

## СТАТЬИ

УДК 504.55:622:504.43

DOI 10.17513/use.38322

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ  
НА ДОБЫВАЮЩИХ ТЕРРИТОРИЯХ УГОЛЬНОГО (КУЗБАСС)  
И НЕФТЯНОГО (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ,  
ХАНТЫ-МАНСИЙСКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ) РЕГИОНОВ****<sup>1</sup>Король И.С., <sup>1</sup>Чуйкина Д.И., <sup>1</sup>Мухортина Н.А., <sup>1</sup>Домрочева Е.В.,  
<sup>2</sup>Тимшанов Р.И., <sup>2</sup>Сальникова Ю.И.**<sup>1</sup>*Томский филиал ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука»**Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, e-mail: irinakorol@yandex.ru;*<sup>2</sup>*Западно-Сибирский филиал ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики**имени А.А. Трофимука» Сибирского отделения Российской академии наук, Тюмень,**e-mail: timshanovri@ipgg.sbras.ru*

Цель исследования – изучение состава полиароматических углеводородов в подземных водах на добывающих территориях нефтяного и угольного регионов. Изучен состав полиароматических углеводородов в подземных водах пермских отложений Нарыкско-Осташкинской площади Кузнецкого угольного бассейна и апт-альб-сеноманских и атлым-новомихайловских горизонтов Западно-Малабалыкского, Унтыгейского и Федоровского нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлено, что суммарное содержание полиароматических углеводородов изменяется в интервале от 0,313 до 5,5597 мкг/л. Нефтяные подземные воды обогащены низкомолекулярными соединениями, представлены антраценом, фенантреном и замещенными нафталинами. Для подземных вод угольного бассейна отмечается преобладание высокомолекулярных полиароматических структур, среди которых доминируют дибенз[а,h]антрацен, флуорен и флуорантен. Определено содержание нормированных веществ нафталина и бенз[а]пирена в подземных водах. Концентрация нафталина во всех изучаемых образцах не превышает предельно допустимых значений – 10 мкг/л. Для образца Унтыгейского нефтяного месторождения и одной из проб с угольного бассейна содержание бенз[а]пирена превышает предельно допустимые концентрации 0,01 мкг/л в 2 раза, что может указывать на антропогенный вклад в состав полиароматических углеводородов. Подтверждена взаимосвязь минерализации и концентрации полиароматических углеводородов в подземных водах добывающих нефтяных и угольных бассейнов. Полученные данные требуют дальнейшего изучения и систематизации, вносят вклад в наши представления о составе растворенного органического вещества подземных вод.

**Ключевые слова:** Западная Сибирь, Кузбасс, угленосные и нефтяные отложения, растворенное органическое вещество, полиароматические углеводороды

*Работа выполнена в рамках проекта фундаментальных научных исследований Российской академии наук № 0266-2022-0016.*

**FEATURES OF THE COMPOSITION OF POLYAROMATIC  
HYDROCARBONS IN GROUNDWATER IN THE MINING AREAS  
OF THE COAL (KUZBASS) AND OIL (WESTERN SIBERIA,  
KHANTY-MANSIYSK AUTONOMOUS OKRUG) REGIONS****<sup>1</sup>Korol I.S., <sup>1</sup>Chuykina D.I., <sup>1</sup>Mukhortina N.A., <sup>1</sup>Domrocheva E.V.,  
<sup>2</sup>Timshanov R.I., <sup>2</sup>Salnikova Yu.I.**<sup>1</sup>*Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, e-mail: irinakorol@yandex.ru;*<sup>2</sup>*West Siberian Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, e-mail: timshanovri@ipgg.sbras.ru*

The purpose of the work is to study the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater in the producing territories of the oil and coal regions. The composition of polyaromatic hydrocarbons in the subsurface waters of the Permian deposits of the Narykso-Ostashkinskaya area of the Kuznetsk coal basin and the apt-Albian-Cenomanian and Atlym-Novomikhailovsky horizons of the West Malabalyk, Untygeysky and Fedorovsky oil fields of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug was studied by high-performance liquid chromatography. It was found that the total content of polyaromatic hydrocarbons varies in the range from 0.313 to 5.5597 micrograms/l. Petroleum groundwater is enriched with low molecular weight compounds, represented by anthracene, phenanthrene and substituted naphthalenes. For the groundwater of the coal basin, the predominance of high-molecular polyaromatic structures is noted, among which dibenz[a,h]anthracene, fluorene and fluoranthene dominate. The content of normalized substances naphthalene and benz[a]pyrene in groundwater has been determined. The concentration of naphthalene in all studied samples does not exceed the maximum permissible values – 10 micrograms/l. For a sample of the Untygeysky oil field and one of the samples from the coal basin, the content of benz[a]pyrene exceeds

the maximum permissible concentrations of 0.01 micrograms/l by 2 times, which may indicate an anthropogenic contribution to the composition of polyaromatic hydrocarbons. The relationship between mineralization and concentration of polyaromatic hydrocarbons in groundwater, producing oil and coal basins has been confirmed. The obtained data require further study and systematization, and contribute to our understanding of the composition of dissolved organic matter of groundwater.

