

УДК 541.124+553.041

## ТЕХНОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ КАК ФЕНОМЕН САМООРГАНИЗАЦИИ МАТЕРИИ (НА ПРИМЕРЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ УГЛЕВОДОРОДАМИ)

© 2014 г. А. П. Хаустов

Российский университет дружбы народов

117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

E-mail: akhasutov@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2012 г.

Рассматриваются проблемы загрязнения геологической среды и трансформации поллютантов с точки зрения формирования и эволюции техногенных геохимических систем. Равновесно-неравновесное состояние геохимических систем – фундаментальное свойство всех диссипативных систем с неравновесной динамикой, формирующих на “выходе” новые вещества. Проявление вертикальной и горизонтальной геохимических стратификаций, дифференциации и трансформации УВ-соединений, формирование подвижной системы “нефть–вода–газовая фаза” над загрязненным телом водовмещающих пород в зоне аэрации рассматриваются как одна из форм самоорганизации системы.

Ключевые слова: самоорганизация, углеводороды, загрязнение, геохимическая система, полициклические ароматические углеводороды.

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы связана с тотальным загрязнением геологической среды (ГС) различными видами нефтепродуктов (НП), имеющими техногенное начало. В отличие от природного генезиса потоков углеводородов (УВ), обусловленных биогенным синтезом из продуктов распада биомассы и дегазации внутренних оболочек Земли, техногенные потоки связаны с добычей, транспортом, переработкой и потреблением более сложных по химическому составу УВ-соединений. По мнению Ю.И. Пиковского [12], масса техногенных потоков УВ не менее чем в пять раз превышает естественное УВ дыхание планеты. Учитывая масштабы добычи нефти (только в России добывается свыше 500 млн. т в год), техногенный пресс за счет УВ несоизмеримо больше, чем в начале 90-х годов прошлого века. По данным К.К. Песцова, в нефтеаппаратах, прудах-накопителях, на территории под нефтебазами и другими объектами скопилось огромное количество отходов нефти и нефтепродуктов (в пересчете на стандартную нефть марки URALS не менее 600 млн. т) [11].

Для ГС опасность УВ-загрязнений обусловлена их прогрессирующими темпами и широким распространением источников воздействий. По официальным данным МЧС площадь загрязнения почв и грунтов НП в 2010 г. в России составила 44.7 тыс. га, а в 2011 г. – уже 71.5 тыс. га, то есть прирост составил 60%. В результате крекинга нефти и последующего сжижения товарных НП их “степень техно-

ногенности” возрастает, что приводит к образованию не только стойких органических загрязнителей (СОЗ), но и легко окисляемых форм с множеством промежуточных соединений с природными минерально-органическими комплексами.

### ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При поступлении нефти на поверхность земли начинается активная ее деградация. Этот процесс, как правило, на 2–3 недели опережает начало биодеструкции и зависит от множества факторов: температуры среды, объемов разлива, состава НП, влажности грунтов и почв, их физико-химических свойств (внешние факторы) и свойств самих НП [1, 13, 18, 20, 21]. В процессе таких взаимодействий возникают сложные органоминеральные комплексы, которые в конечном итоге могут быть *более токсичными, чем исходные субстанции*. До настоящего времени не удается создать сколько-нибудь надежных прогностических моделей, позволяющих проследить хотя бы основные процессы или этапы преобразования УВ в геосредах. Во многом это связано с тем, что исследуются валовые концентрации НП в отдельных компонентах ГС – почвах, поверхностных водах (в меньшей степени грунтах и подземных водах) без фиксации образования промежуточных соединений и оценки их индикаторных свойств.

Мешающим фактором, иногда приводящим к серьезным ошибкам, является присутствие в водных растворах и в верхней части зоны аэрации,

так называемых псевдо-НП. Это могут быть битумоиды, выщелоченные из торфяных или гумусовых почв, входящие в группу полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Считается, что их присутствие свидетельствует о техногенной природе загрязнения, они активно растворяются гексаном и другими органическими растворителями. Эти вещества входят в сумму НП, повышая их валовые концентрации.

Обладая канцерогенным и мутагенным эффектом, ПАУ плохо растворимы в воде, но хорошо депонируются на минеральной матрице грунтов. Длительная стойкость гидрофобных ПАУ к окислению и ограниченная способность к биоразложению создают возможность их значительных накоплений в отдельных средах. О времени “жизни” ПАУ в различных компонентах окружающей среды существуют противоречивые мнения, что, в первую очередь, обусловлено особенностями их строения и различием процессов взаимодействия. Тем не менее, по мнению большинства исследователей, ПАУ являются наиболее надежными геохимическими индикаторами потоков УВ. Они позволяют оценить техногенные превращения УВ в природных средах и, следовательно, проследить функциональные особенности самоорганизации возникающих геохимических систем.

