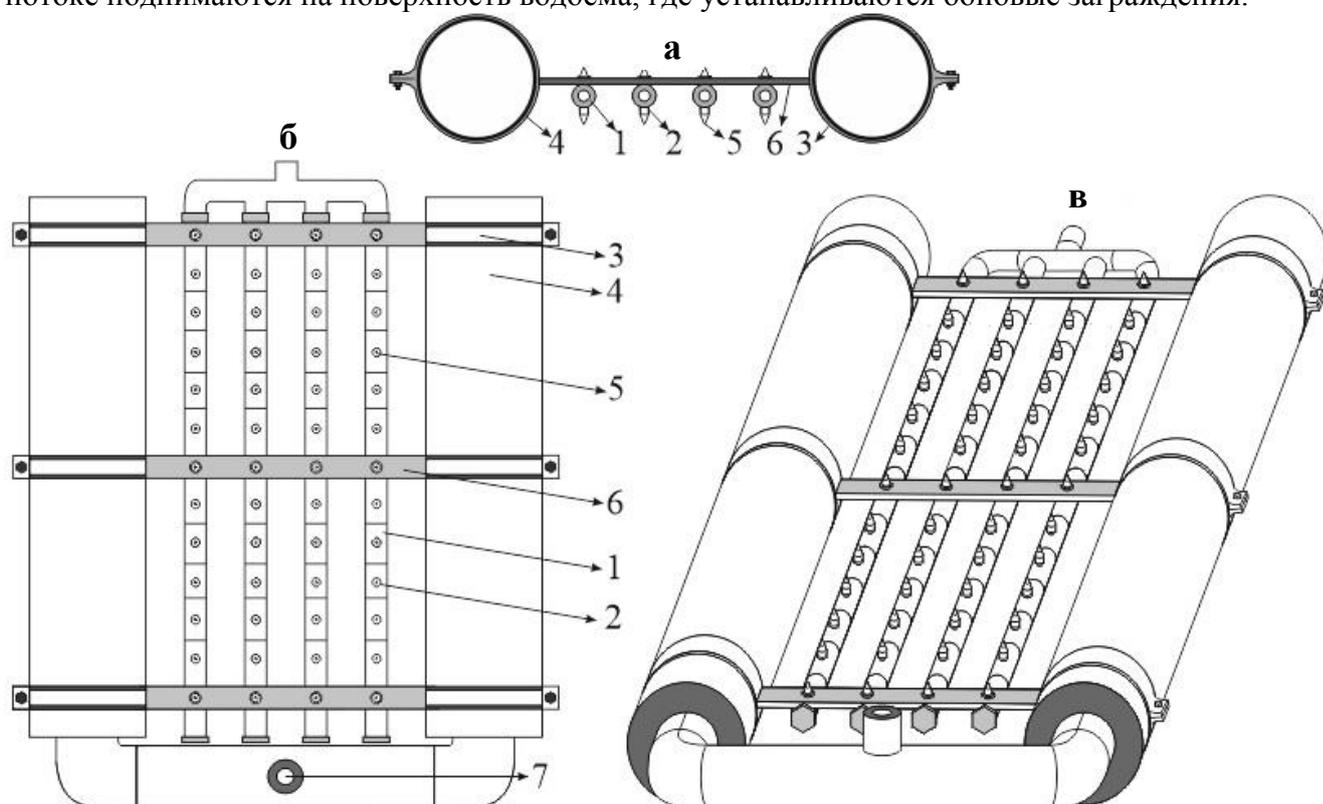


Рисунок 3.14 (а, б, в) – Схема установки для отчистки донных отложений от нефти и нефтепродуктов

Цифрами обозначены: 1 – шланг (рукав) кислородный (наружный 28 мм; внутренний 12 мм) (20 атм) ГОСТ 9356-75 для подачи кислорода; 2 – фитинг-соединитель d= 12мм 4-х сторонний ёлочка; 3 – металлический хомут с гайкой; 4 – рукав пожарный «Стандарт» 150 мм, длина 20 м; 5 – распылитель; 6 – металлическая профильная квадратная труба (длина 362 мм) с установленными (сварка) на концах металлическими хомутами с гайкой; 7 – клапан для подключения шланга

Процесс работы на установке:

1. Два балластных рукава 4, закольцованных между собой, заполняются воздухом с помощью компрессора.

2. Далее осуществляется досборка установки с закреплением напорных шлангов 1 с фитингами 2 в единую конструкцию с балластными рукавами 4 с использованием металлических профильных квадратных труб 6, создающих каркас конструкции.

3. Собранная конструкция транспортируется с берега водоёма на его поверхность, оставаясь на плаву за счёт воздуха под давлением в балластных рукавах 4.

4. Далее при помощи водяного насоса подается вода в балластные рукава 4. Воздух из балластных рукавов через клапан 7, шланг в закольцованной части, выведенный на поверхность водоема, и кран, установленный на конце шланга, вытесняется водой. Тем самым установка постепенно опускается на дно водоема.

5. Компрессором под давлением подается смесь воды, воздуха, газов и через распылители 5 осуществляется их распыление: снизу – в донные отложения, а сверху – в толщу воды.

6. После завершения работы в балластные рукава 4 подается воздух. Вода вытесняется воздухом через шланг с краном, и установка поднимается на поверхность.

7. Цикл повторяется.

На сегодняшний день проблема извлечения придонного слоя и донного ила из водных объектов в рамках проектов их рекультивации не решена, поэтому процесс рекультивации водоёмов либо не осуществляется, либо проходит с большими осложнениями и трудностями.

Выбор метода рекультивации в основном зависит от количества содержащихся в донных отложениях нефти и нефтепродуктов. В качестве основных методов практически используются различного вида драги, а в отдельных случаях – ковшовые экскаваторы. В зависимости от типа грунта и предполагаемых работ (выемка иловых, гравийных или песчаных отложений, срезка высшей водной растительности) драга оборудуется специальными приспособлениями и насадками: различного типа помпы, ножи, шнеки, черпаки [180].

По результатам исследования водных объектов были построены послойно концентрационные таблицы распределения техногенного нефтяного загрязнения донных отложений и выявлены зоны максимального концентрирования в слоях техногенного загрязнения требующего срезки (приложение Д) [181].

В таблице 3.13 представлены данные по рекомендованным к рекультивационным мероприятиям объёмам выемки и срезки слоя донных отложений с обязательной очисткой береговой линии.

Удаление части второго, третьего и четвертого слоёв донных отложений для озёр не рекомендовано по результатам исследований к изъятию из-за незначительного градиента

концентрация нефтепродуктов между последующими слоями и отсутствия превышения фоновых концентрация УВ биогенного (естественного) происхождения, содержание которых достигает 2000-5000 мг/кг в среднем по региону.

Кроме этого, в ходе проведения пробоотбора на всех обследуемых озёрах было обнаружено, что непосредственно над донными отложениями часто встречаются сгустки нефтеподобного вещества, части которого при контакте с пробоотборным инструментом поднимаются на поверхность водоёма и образуют на воде нефтяную пленку, что непременно должно быть учтено при разработке схемы рекультивационных работ. После удаления верхнего слоя донных отложений потребуется осуществить сбор нефтяной пленки с поверхности водоёмов (таблица 3.14).

Таблица 3.13 – Объём донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке (на примере трёх объектов)

<i>Название куста рядом с озером</i>	<i>Площадь, га</i>	<i>Слой, м</i>	<i>Объем/масса донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке, м³/т</i>	<i>Содержание сухого остатка в вынимаемом объеме донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке, т</i>	<i>Содержание золы в сухом остатке вынимаемом объеме донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке, т</i>
К40	1,561	0 – 0,25	3903/4020	430	86,4
		0,25 – 0,50	1327/1433	262	83,9
		0,50 – 0,75	546/612	141	53,7
		1,00 – 1,25	312/368	105	45,6
К1289	1,102	0 – 0,25	2755/2838	219	26,1
К2099	1,146	0 – 0,25	2865/2951	224	9,9

Таблица 3.14 – Сведения о наличии визуальных нефтепроявлений на поверхности водоёма при пробоотборе (на примере трёх объектов)

Точка	Появление пленки нефти на воде при пробоотборе		
	К40	К1289	К2099
1	+	+	+
2	+	+	+
3	+	+	+
4	+	+	+
5	+	+	+
6	+	+	-
7	+	+	+

Продолжение таблицы 3.14

Точка	Появление пленки нефти на воде при пробоотборе		
	К40	К1289	К2099
8	+	+	+
9	+	+	+
10	+	+	+
11	+	+	-
12	+	+	-
13	+	+	+
14	+	+	+
15	+	-	+
16	+	+	+
17	+	+	-
18	+	+	-
19	+	+	+
20	+	-	+
21	+	+	+
22	+	+	+
23	+	+	-
24	+	+	-
25	+	+	+
26	+	+	+
27	+	-	+
28	+	+	-
29	+	+	+
30	-	+	+
31	+	+	+
32	+	+	+
33	-	-	-
34	+	+	-
35	+	-	+
36	+	+	+
37	+	+	-

Продолжение таблицы 3.14

Точка	Появление пленки нефти на воде при пробоотборе		
	К40	К1289	К2099
38	+	+	+
39	+	+	+
40	-	+	-
41	+	+	-
42	+	+	+
43	+		+
44	+		-
45	+		
46	+		
47	+		
48	+		
49	+		
50	+		

Особо необходимо указать, что прибрежная территория большинства из обследованных озёр (75 %) была загрязнена нефтепродуктами с концентрациями более 60 000 мг/кг. Перемещение уровня воды в весеннее-осенний период провоцирует вторичное загрязнение и из этого источника, в результате смыва – выноса на прибрежную полосу нефтепродуктов. Вследствие этого, крайне необходимыми являются работы по очистке от нефти и нефтепродуктов прибрежной зоны и береговой линии.

Определена влажность для всех отобранных образцов донных отложений. Данный показатель был применён для расчёта и формирования рекомендаций по объёмам донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего выемке (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Параметры стратифицированных проб донных отложений по слоям (К40)

Слой	К40		
	Плотность, кг/л	Содержание сухого остатка, %	Зольность, %
1	1,03	10,7	20,1
2	1,02	7,6	17,1
Зона слоя 2 (для срезки)	1,08	18,3	32,0
3	1,03	7,4	11,6
Зона слоя 3 (для срезки)	1,12	23,1	38,1
4	1,04	8,1	8,3

Продолжение таблицы 3.15

Слой	К40		
	Плотность, кг/л	Содержание сухого остатка, %	Зольность, %
Зона слоя 4 (для срезки)	1,18	28,5	43,4
5	1,09	18,2	11,5
6	1,07	15,1	9,2
7	1,07	14,1	12,3
8	1,09	17,8	13,0
9	1,06	14,7	10,2
10	1,05	13,6	8,7
11	1,08	17,4	11,7
12	1,05	14,0	8,3

Стоимость работ по рекультивации загрязнённых техногенно-нарушенных водных объектов согласно федеральному закону «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 N 7-ФЗ статьи 77 юридические и физические лица обязаны возместить вред окружающей среде в полном объёме в соответствии с законодательством Российской Федерации.

Согласно постановлению Правительства РФ от 21.08.2000 № 613 «О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов», предприятия обязаны иметь планы по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на региональном и локальном уровнях. Согласно этому же постановлению, выделяют следующие чрезвычайные категории:

1. Локального значения — разлив нефти и нефтепродуктов в объёмах до 500 тонн.
2. Регионального значения — разлив объёмом от 500 до 5000 тонн нефти и нефтепродуктов.
3. Федерального значения — разлив свыше 5000 тонн нефти и нефтепродуктов.

Следовательно, каждое предприятие, занятое в сфере добычи и переработки УВ, обязано выделять бюджет для борьбы с последствиями аварий и последующей ликвидации её последствий (рекультивации).

В рамках выделенных предприятием бюджетов создаются планы по борьбе с авариями и последующей рекультивацией.

Создание методики расчёта мероприятий по устранению последствий аварий и последующей рекультивации правительство Российской Федерации оставляет за самими предприятиями.

На первом этапе проведения работ по рекультивации необходимо провести натурные (рекогносцировочные) обследования. К такому виду обследования причисляют следующие виды работ:

- ознакомление по карте с районом проводимого обследования, выбор направлений, маршрутов, определение условий работы;
- маршрутные наблюдения (осмотр участка обследования и прилегающей к нему территории, сбор опросных сведений, визуальная оценка рельефа, выявление источников и описание визуальных факторов загрязнений, выявление проблемных территорий);
- обследование объекта неблагоприятного техногенного воздействия на окружающую среду (визуальный осмотр, выявление и описание источников техногенного воздействия, получение первичных исходных данных);
- обследование водных объектов и прилегающих к ним территорий (визуальное и метрологическое определение гидрологических параметров).

Примерный порядок цен на такие мероприятия представлены на таблице 3.16.

После сбора первичных данных, полученных при натурных исследованиях, наступает этап сбора и анализа полученных материалов.

Перечень работ, проводимых на данном этапе, может быть разнообразным и зависит от задач, поставленных заказчиком. Пример таких работ:

- сбор и анализ архивных и справочных материалов;
- камеральная обработка результатов натурного обследования территории;
- эколого-градостроительный анализ исходных данных;
- анализ результатов инженерно-геологических изысканий и условий территории;
- анализ результатов инженерно-экологических изысканий;
- анализ дендроплана и перечетной ведомости;
- выявление источников загрязнения территории;
- выявление подлежащих выводу предприятий и организаций, подлежащих сносу зданий и сооружений.

Таблица 3.16 – Пример стоимости натурального обследования территории

№	Наименование работ	Измеритель	Базовая цена (руб.)
1	Маршрутные наблюдения при проходимости:		
	Хорошей	га	291
	Удовлетворительной	га	349
	Плохой	га	408
2	Обследование объектов неблагоприятного техногенного воздействия для определения условий и ограничений для проектирования	объект	2219

Продолжение таблицы 3.16

№	Наименование работ	Измеритель	Базовая цена (руб.)
3	Обследование водных объектов при проходимости:		
	Хорошей	га	1184
	Удовлетворительной	га	1421
	Плохой	га	1658

В таблице 3.17 указаны примеры цен для двух видов работ. Для работ по сбору и анализу архивных и справочных материалов, результатов инженерных изысканий и натурных обследований с эколого-градостроительным анализом и для работ по выявлению характеристики нарушенности территории и источников её загрязнения.

Следующей стадией после сбора и анализа информации является стадия расчёта технико-экономических показателей различных вариантов рекультивации. На данном этапе специалист рассматривает приемлемость и доступность использования различных методов рекультивации. Специалист в своей работе должен учитывать множество факторов. Примерами таких факторов являются:

- местоположение и современное использование территории;
- геолого-геоморфологические и гидрогеологические условия;
- характеристика состава грунтового массива и рекомендаций рекультивации;
- глубина и площадь выемки загрязнённых грунтов;
- методы удаления загрязнённых грунтов и их объёмы;
- и другие.

Таблица 3.17 – Примеры цен для двух видов работ из раздела сбора и анализа информации

№	Наименование работ	Перспективное функциональное назначение территории	Базовая цена (руб.)
1	Сбор и анализ архивных и справочных материалов, результатов инженерных изысканий и натурных обследований с эколого-градостроительным анализом	жилая и общественная	8468
		природно-рекреационная	7300
		производственная	5766
2	Выявление характеристики нарушенности территории и источников её загрязнения	жилая и общественная	4412
		природно-рекреационная	3450
		производственная	2702

Примерный порядок цен на проведение данных работ можно посмотреть в таблице 3.18.

После того как заказчик из предложенных вариантов специалистом определит приемлемый для него метод рекультивации, наступает этап разработки проекта рекультивации для конкретных условий. Пример цен для данных работ приведён в таблице 3.19.

Таблица 3.18 – Пример цен на услуги по подбору вариантов рекультивации

№	Наименование работ	Перспективное функциональное назначение территории	Базовая цена (руб.)
1	Расчёт технико-экономических показателей различных вариантов рекультивации (при включении в техническое задание)	жилая и общественная	54921
		природно-рекреационная	46040
		производственная	36481

Таблица 3.19 – Пример цен на разработку проекта рекультивации территории

№	Наименование работ	Перспективное функциональное назначение территории	Базовая цена (руб.)
1	Разработка проекта рекультивации территории	жилая и общественная	275615
		природно-рекреационная	235446
		производственная	190800

После разработки проекта рекультивации наступает этап организации работ по рекультивации нарушенного объекта. На данном этапе происходит разработка проекта действий, которые позволят воплотить проект по рекультивации в жизнь. Пример стоимости такой работы приведён в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Пример стоимости создания проекта реализации работ

№	Наименование работ	Перспективное функциональное назначение территории	Базовая цена (руб.)
1	Проект организации работ по рекультивации	жилая и общественная	35105
		природно-рекреационная	29914
		производственная	23517

После того как специалистом и заказчиком были определены метод рекультивации и определён порядок работ, наступает этап реализации. Стоимость этого этапа зависит от методов рекультивации и условий, в которых она будет проходить.

После окончания всех работ на объекте рекультивации наступает этап контроля качества выполненных работ. Дается заключение о выполнении работы и её качестве.

Из вышеуказанных цен мы можем представить примерный порядок сумм для составления плана рекультивации.

Так, если допустить, что площадь исследуемой зоны имеет размеры, равные 1 квадратному километру, что составляет 100 гектаров, из которых 3,78 гектара приходится на исследуемые водные объекты, то, согласно таблице 3.16, стоимость исследования территории 1 гектара в трудных условиях составит 408 рублей. Следовательно, обследование 96,22 гектаров суши обойдётся в сумму 39 258 рублей. Для обследования одного объекта потребуется 2 219 рублей. Цена работ по сбору информации, согласно данным таблицы 3.17, составит 8 468 рублей. Расчёт технико-экономических показателей различных вариантов рекультивации по ценам таблицы 3.18 составит 36 481 рубль. Согласно таблице 3.19, разработка плана рекультивации для производственного объекта оценивается в 190 800 рублей. План осуществления работ по рекультивации, согласно таблице 3.20, составит 23 517 рублей. Таким образом, без учёта самой рекультивации примерная сумма проведения подготовительных работ составит 305 181 рубль.

Загрязнённость сточных и природных вод оценивали с помощью показателя предельной загрязнённости [182] (таблица 3.21). Показатель предельной загрязнённости выражается в безразмерном виде ($K_{пз}$ – коэффициент предельной загрязнённости) и в размерном виде ($W_{пз}$ – объем предельной загрязнённости, выраженный в единицах объём воды).

$$W_{пз} = W_p K_{пз}$$

$$K_{пз} = (1/N) [(C_i / ПДК_i) - 1]$$

$$K_{пз} = (1/1) \cdot [(52423,4/5000) - 1] = 9,48$$

$$W_{пз} = 70\,056,54 \cdot (1/1) \cdot [(52423,4/5000) - 1] = 665\,537,13 \text{ м}^3$$

$$K_{пз} = (1/1) \cdot [(1688,97/5000) - 1] = 0,66$$

$$W_{пз} = 70\,056,54 \cdot (1/1) \cdot [(52423,4/5000) - 1] = 46\,237,32 \text{ м}^3$$

где i – номер загрязняющего воду вещества; W_p – объем воды, качество которой оценивается (например, объем речного стока, объем сточных вод); $K_{пз}$ – коэффициент предельной загрязнённости воды i -ми веществами, N – количество i -х веществ, используемых для оценки показателя.

Таблица 3.21 – Классификация качества воды по коэффициенту предельной загрязнённости $K_{пз}$

Оценочный показатель	Класс качества воды					
	1	2	3	4	5	6
	Очень чистая	Чистая	Умеренно загрязненная	Загрязненная	Грязная	Очень грязная
$K_{пз}$	$\leq -0,8$	$-0,8 \dots 0$	$0,0 \dots 1$	$1 \dots 3$	$3 \dots 5$	> 5

Определение экологической эффективности (\mathcal{E}_T , %) водоохраных мероприятий оценивали по формуле:

$$\mathcal{E}_T = 100 \cdot (K_{пз}^p - K_{пз}^T) / K_{пз}^p$$

где $K_{пз}^T$ – коэффициент предельной загрязненности, соответствующий классу качества воды, который достигается в результате проведения водоохранных мероприятий или планируется для достижения; $K_{пз}^{P\%}$ – коэффициент предельной загрязненности, соответствующий исходному уровню загрязненности (например, без учёта проведения водоохранных мероприятий). Таким образом, экологическая эффективность

$$\mathcal{E}_T = 100(9,48 - 0,66) / 9,48 = 93 \%$$

Фоновое качество воды исследуемых водоёмов оценивается на «умеренно загрязнённом» уровне. Качество воды рек изменяется от «загрязнённого» до «очень грязного». Требуемая эффективность водоохранных мероприятий для перехода на уровень «умеренно загрязнённой» воды в среднем по объектам составляет 93 %. Классы качества воды согласуются с предлагаемой к реализации водоохранной технологией восстановления (рекультивации), с помощью которой достигается фоновый уровень.

ВЫВОДЫ

1. Приоритетными загрязнителями природной воды и донных отложений озёр в районах нефтедобычи являются нефть и нефтепродукты, за содержанием которых необходимо вести постоянный контроль. По результатам изучения состояния природной воды и донных отложений озёр в районах нефтедобычи определено содержание суммарных углеводородов в объединенных пробах донных отложений озёр по результатам ИК-спектрометрии с вариациями значений от 1 г/кг до 65 г/кг, хроматографического определения – от 0,5 г/кг до более 50 г/кг. Общее количество рангов нефтезагрязненности озёр с учётом результатов количественного химического анализа методом ИК-спектрометрии и методом хроматографии составило 20. Результаты выполненных исследований методом ГХ-МС позволили установить присутствие следов нефтезагрязнения даже в пробах с низким содержанием нефтепродуктов, что свидетельствует об информативности этого метода при экологических исследованиях.

2. Определен ориентировочный фоновый диапазон содержания нефтепродуктов для озёр с торфяными донными отложениями от 0,6 до 4,7 г/кг. Рекомендовано увеличение значения регионального норматива на уровне 4 г/кг и использование его для геохимической характеристики исходного состояния водных объектов на территории лицензионных участков.

3. Предложена схема гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения в донных отложениях озёр в районах нефтедобычи, выделен комплекс аналитических параметров (особенности индивидуального состава УВ, групповой состав нефти и нефтепродуктов, наличие углеводородов-индикаторов). Установлены соединения-маркеры, позволяющие однозначно указать происхождение углеводородов в водных объектах с торфяными донными отложениями (нормальные и метилзамещенные алкилбензолы состава C_{14} - C_{25} , алкилфенантрены состава C_{15} - C_{17} , индекс нечетности *n*-алканов до $C_{34(35)}$), содержание никеля и ванадия для объектов с концентрациями нефти до 10 000 мг/кг. Установлено, что прибрежная территория большинства из обследованных озер (75 %) была загрязнена нефтепродуктами с концентрациями более 60 000 мг/кг. Перемещение уровня воды в весенне-осенний период провоцирует вторичное загрязнение нефтепродуктами поверхностных вод и донных отложений. Вследствие этого, крайне необходимыми являются работы по очистке от нефти и нефтепродуктов прибрежной территории.

4. Предложен метод для очистки донных отложений техногенно нефтезагрязненных озёр и критерии допустимой нагрузки водных объектов в зоне воздействия предприятий нефтедобывающей отрасли. Сформированы рекомендации по рекультивации и восстановлению техногенно нефтезагрязненных озёр на основе применения послойных пространственных моделей нефтезагрязненности донных отложений с расчетом загрязненных объёмов донных

отложений и выбора технологии рекультивационных и восстановительных работ водных объектов региона исследования и регионов с аналогичным типом почво-грунтов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – М. : Минприроды России; НИА-Природа, 2016. – 639 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». – М. : Минприроды России; НИА-Природа, 2018. – 888 с.
3. Шикломанов, И. А. Водные ресурсы России и их использование / И. А. Шикломанов. – СПб. : Государственный гидрологический институт, 2008. – 600 с.
4. Калиманов, Т. А. Водные ресурсы Российской Федерации, их использование и состояние / Т. А. Калиманов, Е. В. Усов, М. Л. Татосян // Общество. Среда. Развитие. – 2017. – №4. – С. 136-144.
5. Кошановская, В. С. Разливы нефти в Российской федерации: причины и пути решения проблемы / В. С. Кошановская // IX Международный форум «Экология». Сборник докладов. – 2018. – С. 13-18.
6. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Информация о наиболее загрязнённых водных объектах Российской Федерации. (Приложение к ежегоднику за 2015). – Ростов-на-Дону : Росгидромет, 2016. – 149 с.
7. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Информация о наиболее загрязнённых водных объектах Российской Федерации. (Приложение к ежегоднику за 2016). – Ростов-на-Дону : Росгидромет, 2017. – 149 с.
8. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Информация о наиболее загрязнённых водных объектах Российской Федерации. (Приложение к ежегоднику за 2017). – Ростов-на-Дону : Росгидромет, 2018. – 143 с.
9. Доклад Об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2017 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://prirodnadzor.admhmao.ru/doklady-i-otchyety/>.
10. Шигапов, А. М. Проблема загрязнения почвенного покрова территории уральского федерального округа углеводородами нефти / А. М. Шигапов, И. И. Гаврилин // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 4.
11. Лейва, М. Под Нефтеюганском произошел крупный разлив нефти [Электронный ресурс] / М. Лейва, Т. Дзядко // Журнал РосБизнесКонсалтинг – Режим доступа : <https://www.rbc.ru>.
12. Состояние окружающей среды на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры за январь-декабрь 2016 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа :

<https://prirodnadzor.admhmao.ru/doklady-i-otchyety/otchety-o-deyatelnosti-prirodnadzora/itogiser/711714/sostoyanie-okruzhayushchey-sredy-na-territorii-yugry-za-2016-god>.

13. Даувальтер, В. А. Геоэкология донных отложений озёр / В. А. Даувальтер. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. – 242 с.

14. Даувальтер, В. А. Факторы формирования химического состава донных отложений озёр: Учеб. пособие по дисциплине «Геохимия окружающей среды» для направления 511100 «Экология и природопользование» / В. А. Даувальтер. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2002. – 75 с.

15. Графкина, М. А. Теория и методы оценки геоэкологической безопасности создаваемых природно-технических систем : дис. ... докт. техн. наук : 25.00.36 / Графкина Марина Владимировна. – Москва, 2008. – 338 с.

16. Кремлёва, Т. А. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам : автореф. дис. ... докт. хим. наук : 25.00.09 / Кремлёва Татьяна Анатольевна. – М., 2015. – 37 с.

17. Даувальтер, В. А. Концентрации тяжёлых металлов в донных отложениях озёр Кольского полуострова как индикатор загрязнения водных экосистем / В. А. Даувальтер // Проблемы химического и биологического мониторинга экологического состояния водных объектов Кольского севера. – 1995. – С.24-36.

18. Субетто, Д. А. Донные отложения озёр: палеолимнологические реконструкции / Д. А. Субетто. – М. : Издательство РГПУ им. А. И. Герцена, 2009 г. – 344 с.

19. Курочкина, А. А. Озеро Кубенское : часть 2 : гидрохимия донные отложения растительные сообщества / А. А. Курочкина. – Ленинград : «Наука», 1977. – 220 с.

20. Косова, И. В. Геоэкологическая оценка формирования водной системы Селигер в условиях антропогенного воздействия : дис. ... канд. тех. наук : 25.00.36 / Косова Ирина Владимировна. – Тверь, 2001. – 220 с.

21. Иванов, К. П. Сапропели озёр Центральной Якутии (классификация, темпы седиментации, охрана, использование) : дис. ... канд. биол. наук : 11.00.11 / Иванов Константин Петрович. – Якутск, 1999. – 183 с.

22. Яковлев, В. А. Об истории начальных этапов лимнологических исследований на Кольском севере / В. А. Яковлев, Н. А. Кашулин // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2012. – № 6. – С.117.

23. Манихин, В. И. Растворённые и подвижные формы тяжёлых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем / В. И. Манихин, А. М. Никаноров. – СПб. : Гидрометеиздат, 2001 г. – 165 с.