**Keywords:** Western Siberia, Kuzbass, coal-bearing and oil deposits, dissolved organic matter, polyaromatic hydrocarbons

*The work was carried out within the framework of the fundamental scientific research project of the Russian Academy of Sciences No. 0266-2022-0016.*

### Введение

Подземные воды относятся к полезным ископаемым, способным возобновляться в естественных условиях, и являются более защищенными от загрязнения, чем поверхностные. Однако они могут подвергаться загрязнению за счет инфильтрации загрязняющих веществ в районах добычи полезных ископаемых, заводов с развитым промышленным комплексом, полигонов, мегаполисов, а также из горных пород, почв, нефтяных и угольных залежей.

Геолого-гидрогеологические и физико-географические условия оказывают решающее влияние на состав, содержание и распределение в подземных водах растворенного органического вещества (РОВ). Как правило, РОВ подземных вод относятся к группе биологически и энергетически стойких веществ, например фенолы, углеводороды или гумусовые соединения. Но в такой сложной природной системе, где физико-химические и биохимические превращения протекают постоянно, возможно образование и других органических структур: кислот, эфиров и др. На концентрирование РОВ влияет: химический состав вод, минерализация, величина рН, пластовые давления, повышенные температуры, восстановительная или окислительная среда, затрудненный водообмен, наличие залежей угля или нефти, а также исходная насыщенность пород органическим веществом и ряд других факторов.

Кроме того, органические соединения в воде могут претерпевать аэробное биохимическое окисление в результате жизнедеятельности бактерий. Так, при наличии окислителей или соответствующих условий среды возможны процессы гидролиза жиров с образованием глицерина и жирных кислот, гидролиза белков – с образованием аминокислот, гидролиза сложных эфиров, приводящего к появлению в системе фенолов, спиртов, органических кислот и др. Процессы декарбоксилирования карбоновых кислот приводят к получению углеводов различного состава, от высокомо-

лекулярных до низших метановых. Успешными оказались и эксперименты по гидрогенизации различных органических кислот, которые показали возможность образования метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов [1].

Концентрация органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ), биохимическое потребление кислорода (БПК), химическое потребление кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость (ПО) относятся к наиболее распространенным характеристикам, которые используются для качественного и количественного контроля за растворенным органическим веществом для вод различного происхождения, в том числе подземных. Для изучения компонентного состава органических соединений подземных вод широко используют вариации и методы хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [2]. Ученые разных поколений своими исследованиями доказали взаимосвязь состава, концентрирования и распределения органических веществ с общими геохимическими процессами, происходящими в глубоких подземных водах нефтегазоносных бассейнов и прилегающих к ним территорий. Установлено, что в грунтовых водах концентрация  $C_{\text{орг}}$  составляет около 30 мг/л, а в глубоких водах ненефтегазоносных провинций – до 40 мг/л, в водах нефтегазоносных провинций – до 55–75 мг/л [1].

Важно отметить, что при взаимодействии подземных вод с вмещающими породами, нефтяными ловушками или угольными пластами протекают сложные физико-химические процессы (сорбционные, ионный обмен, диализ, диффузионное и фильтрационное извлечение органических веществ из пород и др.; кроме того, имеет место и молекулярная диффузия вверх и вниз по разрезу). В реальных природных системах на ход тех или иных процессов одновременно влияют многочисленные и не всегда однонаправленные факторы, поэтому органическое вещество подземных вод в целом находится в неустойчивом физико-химическом состоянии и его изучение относится к усложненным аналитическим исследованиям [3]. Качественный

состав органических веществ подземных вод очень сложен, среди наиболее изученных веществ можно отметить фенолы, в том числе замещенные, нафтеновые и карбоновые кислоты с числом атомов углерода не более четырех. Подробно изучены вопросы содержания бензолов и толуолов в подземных водах нефтегазоносных бассейнов Западной Сибири [2]. Недостаточно данных по составу и концентрациям в подземных водах таких групп соединений, как карбонильные (эфиров, спиртов), азотсодержащих веществ (аминов, аминокислот), высокомолекулярных соединений (масел, смол, гуминовых и фульвокислот), а также полиароматических углеводородов (ПАУ) [4]. Получение данных о ПАУ в подземных водах, а тем более на добывающих территориях нефтяных и угольных месторождений связано не только с трудоемким аналитическим процессом, но иногда с невозможностью их выделения из-за низких концентраций, многокомпонентностью и сложностью изучаемого объекта. Кроме того, до сих пор четкие критерии и закономерности по их содержанию, распространению, процессам миграции являются дискуссионными вопросами, требующими накопления и осмысления полученных результатов.