Еще в начале 90-х годов Ю.И. Пиковским [12] были рассчитаны подвижные резервы углерода, которые в атмосфере составили  $7 \cdot 10^{11}$  т, в живом веществе –  $7 \cdot 10^{11}$  т и литосфере –  $8 \cdot 10^{11}$  т. Такое удивительное совпадение по массе свидетельствует о сложившейся равновесной системе потоков углерода, что нельзя распространить на УВ-соединения. Прежде всего, это связано с подвижностью УВ и неодинаковой их реакционной активностью в, даже казалось бы, гомогенных средах.

Нефть, как и вода, является специфическим образованием и стоит особняком в истории Земли. Она занимает промежуточное положение между косной геологической материей и живым веществом (в терминологии В.И. Вернадского). С современными позициями нефть, по сравнению с вмещающими породами, представляет “одномоментное” возникновение весьма сложного ансамбля химических соединений или минеральных фаз в самоорганизующихся системах, далеких от равновесия. Структурно-вещественный состав нефти коренным образом отличается от пород (минеральных агрегатов) и флюидов литосферы [7]. Нефть в зоне гипергенеза, в отличие от других минералов, активно противодействует факторам деструкции за счет кооперации различных физико-химических процессов и химических реакций в системе “нефть–вода (газ)–живое вещество”. Сказанное выше позволяет придать загрязнению нефтью природных сред особый беспрецедентный статус по сравнению с другими поллютантами.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Под *феноменологическими моделями* обычно понимаются модели, которые по исходным предпосылкам декларируют сущность явления, не претендуя на его точное воспроизведение. Несмотря на их низкую прогностическую способность, модели дают возможность анализировать феномен явления во всем его многообразии, включая “запредельные” состояния и возможные аномальные процессы. Это позволяет вскрывать слабо изученные явления, которые ранее декларировались как наблюдаемые, но не объясненные. Феноменологические модели должны быть просты в своей исходной постановке, понятны по сути принятых ограничений и делают упор на существование проблемы, “очищенной” от побочных, второстепенных эффектов. Именно это актуализирует изучение природных систем под влиянием техногенеза, эмпирические модели к которым не всегда применимы вследствие отсутствия полноценной информации.

Говоря об УВ техногенной системы (УВТС), мы изначально ее представляем как прогрессивно самоорганизующуюся абиогенно-биогенную диссипативную, в отличие от консервативных систем с неизменными основными параметрами. Для развития этого фундаментального свойства необходимо три условия: поток энергии, вещества и информации должен быть сквозным (закон энергетической проводимости); система должна быть гетерогенна (закон необходимого разнообразия); должно происходить элиминирование или разрушение несовместимых подсистем или элементов (принцип минимизации энтропии). Самоорганизация, по мнению Г. Николиса и И. Пригожина [8], играет ключевую роль в новой научной парадигме мироздания и включает три идеи: нелинейность, открытость и диссипативность.

Термин “нелинейность” прочно вошел в естествознание более 30 лет назад и рассматривается как одна из фундаментальных особенностей всех естественных процессов наряду с необратимостью и неравновесностью. Нелинейность имманентно присуща всем сложным системам и проявляется на практике в таких фундаментальных свойствах, как эмерджентность, структурность и иерархичность. Для характеристики нелинейности процессов Г. Хакеном [15], по сути, был создан сложный многоцелевой аппарат синергетики, включающий теорию катастроф, особенностей, бифуркации, фракталов, автоколебаний. В понимании этого исследователя, *самоорганизующаяся система* без специфического воздействия извне обретает некоторую пространственно-временную или функциональную структуру за счет *внутреннего саморазвития*. Такое саморазвитие проявляется скачкообразным изменением состояния системы и выражается в виде совокупности нелинейных явлений. Систе-

мы, которым присущи такие качества, принято называть диссипативными. Сам же процесс самоорганизации по Г. Николису и И. Пригожину в неравновесных системах кратко выражается тезисом *от диссипативности к упорядоченности через флуктуации*. Именно в этом методологическом ключе в данной статье предполагаются дальнейшие логические построения.

