

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНГТ СО РАН,
доктор технических наук,
профессор

И.Н. Ельцов
20 декабря 2019 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу **Минаева Николая Дмитриевича** «Оценка состояния загрязненных нефтью и нефтепродуктами поверхностных вод и донных отложений водных объектов на территории Самотлорского месторождения», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности **25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия**

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Югорский государственный университет» и посвящена рассмотрению одной из важнейших проблем современности – сохранению чистоты водных ресурсов, загрязнение которых реально стало угрожающим, особенно на урбанизированных территориях (в данном случае в зоне воздействия объектов нефтедобывающей отрасли).

Исследования, проведенные по теме диссертации с этих позиций, являются весьма актуальными и заслуживающими внимания.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и шести приложений. Материал диссертации изложен на 180 страницах, иллюстрируется 18 рисунками и 34 таблицами. Список литературы насчитывает 185 наименований отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, связанная с изучением антропогенного влияния на водные экосистемы в районах добычи нефти и газа углеводородного загрязнения.

Автор в работе использует формулировку «...ориентировочный фоновый диапазон содержания нефтепродуктов техногенного происхождения...», употребление которой видится нам не совсем корректным, поскольку термин «фоновый» является синонимом слову природный и используется по отношению к объектам, не подверженным техногенному воздействию и находящимся на достаточном удалении от них (здесь и далее в тексте отзыва замечания и вопросы выделены курсивом).

Далее автор обозначает объекты исследования и предмет, в качестве последнего указывает «уровень техногенного нефтяного загрязнения». Формулировка также вызывает сомнение. *По отношению к предмету исследования в сочетании с аспектом, который автор хочет осветить в работе (в данном случае - уровень), правильнее употребить такие термины, как: процессы, факторы, закономерности, механизмы, причины, особенности и т.д.*

Отмечен вклад различных исследователей в решение изучаемой проблемы, определена цель и поставлены задачи для ее решения. Рассмотрены научная новизна, практическая значимость выполненной работы, методология и методы исследований.

Неясным осталось личное участие автора в сборе фактического материала. Была проделана обширная работа, и, если автор принимал непосредственное участие в исследовании озер и отборе проб, следовало бы акцентировать на этом внимание.

Степень решения поставленных автором задач сформулирована в четырех защищаемых положениях, которые, в целом, достаточно обоснованы. Далее автор приводит степень

достоверности полученных результатов и соответствие диссертации Паспорту научной специальности.

Результаты исследований по теме диссертации апробированы на конференциях, опубликованы в 13 работах, в том числе 5 - в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ и в 1 патенте на изобретение.

В 1-ой главе «Литературный обзор» рассмотрены: современное экологическое состояние водных объектов отдельных гидрографических районов Российской Федерации; типизация исследований донных отложений озёр России и Западной Сибири; классификации донных отложений озёр; характеристика основных классов УВ; рассматривается проблема определения нефтяных загрязнений донных отложений водных объектов; методы мониторинга нефтяных загрязнений донных отложений водных объектов; способы рекультивации и восстановления техногенно нефтезагрязнённых озёр.

Изучена проблема определения нефтяных загрязнений донных отложений водных экосистем, связанная с отсутствием нормативно закреплённого методического обеспечения с чётко обозначенными химическими структурами и количественными соотношениями, гарантирующими однозначный ответ на вопрос о происхождении УВ в воде и донных отложениях.

На основании анализа возможностей существующих методов очистки воды и донных отложений от НУВ сделан вывод, что на сегодняшний день имеется насущная потребность в разработке более эффективных технологий очистки водоёмов от этого вида загрязнения.

Во 2-ой главе «Характеристика объектов и методов исследования» представлены: физико-географическое описание района, климат, основные источники загрязнения исследованных озёр и методы исследования.

В разделе «Методы исследования» автор подробно описывает методику отбора проб природных образцов, а также методику и условия проведения аналитических работ. В тексте фигурирует неточности: «для установления ориентировочного фоновый уровня нефтепродуктов» (стр. 66). Также осталось непонятным, как и по какой методике выбирались типичные озера, не подвергавшиеся техногенному воздействию, по которым и был установлен этот ориентировочный фон содержания нефтепродуктов в донных отложениях. Стоит отметить, что содержание нефтепродуктов важно изучать не только в донных отложениях, но также и в самих водах, в которых нефть способна накапливаться в виде истинных и коллоидных растворов.