Специфика рассматриваемых в данной работе подземных вод нефтяных и угольных месторождений определяется выполнением ряда условий, а именно: изолированностью пластов, метаморфизацией вод, взаимодействием с углеводородами различного генезиса.

**Целью исследования** стало изучение состава полиароматических углеводородов в подземных водах на добывающих территориях угольного (Кузбасс) и нефтяного (Западная Сибирь, ХМАО) регионов.

**Материалы и методы исследования**

В данной работе были изучены образцы подземных вод с территорий: 1 – центральная часть Нарыкско-Осташкинской площади Кузнецкого угольного бассейна (Кузбасс) и 2 – нефтяных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО). Точки отбора представлены на рис. 1.

В период с 2002 по 2023 г. ООО «Газпром добыча Кузнецк» и ТФ ИНГГ СО РАН в рамках сотрудничества по вопросам геохимии подземных вод на территории добычи угольного метана в Ерунаковском районе Кемеровской области проводили изыскания [5–7]. Для исследования было отобрано 5 проб (рис. 1).

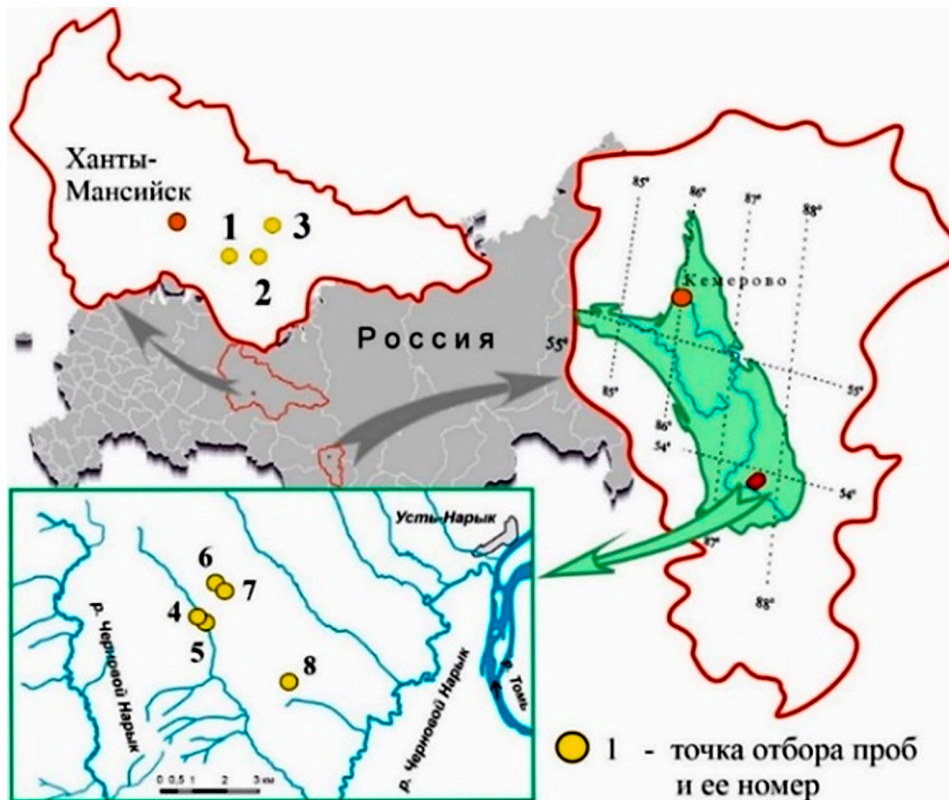


Рис. 1. Обзорная карта района работ со схемой отбора проб подземных вод

Таблица 1

Химический состав подземных вод нефтяных и угольных районов

Компонент	Ед. изм.	ХМАО (нефтяные)			Кузбасс (угольные)				
		1	2	3	4	5	6	7	8
№ пробы			месторождение		площадь				
		Западно-Малобалыкское	Унтыгейское	Федоровское	Нарыкско-Осташкинская				
Водоносный горизонт		апг-альб-сеноманский	аглым-новомихайловский	апг-альб-сеноманский	пермских отложений				
Глубина	м	1283	96	1009	706,8	150	910,8	805,0	150
рН		6,9	7,5	7,4	7,9	7,7	7,8	7,51	7,23
	Раств. кислород	0,8	0,8	0,6	–	–	–	–	–
Минерализация	мг/л	18346	429	20225	20081	530	7964	18579	603
Плотность при 20°C	кг/дм <sup>3</sup>	1,01	1,0	1,011	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
		6690	111	7478	5059	32,75	2028	4417	13,26
Na <sup>+</sup>		66	1,1	40,2	198,6	н/о	101,7	н/о	1,398
Mg <sup>2+</sup>		84	3,0	101	22,64	22,26	13,02	н/о	26,21
Ca <sup>2+</sup>		340	4,7	406	81,69	74,47	72,61	н/о	84,86
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		13,3	<0,5	21	13,81	н/о	8,447	н/о	н/о
Li		0,097	н/о	0,042	2,44	н/о	0,9918	н/о	0,0147
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/л	217	284	180	13200	351	5000	7850	450
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		н/о*	<6,0	<2,0	н/о	200	100	н/о	н/о
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		<2,0	<0,5	<2,0	36,76	13,95	29,49	21,36	10,94
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		<12,5	<0,5	<12,5	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		0,018	0,066	0,022	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>		<12,5	2,9	<12,5	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Cl <sup>-</sup>		10919	22,9	11982	877,5	35,69	508,8	4208	2,17

Примечание: \* н/о – не обнаружено.