Важно отметить, что все искусственные геохимические системы вынуждены принимать условия внешней среды, например, дифференциацию вещества и энергии в процессе их миграции (природная зональность или стратификация). Таким образом, искусственная система будет стремиться к инвариантности естественной, сколько бы сильны ни были преобразования ее свойств. Эволюция УВТС разнообразна и будет проходить на всех стадиях, но в отличие от природных систем она будет протекать намного быстрее. Это связано с тем, что внешние возмущения будут превалировать, порождая разнообразие химических соединений в среде, а сама искусственная система успевает к ним адаптироваться. Так возникает нестабильное или метастабильное состояние.

Для УВТС свойственны необратимые процессы как необходимое свойство развития. Сами системы открыты к внешней среде и содержат подсистемы, испытывающие непрерывные флуктуации, которые могут привести к саморазрушению системы. В нашем случае, причиной флуктуации может быть коренное преобразование физико-химических свойств среды, в которой формируется УВТС. Например, это может быть утрата водопроводимости вследствие полной закупорки пор смолисто-асфальтеновой фракцией или смена геохимической обстановки с окислительной на восстановительную и др. Важно, что при этом соблюдается (или выявляется) *закон последовательности прохождения фаз развития* (деградации). Следуя этому закону, по Н.Ф. Реймерсу [14], системы могут функционировать лишь в эволюционно закрепленном порядке, без выпадения промежуточных этапов, но, возможно, с очень быстрым их прохождением или функционально (закономерно) закрепленным отсутствием. В тоже время, нельзя не учитывать известное правило Г. Хильми о том, что индивидуальная система, находящаяся в среде с уровнем организации более низким, чем уровень самой системы, обречена: постепенно теряя структуру, система через некоторое время растворяется во внешней среде.

При идентификации состояний УВТС нельзя заранее постулировать необратимость и диссипацию систем как признаки деградации или разрушения, переход от более сложного уровня организации к простому и т. д. Для самоорганизующихся УВТС, да и загрязненных другими химическими веществами систем, эти положения имеют принципиальный характер. Покажем это на примерах.

Индикационные свойства соединений при загрязнении УВ в первую очередь необходимо учитывать с позиций их “времени жизни” (промежуточных этапов) в той или иной среде. Так, например, короткоживущие соединения (сахара, азотистые соединения) слишком эфемерны, чтобы считаться устойчивыми, поскольку активно используются многими микроорганизмами (правило Г. Хильми). В то же время, существуют более длительно живущие компоненты органики. Это, как правило, более сложные по своей молекулярной организации соединения, которые могут быть индикаторами сезонной и многолетней активности как природного, так и техногенного генезиса. Они идентифицируются в средах на основе липоидного и битумоидного статусов. Из битумоидов это, прежде всего, ПАУ – самые распространенные загрязнители и близкие по строению к нефтяным, хотя в нефти их содержится от 1 до 4% [12].

До настоящего времени из сотен ПАУ различного строения, обнаруженных в природных средах, в России активно контролируется практически один – бенз(а)пирен, в странах ЕС это 6 соединений, в США – 16. В атмосфере ПАУ весьма устойчивы, а их трансформация в иные формы происходит при взаимодействии с озоном с образованием полиядерных хинонов, а при реакциях с  $\text{NO}_2$  образуются нитробенз(а)пирены – сильнейшие мутагенные экотоксиканты. Данную схему комплексообразования можно распространить на воздушную фазу в почвах и грунтах в трехкомпонентной системе несмешивающихся флюидов. Основанием для такого заключения может служить факт постоянного присутствия самых различных форм азотных соединений и в почвах, и в водах, мигрирующих вниз по разрезу. Кроме нитробенз(а)пирена с гораздо большей вероятностью могут формироваться нитробензол и близкие к нему ароматические поллютанты. Примеры указывают на то, что при взаимодействии ПАУ со средой могут образовываться соединения, которые приводят к формированию принципиально иных, более сложных и устойчивых соединений или к саморазвитию системы. Важно, что такая система эволюционирует, и не обязательно по благоприятной траектории для биоты. Эволюция УВТС может происходить даже без участия последней.

Для УВ, характеризующихся чрезвычайным разнообразием и фазовыми переходами (с учетом пределов растворимости соединений), выявлена возможность их существования как стабильных индивидуальных веществ, так и в виде промежуточных форм. Поэтому массоперенос и трансформацию УВ можно представить как две взаимодействующие ветви, формирующие конечный спектр природно-техногенных УВ-соединений [19].