24. Попов, Ю. В. О строении и составе толщи илов Сакского озера (Крым) / Ю. В. Попов, О. А. Гулов, В. И. Васенко // Отечественная геология. – 2015. – № 3. – С. 45-52.
25. Жемчужников, Ю. А. Сезонная слоистость и периодичность осадконакопления / Ю. А. Жемчужникова. – М. : Издательство академии наук СССР, 1963 г. – 67 с.
26. Моря, озёра и трансграничные водосборы России, Финляндии и Эстонии : Лекции научных сотрудников, преподавателей и молодых учёных для вузов (по докладам Международной молодёжной школы-конференции). – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2015. – 222 с.
27. Гидрохимия экстремальных водных систем с основами гидробиологии / В. В. Хахинов, Б. Б. Намсараев, Е. Ю. Абидуева, Э. В. Данилова. – Улан-Удэ : Издательство Бурятского госуниверситета, 2007. – 148 с.
28. Нейштадт, М. И. Уникальное озеро [Электронный ресурс] / М. И. Нейштадт // Переславская Краеведческая Инициатива. – № 2053. – Режим доступа : <http://pki.botik.ru/articles/n-somino1979unikalnoe.pdf>.
29. Шелехова, Т. С. Донные отложения озёр Карелии: палеоэкологические и палеоклиматические реконструкции / Т. С. Шелехова, Н. Б. Лаврова // Институт геологии КарНЦ РАН. – 2011 г. – С. 204-212.
30. Зайков, Б. Д. Очерки по озероведению: вторая часть / Б. Д. Зайков. – Ленинград : Гидрометеорологическое издательство, 1960. – 237 с.
31. Погодаева, Т. В. Поровые воды донных отложений оз. Байкал в районах накопления и разгрузки углеводородов : дис. ... геол.-минер. наук : 25.00.28 / Т. В. Погодаева. – Иркутск, 2008. – 134 с.
32. Дерягин, В. В. Озёрные геосистемы восточного склона Южного Урала и их изменение в зоне техногенного воздействия : дис. ... геогр. наук : 11.00.07 / Дерягин Владимир Владимирович. – Пермь, 1999. – 158 с.
33. Масленникова, А. В. Геохимическое обоснование палеогеоэкологических реконструкций голоцена Южного Урала : дис. ... геол.-минер. наук : 25.00.36 / Масленникова Анна Валерьевна. – Миасс, 2012. – 177 с.
34. Леонова, Г. А. Оценка современного экологического состояния озёр Алтайского края по биогеохимическим критериям / Г. А. Леонова // Электронный журнал ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ. – 2005. – С. 954-972.
35. Шильникова, Т. Л. Экобезопасное использование донных отложений Ивано-Арахлейских озёр / Т. Л. Шильникова, Ц. Б. Лыгдынова, О. Р. Набиева // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С.76-78.

36. Веселова, М. А. Изучение геохимии донных отложений Сакского озера: новые подходы / М. А. Веселова // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2012. – № 152-2. – С. 35-39.
37. Афонин, Д. С. Получение нефтяных фракций из донных отложений озера Самотлор / Д. С. Афонин, А. Б. Берберов, Я. А. Чудакова, Е. В. Иванов, П. А. Гуцин // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т.20 – № 4. – С. 47-48.
38. Минаев, Н. Д. К вопросу о периодизации истории изучения донных отложений озёр России / Н. Д. Минаев // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 3. – С. 59-66.
39. Паничева, Л. П. Аккумуляция нефтепродуктов донными отложениями в фоновых водоёмах Западной Сибири / Л. П. Паничева, Т. А. Кремлева, С. С. Волкова // Вестник Тюменского государственного университета. – 2013. – № 12. – С. 204-211.
40. Воробьев, Д. С. Технология очистки субаквальных почв, загрязненных нефтью / Д. С. Воробьев, С. П. Кулижский, Ю. А. Носков, О. Э. Мерзляков, Ю. А. Франк // Природно-техногенные комплексы: современное состояние и перспективы восстановления. – 2016. – С. 54-57.
41. Томилина, И. И. Эколого-токсикологическая характеристика донных отложений водоёмов Северо-Запада России : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.18 / Томилина Ирина Ивановна. – Борок, 2000. – 165 с.
42. Дзюбан, А. Н. Деструкция органического вещества и цикл метана в донных отложениях внутренних водоёмов : дис. ... докт. биол. наук: 03.00.16 / Дзюбан Андрей Николаевич. – СПб., 2007. – 298 с.
43. Николаев, Д. С. Карбонатно-харовый сапропель: химическая структура и биологическая активность : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.18 / Николаев Дмитрий Сергеевич. – М., 2003. – 161 с.
44. Керечанина, Е. Д. Приемы обезвоживания сапропелей и процессы их минерализации: на примере сапропелей Псковской области : дис. ... канд. сельс. наук : 06.01.03 / Керечанина Елена Дьердьевна. – Великие Луки, 2011. – 125 с.
45. Галкина, И. С. Сапропель Оренбургской области : биологическая активность и пути применения : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.07 / Галкина Ирина Сергеевна. – Тула, 2000. – 221 с.
46. Охочинская, О. Д. Химический состав и биологическая активность сапропелей Астраханской области : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.07 / Охочинская Оксана Дмитриевна. – Тула, 2000. – 174 с.

47. Анохина, О. К. Экологическое нормирование содержания загрязняющих веществ в донных отложениях Куйбышевского водохранилища : дис. ... канд. хим. наук : 03.00.16 / Анохина Ольга Константиновна. – Казань, 2004. – 144 с.
48. Болотов, В. П. Оценка содержания и миграция тяжёлых металлов в экосистемах волгоградского водохранилища : дис. ... канд. биол. наук : 03.02.08 / Болотов Владимир Петрович. – М., 2015. – 116 с.
49. Диянова, О. П. Формирование озёрных берегов Южного Урала во второй половине голоцена : дис. ... канд. геогр. наук : 25.00.25 / Диянова Ольга Павловна. – Челябинск, 2010. – 142 с.
50. Долгов, А. Н. Экологический мониторинг загазованных донных осадков / А. Н. Долгов, С. С. Коновалов, Ю. В. Белоус, А. Н. Куценко, С. П. Тарасов // Всероссийская научная конференция с международным участием «Экология 2000 – море и человек». – С. 179-185.
51. Страховенко, В. Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озёр Сибири : автореф. дис. ... геол.-минер. наук : 25.00.09 / Вера Дмитриевна Страховенко. – Новосибирск, 2011. – 32 с.
52. Шор, Е. Л. Оценка средних фоновых концентраций нефтепродуктов в почвах и поверхностных водах нефтяных месторождений Нижневартовского района / Е. Л. Шор, А. Г. Хуршудов // Исследования эколого–географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России. – Нижневартовск : НГПИ, ХМРО РАЕН, ИОА СО РАН, 2000. –С. 147–148.
53. Варфоломеев, Д. Ф. Химия нефти и газа / Д. Ф. Варфоломеев, В. Х. Хамаев. – Уфа : Уфимский нефтяной институт, 1977 г. – 56 с.
54. Углеводороды : Текст лекций по органической химии / В. Ф. Травень, В. Н. Шкилькова, Н. Я. Подхалюзина, О. Б. Сафронова. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000 г. – 196 с.
55. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова, А. Е. Драбкин. – СПб : Химия, 1995 г. – 448 с.
56. Поконова, Ю. В. Нефть и нефтепродукты / Ю. В. Поконова. – СПб : АНО НПО «Мир и семья», 2003. – 904 с.
57. Косинова, И. И. Методические особенности оценки экологического состояния донных отложений искусственно созданных водных объектов / И. И. Косинова, Т. В. Соколова // ВЕСТНИК ВГУ. СЕРИЯ : ГЕОЛОГИЯ – 2015. – № 3. – С. 113-121.

58. Крамер, Д. А. Оценка антропогенного воздействия на загрязнение донных отложений малых рек на примере г. Москвы : дис. ... канд. хим. наук : 03.02.08 / Крамер Дмитрий Александрович. – М., 2015. – 199 с.

59. Соколова, Т. В. Методика интегральной эколого-геохимической оценки донных отложений искусственно созданных водных объектов в условиях природного и техногенного воздействия : дис. ... канд. геогр. наук : 25.00.36 / Соколова Татьяна Владимировна. – Воронеж, 2015. – 139 с.

60. Доклады Об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2010-2017 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://prirodnadzor.admhmao.ru/doklady-i-otchyety/>.

61. Подуст, А. Н. Актуальные вопросы развития системы экологического мониторинга и управления информационными ресурсами (теоретико-методологические и организационно-правовые аспекты) / А. Н. Подуст // Экологический мониторинг. Экологическое нормирование. Информационные ресурсы. Проблемы окружающей среды и природных ресурсов : ОИ. – 2001. – № 3. – С. 11-13.

62. Паничева, Л. П. Биохимическая трансформация нефтяных углеводов в водах Западной Сибири / Л. П. Паничева, Т. И. Моисеенко, Т. И. Кремлёва, С. С. Волкова // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 12. – С. 38-48.

63. Гладилов, Д. Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах / Д. Б. Гладилов // Партнеры и конкуренты. – 2001. – №12. – С. 11-15.

64. Кульков, М. Г. Индивидуальные органические соединения нефти как индикаторы техногенного нефтяного загрязнения водной среды / М. Г. Кульков, В. Ю. Артамонов, В. Ю. Коржов, В. В. Углев // Известия ТПУ. – 2010. – № 1. – С. 195-200.

65. Московченко, Д. В. Влияние разливов нефти на загрязнение поверхностных вод Ханты-Мансийского автономного округа – Югры / Д. В. Московченко, А. А. Убайдулаев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2014. – № 4. – С. 5-16.

66. Богомолов, А. В. Состояние окружающей среды на территории лицензионных участков нефтегазовых месторождений / А. В. Богомолов // ИНФОРМАЦИОННЫЙ БЮЛЛЕТЕНЬ «О состоянии окружающей среды Ханты-Мансийского автономного округа – Югры в 2008-2009 годах. – 2010. – С. 83-86.

67. Постановление об утверждении регионального норматива «Предельно допустимый уровень содержания нефти и нефтепродуктов в донных отложениях поверхностных водных объектов на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры» от 10 ноября 2004 г.

№ 441-п г. Ханты-Мансийск [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/991016047>.

68. Нормы и критерии оценки загрязнённости донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив [Электронный ресурс] – СПб., 1996 – 20 с. – Режим доступа: <http://www.alppp.ru>.

69. Ковалёва, Е. И. Экологическое нормирование земноводных ландшафтов / Е. И. Ковалева // Экологическое нормирование и управление качеством почв и земель: коллективная монография; под ред. С. А. Шобы, А. С. Яковлева, Н. Г. Рыбальского. – М. : НИА-Природа, 2013. – 310 с.

70. Методические рекомендации по установлению предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ для рыбохозяйственных водоёмов. – М.: ВНИРО, 1986. – 87 с.

71. Методические указания по установлению ПДК вредных веществ для воды и рыбохозяйственных водоёмов и дополнительных характеристик, нужных для расчета ПДС. – Л. : ГосНИОРХ, 1989. – 51 с.

72. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. Министерство природных ресурсов Российской Федерации. – М. : РЭФИА, НИА-Природа, 2002. – 117 с.

73. Временное методическое руководство по нормированию уровней содержания химических веществ в донных отложениях поверхностных водных объектов (на примере нефти). – М. : РЭФИА, НИА-Природа, 2002. – 134 с.

74. Исаченко-Боме, Е. А. Воздействие нефтяного загрязнения на сообщество макрозообентоса (натурное моделирование) / Е. А. Исаченко-Боме, Л. В. Михайлова, М. С. Бондырь // Путь в Сибирь – 2007.

75. Саэт, Ю. Е. Геохимические принципы выявления зон воздействия промышленных выбросов в городских агломерациях. Ландшафтно-геохимическое районирование и охрана среды / Ю. Е. Саэт, Р. С. Смирнова. – М. : Мысль, 1983. – 97 с.

76. Янин, Е. П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности) / Е. П. Янин. – М. : ИМГР Э, 2002. – 100 с.

77. Янин, Е. П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек агроландшафтов (формирование, состав, экологическая оценка) / Е. П. Янин // Теоретическая и прикладная экология. – 2009. – № 1. – С. 66-71.

78. Степанова, Н. Ю. Факторы и критерии оценки экологического риска для устойчивого функционирования куйбышевского водохранилища : автореф. дис. ... докт. биол. наук : 03.00.16 / Степанова Надежда Юльевна. – Ульяновск, 2008. – 44 с.

79. Нормативы допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почвах и донных отложениях водных объектов после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории Ненецкого автономного округа [Электронный ресурс] – Нарьян-Мар, 2011 – 26 с. – Режим доступа: <http://www.enbas.ru/files>.

80. Михайлова, Л. В. Регламентация нефти в донных отложениях (до) сибирских водоёмов / Л. В. Михайлова // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – № 2. – С. 96-92.

81. Приказ об установлении нормативов качества окружающей среды «Фоновое содержание загрязняющих веществ в снежном покрове в донных отложениях поверхностных водных объектов, в растительности на территории Ямало-Ненецкого автономного округа» от 27 марта 2017 г. № 348 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/446435015>.

82. Петров, А. А. Биомаркеры и геохимия процессов нефтеобразования / А. А. Петров, О. А. Арефьев // *Геохимия*. – 1990. – № 5. – С. 704-714

83. Уварова, В. И. Современное состояние уровня загрязненности вод и грунтов Обь-Иртышского бассейна / В. И. Уварова // *Сб. науч. тр. ГосНИОРХ*. – Вып. 305. – 1989. – С. 23-33.

84. Льготин, В. А. Эколого-геохимическое состояние ненарушенных болотных систем на территории Томской области (Западная Сибирь) / В. А. Льготин, О. Г. Савичев, О. Г. Савичева // *Геоэкология. Известия Томского политехнического университета*. – 2008. – № 1. – С. 92-97.

85. Пиковский, Ю. И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде / Ю. И. Пиковский. – М. : Издательство МГУ, 1993. – 207 с.

86. Фахрутдинов, А. И. Нефтедеструктивная активность донных отложений озёр, загрязнённых углеводородами / А. И. Фахрутдинов, Т. Д. Ямпольский, А. А. Забайдулин // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2008. – Т.18. – № 2(2). – С. 534-543.

87. Водяницкий, Ю. Н. Содержание химических элементов в торфяных почвах, засоленных буровыми сточными водами на участке добычи нефти в Среднем Приобье / Ю. Н. Водяницкий, Н. А. Аветов, А. Т. Савичев, С. Я. Трофимов, Е. А. Шишконокова // *Агрохимия*. – 2013. – № 1. – С. 75-84.

88. Эркенова, М. И. Изменение содержания нефтепродуктов в загрязненной нефтью торфяной почве верхового болота в условиях полевого эксперимента с использованием извести и удобрений / М. И. Эркенова, И. И. Толпешта, С. Я. Трофимов, Р. С. Аптикаев, А. С. Лазарев // *Почвоведение*. – 2016. – № 11. – С. 1392-1402.

89. Бачурин, Б. А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем / Б. А. Бачурин, Т. А. Одинцова // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2005. – № 9-10. – С. 79-82.
90. Хант, Дж. Геохимия и геология нефти и газа / Хант Дж. – М. : Мир, 1982. – 704 с.
91. Волкова, С. С. Физико-химические особенности формирования состава органического вещества и карбонатной системы в малых озерах Западной Сибири : дисс ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Волкова Светлана Станиславовна. – Тюмень, 2015. – 108 с.
92. Хаустов, А. П. Анализ последствий супертоксичных загрязнений биосферы: геохимические маркеры и их возможности / А. П. Хаустов // Антропогенная деградация биосферы : предложения по ее преодолению: Труды Российской междисциплинарной научно-практической конференции. – М., 2014. – 236 с.
93. Сухова, И. В. Химическое состояние и особенности органического вещества верховых торфяных почв Среднего Приобья в условиях нефтяного загрязнения: дис. ... канд. биол. наук : 03.00.27/ Сухова Ирина Владимировна. – М., 2004. – 124 с.
94. Фомин, Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. 2-е изд., перераб. и доп. / Г. С. Фомин. – М. : ВНИИСтандарт, 1995. – 618 с.
95. Иванова, Л. В. ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13. – № 4. – С. 869-874.
96. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органо-генных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрии. – М., 2005. – 21 с.
97. РД 52.10.803-2013 Массовая доля нефтяных углеводородов в пробах морских донных отложений. – М. : Росгидромет, 2010 – 24 с.
98. Черняев, А. П. Распределение нефтяных углеводородов в воде и донных отложениях Амурского залива (Японское море) / А. П. Черняев // Известия ТИНРО. – 2005. – Т.140. – С. 240-244.
99. Романченко, А. В. Методические проблемы анализа нефтяных углеводородов при проведении мониторинговых исследований / А. В. Романченко, А. И. Ошлакова, И. Г. Лисицкая // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2006. – № 12 (67). – С. 46-49.
100. РД 52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод. – СПб., 1993. – 263 с.

101. ПНД Ф 14.1: 2.5-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектроскопии.

102. Леоненко, И. И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) / И. И. Леоненко, В. П. Антонович, А. М. Андрианов, И. В. Безлуцкая, К. К. Цымбалюк // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т.5. – № 2. – С.58-72.

103. Серебренникова, О. В. Углеводороды и кислородорганические соединения в донных отложениях озёр Алтая и Хакасии / О. В. Серебренникова, И. В. Русских, Е. В. Гулая, Е. Б. Стрельникова, П. Б. Кадычагов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т.322. – № 1. – С. 130-135.

104. Филимонов, В. Д. Определение полициклических ароматических углеводородов в почвах с использованием газовой хроматографии-масс-спектрометрии / В. Д. Филимонов, Г. Б. Слепченко, М. Л. Белянин, А. С. Наров // Аналитика и контроль. – 2015. – Т.19. – № 4. – С. 310-315.

105. Немировская, И. А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-взвесь-донные осадки) : дис. ... докт. г-м. наук : 04.00.10 / Немировская Инна Абрамовна. – М., 2000. – 323 с.

106. Литвиненко, И. В. Особенности распределения полициклических ароматических углеводородов в донных осадках арктических морей : дис. ... канд. географ. наук : 25.00.36 / Литвиненко Иван Владимирович. – СПб., 2012. – 127 с.

107. Ровинский, Ф. Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф. Я. Ровинский, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.

108. Стыскин, Е. Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е. Л. Стыскин, Л. Б. Ициксон, Е. В. Брауде. – М., 1986. – 205 с.

109. РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2013 – 39 с.

110. Ключев, Н. А. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений / Н. А. Ключев, Е. С. Бродский // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. Общ-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – № 4. – С. 57-63.

111. Шаповалова, Е. Н. Хроматографические методы анализа: методическое пособие для специального курса / Е. Н. Шаповалова, А. В. Пирогов. – М., 2007. – 203 с.

112. Шарипова, Г. С. Геоэкологическая оценка загрязнения озера Гусиного стойкими органическими загрязнителями / Г. С. Шарипова, В. Б. Батоев, А. И. Вялков, С. В. Морозов // Вестник Бурятского государственного университета. – Спецвыпуск В. – С. 280-283.

113. Галактионова, Е. Б. Оптимизация условий извлечения и определения летучих органических соединений в донных отложениях методом статического парофазного анализа в сочетании с хромато-масс-спектрометрией / Е. Б. Галактионова, В. И. Сафарова, Г. И. Теплова, Ф. Х. Кудашева // Вестник башкирского университета. – 2009. – Т.14. – № 1. – С. 68-71.

114. Сумина, Е. Г. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение / Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, В. З. Угланова, Н. В. Кулакова. – Саратов, 2012. – 128 с.

115. РД 52.24.505-2010. Массовая доля нефтяных компонентов в донных отложениях. Методика выполнения измерений с идентификацией их состава и происхождения ИК-фотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, ФГБУ "ГХИ", 2010 – 50 с.

116. Волкова, К. С. Восстановление качества поверхностных вод, загрязнённых в результате аварийных сбросов растворёнными нефтепродуктами : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 25.00.36 / Волкова Ксения Рифовна. – Екатеринбург, 2006. – 23 с.

117. Патент № 2381994 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/40, В09С 1/00 (2006.01). Система отчистки донных отложений водоёмов от нефти и/или нефтепродуктов / Воробьев Д. И ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа». – № 2008122664/15 ; заявл. 04.06.2008 ; опубл. 20.02.2010 Бюл. № 5. – 7 с.

118. Патент № 2095318 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/28, E02B 15/04. Способ удаления углеводородных продуктов с поверхности водной среды / Стелио Кодилья [ИТ] ; заявитель и патентообладатель Эникем Эластомери С.р.л. [ИТ]. – № 5052171/25 ; заявл. 03.07.1992 ; опубл. 10.11.1997. – 7 с.

119. Патент № 2219134 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/28, В01J 20/22. Способ отчистки водной поверхности от нефтяных загрязнений / Алексеева Т. П., Бурмистрова Т. И., Перфильева В. Д. ; заявитель и патентообладатель Сибирский научно-исследовательский институт торфа СО РАСХН. – № 2002112522/12 ; заявл. 13.05.2002 ; опубл. 20.12.2003.

120. Патент № 2025466 С1 Российская Федерация, МПК С02F 1/40. Способ очистки водоёмов от нефтяных загрязнений / Каушанский Д. А., Демьяновский В. Б., Ступакова Т. П.; заявитель и патентообладатель Каушанский Давид Аронович. – № 49262447/13 ; заявл. 15.04.1991 ; опубл. 30.12.1994. – 6 с.

121. Патент № 2533800 С2 Российская Федерация, МПК С12N 1/20, С02F 3/34, В09С 1/10, С12R 1/38 (2006.01). Штамм *Pseudomonas Migulae* для очистки почвы, воды и донных отложений водоёмов от нефтяных загрязнений / Заикин И. А., Чиковани М. А., Кравченко В. В., Щемелинина Т. Н., Маркарова М. Ю ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Нефтяная компания «Лукойл». – № 2013138576/10 ; заявл. 20.08.2013 ; опубл. 20.11.2014 Бюл. № 21. – 6 с.

122. Патент № 2534816 С2 Российская Федерация, МПК С12N 1/20, С02F 3/34 (2006.01). Штамм *Rhodococcus erythropolis* для очистки воды и донных отложений от нефти и нефтепродуктов / Заикин И. А., Чиковани М. А., Кравченко В. В., Щемелинина Т. Н., Маркарова М. Ю ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Нефтяная компания «Лукойл». – № 2013138581/10 ; заявл. 20.08.2013 ; опубл. 10.12.2014 Бюл. № 34. – 6 с.

123. Патент № 2260652 С1 Российская Федерация, МПК E02B 15/04, С02F 1/28. Способ очистки воды водоёмов и донных отложений от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / Лушников С. В; заявитель и патентообладатель Лушников Сергей Валерьевич. – № 2004113850/03 ; заявл. 05.05.2004 ; опубл. 20.09.2005 Бюл. № 26. – 4 с.

124. Бычек, Н. Н. Проект очистки водоёма от поверхностных и донных отложений нефти [Электронный ресурс] // Центр по сапропелю. – Режим доступа : <http://sapropex.ru/p54.htm>.

125. Патент № 2322400 С1 Российская Федерация, МПК С02F 3/34, С12N 1/26 (2006.01). Способ очистки от нефти водоёмов, заболоченных территорий, загрязнённых вод амбаров и шламонакопителей / Маркарова М. Ю.; заявитель патентообладатель Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. – № 2006127526/13 ; заявл. 28.07.2006 ; опубл. 20.04.2008, Бюл. №11. – 9 с.

126. Патент № 2570460 С1 Российская федерация, МПК С02F 9/02 (2006.01), С02F 1/40 (2006/01), С02F 1/28 (2006/01), E02B15/04 (2006/01). Способ очистки донных отложений водоёмов от нефти и нефтепродуктов и устройство для его осуществления / Воробьев Д. С., Франк Ю. А., Мерзляков О. Э., Кулижский С. П. ; заявитель и патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». – № 2014142327/05 ; заявл. 21.10.2014 ; опубл. 10.12.2015. – 9 с.

127. Экология Ханты-Мансийского автономного округа / Под ред. В. В. Плотникова. – Тюмень: СофтДизайн, 1997. – 288 с.

128. Чижов, Б. Е. Классификация нефтезагрязнённых земель таёжной зоны Западной Сибири с целью их рекультивации / Б. Е. Чижов, В. А. Долингер // Сб. науч. тр. Тюмень: Изд-во ТюмГУ. – 1998. – Вып. 6. – С. 179-192.

129. Лезин, В. А. Озёра Среднего Приобья / В. А. Лезин, Л. А. Тюлькова. – Тюмень: ТГУ, 1994. – 288с.

130. Нижневартовский район, Официальный сайт администрации Ханты-Мансийского автономного округа – Югра [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nvraion.ru/>.

131. Бабушкин, А. Г. Экологический анализ загрязненности водных объектов ХМАО [Электронный ресурс] / А. Г. Бабушкин, Д. В. Московченко // Путь в Сибирь. – Режим доступа: <http://library.ikz.ru/publikacii-posvyaschennye-aktualnymnauchnym/babushkin-a.g.-moskovchenko-d.v.-ekologicheskii>.

132. Московченко, Д. В. Особенности формирования химического состава снеговых вод на территории Ханты-Мансийского автономного округа / Д. В. Московченко, А. Г. Бабушкин // Криосфера Земли. – 2012. – Т.ХVI. – № 1. – С. 71-81.

133. Доклад об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2016 гг. : информ. бюл. – Ханты- Мансийск: НПЦ «Мониторинг», 2017. – 205 с.

134. Бабушкин, А. Г. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод Ханты-Мансийского автономного округа – Югры / А. Г. Бабушкин, Д. В. Московченко, С. В. Пикунов. – Новосибирск: Наука, 2007. – 152 с.

135. Бессонова, Т. Н. Эколого-экономическая оценка воздействия нефтегазового комплекса на территорию Ханты-Мансийского автономного округа Югра / Т. Н. Бессонова // Экономика региона. – 2008. – №3. – С. 222-227.

136. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязнённость. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7 с.

137. ПНД Ф 16.1.38-02 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. – М., 2002.

138. НДП 20.1:2:3.40-08 (Версия 2) Методика выполнения измерений концентрации нефтепродуктов в питьевых, природных и сточных водах методом ИК-спектроскопии.

139. Аринушкина, Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина. – М. : МГУ, 1970. – 487 с.

140. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. – М. : Высшая школа, 2005. — 558 с.

141. Минаев, Н. Д. Особенности методического подхода и перспективы индентификации нефтяного загрязнения донных отложений водных экосистем / Н. Д. Минаев, А. В. Нехорошева, С. В. Нехорошев // Экологические системы и приборы. – 2018. – № 6. – С 17-27.

142. Нехорошева, А. В. Схема аналитического контроля нефтяных и биогенных углеводов в донных отложениях с использованием метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии / А. В. Нехорошева, Н. Д. Минаев, С. В. Нехорошев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – № 25. – С 533-539.
143. Пиковский, Ю. И. Основы нефтегазовой геоэкологии: Учеб. Пособие / Под ред. д-ра геогр. наук, проф. А. Н. Геннадиева. – М.: ИНФРА-М, 2015. – 400 с.
144. Катченков, С. М. Спектральный анализ горных пород / С. М. Катченков. — Л. : Недра, 1964. — 272 с.
145. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфики / А. А. Маракушев, Н. А. Панях, В. Л. Русинов, И. А. Зотов // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2007. – № 6. – С. 33-40.
146. Ахметов, А. Ф. Деметаллизация тяжёлых нефтяных остатков основная проблема глубокой переработки нефти / А. Ф. Ахметов, Ю. В. Красильников // Башкирский химический журнал. – 2011. – № 2. – С. 93-98.
147. Гуляева, Л. А. Микроэлементы нефтей и битумов перми и карбона Урало-Поволжья / Л. А. Гуляева // Труды Института нефти АН СССР. – 1954. – Т.3. – С. 183-206.
148. Галимов, Р. А. Некоторые аспекты определения никельпорфиринов в асфальтенах / Р. А. Галимов, В. В. Абушаева // Нефтехимия. – 1992. – Т.32. – № 4. – С. 535-538.
149. Абдрахманов, Р. Ф. Гидрогеоэкология Башкартостана / Р. Ф. Абдрахманов. – Уфа: Информреклама, 2005. – 344 с.
150. Суханов, В. П. Переработка нефти. Учебник для проф.-тех. учеб. Заведений / В. П. Суханов. – М.: Высшая школа, 1974. – 334 с.
151. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учеб. пособие для вузов / И. Н. Дияров, И. Ю. Батуева, А. Н. Садыков, Н. Л. Солодова. – Л. : Химия, 1990. – 109 с.
152. Галимова Г. А. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г. А. Галимова, Т. Н. Юсупова, Д. А. Ибрагимова, И. Р. Якупов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 20. – С. 60-64.
153. Алешин, Г. Н. Исследование распределения ванадия во фракциях ИТК нефтей Западной Сибири / Г. Н. Алешин, Г. Г. Глухов, Л. М. Рыжова, В. Н. Семенов // Известия ТПИ им. С. М. Кирова. – 1977. – Т.300. – С. 93-96.
154. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты Западно-Сибирской нефти / В. Ф. Камьянов, Т. А. Филимонова, Л. В. Горбунова, А. К. Лебедев, П. П. Сивирюков. – Томск : Препринт, 1985. – 73 с.