Геологические и гидрогеологические условия, гидрогеохимическая вертикальная зональность, методика отбора проб и аналитических работ опубликованы в работах [5; 6]. Изученные воды приурочены к пермским угленосно-терригенным отложениям кольчугинской свиты, представленным аргиллитами, алевролитами и песчаниками, с включением до 50 угольных пластов в зоне замедленного водообмена [7]. Специалистами из Проблемной научно-исследовательской гидрогеохимической лаборатории Томского политехнического университета были определены физико-химические параметры и ионный состав для исследуемых проб с угольного бассейна, которые представлены в табл. 1. Для изучаемых подземных вод с минерализацией в диапазоне 4–27 г/л установлен гидрокарбонатный натриевый (содовый) химический состав. Подземные воды проб № 5 и 8 отобраны из неглубоких скважин около 150 м и относятся к зоне активного водообмена [6]. Пробы № 4, 6 и 7 находятся в зоне замедленного водообмена, отобраны из скважин глубиной 700–910 м, характеризуются высоким содержанием угольного метана. Минерализация данных вод изменяется в интервале от 7964 до 20081 мг/л, по составу  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  (содового) характера, концентрация органических веществ  $\text{C}_{\text{орг}}$  в них составляет от 7,4 до 52,8 мг/л [6]. Значения pH определены в пределах 7,5–8,5, а величина парциального давления углекислого газа  $\text{lgPCO}_2$  – до 2,7 [7].

Для изучения и сравнения с угольными водами были выбраны пробы подземных вод апт-альб-сеноманского и атлым-новомихайловского отложений Западно-Малобалыкского (проба № 1), Унтыгейского (проба № 2) и Федоровского (проба № 3) нефтяных месторождений ХМАО. Химический состав вод определялся в Лаборатории физико-химических методов исследований Западно-Сибирского филиала ФГБУН ИНГГ СО РАН в г. Тюмень. Характеристика нефтяных подземных вод ХМАО приведена в табл. 1. Воды по составу являются гидрокарбонатными натриевыми (содовыми) с минерализацией 429–20225 мг/л.

Определение содержания ПАУ в образцах угольных и нефтяных подземных вод проводили в Лаборатории физико-химических исследований керн и пластовых флюидов Томского филиала ФГБУН ИНГГ СО РАН (г. Томск) по методике, описанной в ПНД Ф 14.1:2:4.70-96. Одностадийной экстракцией н-гексаном были получены экстракты, очищены на оксиде алюминия

методом тонкослойной хроматографии. Содержание индивидуальных полиароматических углеводородов определяли на приборе Shimadzu LC-20 (Япония) методом ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии). Условия проведения эксперимента: 1) детекторы: диодный и флуоресцентный (для количественного определения индивидуальных поллютантов на длине волны 254 нм); 2) колонка SupelcoSil LC-PAH с параметрами: фаза C18, размер частиц 5 мкм, размер 150×4,6 мм; 3) время анализа – 50 минут; 4) градиентное элюирование: с 1 по 25 минуте анализа ацетонитрил/вода = (50:50), с 25 по 50 минуту – 100% ацетонитрил; 5) скорость потока растворителя – 1 мл/мин; 6) объем пробы – 20 мкл; 7) рабочая температура колонки – 40°C; 8) диапазон 190–500 нм. В пробах подземных вод нефтяных и угольных месторождений были количественно определены приоритетные индивидуальные соединения: антрацен (Antr), бенз[a]антрацен (B[a]A), бенз[a]пирен (B[a]P), бенз[b]флуорантен (B[b]F), бенз[k]флуорантен (B[k]F), 2-метилнафталин (2-MeNaph), дибенз[a,h]антрацен (D[a,h]A), нафталин (Naph), пирен (Pyr), фенантрен (Phe), флуорен (Flu), флуорантен (Flt), хризен (Chr). К группе низкомолекулярных соединений (НМ) были отнесены нафталин, 2-метилнафталин, флуорен, фенантрен и антрацен; остальные ПАУ – к высокомолекулярным (ВМ).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для Кузнецкого угольного бассейна характерна прямая вертикальная гидрохимическая зональность, прослеживающаяся и в разрезе Нарыкско-Осташкинской площади, в которой минерализация вод увеличивается с глубиной [6]. С увеличением общей минерализации воды изменяется ее состав. Происходит постепенная смена, прежде всего, катионного состава: через кальциево-натриевый и кальциево-магниевый к натриевому определяется типом водовмещающих пород (табл. 1) [5].