Первая – это окисление за счет кислорода атмосферы самой нефти как продукта восстанови-

тельной среды от алканов до циклопарафинов. Вторая – переход фазовых состояний (нефть–газ) с одновременным взаимодействием фаз с почвами, водой и породами и образованием новых веществ (продуктов превращений). Абиогенная трансформация УВ складывается из испарения и окисления (это уже проявление синергизма внешних воздействий), что способствует образованию битумов и агрегации молекул и в конечном итоге ведет к увеличению вязкости. Эти процессы, кроме формирования новой физической субстанции УВ, *создают границы* – первый признак выделения системы из среды. Выделяемые границы могут быть диффузны и весьма условны, но по мере усложнения уровней организации системы приобретают свои ограничительные функции.

Аэробное окисление УВ бактериями происходит по сложной многостадийной схеме, под воздействием вырабатываемых бактериями ферментов-оксигеназ, которые катализируют присоединение кислорода к молекуле УВ. Это приводит к появлению таких веществ как спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и др., вплоть до углекислого газа и воды [9].

Химические анализы под одной из линз НП через 5 лет после ее возникновения выявили присутствие в воде алифатических (7 наименований), алициклических (2 наименования), ароматических (7 наименований) кислот, образовавшихся в результате биологического разложения УВ. Эти кислоты могут в дальнейшем формировать более стойкие органо-минеральные соединения техногенного генезиса, либо с водой вымываться из грунтов, образуя гидрофобные минералы (соединения). Экспериментами на ПАУ было показано, что в лабораторных условиях при окислении бактериями 70% углерода из УВ трансформируется в  $\text{CO}_2$ , 10% остается в биомассе бактерий и около 20% переходит в почвенный гумус. Важно отметить, что требуемый кислород бактерии получают из воды, содержащейся в почвах и грунтах, а образующаяся пленка из киров, препятствующая проникновению кислорода, очень слабо тормозит процессы биологического окисления.

Выявлено, что в первые дни загрязнения нефть ингибирует биологическую активность, хотя численность микроорганизмов, особенно нефтеокисляющих, может быть достаточно высокой –  $10^6$ – $10^8$  на 1 г сухой массы. В результате исследования микробиологического окисления алифатических УВ установлены следующие особенности этого процесса [6, 9, 10]:

а) алканы ассимилируются многими микроорганизмами – дрожжами, микроскопическими мицелиальными грибами и бактериями, которые используют их как единственный источник питания;

б) алканы легких фракций нефти с короткой углеродной цепью (короче  $\text{C}_9$ ) не ассимилируются вследствие их токсичности, но могут окислять-

ся; УВ с более длинной цепью дают увеличение выхода продуктов окисления, но скорость окисления уменьшается;

в) насыщенные УВ (именно ими представлены нефтяные алканы) деградируют легче, чем ненасыщенные;

г) соединения с разветвленной цепью (изоалканы) окисляются медленнее, чем УВ с прямой цепью (н-алканы).

## ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРАНСФОРМАЦИИ УВТС

Сама по себе проблема трансформации УВ-поллютантов связана не только с их физическим составом; НП мигрируют в свободном, жидком, капельно-жидком, растворенном и газообразном состояниях. Отсюда трудности фиксации и идентификации потоков индивидуальных соединений, построения адекватных моделей миграции НП и их функционирования в компонентах ГС. Методологически, прежде чем исследовать ту или иную систему, ее необходимо выделить из среды или придать телу загрязнения пространственно-временные границы. Для УВТС, в отличие от естественных скоплений нефти, эта задача усложняется многократно.

Например, фазовые переходы веществ, обусловлены следующими ведущими процессами: в атмосфере – испарение и химическое окисление; в почвах – биоокисление и биоразложение; в породах – сорбция, диффузия; в капиллярной зоне – формирование заземленных форм УВ; в зоне насыщения – растекание по линзе и миграция внутри в виде растворенных форм. Огромное значение имеет возраст нефтяного загрязнения, а также анизотропность движения и тип поллютантов. Кроме этого, не все компоненты НП (даже в благоприятной среде) могут быть окислены полностью. Так, например, для многих ПАУ не выявлена возможность их биоразложения. В тоже время, содержание в почвах фосфора, азота и ряда микрокомпонентов при температурах от 20 до 40°C и величина влажности, благоприятная для развития бактерий, резко увеличивают скорость деградации даже таких трудно разлагаемых фракций как мазуты и смазочные масла. Не последняя роль здесь принадлежит диффузионному рассеиванию УВ, которое можно рассматривать как проявление *внутренней самоорганизации* УВТС в рамках различных субстратов ГС. При этом происходит изменение (качественное и количественное) не только самой техногенной системы, но и состава и свойств почв, пород, свободных и заземленных газов, различных видов вод в окружающей систему среде.