В главе 3 «Результаты и их обсуждение» автор описывает полученные данные по содержанию нефтепродуктов техногенного происхождения в поверхностных водах и донных отложениях, их пространственное распределение в поверхностном слое донных отложений изучаемых озёр. На основе полученных данных составлены карты и реестр нефтезагрязнённых озёр. В данной главе также остается актуальным вопрос о методике выбора озёр, по которым были установлены фоновые природные концентрации нефтепродуктов. Нет описания, в какие периоды года отбирались пробы, и учитывали ли при этом роль поверхностного стока, проводилась ли какая-то статистическая обработка данных, ведь фоновые содержания основываются на определенной периодичности по сезонам или годам...

Автор приводит данные по содержанию нефтепродуктов в донных отложениях только для объединённых проб (таблица 3.1) – что значит «объединённая проба»? Нет никакого описания исходных результатов по всем анализам. Расчётные данные по содержанию нефтепродуктов техногенного (нефтяного) происхождения в объединённых пробах донных отложений, приведенные в таблице 3.2, также вызывают вопросы: По какой причине автор берет за фоновые содержания нефтепродуктов именно 4 г/кг, ведь ранее он писал о том, что «ориентировочные фоновые значения от 0,6 до 4,7 г/кг», опять же по тексту не понятно, проводилась ли какая-то статистическая обработка полученных данных. На рисунках 3.2 нет размерности содержания нефтепродуктов - мг/кг. Данный

рисунок сразу вызывает вопрос: с чем связаны максимальные содержания нефтепродуктов в северной части озера? Возможно, это связано с понижением рельефа и влиянием поверхностного стока? Или толщиной торфа, слагающего берега и дно озера? В таблице 3.5 содержание нефтепродуктов в поверхностной воде дано как «Массовая доля НП в мг/дм³», но массовая доля дается в %. Логично было бы описать содержание нефтепродуктов как в водах, так и в донных отложениях в одной таблице – данное представление было бы более наглядным и информативным. Представленные далее таблицы 3.6 – лучше было бы не выносить данную информацию в таблицу, а заменить текстом в одно предложение; таблицы 3.8 и 3.9 следовало бы объединить в одну; таблица 3.10 «Результаты ранжирования озёр по занимаемой площади» - корректнее было бы назвать данную таблицу «Распределение/ранжирование озёр по площади водного зеркала».

Далее по тексту главы автор указывает на то, что «... 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». В таблице 3.11 даны концентрации Ni, V и нефтепродуктов в донных отложениях третьего слоя озера К40, относящегося к третьему высоко загрязнённому итоговому рангу по результатам ранжирования обследованных водных объектов. Более презентабельно было бы представить эти данные по всем исследуемым слоям донных отложений загрязнённого озера и для контраста привести данные по содержанию этих же показателей в слоях донных отложений «чистого» озера. На представленных графиках (рисунок 3а,б) приведены зависимости содержания никеля и ванадия от общей концентрации нефти для верхнего слоя донных отложений в озере К40. Как следует из рисунка, прослеживается корреляционная зависимость этих двух параметров, подтверждаемая удовлетворительным значением величины достоверности аппроксимации. С увеличением глубины залегания загрязнённых донных отложений данная тенденция сохраняется. Однако, содержание нефтепродуктов в донных отложениях с глубиной уменьшается, что вызывает логичный вопрос: как установить, что источником Ni и V является именно нефть, а не почвы, породы, торф и т.д.? В литературе, в том числе и в работе Т.И. Моисеенко (Моисеенко и др., 2012) на основе экспериментов и расчетов приведены наиболее характерные ряды активности металлов в процессах комплексообразования с гумусовым веществом природных вод, которыми обогащены исследуемые озерные воды. Общая закономерность в распределении активности ионов металлов к связыванию с органическими лигандами гумусовых веществ следующая: Fe>Cu>Al>Zn>Cd>Pb>Ni>Co>Mg>Ca>Cr>Mn>Sr (Моисеенко и др., 2012). Возможно, для подтверждения своих выводов стоило провести дополнительные исследования по выделению тех же порфиринов, и с ними провести корреляцию данных элементов, чтобы снять вопросы о миграции, накоплении и истинных источниках Ni и V.

Далее по тексту автор указывает на то, что «Согласно данным, порядка 50 % УВ в природных водах ХМАО-Югры имеет органогенное происхождение и лишь вторая половина приходится на УВ техногенного происхождения». Вся нефть – имеет органогенное происхождение, в данном случае автору следовало бы употреблять природное и антропогенное.