155. Камьянов, В. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1994. – Т.24. – № 4. – С. 450-459.
156. Филимонова, Т. А. Изучение химической природы высокомолекулярных компонентов нефти месторождения Русское / Т. А. Филимонова, Л. В. Горбунова, В. Ф. Камьянова // Нефтехимия. – 1984. – Т.24. – № 1. – С. 3-10.
157. Филимонова, Т. А. Фракционирование и исследование смол и асфальтенов из самотлорских нефтей различных типов / Т. А. Филимонова, Л. В. Горбунова, В. Ф. Камьянова // Изучение состава и свойств компонентов нефтей Нижневартовского свода. – Томск. – 1984. – С. 31-51.
158. Галимов, Р. А. Ванадий- и никельсодержащие компоненты тяжелых нефтей и природных битумов. дис. ... докт. хим. наук : 02.00.13 / Галимов Равкат Абдулахатович. – Казань, 1998. – 278 с.
159. Добровольский, В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние / В. В. Добровольский. – М. : Мысль, 1983. – 271 с.
160. Добровольский, В. В. Гипергенез четвертичного периода / В. В. Добровольский. – М. : Недра, 1966. – 231 с.
161. Добровольский, В. В. Основы биогеохимии / В. В. Добровольский. – М. : ACADEMIA, 2003. – 396 с.
162. Водяницкий, Ю. Н. Об опасных тяжёлых металлах/металлоидах в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. – 2011. – Вып. 68. – С. 56-82.
163. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». – М. : Минприроды России ; НИА-Природа, 2017. – 760 с.
164. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – М., 1983. – 12 с.
165. Большаков, В. А. Словник. Термины, их краткое определение, справочные материалы по почвенной экологии, географии и классификации почв / В. А. Большаков, В. П. Белобров, Л. Л. Шишов. – М. : Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 2004. – 138 с.
166. Верихов, Б. В. Гигиеническая оценка химического воздействия на состояние костно-мышечной системы у детей в промышленных городах Пермской области. автореф. ... дис. канд. мед. Наук : 14.00.07 / Верихов Борис Витальевич. – Пермь, 2007. – 27 с.
167. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 1-6 / В. В. Иванов. – М. : Недра-Экология, 1994-1997.

168. Давыдова, С. Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде : Учеб. Пособие / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов. – М. : Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.
169. Мустафина, Э. А. Тяжёлые металлоносные нефти и их деметаллизация / Э. А. Мустафина, О. Ю. Полетаева, Э. М. Мовсумзалде // НефтеГазоХимия. – 2014. – №4. – С. 15-18.
170. Никаноров, А. М. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем / А. М. Никаноров, А. Г. Страдомская. – Ростов-на-Дону : «НОК», 2008. – 222 с.
171. Минаев, Н. Д. Оценка состояния донных отложений озёр на современном этапе и ретроспектива вопроса / Н. Д. Минаев, А. В. Нехорошева, О. С. Кузьменко, С. В. Нехорошев, М. Г. Кульков // Экологические системы и приборы. – 2016. – № 5. – С 34-40.
172. Сметанин, В. И. Методы и технологии рекультивации и восстановления водных объектов. дис. ... докт. техн. наук : 05.14.16 / Сметанин Владимир Иванович. – Москва, 2000. – 240 с.
173. Павлов, А. А. Моделирование процессов трансформации нефтяных загрязнений при разливах нефтепродуктов на акваториях малых рек / А. А. Павлов, А. В. Черняев // Известия ВолгГТУ. – 2009. – № 6. – С. 23-27.
174. Якубов, М. Р. Теория и практика скважинных технологий добычи сверхвязких нефтей и природных битумов с использованием растворителей / М. Р. Якубов, Г. В. Романов, С. Г. Якубова, Д. Н. Борисов, Д. В. Милордов, К. И. Якубсон // Георесурсы, геознергетика, геополитика: Электронный журнал. – 2012. – № 2(6). – Режим доступа: http://oilgasjournal.ru/vol_6/romanov.html.
175. Патент № 2693208 С2 Российская федерация, МПК E21B 43/16 (2006.01), C09K 8/94 (2006/01). Способ стимулирования добычи высоковязкой или остаточной нефти / Коржов Ю. В., Орлов С. А., Углев В. В., Нехорошев С. В., Кульков М. Г., Кузьменко О. С., Козлов И. В., Минаев Н. Д., Кузина М. Я.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Югорский государственный университет». – № 2017143090 ; заявл. 08.12.2017 ; опубл. 01.07.2019. – 16 с.
176. Физико-химическая механика дисперсных структур. Сб. под ред. акад. Ребиндера П. А. – М. : «Наука», 1966 г.
177. Воюцкий, С. С. О причинах агрегативной устойчивости эмульсий / С. С. Воюцкий // Успехи химии. – 1961. – Т. 30. – № 10. – С. 1237-1257.
178. Ксензенко, В. И. Химия и технология брома, иода и их соединений / В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич. – М. : Химия, 1995 г. – 431 с.

179. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / А. Я. Карелин, И. А. Попова, Л. А. Евсеева, О. Я. Евсеева – М. : Стройиздат, 1982 г. – 131 с.
180. Никитин, О. В. Экотехнологии восстановления водоёмов: учебное пособие / О. В. Никитин, В. З. Латыпова, Ш. Р. Поздняков. – Казань : Издательство Казанского университета, 2015. – 139 с.
181. Кульков, М. Г. Выявление критериев нефтезагрязненности органогенных донных отложений методом хромато-масс-спектрометрии / М. Г. Кульков, Е. А. Заров, И. В. Филиппов // Водные ресурсы. – 2017. – Т. 44. – № 2. – С. 191-200.
182. Маркин, В. Н. Некоторые вопросы организации мониторинга водных объектов в современных условиях / В. Н. Маркин, В. В. Шабанов // Природообустройство. – 2012. – № 3. – С.70-77.
183. Bakhtiari, A. R. Distribution of PAH sand n-alkanes in Klang River Surface Sediments, Malaysia / A. R. Bakhtiari, M. P. Zakaria, M. I. Yaziz, M. N. HjLajis, M. R. Mohamad Shafiee // Pertanika J. Sci. & Technol. – 2010. – № 18 (1). – P. 167-179.
184. Martins, C. C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica / C. C. Martins, M. C. Bicego, S. Tanigushi, R. C. Montone // Antarctic Science. – 2004. – № 16 (2). – P. 117-122.
185. Nishigima Noboru, F. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananea, SP, Brazil / F. Nishigima Noboru, R. R. Weber, M. Marcia Bicego Caruso // Marine Pollution Bulletin. – 2001. – Vol. 42. – № 11. – P. 1064-1072.

Приложение А

Таблица А.1

№	Год начала исследований	Год выхода статьи	Название озера	Местоположение	Учёный/Исследователь
Группа №1(Тяжёлые металлы)					
1		2002	Пясино	Красноярский край, Норильский район	Е. М. Старичков
2		2003	Кучак	Тюменская область	В. Г. Катанаева, А. А. Машошына, Н. Т. Ларина, М. А. Газизова
3		2008	Чередовое	Омская область	Т. В. Скрипко, А. М. Хорышева
4	2005	2008	Умбозеро	Мурманская область	В. А. Даувальтер, С. И. Ящишина
5	1987-2001	2009	Горное, Чуозеро, Ельявр	Мурманская область	В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин, С. С. Сандимиров, Н. Е. Раткин
6		2009	Тургояк, Алабуга, Серебры	Челябинская область	В. Н. Удачин, В. В. Дерягин, Р. Китагава, П. Г. Аминов
7		2010	Безымянное	Ямало-Ненецкий автономный округ, Пуровский район	Т. А. Кремлева, Л. С. Бронникова
8	1997-2008	2010	100 озёр Республики Татарстан	Республика Татарстан	Д. В. Иванов, И. И. Зиганшин, Е. В. Осмелкин
9		2011	Королев	Оренбургская область	Л. В. Голинская, Г. Ф. Кольчугина, Н. В. Винокурова, Г. Н. Соловых
10	2008-2009	2011	Ильмень	Новгородская область	И. А. Кузьмина, О. В. Кузнецова, Т. А. Асанова
11		2012	Асылыкуль	Республика Бошкортостан	Ф. Х. Бикташева, Г. Ф. Латыпова
12	2008-2012	2013	Масельское, Вильно, Саргозеро	Архангельская область	К. В. Титова, Н. М. Кокрятская
13	2012	2013	Палецкое	Московская область	О. Н. Волошина, В. М. Хромов, Д. В. Малашенков, Н. В. Карташева
14	2010	2013	Большой и Малый Вудъявр, Нюдъявр	Мурманская область	В. С. Югай, В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин

Продолжение таблицы А.1

15	2000,2004	2014	Селигер	Тверская область, Новгородская область	Г. Н. Иванов
16		2014	40 озёр	Таежная зона Западной Сибири	Г. Н. Шигабаева, Е. О. Ахтырская
17		2014	Иткуль	Республика Хакасия	Н. В. Ахипова, Н. А. Макаренко, В. П. Парначёв, А. Л. Архипова
18		2014	Онежское, Ладожское	Республика Карелия, Ленинградская и Вологодская область	Н. А. Белкина
19	1992-2006, 1997-1998, 2013	2015	Северная часть Ладожского озера	Республика Карелия, Ленинградская область	Н. А. Белкина, Д. А. Субетто, Н. А. Ефремова, М. С. Потахина
20	2007-2012	2015	Базарское, Большое Щучье, Чебак, Лиса, Курюкалы	Пензенская, Ульяновская, Нижегородская области, Чувашская Республика	Е. В. Осмелкин, Д. В. Иванов, И. И. Зиганшин
21	2012	2015	Четырхверстное, Ламба	Республика Карелия	З. И. Слуковский, А. С. Медведев
22		2016	Нижний Кабан, Средний Кабан, Верхний Кабан, озера ВКГПБЗ	Республика Татарстан. г. Казань, Волжско-Камский государственный природный биосферный заповедник	В. С. Валиев, Д. В. Иванов, И. И. Зиганшин, Д. Е. Шамаев, В. В. Маланин, А. А. Марасов
23		2017	Грязное	Республика Карелия, Медвежьегорский район	З. И. Слуховской, А. С. Медведев, Т. П. Бубнов, Е. В. Сыроежкин
Группа № 2 (Нефтепродукты)					
24		2008	Озеро вблизи пос. Межениковка	Западная Сибирь, Томская область	Д. С. Воробьев, Ю. А. Франк, Н. А. Залозный, С. В. Лушников, Л. П. Ступакова
25		2012	Озеро вблизи Томска	Западная Сибирь, Томская область. г. Томск	Д. С. Воробьев, Ю. А. Франк, С. В. Лушников
26	2011	2013	22 озера Западной Сибири	Западная Сибирь	Л. П. Паничева, С. С. Волкова, Т. А. Кремлева
27		2013	Самотлор	Западная Сибирь, Ханты-Мансийский автономный округ - Югра	Д. С. Афонин, А. Б. Берберов, П. А. Гуцин, Е. В. Иванов, Я. А. Чудаков

Продолжение таблицы А.1

28	2012-2013		3 озера Самотлорского месторождения	Западная Сибирь, Ханты- Мансийский автономный округ - Югра	О. С. Кузьменко, М.Г. Кульков, И.С. Чухин, Д. М. Тихонова, С. В. Нехорошев, А. В. Нехорошева
29	2014		25 озёр на территории Самотлорского лицензионного участка	Западная Сибирь, Ханты- Мансийский автономный округ - Югра	О. С. Кузьменко, М.Г. Кульков, И.С. Чухин, Д. М. Тихонова, С. В. Нехорошев, А. В. Нехорошев
30	2013	2013	Малое Минзилинское	Новосибирская область	А. И. Астанин, Н. Б. Наумова, А. Ю. Алексеев, С. Н. Загребальный, Л. С. Адаменко
31	2010	2013	Шунет, Тус, Утичьё, Белё, Шира, Итькуль, Ая, Каимское, Манжерок, Сорокинское	Республика Хакасия и Алтай	О. В. Серебренникова, И. В. Русских, П. Б. Кадычагов, Е. Б. Стрельникова, Е. В. Гулая
32		2016	три озера без названия в районе куста № 14 Южно- Аганского л. у., озеро Комсомольское	Западная Сибирь, г. Нижневартовск.	А. И. Фахрутдинов, Т. Д. Ямпольская, А. А. Зубайдулин.
Группа № 3 (Тяжёлые металлы и нефтепродукты)					
33	2005	2006	Пряжинское	Республика Карелия	Н. А. Белкина, И. Ю. Потапова
34	2011	2012	Средний Кабан	г. Казань	Д. В. Иванов
35	2011-2012	2014	29 озёр Западной Сибири	Западная Сибирь	Т. А. Кремлева, А. А. Шавнин, С. А. Паничева
36	2011	2014	озёра г. Тюмени	Западная Сибирь, г. Тюмень	С. А. Гузеева
37	2010,2012	2015	Кандры-Куль	Республика Башкортостан	Н. Г. Шерышева, Т. А. Ракитина
38	2015	2016	Имандра	Мурманская область	В. С. Анохина, П. П. Кравец, С. С. Малавенда, П. Г. Приймак, О. С. Тюкина

Продолжение таблицы А.1

Группа № 4 (Палеоклиматические условия и осадкообразование)					
39	1997-1998	2002	Кандрыкуль, Асликуль	Южное Предуралье, Бугульминско-Белебеевская возвышенность	А. Р. Нигмедзянова, А. С. Борисов
40		2007	Онежское	Республика Карелия, Ленинградская область, Вологодская область	Н. А. Белкина
41	2007-2009		Никоновское, Коневское, Крестовое, Лещевое, Германово	Республика Карелия, Валаамский архипелаг	В. Е. Марков
42		2010	184 озёр Сибири	Сибирь	В. Д. Страховенко, Б. Л. Щербов, И. Н. Маликова, Ю. С. Восель
43		2011	Телецкое	Республика Алтай	В. Г. Лужецкий
44		2011	Серебры, Сырыткуль	Челябинская область	В. В. Дерягин, А. В. Масленникова, А. В. Дерягин
45	1999-2009	2011	Большое Глубокое, Раифское	Республика Татарстан	Д. В. Иванов, Е. В. Осмелкин, И. И. Зиганшин
46		2012	Сакское	Республика Крым	М. А. Веселова
47		2014	Байкал	Республика Бурятия, Иркутская область	О. Ю. Астраханцева, Л. А. Филиппова
48	2010	2015	Манжерокское	Республика Алтай, Майминский район	Т. А. Бляхарчук, Е. Ю. Митрофанова, А. Н. Эйрих
49		2015	Палозеро, Сяргозеро	Республика Карелия	Т. С. Шелехова, Д. А. Субетто, Ю. С. Тихонова, М. С. Потахин
50		2016	Хашозеро, Турастамозеро, Мягрозеро, Леликозеро, Сяргозеро, Палозеро, Полевское, Яндомозеро	Республика Карелия	Т. С. Шелехова, Д. А. Субетто
51		2016	Собакино, Провальное	Республика Татарстан, Зеленодольский район	Д. В. Иванов, И. И. Зиганшин, Е. В. Осмелкин, Р. Р. Хасанов

Продолжение таблицы А.1

Группа № 5 (Микроорганизмы)					
52	2008	2009	Байкал	Иркутская область	В. П. Гаранкина, В. Д. Дамбаев, С. П. Бурюхаев
53	2009	2010	Хилганта	Юго-Восточное Забайкалье	О. В. Шаргаева, Е. Ю. Абидуев
54		2015	Километровое, Котово	Ямало-Ненецкий автономный округ, Приуральский район.	Л. А. Фролова, А. Г. Ибрагимова
55		2017	Байкал	Республика Бурятия, Иркутская область	С. В. Букин
Группа № 6 (Органическое вещество)					
56		2011	16 озёр Минусинской котловины	Юг Красноярского края, Республики Хакасии	Н. Г. Клопотова, Т. А. Пушкарева
57		2011	13 озёр Самарской Луки	Самарская область	В. И. Номоконова
58	1965-2009	2011	98 озёр Карелии, Онежское, Ладожское	Республика Карелия, Ленинградская, Вологодская области	Н. А. Белкина
Группа № 7 (Иные исследования)					
59		2009	Дорониское садовое озеро	Забайкальский край	Н. В. Серебренникова
60		2010	Болван, Иргень	Забайкальский край	Т. Л. Шильникова, Ц. Б. Лыгдынова, О. Р. Набиева
61		2012	9 содовых озер Забайкалья	Забайкалье	Е. Ю. Абидуева, Л. П. Козырева, Д. Д. Цыренова, Б. Б. Намсараев, Б. Б. Батоболотова, Е. Б. Матюгина
62		2012	Иткуль, Уфимское, Сырыткуль	Челябинская область	А. В. Масленникова, В. В. Дерягин, В. Н. Удачин
63		2014	7 озер без названий, Полынтур, Белое	Таежная зона Тюменской области	Г. Н. Шигабаева
64		2014	Святое	Юг Архангельской области	К. В. Титова, Н. М. Кокрятская

Продолжение таблицы А.1

65		2014	Калган, Половниково, Угremовo, Плоховское, Апляцкое	Тюменская область	Т. А. Кремлева, Г. Н. Шигабаева, Л. П. Паничева, В. В. Тишаева
66		2014	Большой Харбей	Ямало-Ненецкий автономный округ, Приуральский район.	Л. Б. Назарова, Л. Р. Косарева, Н. А. Рудая, Л. С. Сырых, Л. А. Фролова, Л. И. Гафиатуллина, Д. М. Кузина, О. Н. Туманов, О. В. Палагушкина, Е. Б. Фефилова, О. А. Лоскутова
67		2015	Онежское	Республика Карелия, Ленинградская область, Вологодская область	Н.А. Белкина
68		2015	Большой Таткуль	Южный Урал, Ильменский заповедник	П. М. Вализер, Е. П. Щербакова, Н. К. Никандрова, А. С. Никандров, С. Н. Никандров
69	2008	2015	Большое Яровое	Алтайский край, г. Славгород	П. С. Крылов, Д. К. Нургалиев, П. Г. Ясонов
70		2015	Имандра	Мурманская область	В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин
71	2008	2017	Вендюрское	Южная часть Карелии	Н. И. Пальшин, Г. Э. Здоровеннова, Т. В. Ефремова, Р. Э. Здоровеннов, Г. Г. Гавриленко, С. Р. Богданов, С. Ю. Волков, А. Ю. Тержевик
72		2017	Восток	Антарктида	Н. И. Васильев, Г. Л. Лейченков, Э. А. Загривный

Приложение Б

Таблица Б.1

	Наименование	Шифр методик и	Диапазон измерений	Состав образца для градуировки	Относительная погрешность ($p=0,95$), %	Масса навески, г (мл)	Экстрагент	Разработчик
Донные отложения, почвы	Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии.	ПНД Ф 16.1:2.2.22-98	50-1000000 мг/кг	Трехкомпонентная смесь	25	5	Четыреххлористый углерод	ФГАОУ ВО «ТюмГУ»
	Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси	РД 52.10.55 6-95	5-100 мг/кг	Трехкомпонентная смесь	31	20	Этиловый спирт, гексан, четыреххлористый углерод	ФГУ «ГОИН»
	Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в донных отложениях с идентификацией их состава и происхождения	РД 52.24.50 5-98	90-220 мг/кг	Трехкомпонентная смесь	40	1-5	Ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод	ФГБУ «ГХИ»

Продолжение таблицы Б.1

Питьевые, природные и сточные воды	Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в питьевых, поверхностных и сточных водах методом ИК-спектрометрии	ПНД Ф 14.1:2:4. 5-95	0,05 до 50 мг/дм ³	Трехкомпонентная смесь	75-25	1000	Четыреххлористый углерод	ФБУ «ФЦАО»
	Руководство по химическому анализу морских вод	РД 52.10.24 3-92	0,1 до 1 мг/дм ³	Трехкомпонентная смесь	20	1000	Четыреххлористый углерод	Утвержден комитетом по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
	Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»	ПНД Ф 14.1:2:4. 128-98	0,005 до 50 мг/дм ³	Масло Т-22	50-25	50	гексан	ООО «Люмэкс»

Продолжение таблицы Б.1

Питьевые, природные и сточные воды	Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН	ПНД Ф 14.1:2:4. 168-2000	0,02 до 2 мг/дм ³	Трехкомпонентная смесь	48-24	Для нефтепродуктов по ГСО 7822-2000 – 50 мг; по ГСО 7117-94 - от 0,005 до 5,0 мг.	Четыреххлористый углерод	ООО Производственно-экологическое предприятие СИБЭКОПРИБОР ФГБУ Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
	Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН	ПНД Ф 14.1.272 -2012	0,05 до 1000 мг/дм ³	Трехкомпонентная смесь	40-10	По ГСО 7822-2000 – 50 мг; По ГСО 7117-94 - от 0,005 до 5,0 мг.	Четыреххлористый углерод	ООО ПЭП СИБЭКОПРИБОР

Продолжение таблицы Б.1

Питыевые, природные и сточные воды	Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов и жиров (при их совместном присутствии) в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН	ПНД Ф 14.1:2:4. 273- 2012	для нефтепродуктов от 0,04 до 5 мг/дм ³ , для жиров от 0,10 до 10 мг/дм ³ .	Трехкомпонентная смесь	Для нефтепродуктов: 36-24; Для жиров(питьевые воды):25-20; Для жиров(природные и очищенные сточные воды):32-26.	Для нефтепродуктов по ГСО 7822-2000 – 50 мг; по ГСО 7117-94 - от 0,005 до 5,0 мг. Для жиров: по ГСО 9437-2009 - 99,6%; по ГСО 10212-2013 - 2,00 г/дм ³ .	Четыреххлористый углерод	ООО ПЭП СИБЭКОПРИБОР
------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------	----------------------

Приложение В – Обзорные карты загрязненных озёр

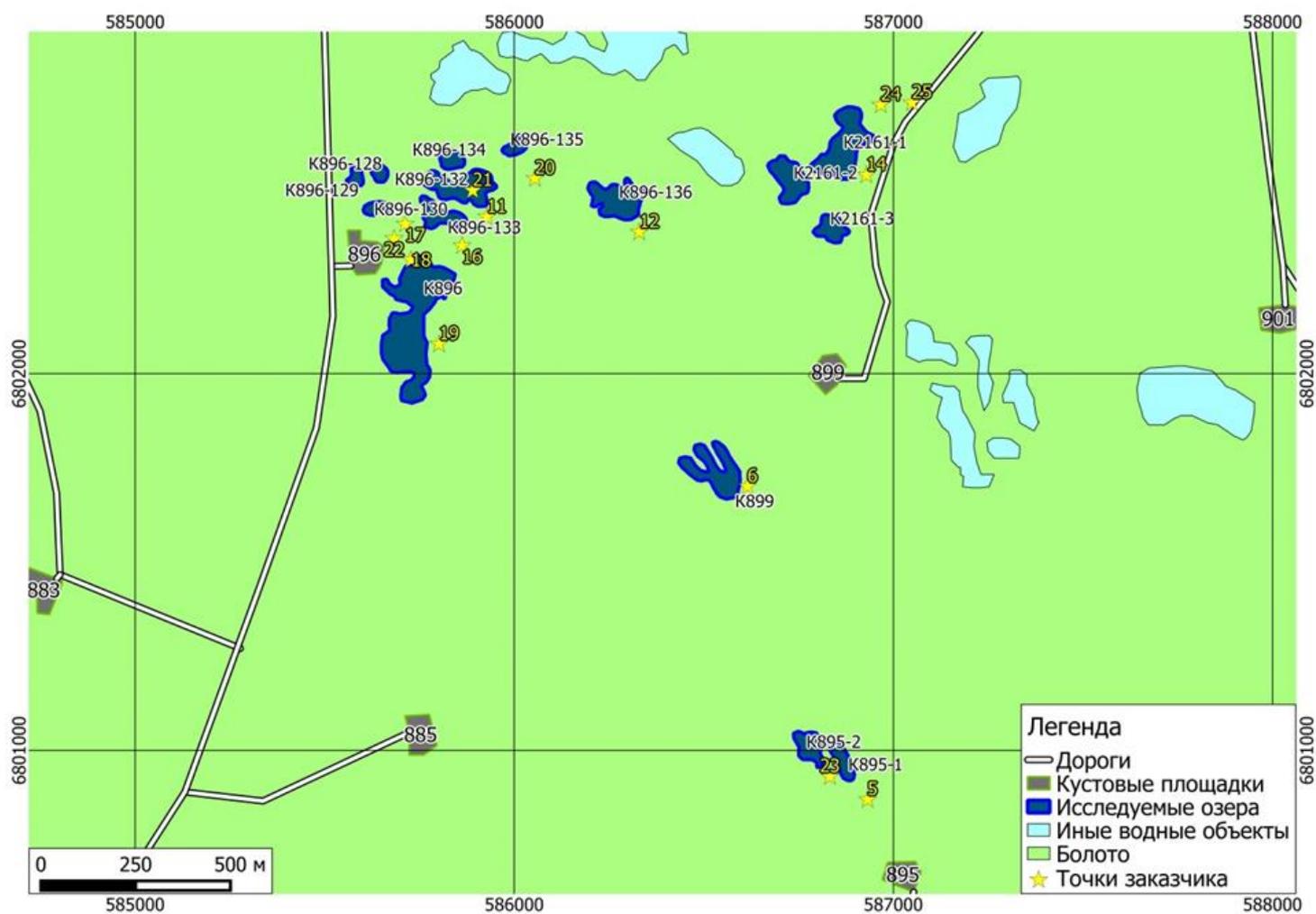


Рисунок В.1 – Обзорная карта 18-ти загрязненных озёр на участке, прилегающем к кустовым площадкам №№ 40, 1289, 2099, 895, 899, 896 и 2161

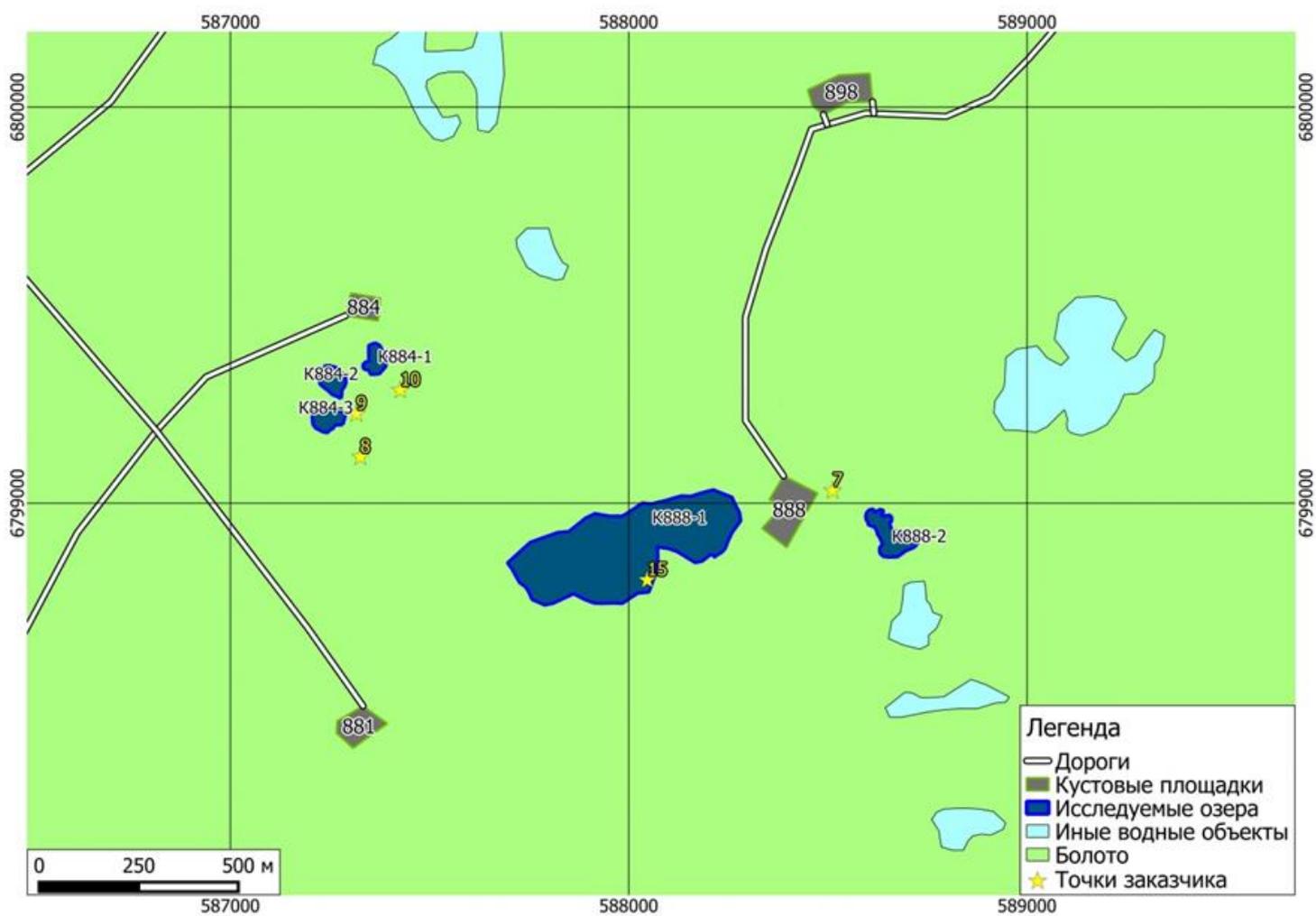


Рисунок В.2. – Обзорная карта 5-ти загрязненных озёр на участке, прилегающем к кустовым площадкам №№ 884 и 888