Так создается размытость границ, или, с системных позиций, невыполнение их основных функций – не пропускать потоки веществ, энергии и информации за пределы системы. Другими словами, при



определенных количественных показателях может произойти саморазрушение УВТС, а весь процесс от их создания до разрушения может быть представлен серией фазовых переходов или катастроф, которые прослеживаются на всех уровнях организации диссипативной системы. Если представить функции границ с позиций “клапанного принципа” (при определенных критических условиях терять свое основное запретительное назначение), то именно за счет таких катастроф и создается целостная УВТС, но уже с новыми качествами. Глубина “проработки” вмещающей среды за счет всех форм миграции УВ зависит от многих факторов и условий. Обратимся к примеру.

Экспериментальные исследования на полигоне в районе Тазовской губы [22] указывают на то, что вертикальная миграция НП возможна также и в районах развития многолетнемерзлых пород. За 8 лет наблюдений за миграцией потоков УВ в условиях мерзлых пород произошло проникновение их с поверхности на глубину около 1.3 м. Таким образом, существующее мнение о минимальном вреде разливов нефти в условиях многолетнемерзлых пород несостоятельно. Мерзлые породы ограничивают процессы массообмена, однако не являются непроницаемым барьером для УВ-соединений. В мерзлоте могут накапливаться достаточно высокие концентрации УВ и, по-видимому, сохраняться там длительное время. Следовательно, они представляют угрозу повторного загрязнения пород сезонно-талого слоя при увеличении глубины протаивания. Доказано, что активно разлагаются: из однокольцевых структур – бензол, толуол, ксилол, триметилбензол, тетраметилбензол, алкилбензол; из двухкольцевых – нафталин, метилнафталин, диметилнафталин; из трехкольцевых – фенантрен, антрацен, пирен, бенз(а)антрацен, бензперилен. В течение первых двух-трех месяцев в результате только абиогенного преобразования количество нефти может уменьшаться на 20–30%. Сюда следует добавить еще физическое испарение, которое может составить для отдельных видов НП до 35–40% за 15 дней. Наибольшие скорости испарения – у алканов, циклоалканов и бензолов.

Биодеструкция нефти и НП может достигать 50%, скорость биodeградации снижается в направлении: *алканы (парафины) → ароматические УВ → циклопарафины (нафтенy)*.

Формы диссипативного саморазвития УВТС, как скачкообразные промежуточные состояния, весьма разнообразны. Так, для горных пород (как и для почв и вод) также характерны процессы окисления и биогенного разрушения НП. Однако главная особенность состоит в том, что интенсивность сорбционных процессов усиливается с ростом гидрофобности и уменьшением растворимости. Сорбция на породах идет в следующей последовательности: *олефины → циклопарафины → парафины*.

Такие разнонаправленные схемы свидетельствуют о том, что система трехкомпонентного флюида “вода – газ – НП” неравновесна по своей физической природе. При взаимодействии с горными породами она приобретает еще большую неравновесность и, следовательно, усложняются механизмы таких взаимодействий. Это дает возможность говорить об усложнении уровней организации УВТС и, следовательно, о ее техногенной эволюции через самоорганизацию. С этих позиций, известную схему В.И. Вернадского “вода, порода, разнообразные газы, живое (органическое) вещество” можно дополнить техногенной составляющей НП (рис. 1).

*Нафтиды* естественные – УВ нефти, не преобразованные за счет пиролиза, в отличие от *нафтоидов* – особая генетическая ветвь природных битумов, не связанных с нефтью и представляющих собой продукты термической деструкции органического вещества.

Многообразие свойств УВ обусловлено, с одной стороны, их высокой распространенностью, с другой – активнейшим биогеохимическим потенциалом. Помимо этого существует определенная закономерность дифференциации УВ при миграции НП в виде вертикальной (послойной) и горизонтальной (латеральной) *геохимических зональностей* даже в однородных геологических средах. Сам факт проявления зональностей свидетельствует о приобретении УВТС фундаментального свойства – структурированности и достижении системой стадии “зрелости”. Зональность формируется при взаимодействии, с одной стороны, внешней среды, в которой мигрируют НП, с другой – разнообразием их химического состава и физических свойств (борьба внутреннего и внешних начал).

Внутренние флуктуации УВТС преимущественно обусловлены наличием и концентрациями таких соединений, как легкие фракции углерода  $C_5$ – $C_{11}$  ( $T_k < 200^\circ C$ ), циклических УВ, твердых парафинов, смол и асфальтенов, соединений серы и др.