Для подземных вод зоны активного водообмена, которые распространены до глубины 150 м, расположены в верхней части разреза, сложены рыхлыми мезо-кайнозойскими отложениями (преимущественно четвертичными), установлены значения pH до 7,2. По химическому составу воды определены как гидрокарбонатные кальциевые. Таким образом, проба № 8 относится к пресным водам (соленость 0,6 г/л) и ха-

характеризуется как нейтральная [6]. Верхняя граница подземных вод, данной площади Кузбасса из зоны замедленного водообмена, находится на глубине от 100 до 200 м, в средне-верхнепермских песчаниках или в эффузивно-осадочных отложениях триаса. В верхней части зоны воды имеют минерализацию от 0,5 до 1,5 г/л и щелочность  $pH = 7,7-7,9$ . Химический состав подземных вод установлен как гидрокарбонатный натриевый (проба № 5). В нижней части зоны замедленного водообмена, на глубине начиная примерно с 500 м и до 910 м развиты соленоватые и даже соленые (до 20 г/л) содовые воды непосредственно в пределах угольных отложений. Химический состав данных вод представлен тремя пробами – № 4, 6, 7. Соленость содовых вод, как правило, взаимосвязана с увеличением содержания гидрокарбонатов ионов  $HCO_3^-$  и  $Na^+$ . Состав водорастворенных газов обогащен метаном до 70% отн. и выше. Известно, что в водах из зоны замедленного водообмена повышены концентрации растворенного органического вещества и значения  $C_{орг}$  по сравнению с вышележающими.

К зоне активного водообмена относятся не только опробованные воды Кузбасса до глубины 150 м, но и проба 2, отобранная на Унтыгейском месторождении [8]. Зона

активного водообмена в центральной части Западно-Сибирского мегабассейна достигает глубин 300–400 м [9]. Пробы № 1 и 3 характеризуют воды, относящиеся к зоне замедленного водообмена. Это типичные содовые воды с минерализацией 18–20 г/л [10], относящиеся к нижней ее части. Воды, отобранные из глубинных нефтяных и угольных скважин, отличаются по содержанию и распределению ПАУ (табл. 2). К сожалению, в связи с малым количеством изученных образцов результаты носят уточняющий характер относительно состава органических веществ в подземных водах и требуют более широкого изучения для построения достоверных зависимостей.

Самое высокое суммарное содержание ПАУ (5,597 мкг/л) определено в пробе № 7, представляющей собой газонасыщенную воду, обогащенную угольной пылью. Соотношение  $\Sigma VM/\Sigma HM$  составило 0,165, что указывает на преобладание в пробе № 7 низкомолекулярных соединений с числом ароматических колец до 4, которые можно расположить в порядке уменьшения содержания в ряд: нафталин – флуорен – фенантрен. Среди всех изученных проб минимальное суммарное содержание ПАУ отмечается в подземных водах, отобранных в точке № 4 – 0,313 мкг/л.

Таблица 2

Содержание полиароматических углеводородов в подземных водах, мкг/л

№ пробы	ХМАО (нефтяные)			Кузбасс (угольные)				
	1	2	3	4	5	6	7	8
2-метилнафталин (2-MeNaph)	0,014	0,070	0,014	0,029	0,027	0,030	1,531	0,041
Нафталин (Naph)	0,021	0,049	0,035	0,008	0,017	0,021	1,981	0,022
Антрацен (Antr)	0,004	0,021	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
Фенантрен (Phe)	0,126	0,135	0,135	0,071	0,117	0,042	0,443	0,125
Флуорен (Flu)	0,061	0,107	0,043	0,038	0,043	0,036	0,849	0,094
Бен[а]пирен (B[a]P)	0,003	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,017
Пирен (Pyr)	0,022	0,031	0,019	0,016	0,027	0,016	0,096	0,034
Флуорантен (Flt)	0,048	0,068	0,047	0,074	0,117	0,077	0,315	0,127
Бенз[а]антрацен (B[a]A)	0,032	0,039	0,013	0,021	0,032	0,042	0,157	0,049
Дибенз[а, h]антрацен (D[a, h]A)	0,027	0,179	0,011	0,029	0,124	0,109	0,110	0,051
Бенз[б]флуорантен (B[b]F)	0,004	0,093	0,000	0,009	0,013	0,044	0,007	0,005
Бенз[к]флуорантен (B[k]F)	0,000	0,077	0,000	0,000	0,005	0,035	0,000	0,012
Хризен (Chr)	0,026	0,051	0,014	0,019	0,043	0,036	0,104	0,035
Дибенз[а, h]антрацен (D[a, h]A)	0,027	0,179	0,011	0,029	0,124	0,109	0,110	0,051
$\Sigma$ ПАУ	<b>0,390</b>	<b>0,944</b>	<b>0,333</b>	<b>0,313</b>	<b>0,565</b>	<b>0,489</b>	<b>5,597</b>	<b>0,612</b>
$\Sigma VM$	0,163	0,562	0,105	0,167	0,361	0,359	0,793	0,330
$\Sigma HM$	0,227	0,382	0,228	0,145	0,204	0,130	4,804	0,282
$\Sigma VM/\Sigma HM$	0,718	1,471	0,461	1,152	1,769	2,762	0,165	1,170