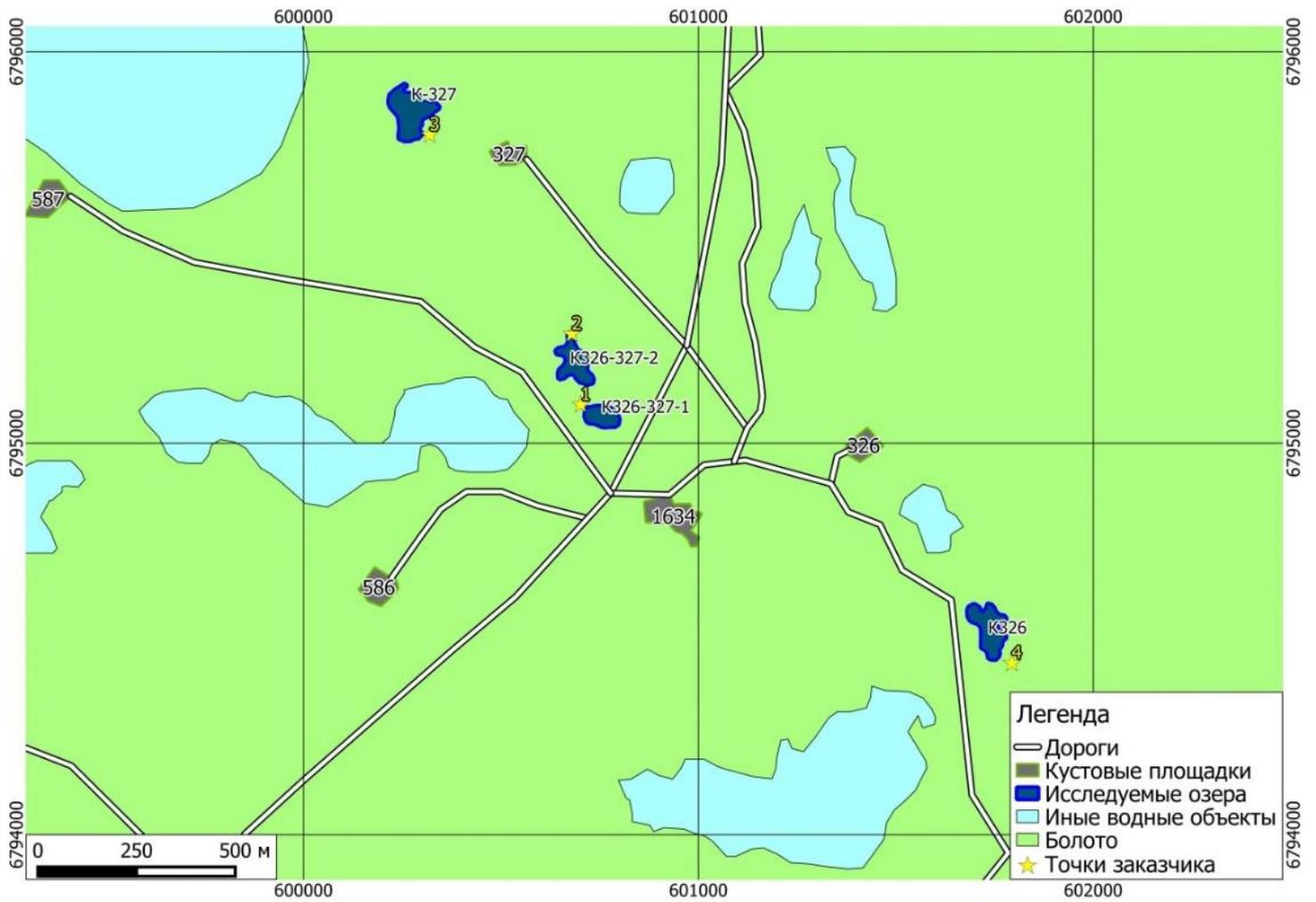


Рисунок В.3 – Обзорная карта 4-х загрязненных озёр на участке, прилегающем к кустовым площадкам №№ 326 и 327

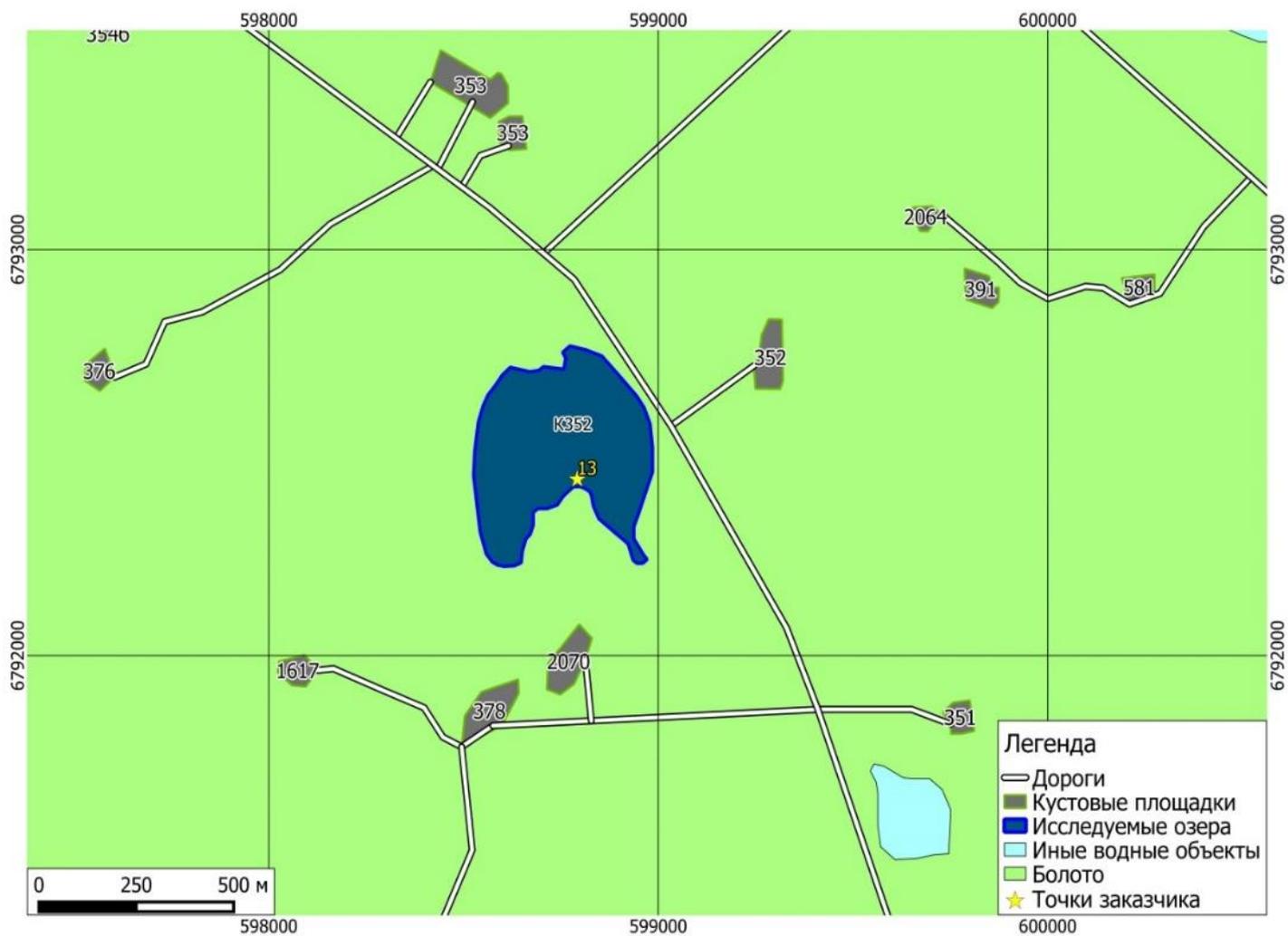
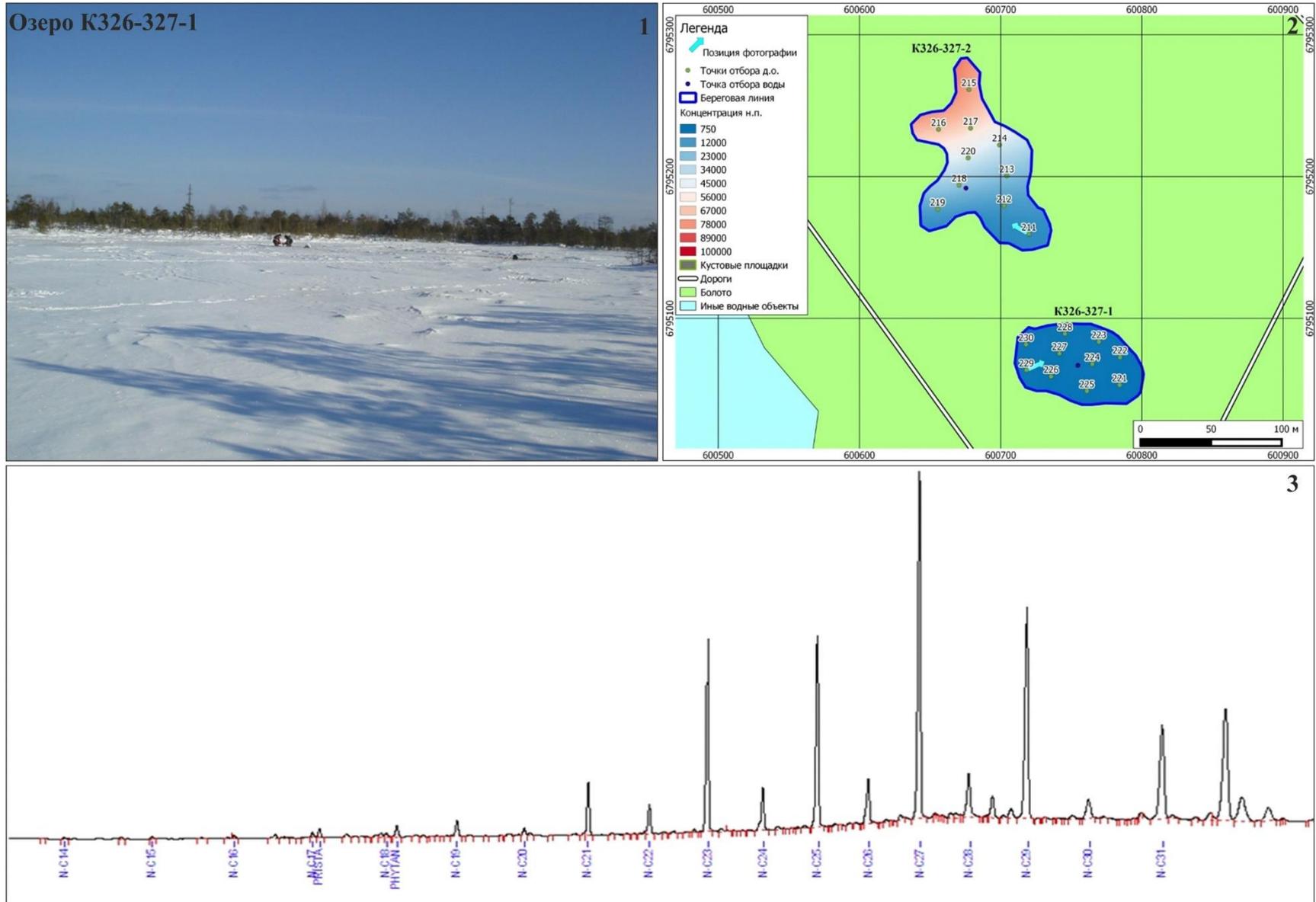


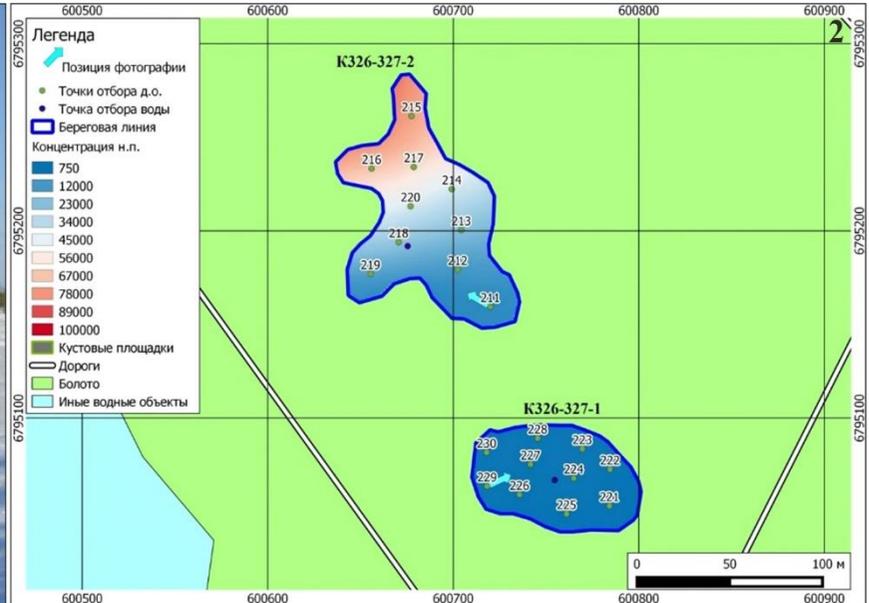
Рисунок В.4 – Обзорная карта загрязненного озера на участке, прилегающем к кустовой площадке № 352