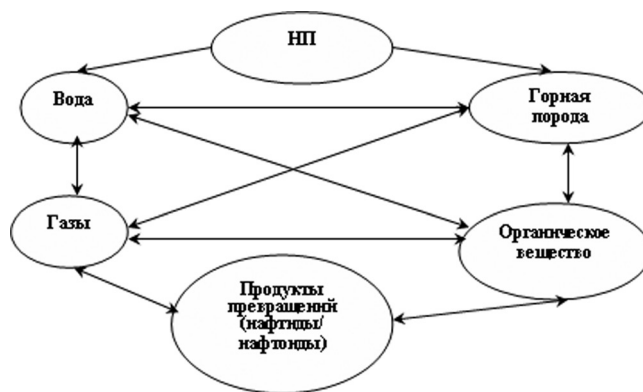


Рис. 1. Схема неравновесной геохимической системы с участием нефтепродуктов.

Физические свойства представлены жидкостями с различной плотностью и составом, вязкостью, температурой, содержанием воды, газов, твердых частиц. Внешняя среда может быть двух- или даже трехслойной, содержащей в разрезе почвы (пески)–(супеси)–суглинки (глины), в которых циркулируют гравитационные, парообразные, капиллярные, рыхло- и прочносвязанные воды; среда может находиться в талом или мерзлом состоянии и характеризоваться др. условиями. Для УВ нет непроницаемых экранов. В силу действия принципа разнообразия элементов систем, сопутствующие минерализованные воды, конденсат и попутные газы усиливают устойчивость УВТС к внешним воздействиям.

До настоящего времени недооценено значение почвенного покрова как мощнейшего буфера на пути инфильтрации УВ и других загрязнителей. В тоже время, почвы являются источником вторичного загрязнения и проявления канцерогенного синергизма по отношению к микроорганизмам и растительности. При взаимодействии УВ с почвами различного состава формируются достаточно сложные продукты биodeградации – спирты, альдегиды, карбоновые кислоты (алифатические – угольная, пропионовая, масляная и др.; алициклические – циклогексановая и диметилгексановая; ароматические – бензойная, метилбензойная, гидроксibenзойная, салициловая, триметилбензойная и др.). В тоже время происходит избирательная деградация за счет воздействия микроорганизмов [6]:

- н- и изоалканы: высокочувствительны, деградирует 80–100% от исходного содержания;
- циклоалканы (5, 6 колец), моноарены: сероорганикачувствительные, 60–80%;
- циклоалканы (2, 3 кольца), ди- и триарены: умеренно чувствительные – 45–60%;
- тетраарены, нафтеноарены: устойчивые, 30–45%;
- пентаарены, асфальтены, смолы: высокоустойчивые, 0–30%.

Таким образом, мы имеем типичную картину формирования более сложной техногенной системы, чем на поверхности земли, за счет динамического взаимодействия УВ с внешней средой, где большую (если не определяющую) роль играет живое вещество. Неоднородность массоэнергообмена (флуктуации) создается вследствие взаимодействий и суперпозиций гравитационного, электромагнитного, термического поля и полей физических напряжений. Пространственно-временная изменчивость этих полей в почвенном слое достигает максимума (по сравнению с другими стратонами), что приводит к иррегулярности полей загрязнения и диффузности границ тел загрязнителей. Иррегулярность вследствие загрязнения почв создает еще большую иррегулярность (диссимметрию) или изменение структуры взаимодействия полей. Здесь наиболее ярко проявля-

ется принцип изоморфизма материальных тел – при максимальных градиентах полей создаются наибольшие изменения. На этом принципе функционируют геохимические барьеры и основаны методы очистки почв и грунтов от загрязнителей, в том числе и УВ.

Иррегулярность загрязнения почв достаточно хорошо объясняется *законом функционально-системной неравномерности*: темпы реакций и фаз развития системы (в ответ на действие внешних факторов) закономерно неравномерны – они то убыстряются (усиливаются), то замедляются (ослабевают). По своей сути этот закон постулирует процессы самоорганизации системы; весь вопрос в том, насколько мощный источник возбуждения системы и насколько сильна ответная реакция внешней среды. Отсюда – продолжительность времени релаксации или самовосстановления уровней организации и, следовательно, исходных свойств системы.