В этой пробе основная доля приходится на фенантрен (0,071 мкг/л) и флуорантен (0,074 мкг/л). Остальные изучаемые образцы по общему содержанию ПАУ находятся в интервале концентраций от 0,333 до 0,944 мкг/л. При этом распределение между высокомолекулярными и низкомолекулярными структурами ( $\Sigma\text{ВМ}/\Sigma\text{НМ}$ ) для каждого образца индивидуально и не коррелируется ни с глубиной отбора, ни с рН. На основании полученных данных выявлена зависимость суммарного содержания ПАУ от минерализации. Показано, что в нефтяных пробах с увеличением минерализации возрастает суммарное содержание ПАУ. При этом в угольных пробах с увеличением минерализации суммарное содержание ПАУ снижается. Важно отметить, что в значении минерализации основную часть вносят гидрокарбонаты, таким образом представляется интересным дальнейшее изучение взаимосвязи гидрокарбонатов и полиароматических структур в подземных водах.

Для пробы № 6, отобранной с глубины 910,8 м, общее содержание ПАУ составляет 0,489 мкг/л, наблюдается преобладание ВМ структур над НМ почти в 2,76 раза. Данное соотношение наиболее высокое из всех изучаемых образцов.

Повышенные концентрации дибенз[а,h]антрацена отмечены в подземных водах угольного района (проба № 5 – 0,124 мкг/л, проба № 6 – 0,109 мкг/л, проба № 7 – 0,11 мкг/л) и в нефтяном (проба № 2 – 0,179 мкг/л). В данных точках установлены значения рН подземных вод в интервале от 7,4 до 7,8, при этом соотношение  $\Sigma\text{ВМ}/\Sigma\text{НМ}$  для образцов № 5, 6, 7 и 2 составляет 1,769; 2,762; 0,165; 1,471 соответственно. Известно, что дибенз[а,h]антрацен относят к соединениям, обладающим высокой канцерогенной активностью, стабильностью и способностью растворяться как в пресной воде, до 22,72 мкг/л, так и в соленой, до 27,84 мкг/л. Известно, что чем больше нефти и нефтепродуктов находится в водной фазе, тем больше токсичных и канцерогенных ПАУ может находиться в воде в растворенном состоянии. Наличие дибенз[а,h]антрацена в подземных водах связывают с эндогенными геологическими процессами, происходящими внутри Земли за счет энергии, выделяемой в процессе преобразования вещества [11, с. 85, 89].

Для всех изученных проб установлено, что кроме дибенз[а,h]антрацена доминируют флуорен, фенантрен – это соединения, в составе которых содержится три аромати-

ческих кольца, и флуорантен, содержащий четыре ароматических кольца [11, с. 96].

Диапазон концентраций флуорантена для всех исследуемых образцов изменяется от 0,047 до 0,315 мкг/л. Так, для подземных вод нефтяных месторождений и вод из глубоких скважин угольных месторождений содержание флуорантена находится в диапазоне 0,047–0,074 мкг/л. Повышенным содержанием флуорантена характеризуются пробы № 5, 7 и 8 (рис. 2). Важно отметить, что флуорантен обладает не только высокой стабильностью, но и входит в пятерку ПАУ по распространенности в природных объектах вместе с бенз[а]пиреном, фенантеном, бензфлуорантеном. Флуорантен является преваляющими компонентом систем, связанных с пиролизом органического вещества и приоритетным углеводородом при анализе не только природных вод, но и атмосферного воздуха. Наличие флуорантена в образцах подземных вод, вероятнее всего, связано с процессами превращения углеводородного сырья под воздействием температур, с дальнейшим контактом с водами и миграцией его по разрезу [11, с. 15].

Н.В. Журавлевой с соавт. показано, что наиболее извлекаемые из каменных углей ПАУ можно расположить в ряд: фенантрен – пирен – хризен – бенз[б]флуорантен – бенз[а]пирен [12]. В исследуемых пробах угольных подземных вод фенантрен содержится в интервале концентраций от 0,042 мкг/л (проба № 6) до 0,443 мкг/л (проба № 7). В нефтяных подземных водах Унтыгейского и Федоровского месторождений установлено содержание фенантрена – 0,135 мкг/л, для Западно-Малабалыкского месторождения – 0,126 мкг/л. Растворимость фенантрена в воде достаточно высокая – 1,6 мг/л, он обнаружен практически во всех марках добываемых углей и нефтей, поэтому его содержание в подземных нефтяных и угольных водах, вероятно, связано не только с растворимостью в подземных водах, но и с диффузией потока органических веществ из нефтегазовой или угольной залежи.