В данном разделе автор приводит характеристику исследованных водных объектов. В качестве замечания следует отметить, что автор характеризует площадь озера в гектарах (0,41 га, стр. 87) – в гидрологии площадь озер измеряется м² и называется площадью водного зеркала. В описании объектов следовало бы добавить такие пункты как наличие водной растительности и какими отложениями представлены берега и дно озера

(торф/песок/глины), данная информация важна для характеристики органического вещества как в водах, так и в донных отложениях.

Далее по тексту автор указывает на, что «нефть и нефтепродукты являются приоритетными загрязняющими веществами вод ХМАО-Югры, в частности Нижневартовского района на территории Самотлорского месторождения» - не корректное использование слова «приоритетные», лучше было бы использовать слово «преобладающие». Даются рекомендации по периодичности отбора проб при организации системы мониторинга: не реже одного раза в квартал, и обязательно в период снеготаяния (раз в две недели). В качестве наиболее оптимального метода для изучения техногенного нефтяного загрязнения автор предлагает использовать метод ГХ-МС. Разработана и представлена (рисунок 3.6) схема гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения в донных отложениях озёр в районах нефтедобычи.

В результате исследования нефтезагрязнённых озёр автором 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. 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 – но в виде аэрозолей мигрируют не только частички почв, пород, но и металлы, которые точно также могут накапливаться на пленке нефти (работы Моисеенко Т.И., Шевченко В.П.). Вот еще один вопрос к размышлению об использовании «металлических маркеров» и их источниках.

По тексту имеются грамматические и орфографические ошибки, приводятся неграмотные формулировки.

Остаются открытыми вопросы к разделу исследований методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС) и замечания по выбору группы веществ – «индикаторов» техногенного нефтяного загрязнения. Отметим пять:

1. *Существующая практика идентификации любого соединения подразумевает определение состава и строения неизвестного соединения. Что подразумевает хромато-масс-спектрометрическое определение «идентификация в сопоставлении с образцом нефтезагрязнения – обнаружен/не обнаружен»? Это методическая разработка авторов?*

2. *Из работы не понятно, как именно идентифицировали индикаторы – нефтезагрязнения. Почему-то нет ни одной хроматограммы выбранных в качестве «индикаторов» алкилбензолов и алкилфенантронов по результатам ГХМС. Для n-алканов приведены только хроматограммы ГХ.*

3. *Известно, что высокомолекулярные алкилбензолы C₁₂–C₃₂ (особенно с цепями нормального строения) в водную фазу практически не переходят, что согласуется с понижением растворимости веществ в воде при уменьшении полярности их молекул. Нефтяные соединения оказываются в донном осадке после их «перехода» в водную фазу, а затем уже осаждаются на дне водоема. Почему именно эти углеводороды были выбраны в качестве главных «индикаторов»?*

4. *Из всей суммы нефтяных ароматических УВ в раствор наиболее легко переходят биароматические соединения (нафталины, бифенил). Причем наиболее полно (с большим набором изомеров и гомологов) в воде растворяются алкилнафталины: нафталин, 2- и 1-метилнафталины, все изомеры диметилнафталинов, триметилнафталины. Их распределение в каждом конкретном случае повторяет таковое, наблюдаемое в исходной нефти. Среди триароматических УВ в воду переходит сам фенантрен и в следовых количествах метилфенантроны. Почему же тогда в качестве дополнительного*

подтверждающего индикатора нефтяного загрязнения выбраны алкилфенантрены состава C15-C17?

5. *В водную фазу хорошо переходят УВ, содержащие N,S,O. По-видимому, количество переходящих в водный раствор соединений определяется не абсолютным содержанием в нефти, а строением их молекул. Идентифицировали по данным ГХМС другие соединения, кроме указанных среди «индикаторов»? Какие именно? И почему они были отвергнуты как не информативные?*

6. *При исследовании влияния добавления к нефти различных агентов (н-гексан, циклогексан и т.д.) на ее плотность, автор указывает на наличие в исследуемой нефти не менее двух групп асфальтенов различного состава. Следовало бы использовать принятые в научной литературе обозначения данных фракций асфальтенов: А1 (структура типа континент, обогащенная ароматическими фрагментами и выпадающая в осадок в первую очередь) и А2 (структура типа архипелаг с меньшей ароматичностью, осаждающаяся при добавлении к нефти максимального количества алифатического реагента). Предположение о наличии объемной сетки, формируемой асфальтенами, требует серьезного подтверждения, ведь их способность к самоассоциации и «захвату» компонентов нефти при образовании надмолекулярных структур давно известна, однако их поведение при этом весьма неоднозначно и порой противоречиво.*