С экологических позиций наиболее изученной является авария в Усинском районе Республики Коми на нефтепроводе “Возей–Головные сооружения” (весна-лето 1994 г.), которая привела к масштабному загрязнению территорий и формированию зоны экологического бедствия. Нефтепровод (рабочее давление 4.0 МПа, диаметр 720 мм) введен в эксплуатацию в мае 1975 г. С июля 1988 г. на нефтепроводе стали появляться многочисленные утечки из-за внутренней коррозии труб. К 1994 г. по нефтепроводу перекачивалось 16 тыс. т нефтесодержащей жидкости в сутки. По разным данным, в результате аварии на территории около 120 га было разлито от 100 до 200 тыс. т нефти [13]. Наиболее реальна цифра 106 тыс. т (она вошла в книгу рекордов Гиннеса). Такой стресс не мог не сказаться на экосистеме прилегающей территории. За период 2000–2005 гг. на площади 891 га проведена биологическая рекультивация, в том числе на площади 383 га проведены лесовосстановительные работы. Переработано (утилизировано) более 230 тыс. т нефтесодержащих отходов. Несмотря на активное вмешательство в процессы самостоятельного формирования УВТС, воздействие окружающей среды привело к определенной самоорганизации за счет функционально-системной неравномерности. Скорее всего, она (самоорганизация) явилась продуктом кооперации климатических и биологических факторов воздействий по схеме от диссипативности через флуктуации к упорядоченности. Именно эти две группы факторов создают наибольшие вариации потоков вещества и энергии в УВТС, что и способствует ее саморазрушению в первую очередь за счет перераспределения УВ и их стратифицирования в геосредах.

На примере Усинской аварии выявлена следующая дифференциация качественного состава НП в торфянистых почвах за счет продуктов окисления битумоидов:

- неактивные – смолисто-асфальтеновые вещества; активные – ароматические соединения (одно-, двух-, трехкольцевые структуры) с накоплением преимущественно тяжелых ПАУ – до 5–10 см;
- далее тяжелые парафиновые и маслянистые соединения – 5–10 см;
- далее легкие парафины, полициклические ароматические соединения – 3–8 см;
- далее бензино-керосиновая фракция 30–60 см, в отдельных случаях до 120 см (дерново-слабоподзолистые почвы на суглинках, карбонатные почвы);

Проявление такой формы самоорганизации можно считать уходом от однородности или *неорганизованной среды*, в которой при зарождении УВТС вносятся и/или возникают элементы порядка и организации. Но уже сейчас, несмотря на незначительный период времени самоорганизации, достаточно отчетливо прослеживается специализация отдельных элементов. Данному образованию (структуризации элементов) можно придать статус протосистемы, которая может быть разрушена в результате ремедиации, либо из нее будет эволюционировать система, способная раствориться во внешней среде в зависимости от устойчивости к воздействиям.

Например, в составе УВ загрязнения почв происходит депонирование по следующей схеме: *алканы* → *ароматические УВ* → *циклопарафины*, а также накопление **Fe, Mn, V и др. металлов**, содержащихся в нефти. Миграция стойких органических соединений в почвах по данным экспериментов происходит в следующих пропорциях: перемещение из почв в растения (35–70%); из почв в воду (12–18%); в атмосферный воздух (18%) [5]. Так создается специализация химических соединений в зависимости от их внутреннего строения и внешней среды, а также относительная стабилизация потоков техногенных веществ в почвах. Отметим, что такая специализация не окончательна и при определенных внешних условиях (например, техногенное вмешательство с применением детергентов) может пойти по другой схеме.

Действия легких и тяжелых фракций НП на живые организмы существенно различаются (эффект избирательности). Летучие фракции проявляют эффект сразу после контакта, тяжелые фракции дают эффект позже, в соответствии с *законом функционально-системной неравномерности*. Негативное воздействие жидких УВ в большей степени связывается с нарушением водно-воздушного режима почвы. Поскольку существует такая избирательность воздействий на компоненты экосистем, в них будет происходить эффект накопления возмущений, что приводит к потере ее устойчивости.

Деятельность живых организмов не объясняется вторым законом термодинамики, так как они не

только рассеивают в среде, но и концентрируют в себе энергию. Причем, концентрации энергии для построения своего вещества и жизнедеятельности могут происходить многократно. Распад организмов и вещества неизбежен и, следовательно, все самопроизвольные процессы в природе *однонаправлены*. Несмотря на такую фундаментальную асимметрию в природе, факт существования стабильных живых сообществ отрицать невозможно. Все дело во времени и нелинейности свойств пространства. Здесь подразумевается, что эволюционные процессы идут по “второму времени” (в терминологии И. Пригожина) или в функционально организованном времени из прошлого в будущее. Любой микроскопический уровень организации материи, даже термодинамически маловероятный, приводит к самоорганизации живой материи.