Среди низкомолекулярных ПАУ, кроме фенантрена, наиболее представлены соединения с двумя ароматическими кольцами: нафталин и 2-метилнафталин. З.Р. Исмагиловым с соавт. изучено влияние и концентрации нафталина, как индикатора загрязнения природных вод нефтью [13]. Его высокая растворимость в воде, 31500 мкг/л, позволяет классифицировать природные воды, с учетом антропогенной нагрузки, от чистых до загрязненных.

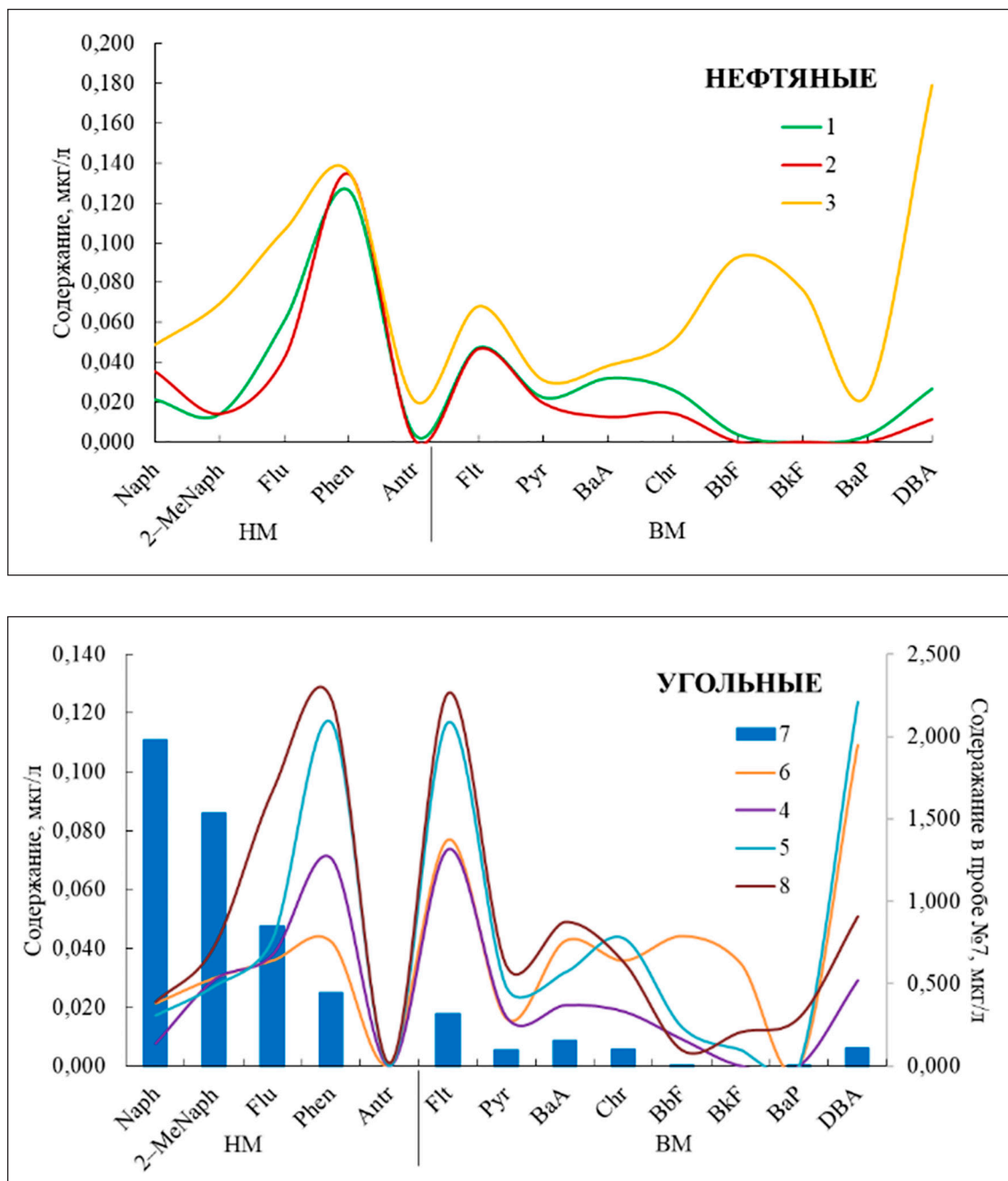


Рис. 2. Распределение ПАУ в угольных и нефтяных подземных водах

Согласно рекомендациям СанПина 1.2.3685-21 содержание нафталина в воде не должно превышать 10 мкг/л, а бенз(а)пирена – 0,01 мкг/л. Для всех изученных образцов содержание нафталина не превышает рекомендованную норму предельно допустимых концентраций (ПДК), которые предъявляются к природным водам на территории Российской Федерации. Содержание бенз(а)пирена в пробах № 2 и 8 превышает установленные значения ПДК в 2 раза.