Приложение Г

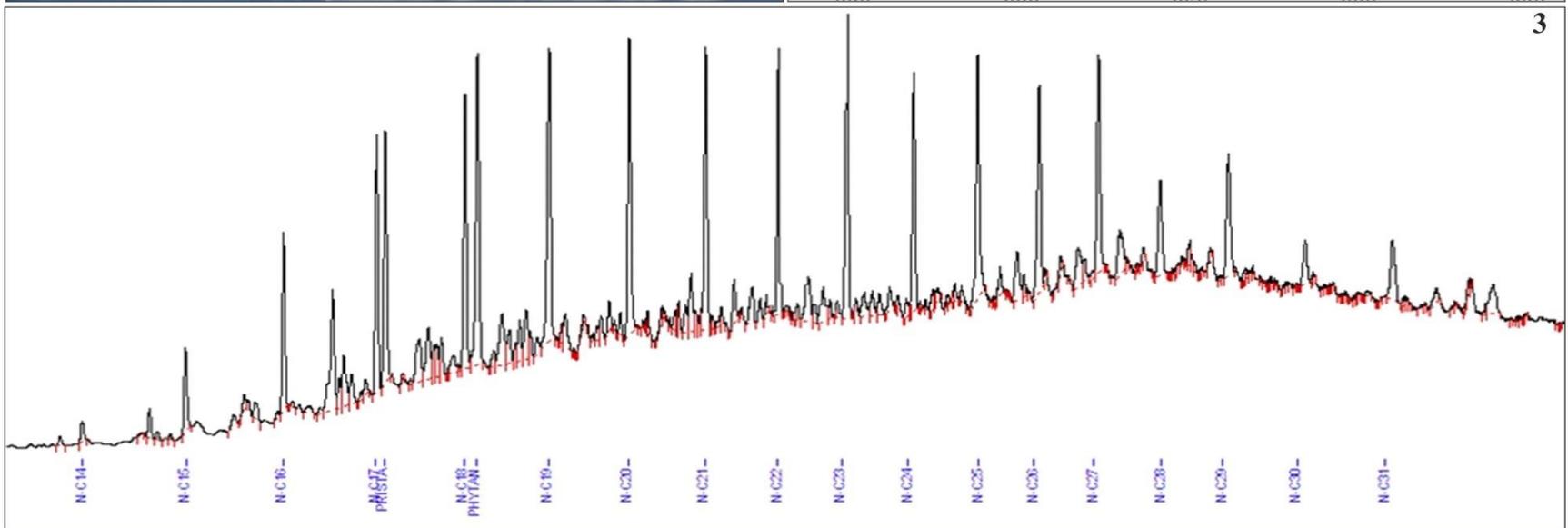


Озеро К326-327-2

1

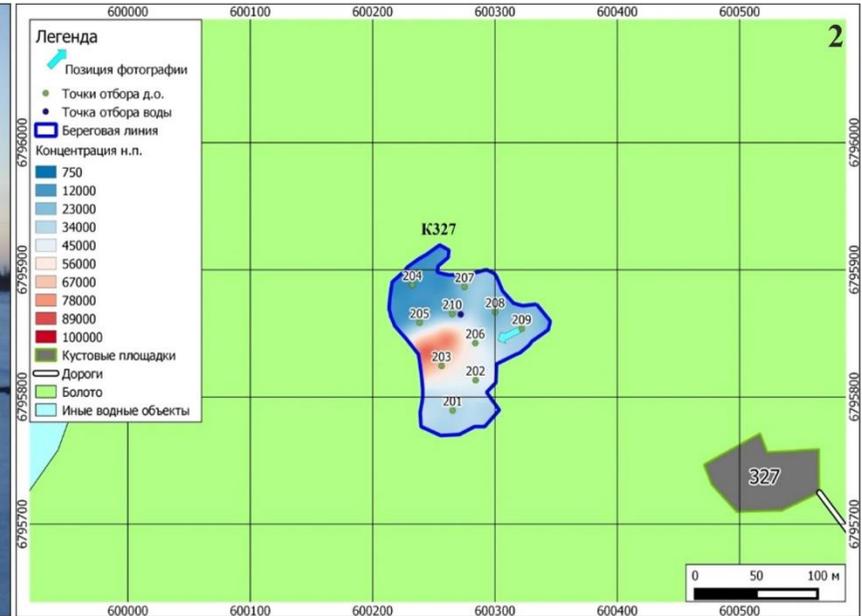


2

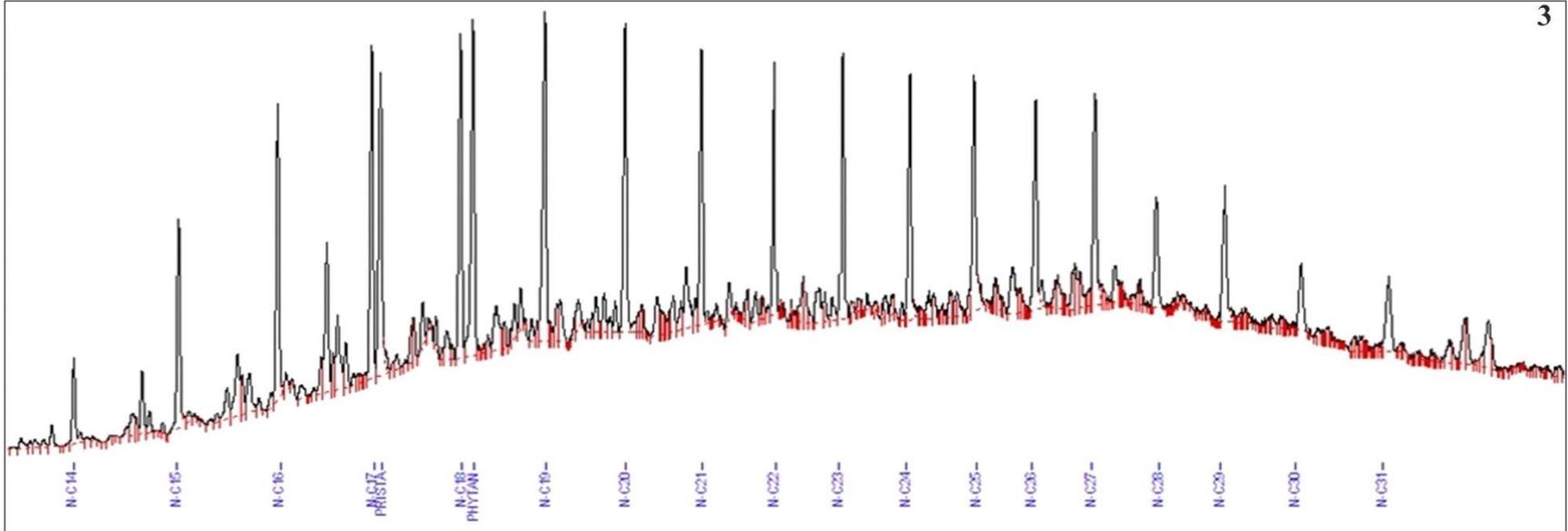


Озеро К327

1



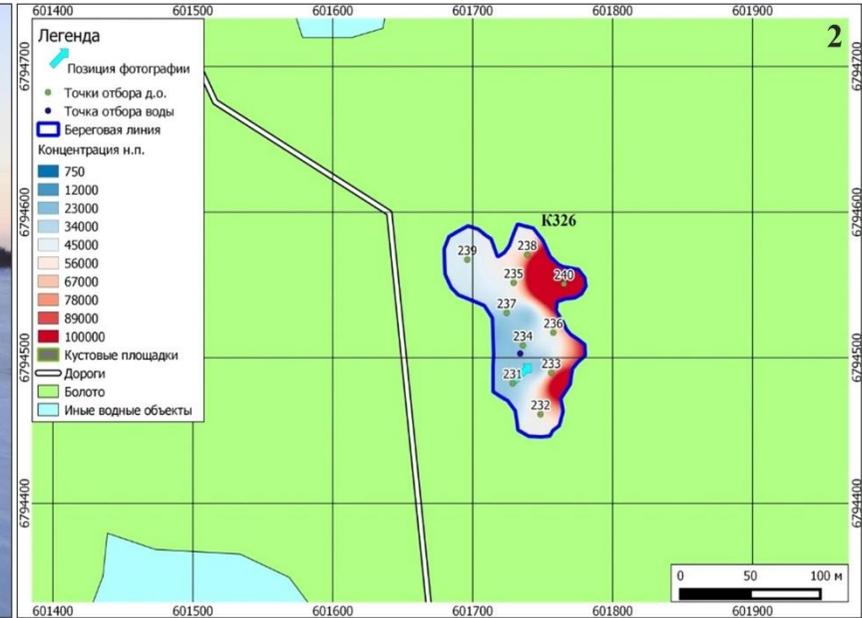
3



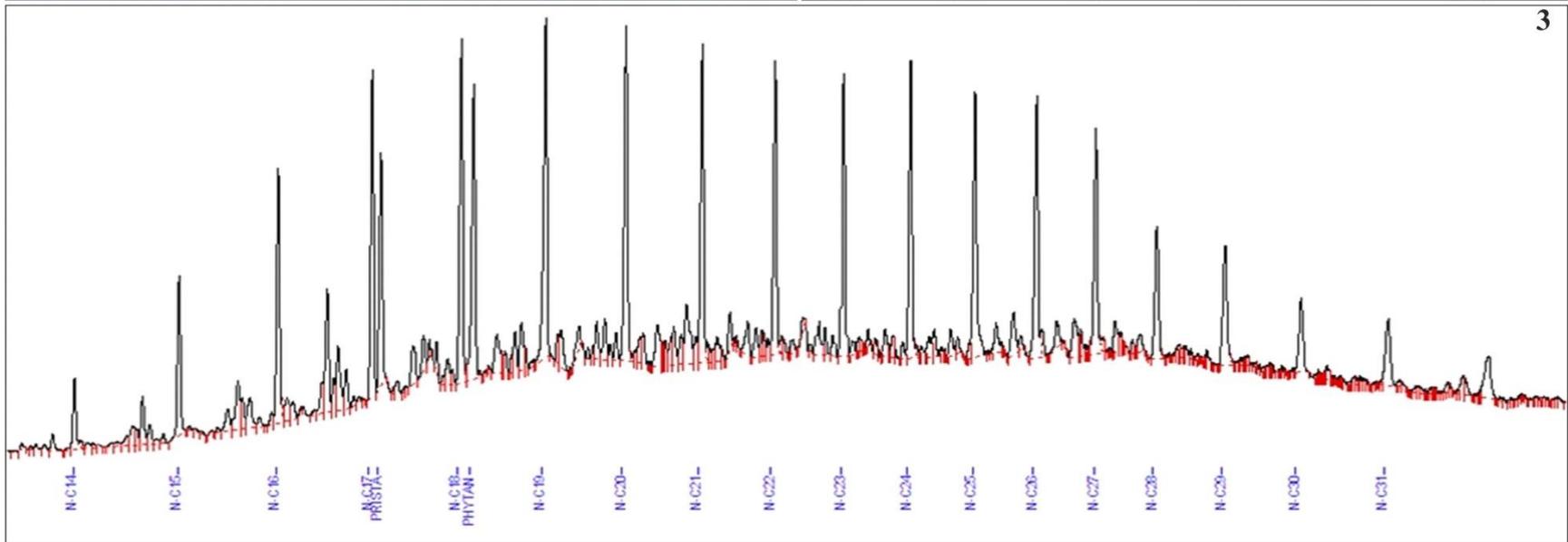
Озеро К326



1



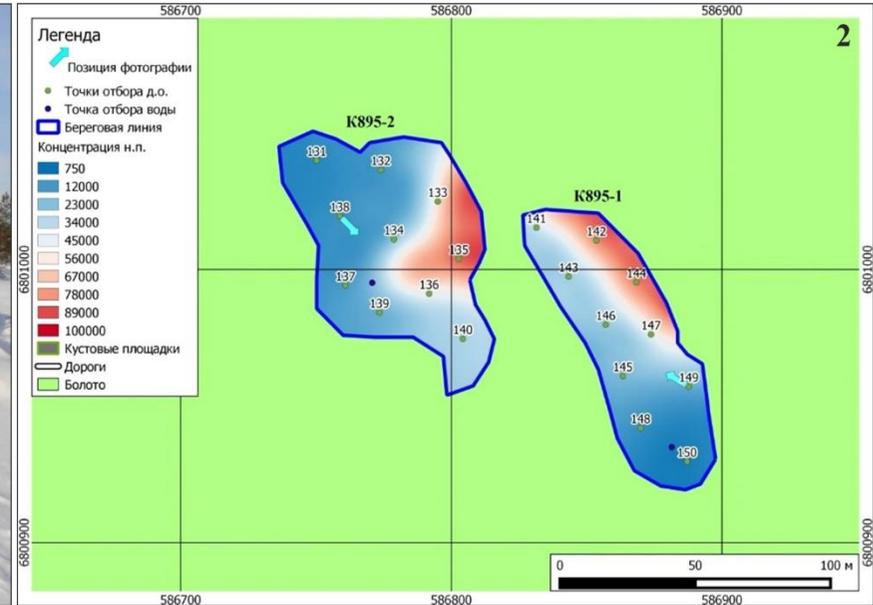
2



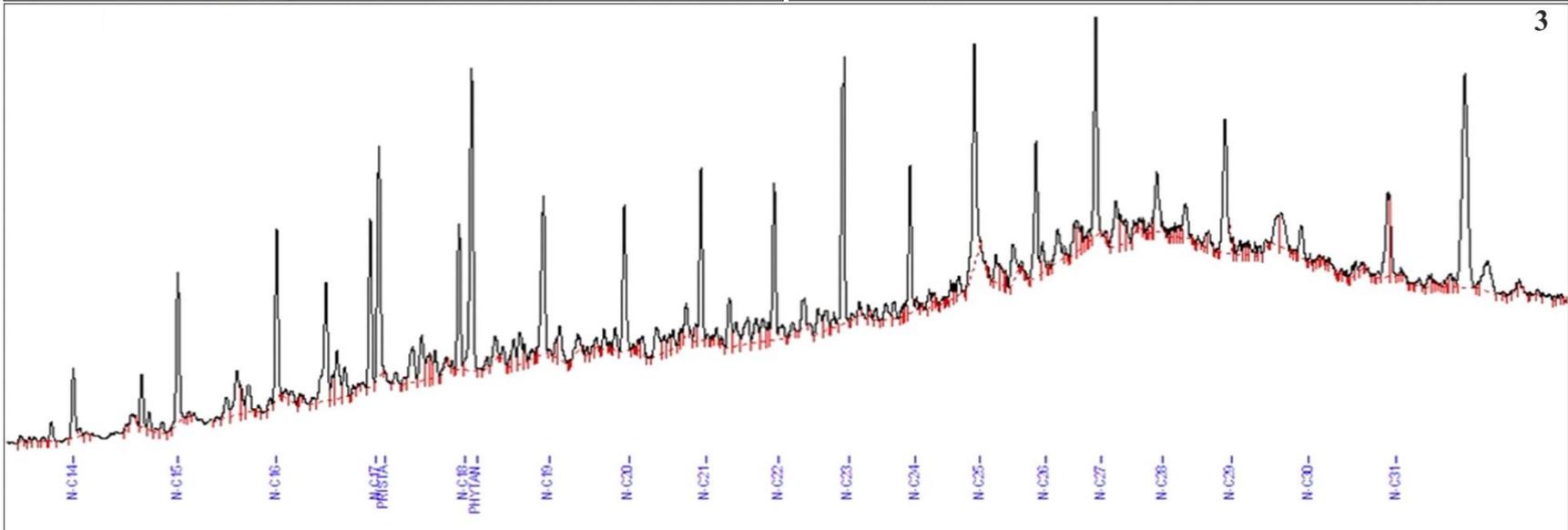
3

Озеро К895-1

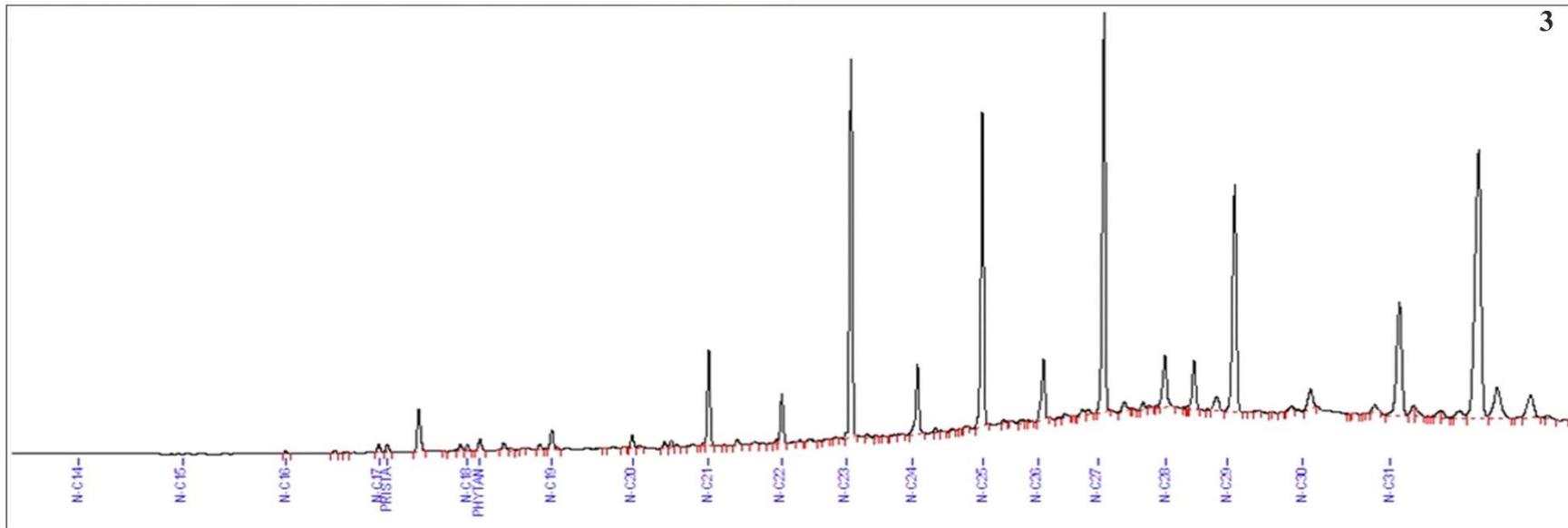
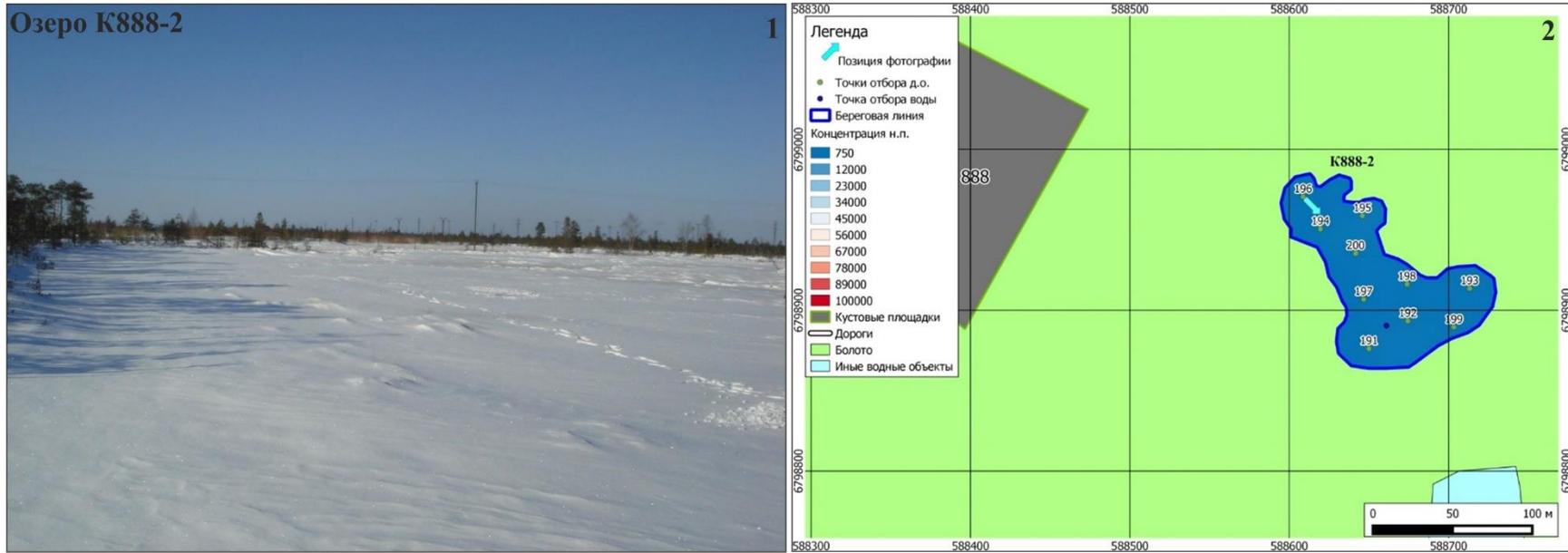
1



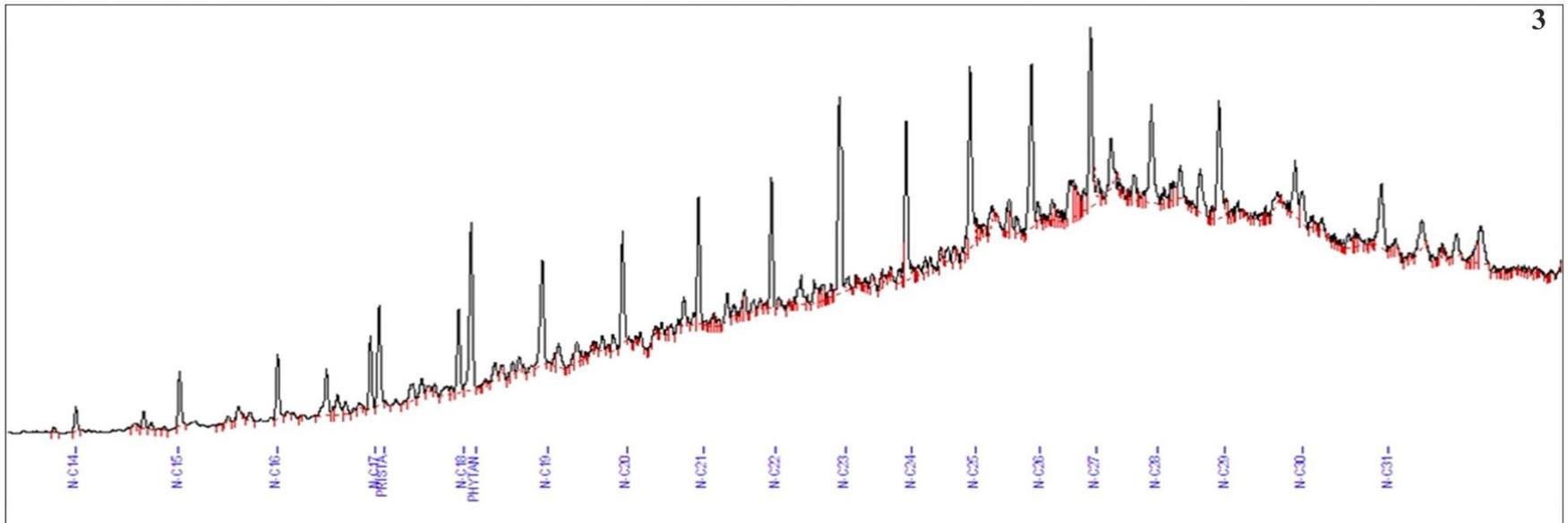
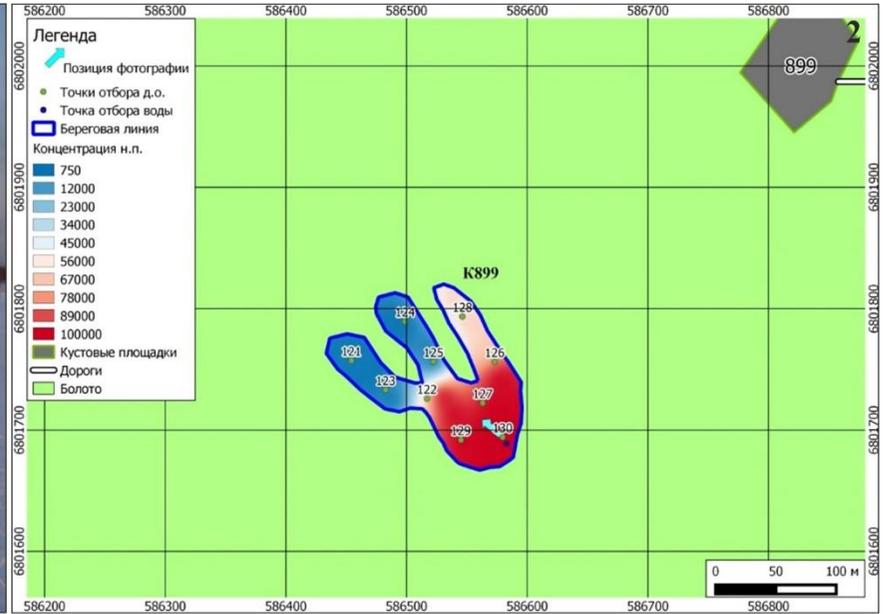
3



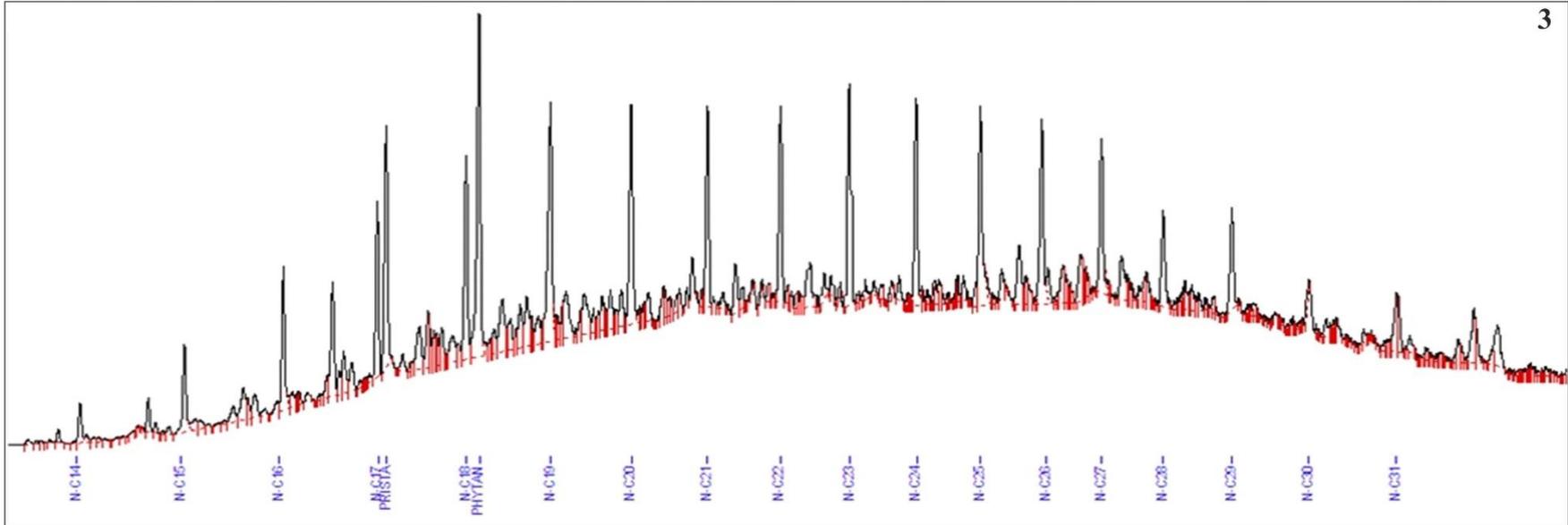
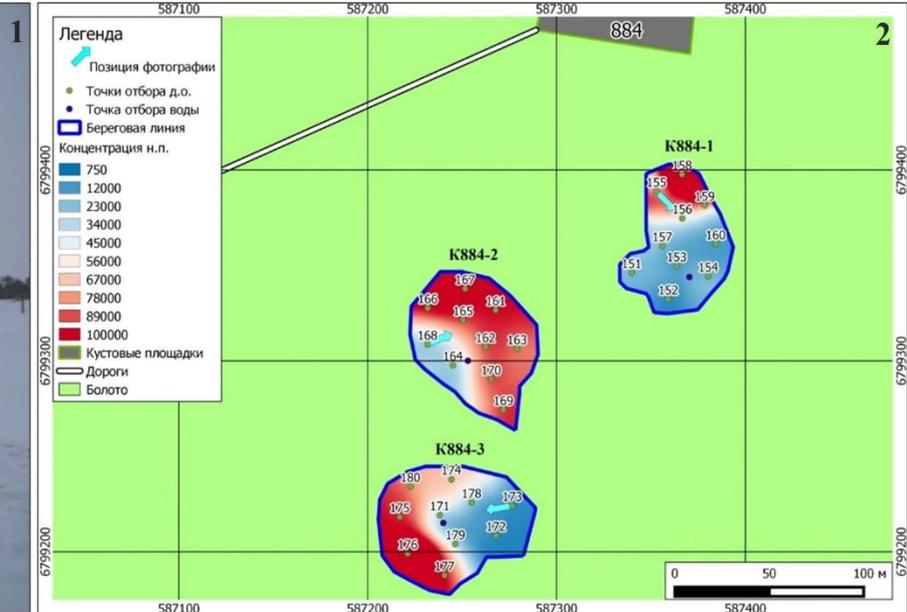
Озеро К888-2



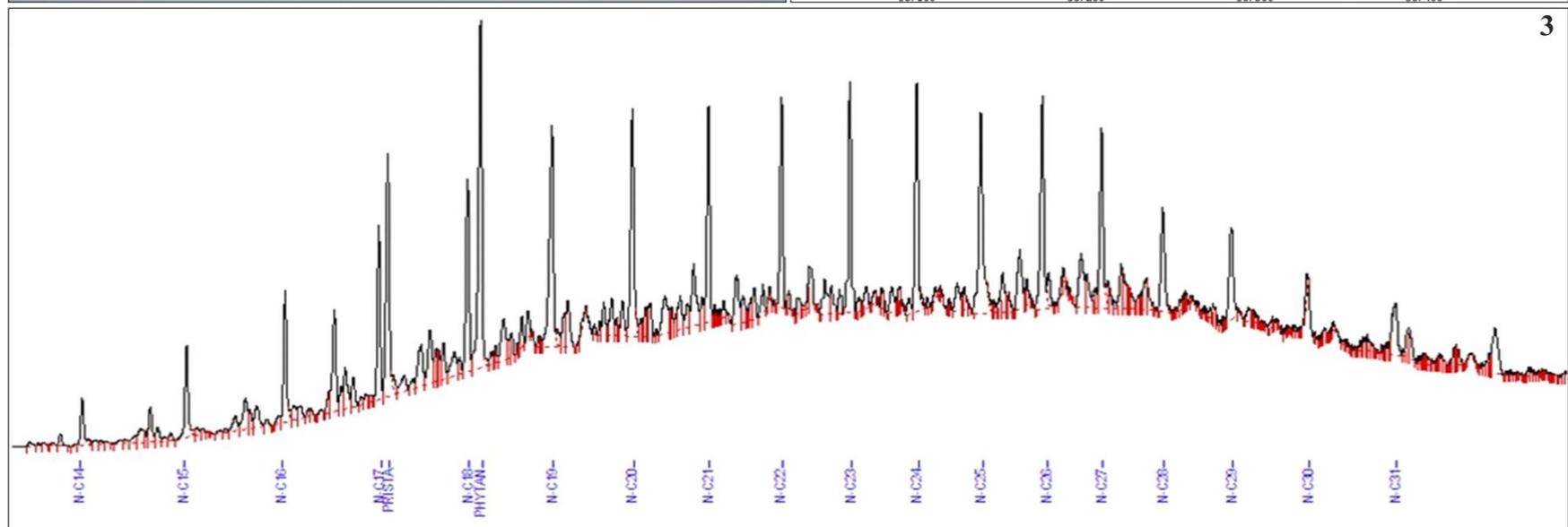
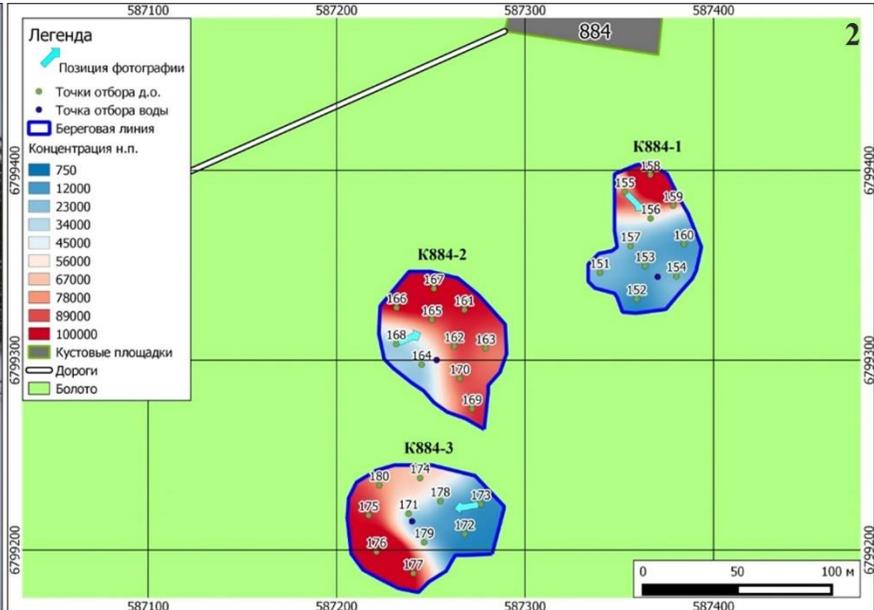
Озеро К899



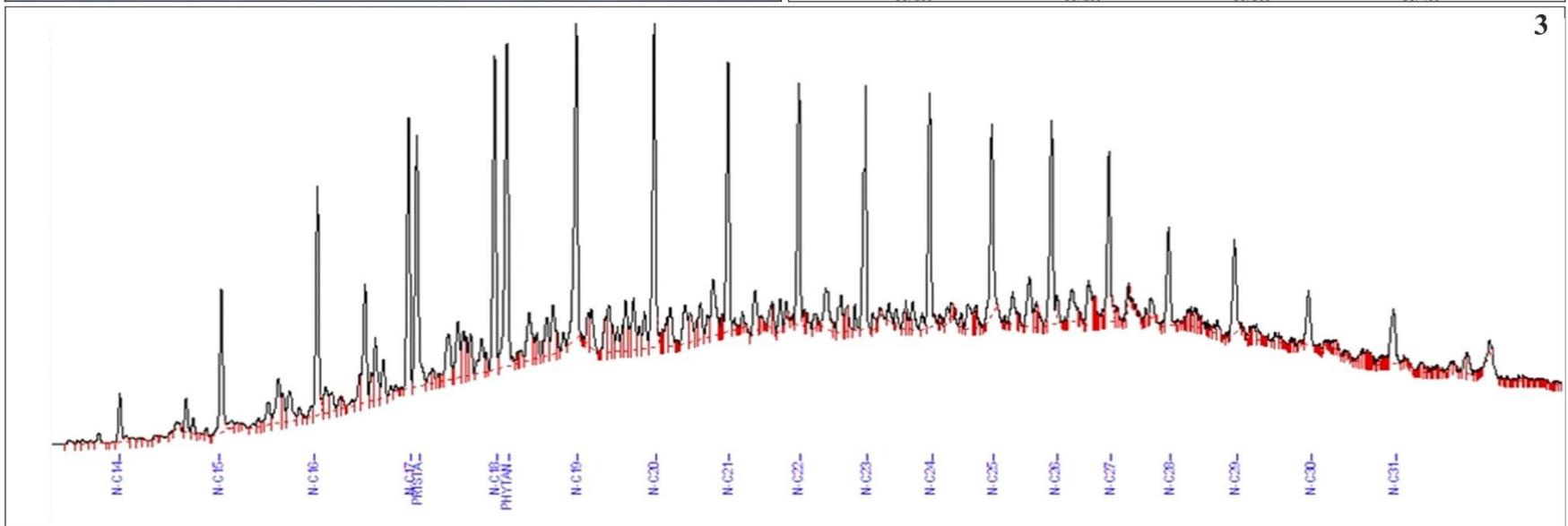
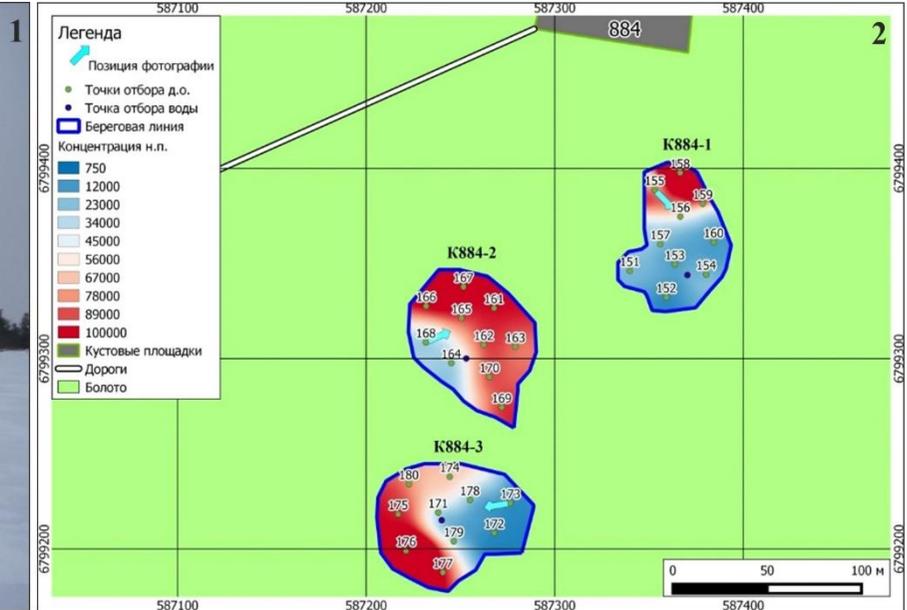
Озеро К884-3



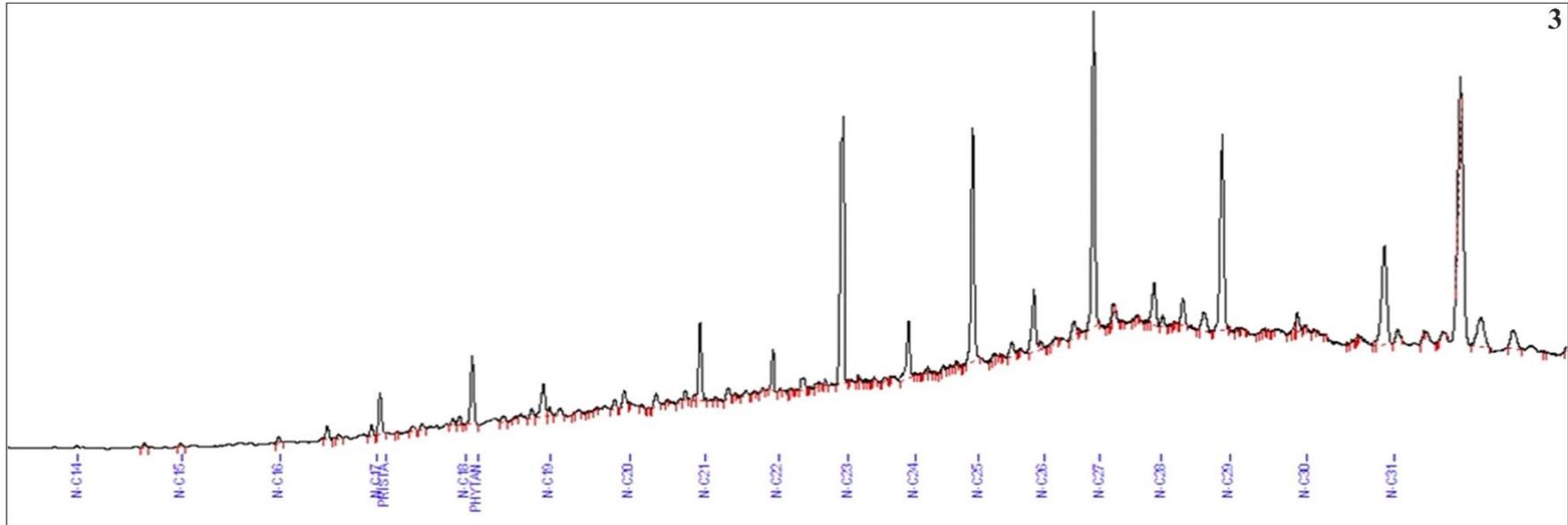
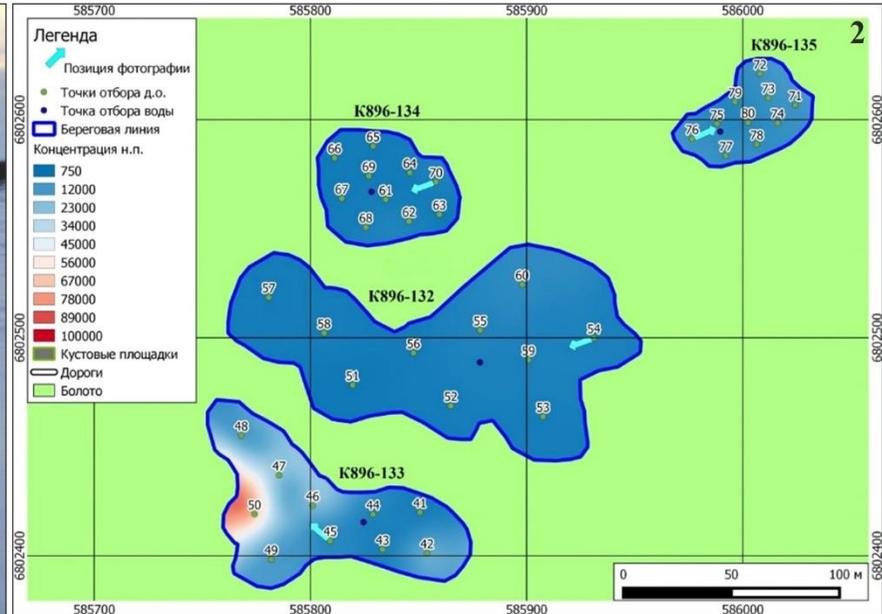
Озеро К884-2