7. *Способ очистки водоемов от нефтяных загрязнений, представленный в диссертации, предполагает осаждение высокомолекулярной части нефти на дно и извлечение из донных отложений растворимых в алифатических агентах веществ. Однако основную угрозу для экологии представляют смолисто-асфальтеновые вещества, содержащие в своей структуре максимальные количества ароматических фрагментов, гетероатомов и металлов нефти. В связи с этим смолы и асфальтены крайне сложно поддаются микробальному окислению аборигенной микрофлорой в отличие, например, от алифатических углеводородов. Какие меры предприняты или должны быть предприняты для удаления смолисто-асфальтеновых осадков из донных отложений?*

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития соответствующей отрасли науки

Проводимые исследования вносят несомненный вклад в экологическую гидрохимию районов добычи нефти и газа. Практическая и теоретическая значимости не вызывают сомнений. Основные достижения можно выделить следующие:

- Установлены фоновые содержания нефтепродуктов в озерах на территории Самотлорского месторождения для последующей оценки загрязнения техногенными УВ.
- В качестве маркеров техногенного углеводородного загрязнения озёр с торфяными донными отложениями предложено использовать соотношения концентраций V/Ni.
- Разработана и обоснована схема гидрохимического мониторинга техногенного нефтяного загрязнения донных отложений озёр в районах нефтедобычи.
- Предложен способ очистки донных отложений и даны рекомендации по рекультивации и восстановлению техногенно нефтезагрязнённых озёр.

Полученные результаты (согласимся с автором) могут быть использованы профильным департаментом субъекта для оценки антропогенного влияния и уровня загрязнения донных отложений водных экосистем региона, а также для разработки регионального норматива предельно-допустимого уровня содержания нефти и нефтепродуктов на территории Югры, кроме того для расчёта допустимых критических нагрузок НУВ на эти объекты соответствующими подразделениями нефтедобывающих компаний, которые отвечают за выполнение и контроль экологических нормативов при добыче. Предложенный автором метод очистки донных отложений техногенно нефтезагрязнённых озёр и критерии допустимой нагрузки водных объектов в зоне воздействия предприятий нефтедобывающей

отрасли могут быть успешно использованы недропользователями не только на исследованной территории, но и в соответствующих регионах нефтегазодобывающей отрасли Российской Федерации.

Заключение

Несмотря на высказанные многочисленные замечания, диссертация *Н.Д. Минаева* по совокупности признаков представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на данном этапе исследования. Защищаемые положения не вызывают сомнения в достоверности, хорошо аргументированы многочисленным фактическим материалом, результатами аналитических исследований и статистических расчетов. Используя системный подход к решению поставленных задач на базе комплексных исследований, автором хорошо обоснованы выводы и рекомендации, которые имеют существенное значение, как в научном плане, так и для практической реализации. Автореферат отвечает содержанию диссертации.

Таким образом, диссертационная работа *Минаева Николая Дмитриевича* «Оценка состояния загрязненных нефтью и нефтепродуктами поверхностных вод и донных отложений водных объектов на территории Самотлорского месторождения» отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.27 – **Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия.**

Все авторы отзыва дают согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и дальнейшую их обработку.

Доктор геолого-минералогических наук,
зав.лабораторией гидрогеохимии и
геоэкологии

Кандидат геолого-минералогических
наук, снс лаборатории гидрогеохимии и
геоэкологии

Кандидат геолого-минералогических
наук, нс лаборатории гидрогеохимии и
геоэкологии

Кандидат химических наук, нс
лаборатории физико-химических
исследований керна и пластовых
флюидов



Лепокурова Олеся Евгеньевна

Иванова Ирина Сергеевна

Колубаева Юлия Викторовна

Корнеев Дмитрий Сергеевич

20.12.2019

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4, тел. (3822)492-163, E-mail: tomsk@ipgg.sbras.ru, сайт: www.ipgg.sbras.ru

Отзыв рассмотрен и утвержден на объединенном заседании лаборатории гидрогеохимии и геоэкологии и лаборатории физико-химических исследований керна и пластовых флюидов ТФ ИНГГ СО РАН 20 декабря 2019 г.