Наличие бенз(а)пиренов в природных образцах связывают с антропогенным воздействием на объект, поэтому наиболее вероятное их поступление в данные подземные воды связано с изменением гидродинамики и привнесом загрязнений с поверхности.

#### Заключение

Полученные результаты согласуются с тем, что химический состав подземных вод взаимосвязан с участком добычи полезных



ископаемых. Угольный (Кузбасс) и нефтяной (ХМАО) бассейны накладывают региональную специфику на подземные водные системы и являются информативной площадкой для изучения полиароматических углеводородов, как части растворенного органического вещества.

Показано, что нефтяные подземные воды обогащены более низкомолекулярными соединениями. Для угольных подземных вод отмечается преобладание высокомолекулярных полиароматических углеводородов над низкомолекулярными. Зависимость содержания ПАУ от типа зоны водообмена для изучаемых образцов не установлена. Однако стоит отметить, что данный вопрос требует детального изучения на большем количестве образцов. Установлено, что для изучаемых подземных вод содержание нормируемых ПАУ нафталина и бенз[а]пирена не выходит за пределы ПДК, за исключением проб № 2 и 8 по содержанию бенз[а]пирена.

Полученные данные расширяют представления о накоплении и распределении полиароматических углеводородов в подземных водах угольных и нефтяных бассейнов промышленных территорий, однако недостаточны для развития теоретических и прикладных вопросов нефтяной гидрогеологии. Необходимы дальнейшие исследования для систематизации возникающих вопросов.

#### Список литературы

1. Швец В.М. Основные закономерности распределения органического вещества в подземных водах // Экология. Наука и технологии. Neftegaz.RU. 2008. № 1. URL: <https://neftgaz.ru/science/ecology/332484-osnovnye-zakonornosti-raspredeleniya-organicheskogo-veshchestva-v-podzemnykh-vodakh/> (дата обращения: 23.09.2024).
2. Гузниева М.Ю., Туров Ю.П. Органические примеси в подземных и питьевых водах г. Сургута Ханты-Мансийского автономного округа // Успехи современного естествознания. 2019. № 10. С. 45–51.
3. Войтович С.П. Геохимические особенности шахтных вод угольных бассейнов Украины и России // Молодой ученый. 2015. № 23 (103). С. 395–397. URL: <https://moluch.ru/archive/103/23970/> (дата обращения: 05.09.2024).
4. Швец В.М. Водорастворенные органические вещества и оценка их влияния на качество питьевых подземных вод // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2016. № 1. С. 43–49.
5. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Элементный состав природных вод и вмещающих отложений Кузбасса с оценкой водной миграции (на примере Нарыкско-Осташкинской площади) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 2. С. 200–213.
6. Лепокурова О.Е., Трифионов Н.С., Домрочева Е.В. Миграционные формы основных ионов подземных вод угленосных отложений Кузбасса с акцентом на соединения с гумусовыми кислотами (по результатам моделирования) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333, № 3. С. 76–89.
7. Король И.С., Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Органические микропримеси в высокоминерализованных подземных водах угольных отложений // Подземная гидросфера: материалы XXIII Всероссийского совещания по подземным водам Востока России с международным участием. Институт земной коры СО РАН. Иркутск, 2021. С. 483–488.
8. Вашурин М.В., Русакова Ю.О., Храмова А.Л. Химический состав пресных подземных вод в естественном и нарушенном состояниях на территории центральной части Вартовского нефтегазосного района // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2020. № 4 (3). С. 58–64.
9. Новиков Д.А., Дульцев Ф.Ф., Черных А.В., Хилько В.А., Юрчик И.И., Сухорукова А.Ф. Гидрогеохимия дюрских комплексов Западной Сибири // Геология и геофизика. 2020. Т. 61, № 11. С. 1561–1576.
10. Ставицкий Б.П., Курчиков А.Р., Конторович А.Э., Плавник А.Г. Вертикальная и латеральная гидрогеохимическая зональность подземных вод Западно-Сибирского нефтегазосного бассейна // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2006. № 5–6. С. 58–84.
11. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклоароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 233 с.
12. Журавлева Н.В., Потоккина Р.Р., Исмагилов З.Р., Хабибулина Е.Р. Определение полиароматических углеводородов в углях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 2. С. 117–123.
13. Исмагилов З.Р., Журавлева Н.В., Керженцев М.А. Экологические проблемы Кузнецкого угольного бассейна. Научные подходы и технологии для снижения загрязнений окружающей среды // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26, № 3. С. 241–260.