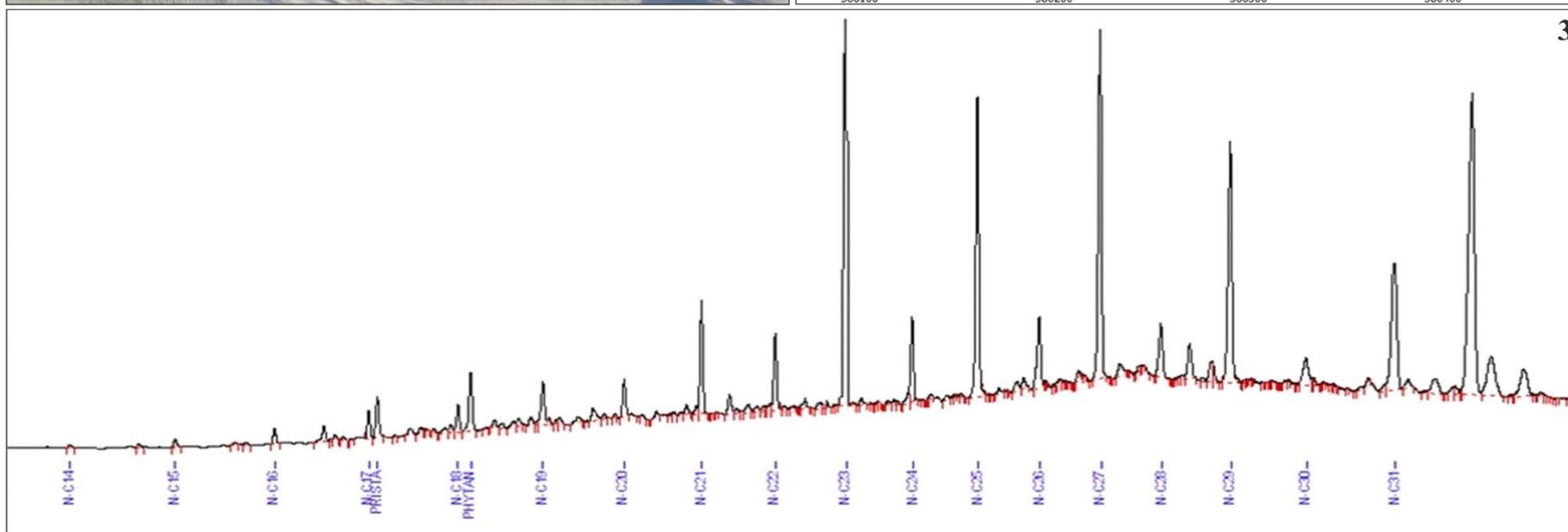
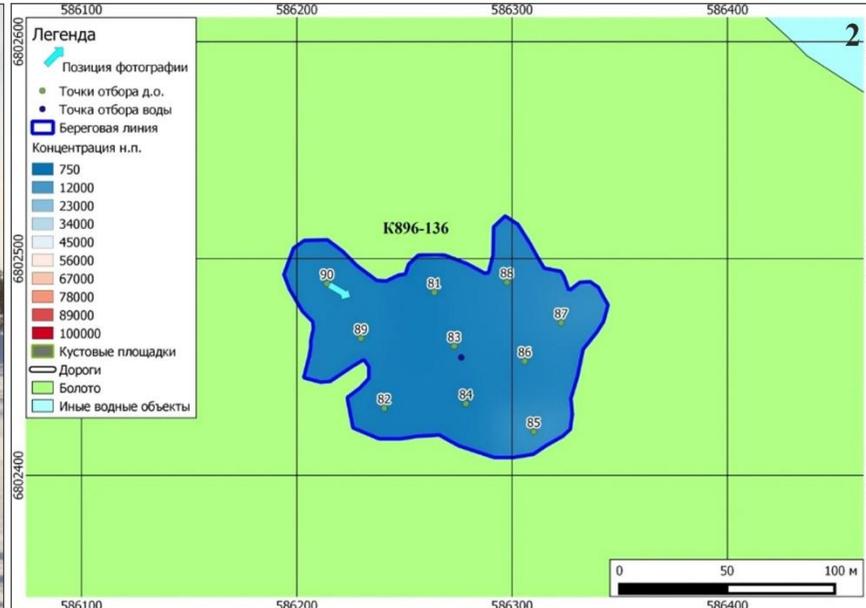
Озеро К884-1



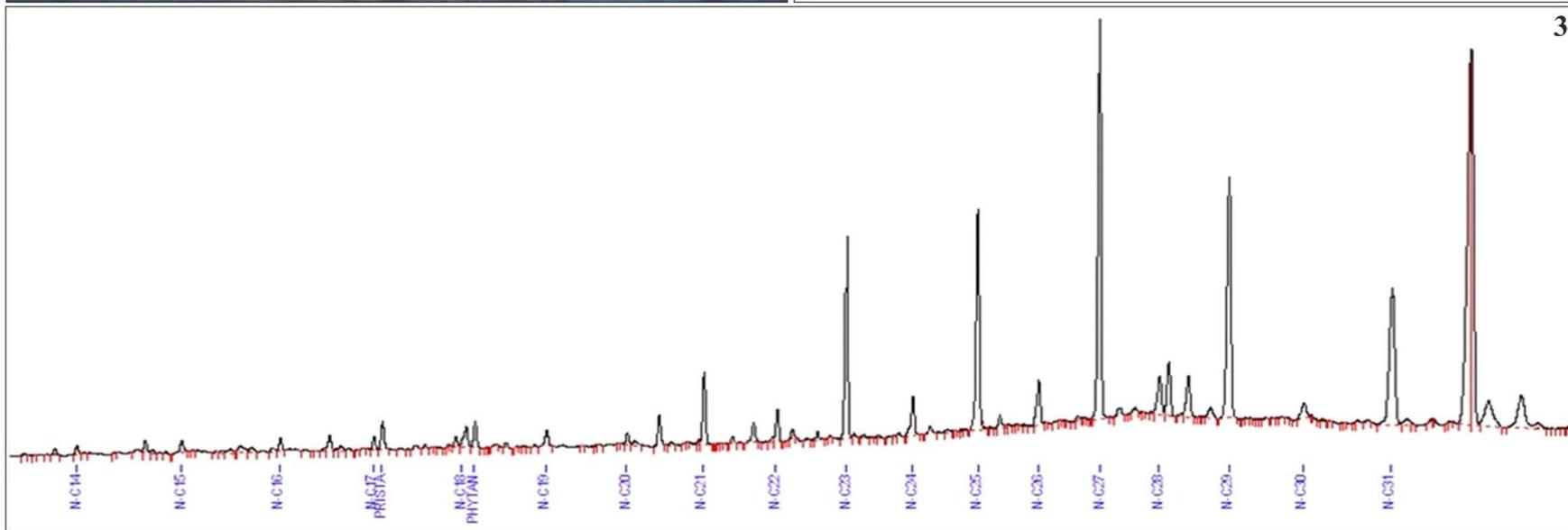
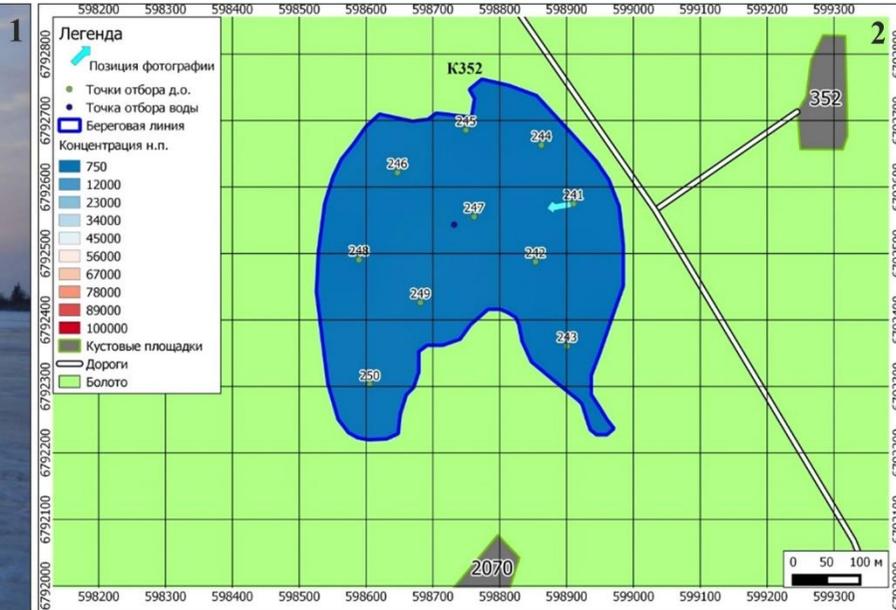
Озеро К896-132



Озеро К896-136



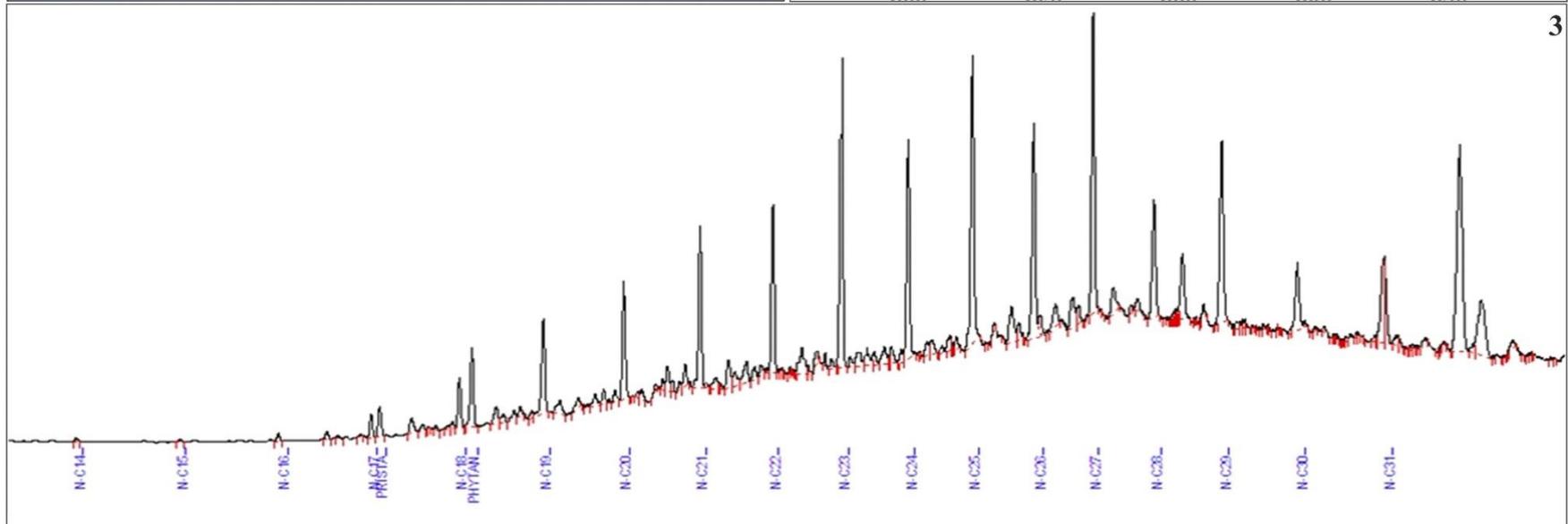
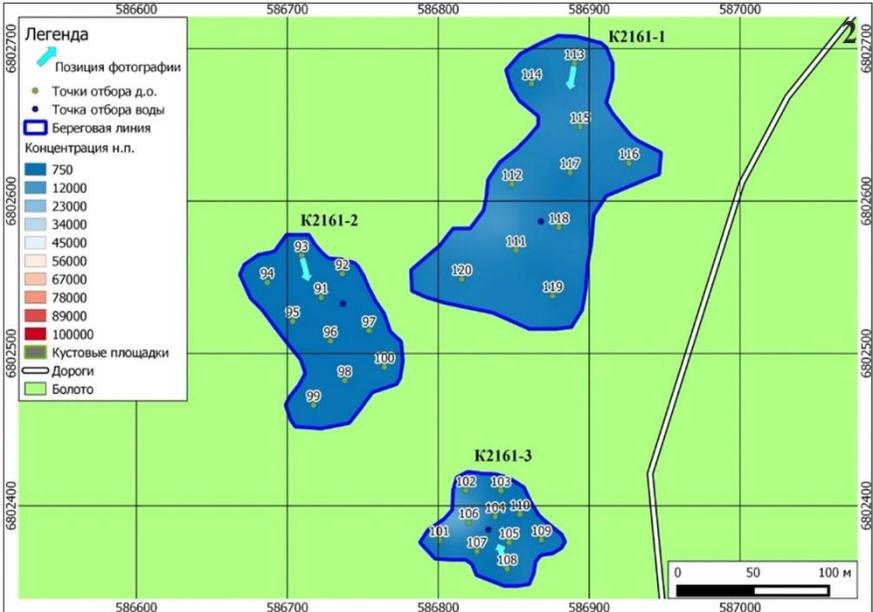
Озеро К352



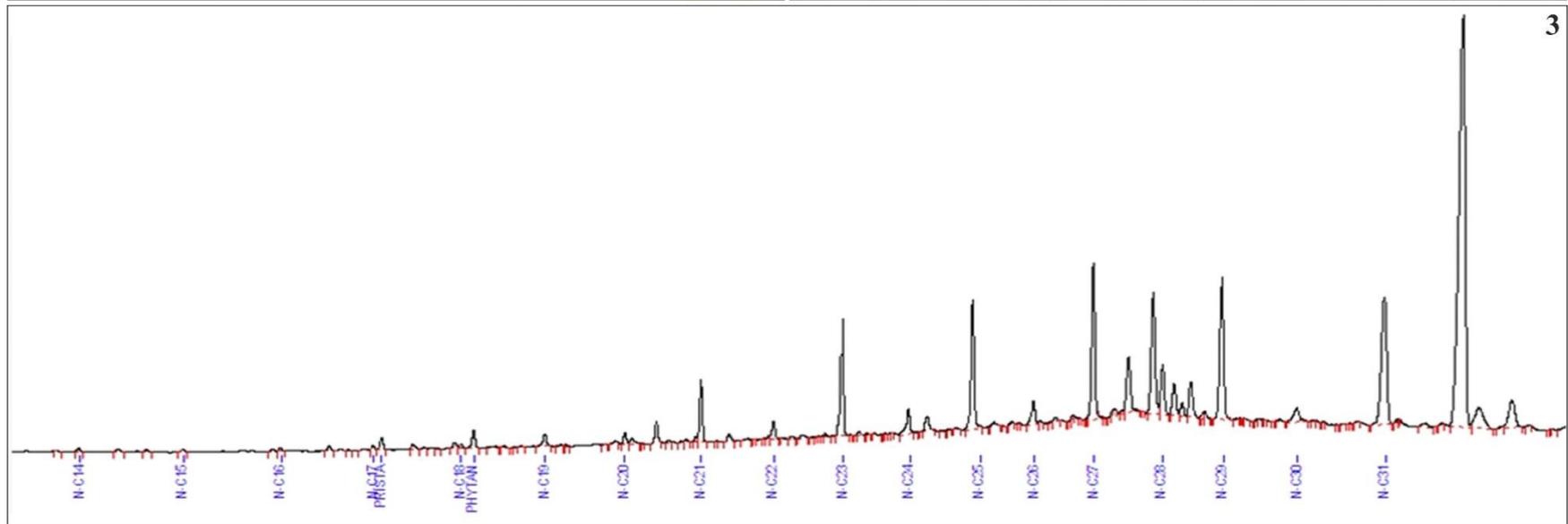
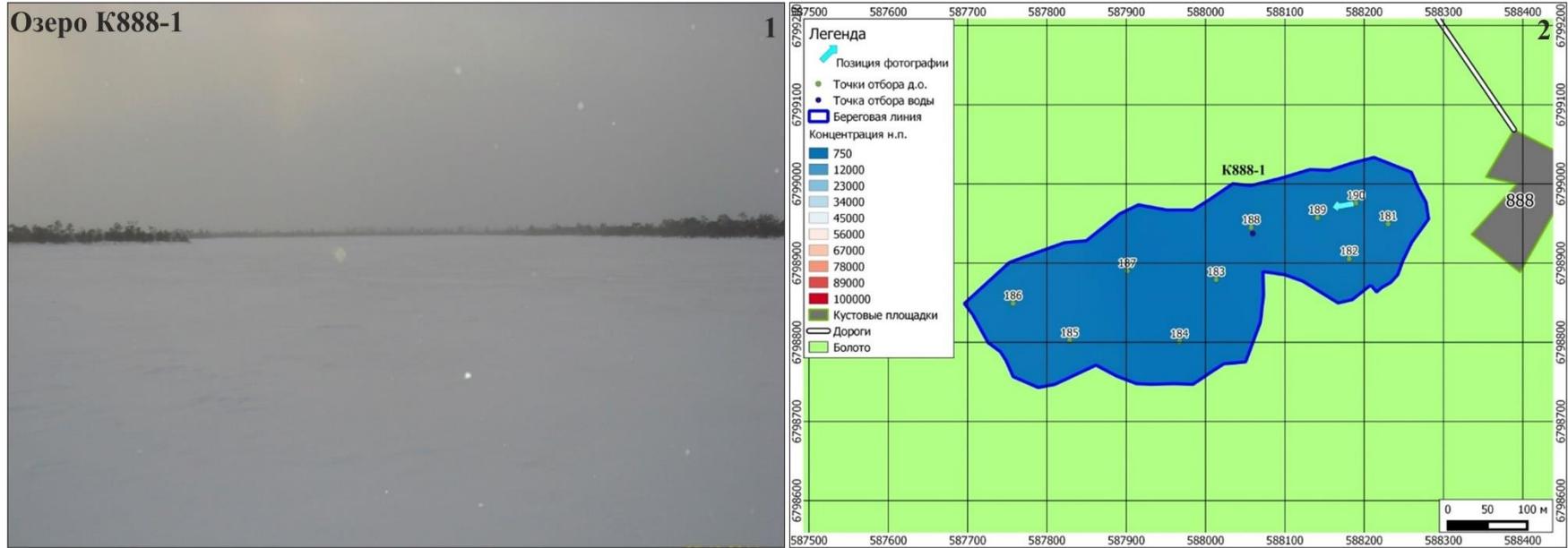
Озеро K2161-3



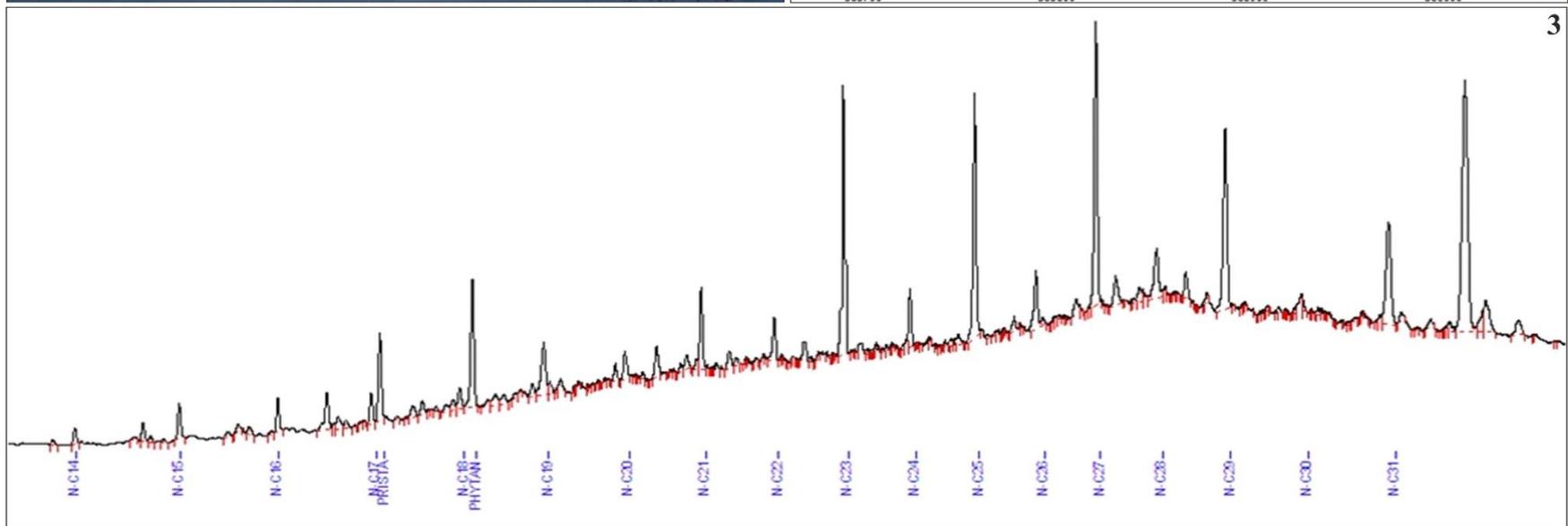
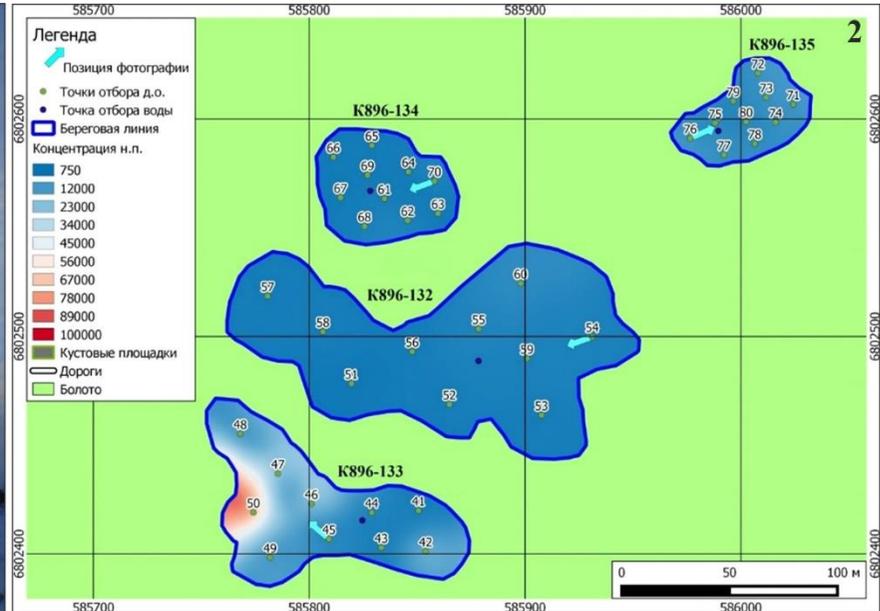
1



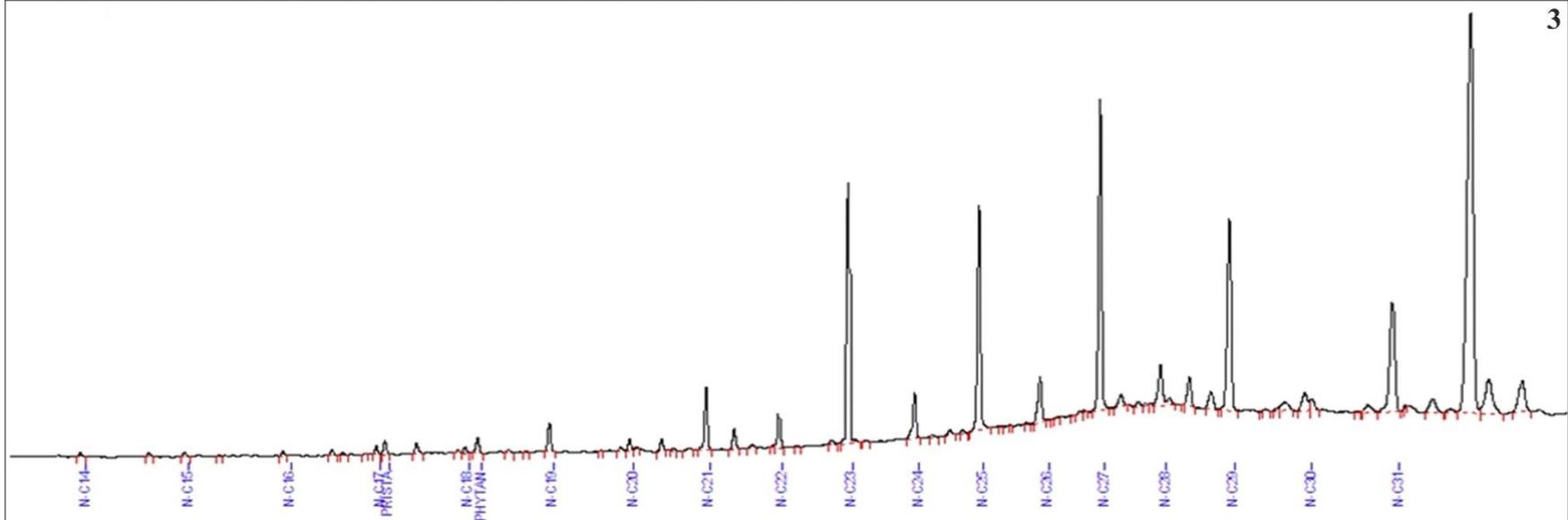
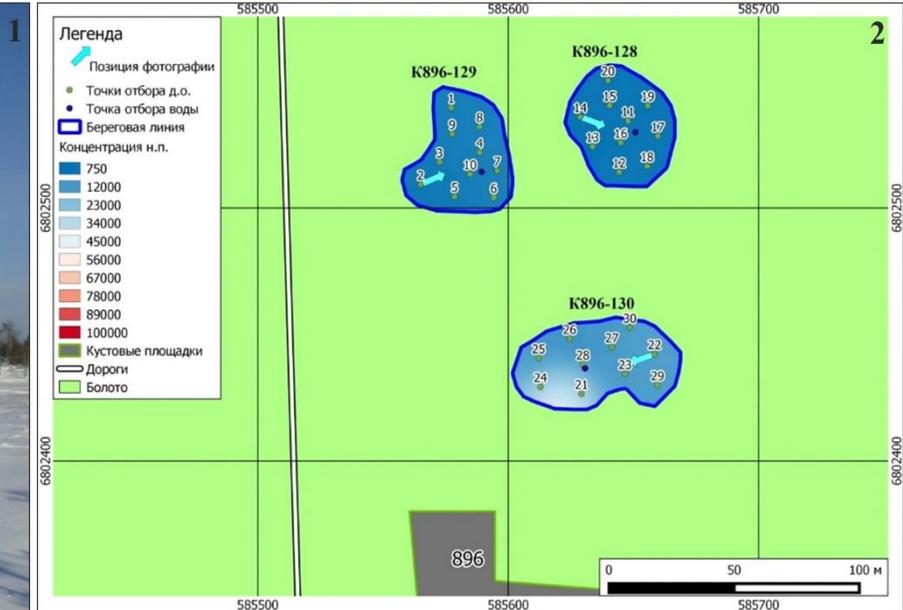
Озеро К888-1



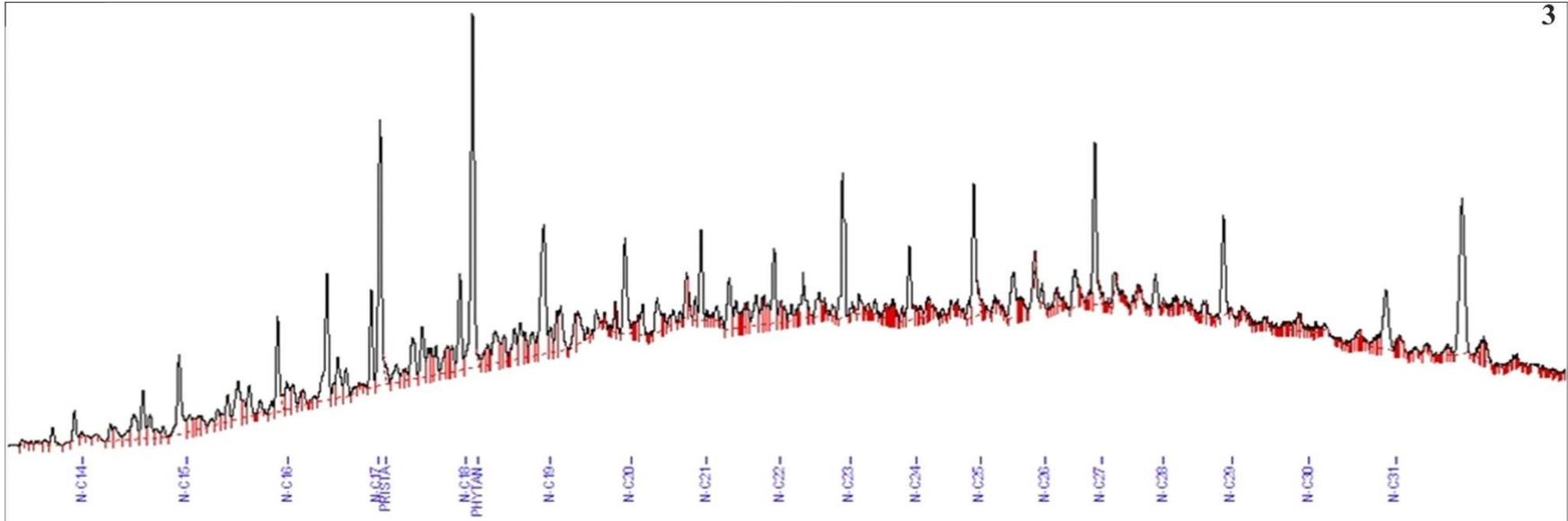
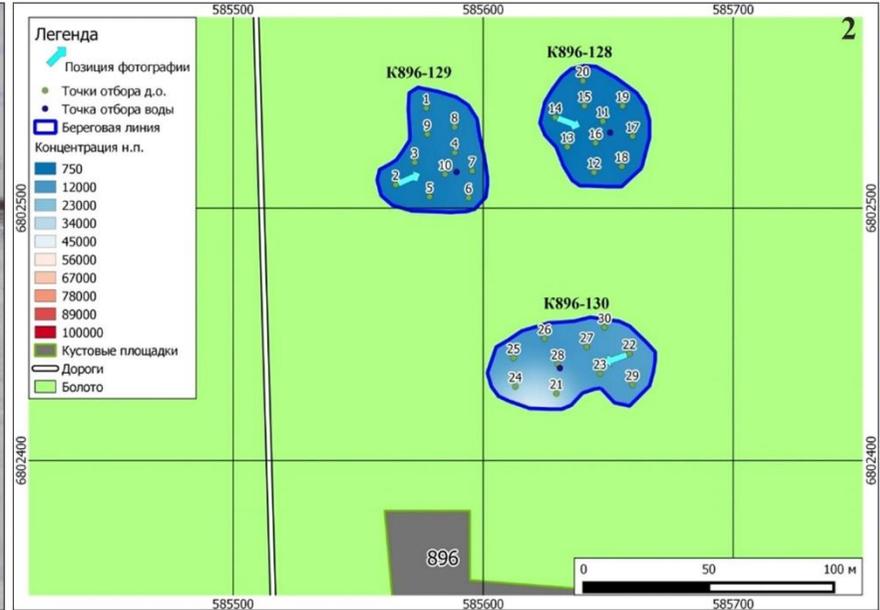
Озеро К896-133



Озеро К896-128



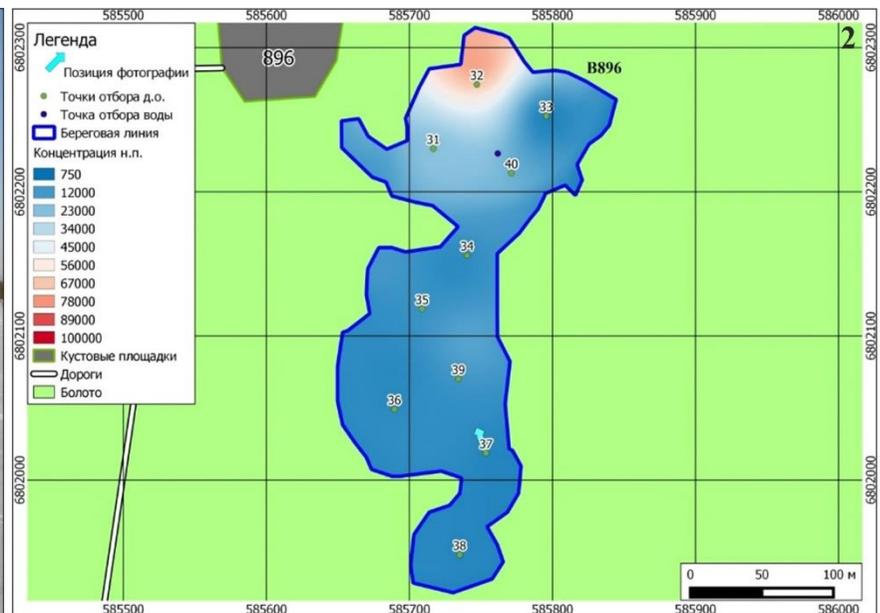
Озеро К896-130



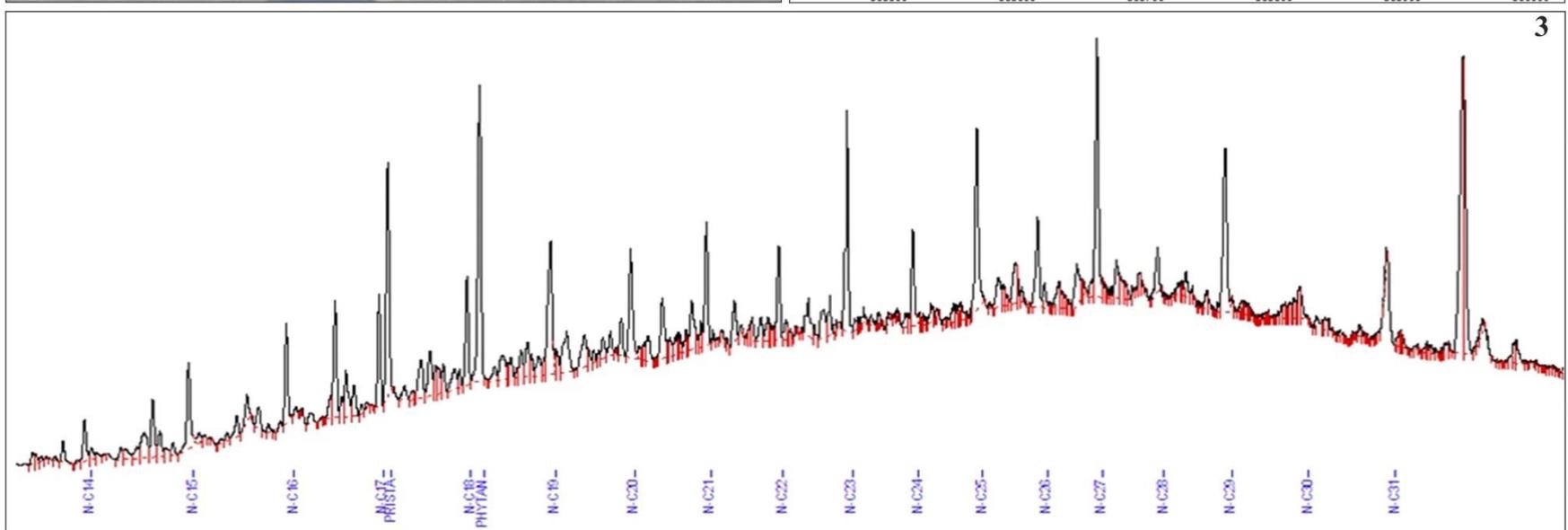
Озеро К896



1



2

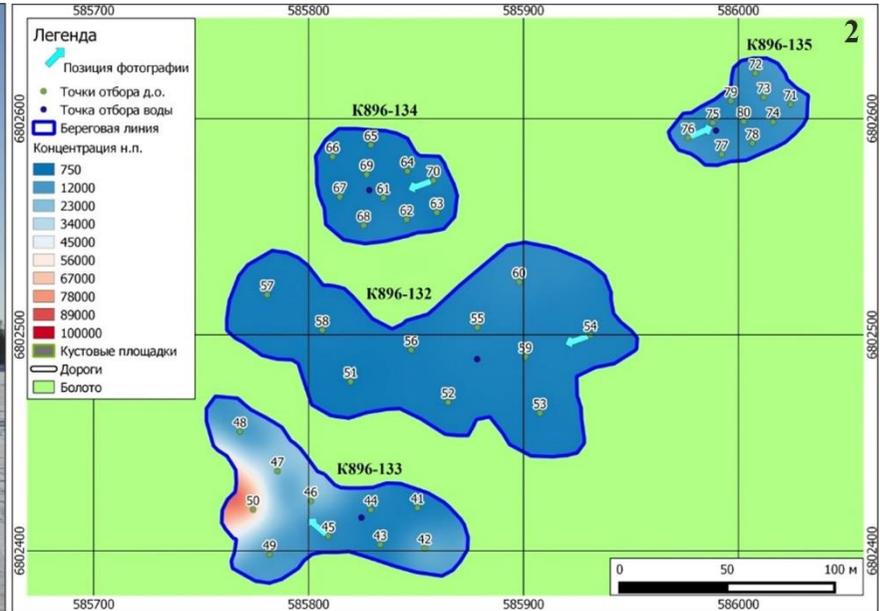


3

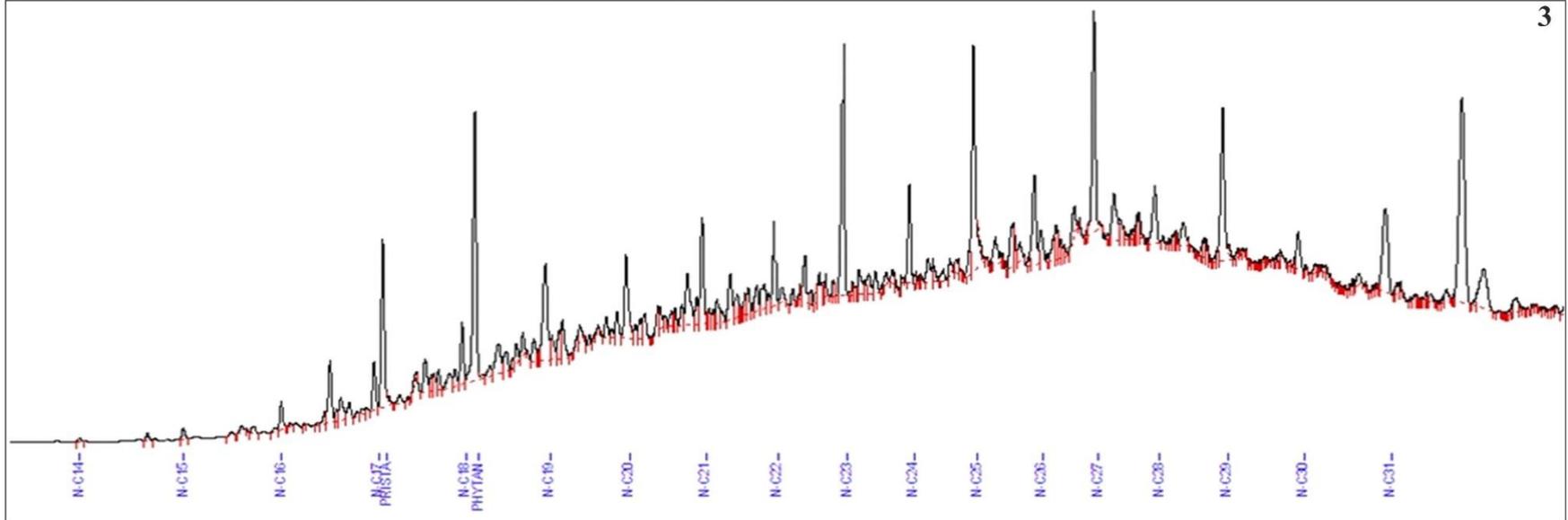
Озеро К896-135



1

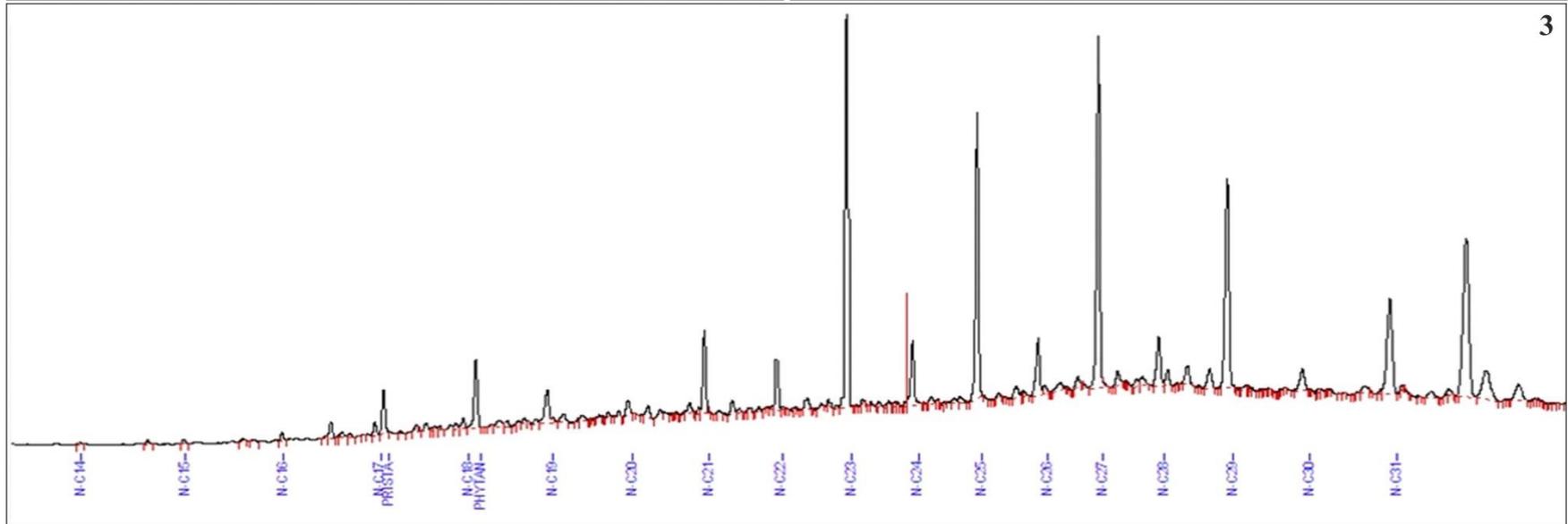
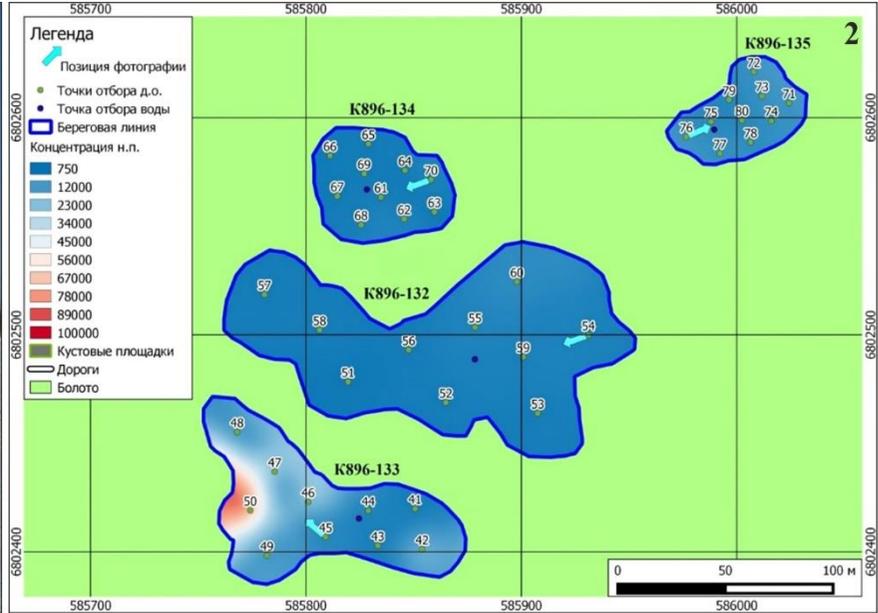


2

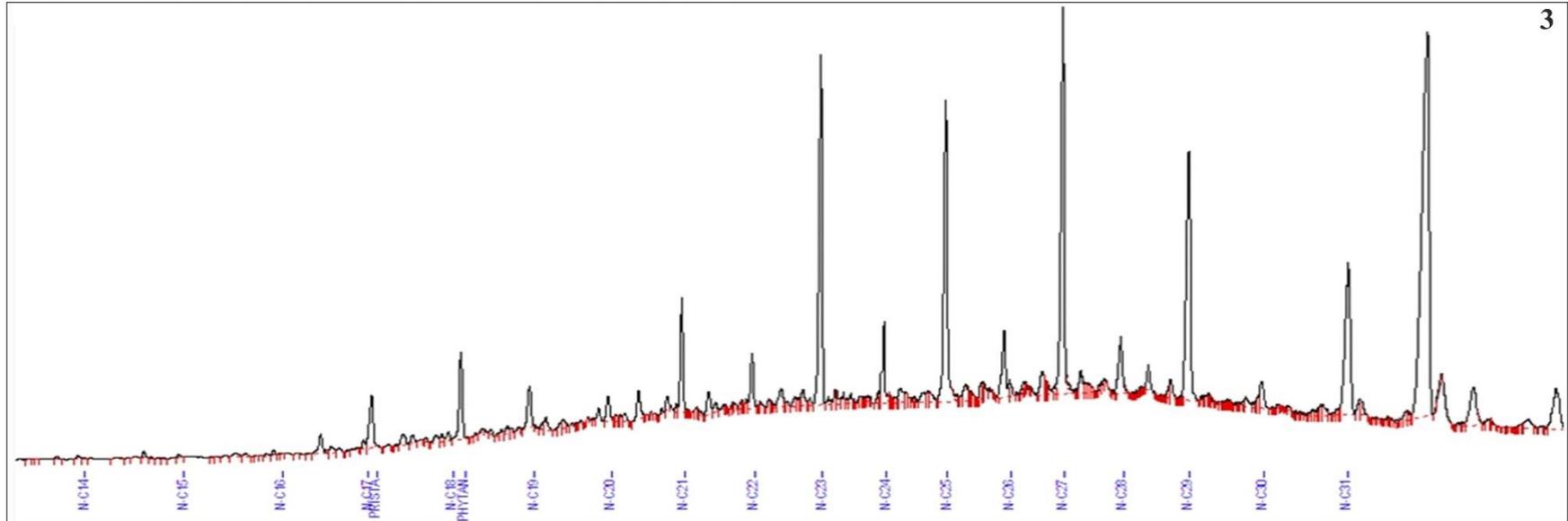
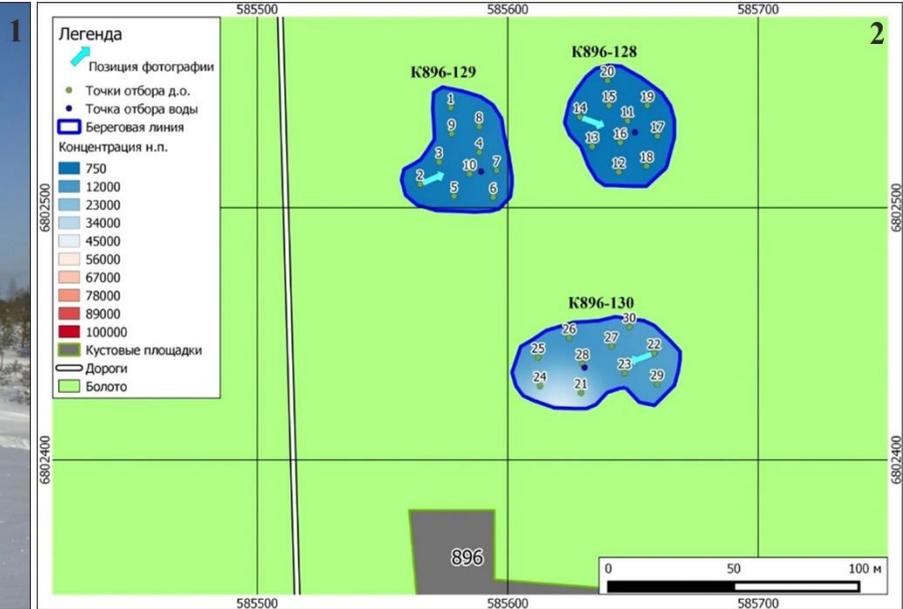


3

Озеро К896-134



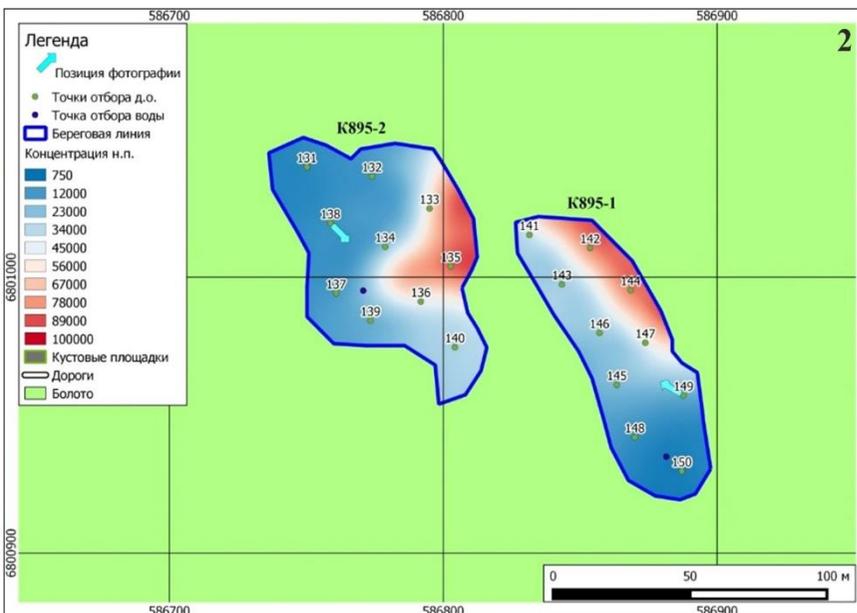
Озеро К896-129



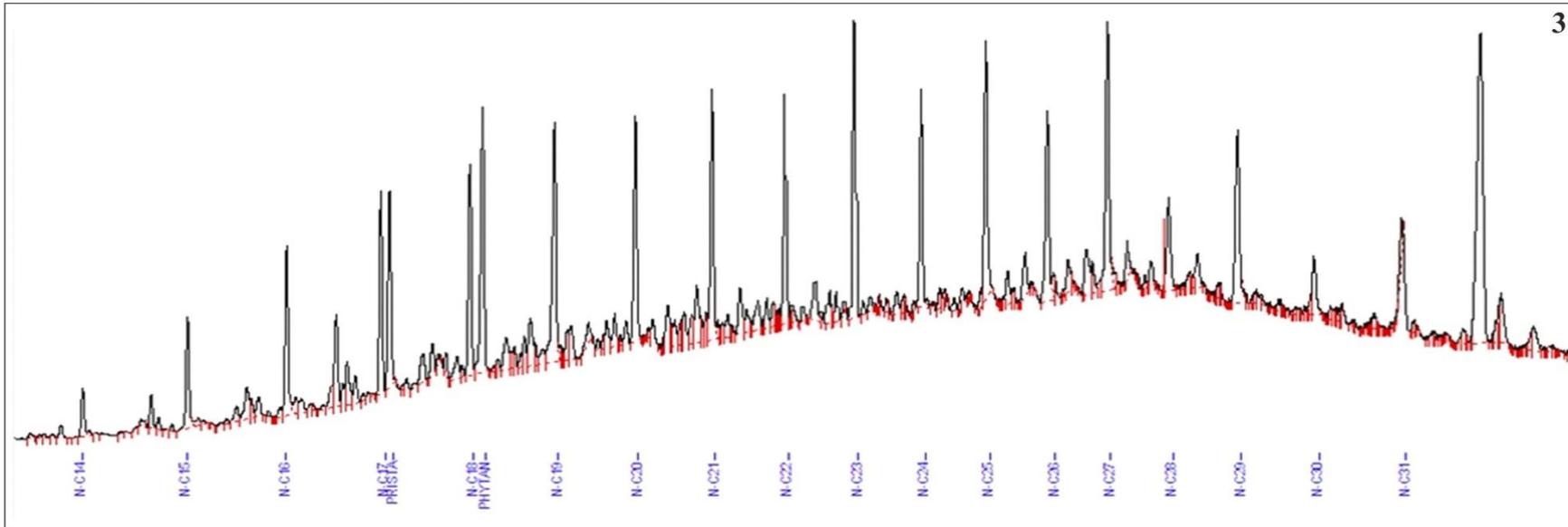
Озеро К895-2



1

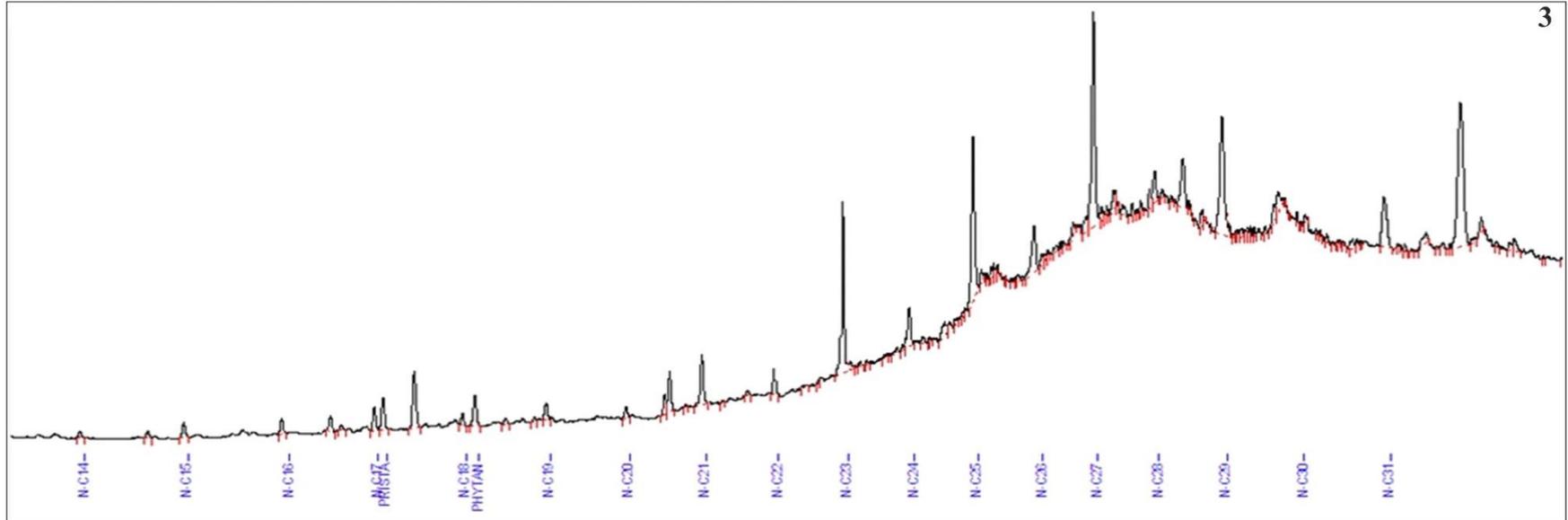
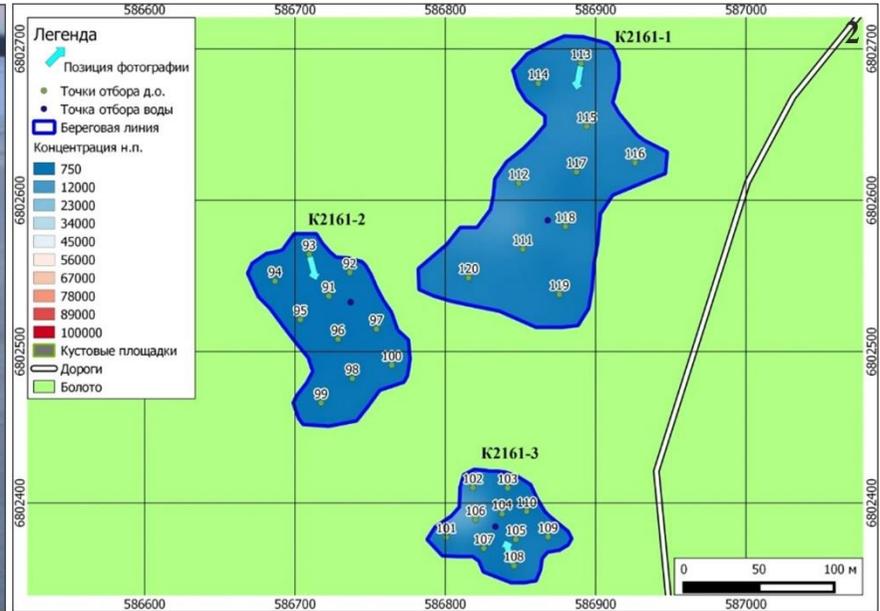


2



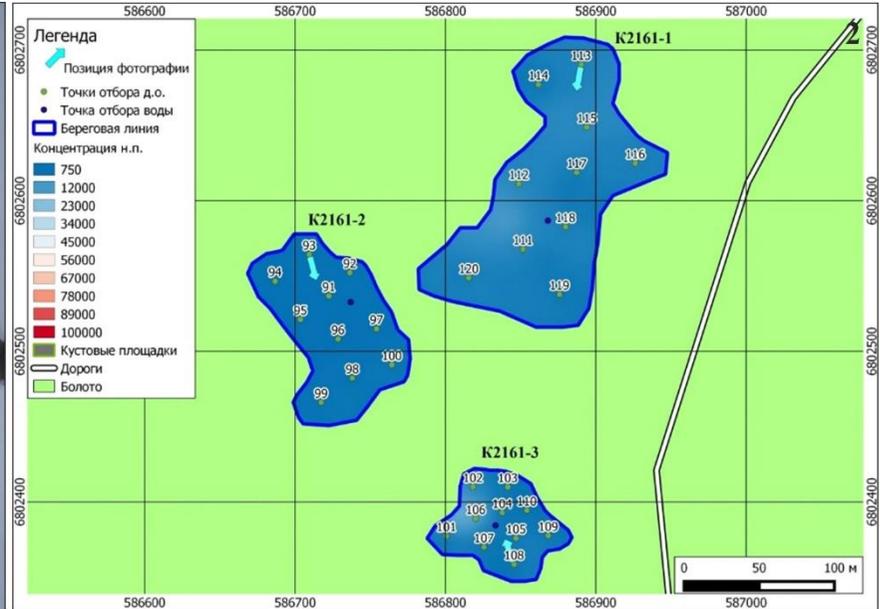
3

Озеро K2161-2

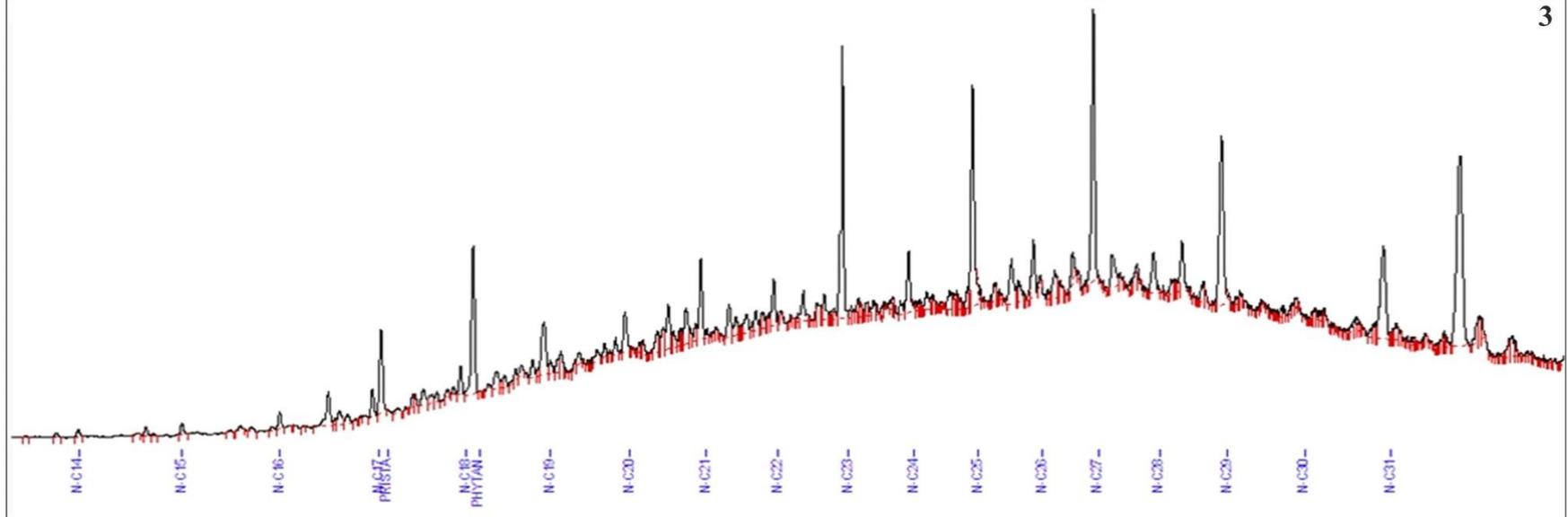


Озеро K2161-1

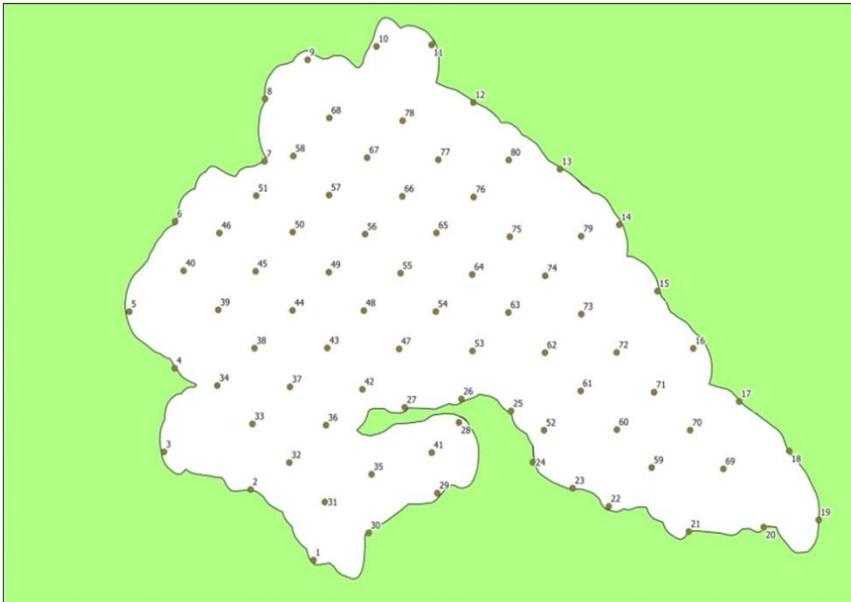
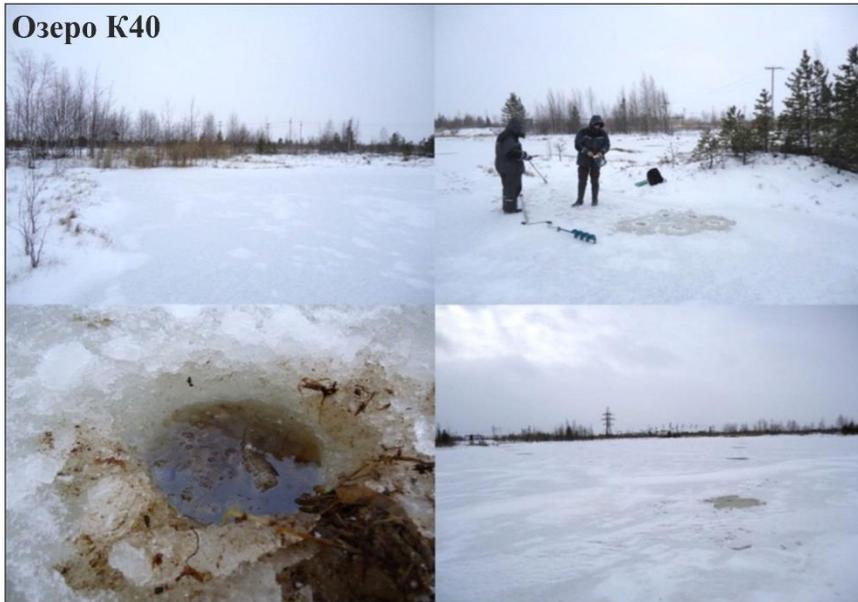
1



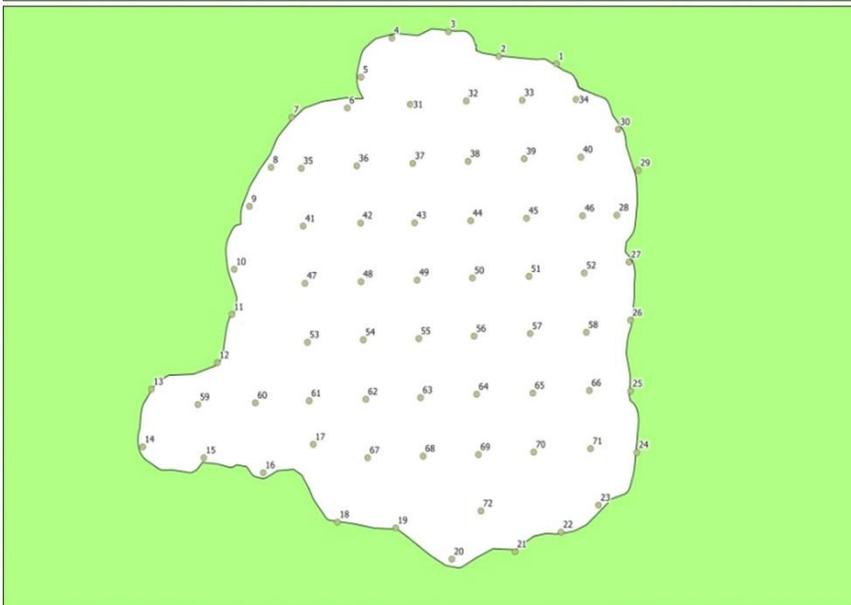
3



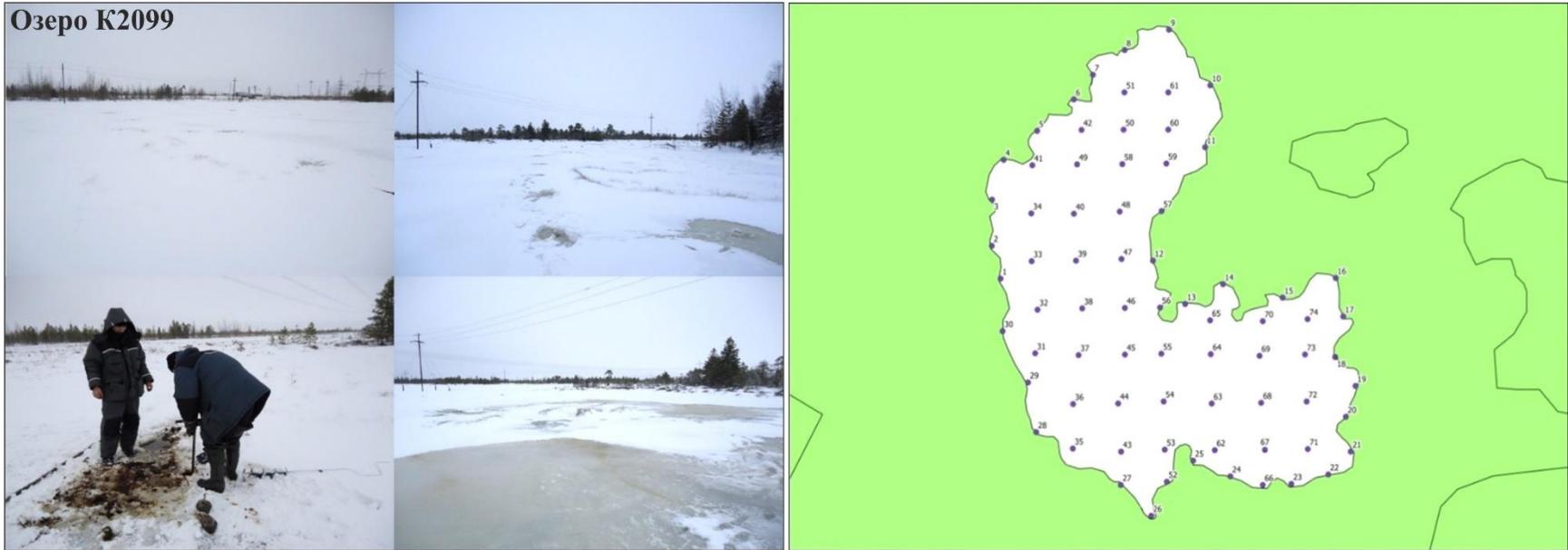
Озеро К40



Озеро К1289



Озеро К2099



Приложение Д

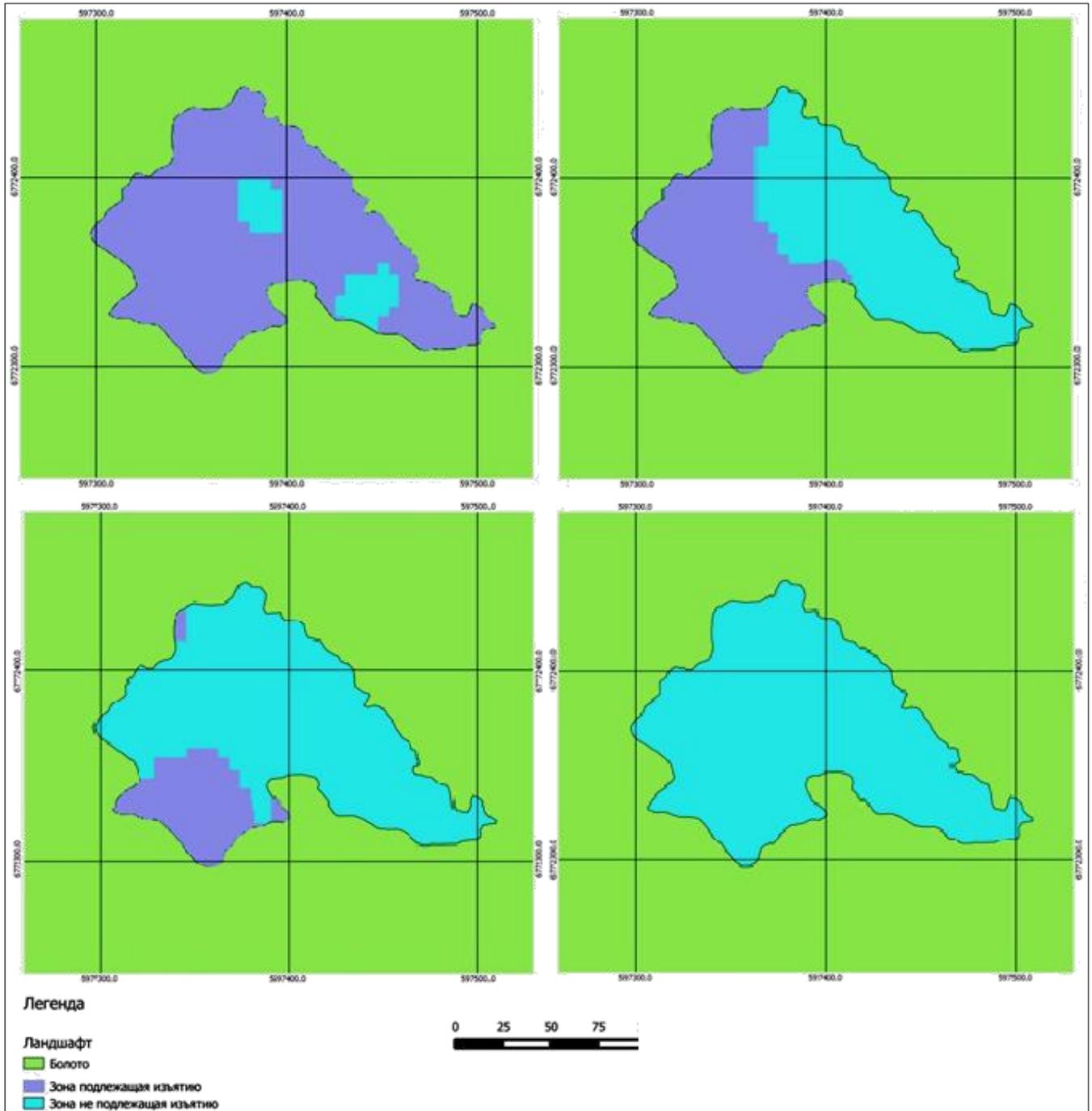


Рисунок Д.1 – Картина распределения донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке в слое 0-25, 25-50, 50-75, 75-100 см донных отложений озера К40

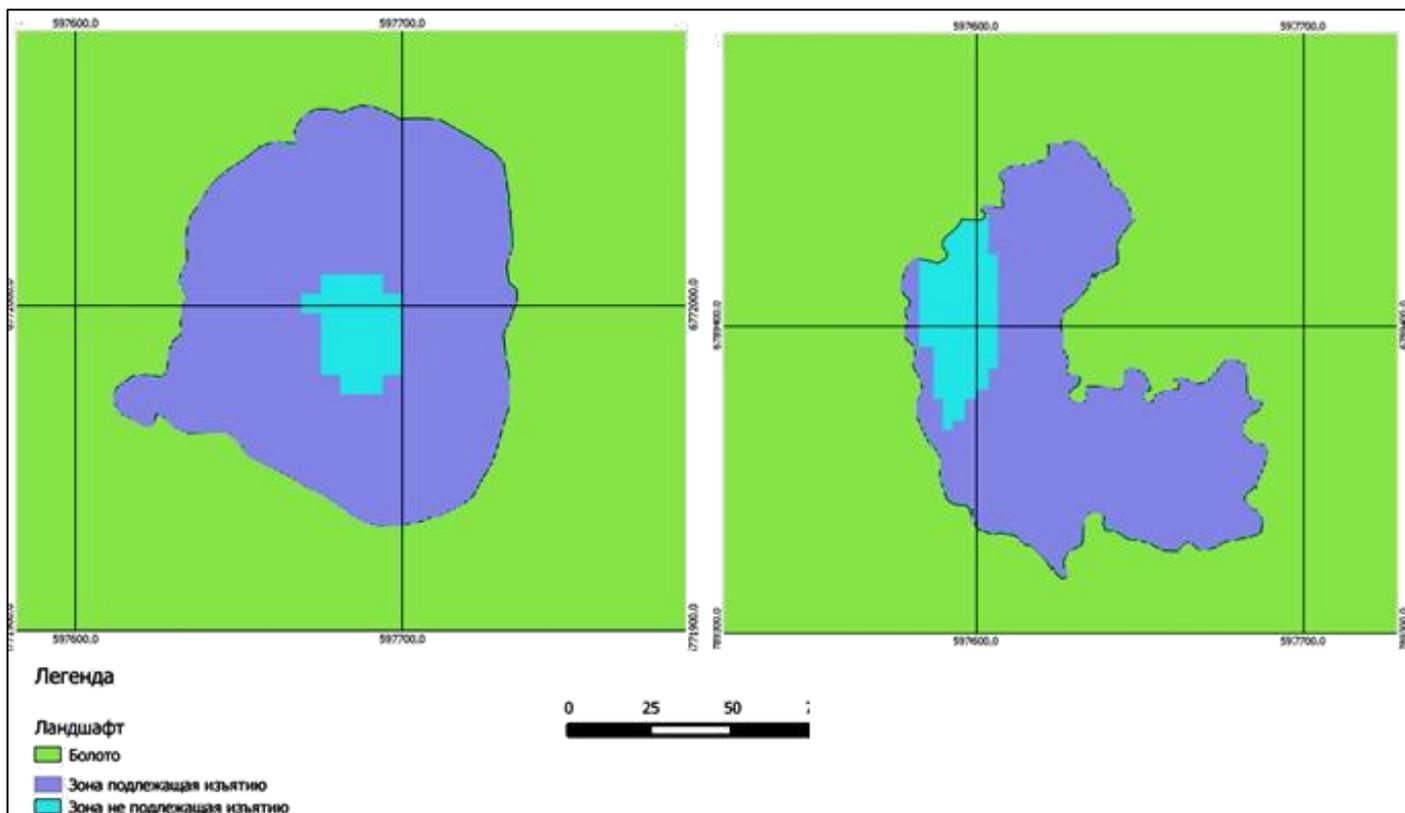


Рисунок Д.2 – Картина распределения донного техногенного нефтяного загрязнения, подлежащего срезке в слое 0-25 см донных отложениях озера К1289 и К2099

Приложение Е

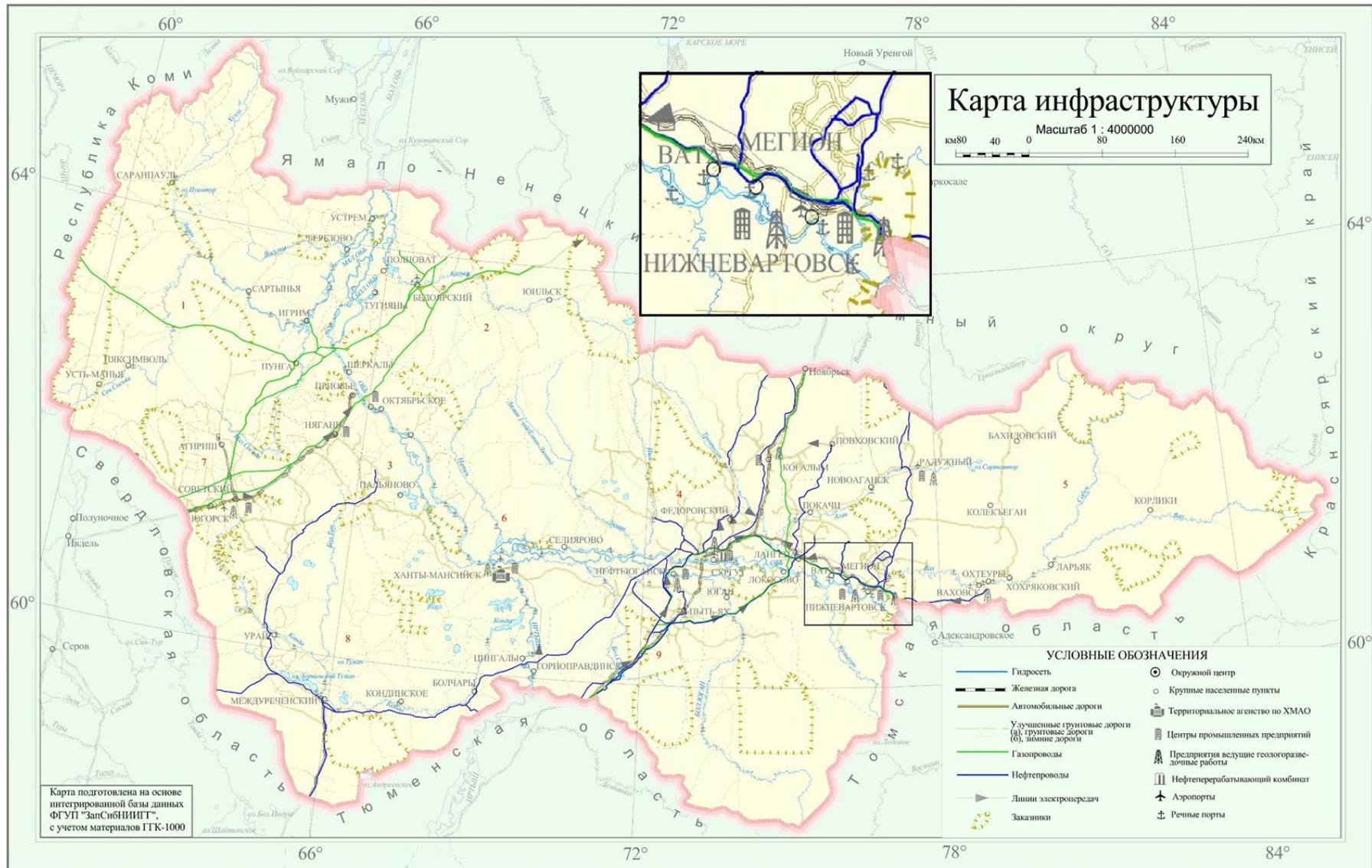


Рисунок Е.1 – карта инфраструктуры ХМАО-Югры

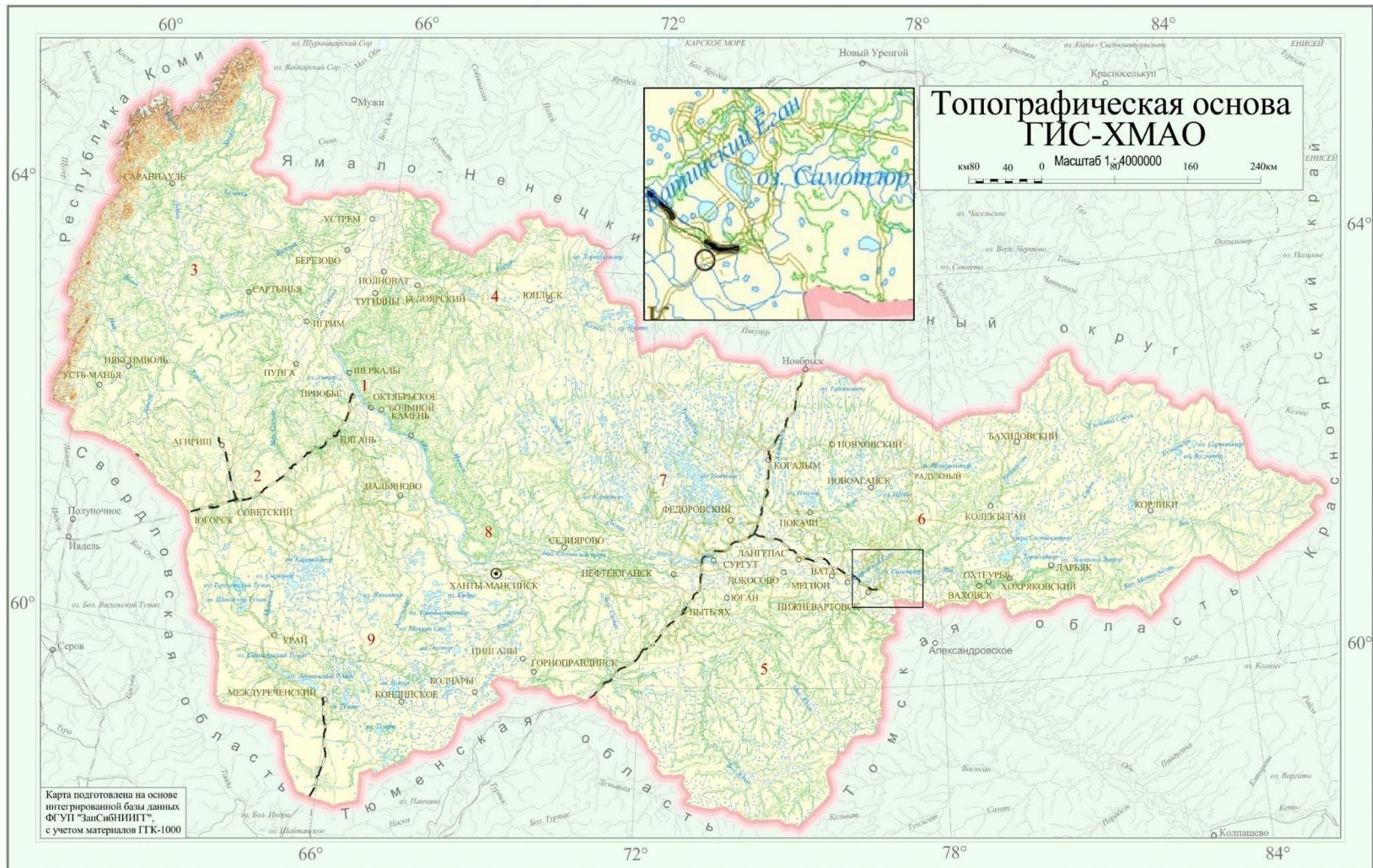


Рисунок Е.2 – топографическая основа ГИС-ХМАО

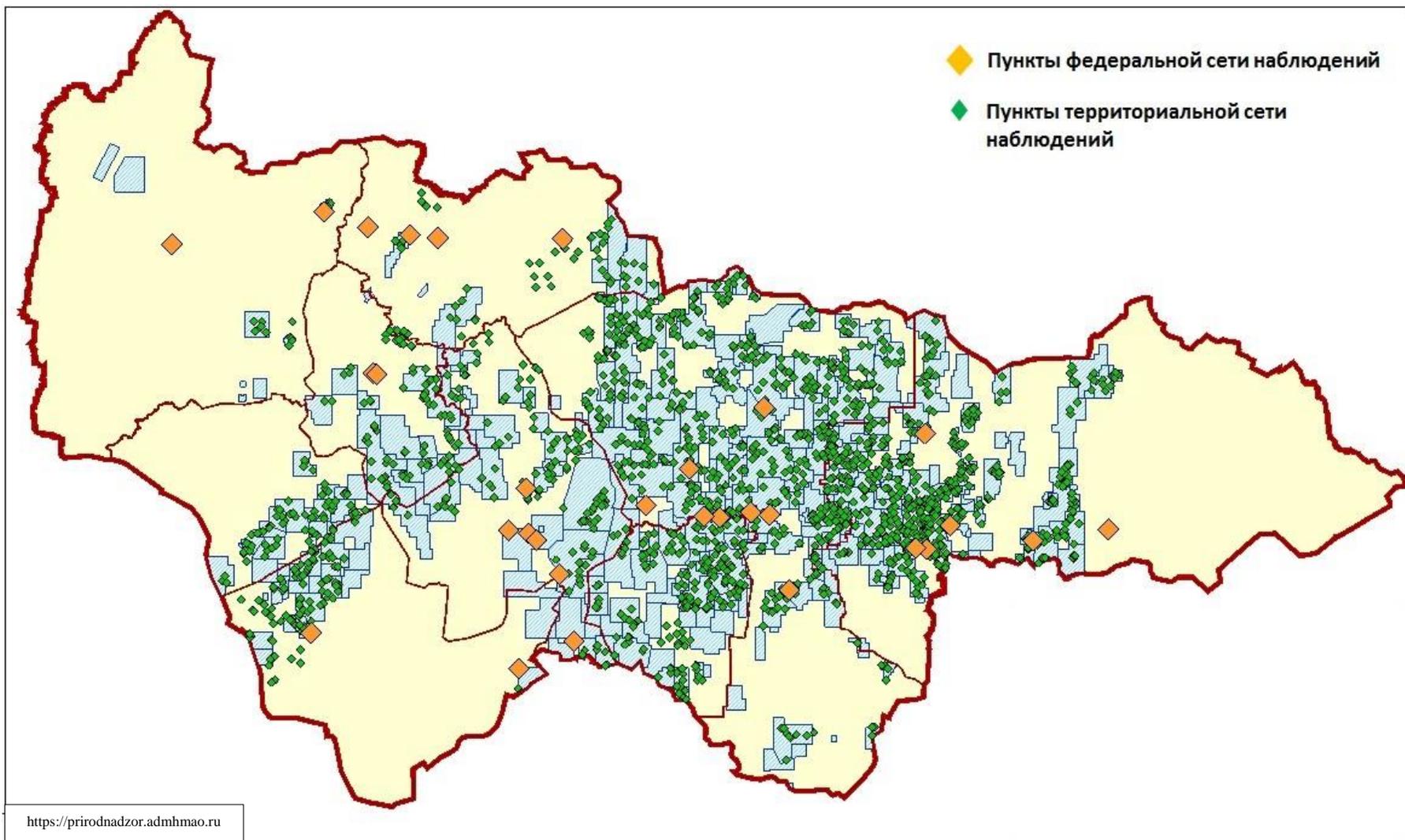


Рисунок Е.3 – пункты мониторинга поверхностных вод на территории автономного округ