Разница в вещественном и механическом составе геосред создает послойное фракционирование УВ, или “хроматографический эффект”. Главным здесь является время удерживания соединений подвижной фазы (УВ) стационарной фазой (почвы и породы). В связи с тем, что этот процесс включает сорбцию, десорбцию, растворение, элюирование, каждый раз создается новое состояние равновесия в неравновесной системе “НП–вода–породы”. При этом достаточно хорошо оправдывается известный хроматографический принцип двух предельных случаев: либо вещество вообще не взаимодействует со стационарной фазой в заданной системе; либо оно связывается максимально прочно, с ярко выраженным отсутствием перемещения. В предельных ситуациях разделения вещества не будет, а все наблюдаемые хроматографические разделения будут находиться между этими двумя предельными случаями. Этот важнейший принцип позволяет сформировать группу УВ, для которых теоретически могут быть построены миграционные модели на конкретных объектах. Эффект может быть проиллюстрирован данными химических анализов НП в аллювиальных отложениях. Спустя 4 года после аварии произошло активное “депонирование” изопреноидных УВ:  $C_{19}H_{40}$  и  $C_{20}H_{42}$  [3]. Легкие УВ инфильтровались более интенсивно до глубины 2–3 м, и далее произошло их депонирование. Таким образом, произошла трансформация исходного состава нефти за счет снижения концентрации метановой фракции с образованием техногенной плавающей линзы НП.

Фракционирование в системе “УВ–вода–породы” заключается в том, что в породах аккумулируются преимущественно высокомолекулярные соединения (смолы, асфальтены и др.), а в водоносные горизонты попадают такие соединения как бензол, толуол, ксилол и др., имеющие относительно высокую растворимость (в зарубежных источниках они обозначаются как группа ВТЕХ от англ. названий веществ).



На данной стадии формирования УВТС становится принципиальной роль неоднородностей вмещающих пород, создающих пространственно-временные флуктуации потоков веществ, энергии и информации [16, 17]. Неоднородности выполняют различные функции по отношению к поллютантам: происходит объединение элементов на основе инфльтрационных свойств в микропотоки, образование новых связей или трансформация существующих в системе “УВ–вода–породы”, перерождение элементов и их функций, а значит и приобретение УВТС новых свойств.

*Грунты с низкими фильтрационными свойствами* дают возможность проникновения УВ через зону аэрации подвижных низкоплотных НП, растворенных в агрессивных сточных водах (преимущественно циклопарафины и ароматические УВ, УВ-газы). Имобилизуются тяжелые компоненты УВ (мазуты, масла и т.п. высокоплотные жидкости).

На *непроницаемых барьерах* зафиксировано накопление всех форм УВ-соединений, а также металлов в форме органоминеральных соединений.

*Грунты с высокими фильтрационными свойствами* становятся источниками вторичного загрязнения для грунтовых вод, так как происходит растворение и вымывание УВ в область инфльтрационного питания. Растворенные УВ более подвижны, чем отдельно жидкая фаза НП, и могут формировать изолированные потоки, вытесняя поровые воды. Одновременно развивается кольматация порового пространства за счет сорбции тяжелых фракций (асфальто-парафиновых соединений); изменяется структура вертикальных потоков, вплоть до создания зон быстрой фильтрации.

Общая схема сорбции реализуется в последовательности: *олефины → ароматические УВ → циклопарафины → парафины* до достижения равновесия по схеме хроматографического эффекта. Однако и в пределах выявленных групп соединений происходит своя структуризация, подчиненная самоорганизующемуся единству. По данным [4] ПАУ формируют по разрезу грунтов ассоциации, включающие пирен, перилен, 3.4-бензпирен, 1.12-бензперилен, 11.12-бензфлуорантен, фенантрен, антрацен, хризен. Ассоциации изменяются в зависимости от состава грунтов и мощности нагрузки. Они пронизывают всю зону аэрации до капиллярной каймы с суммарными концентрациями от 63 мг/кг до 1.3 мкг/кг. У каждого из этих соединений своя “специализация” по отношению к сорбции и растворимости и, следовательно, к распределению по профилю миграции.

С позиций формирования пространственных границ УВТС одними из главных, если не решающими, являются процессы миграции влаги в зоне аэрации во всех ее физических состояниях. Изменчивость увлажнения пород и циркулирующего свободно и заземленного воздуха в пространстве

и времени увлажнения создает условия для возникновения *ординации* или генеральных направлений, по которым флуктуируют потоки УВ. Фронтальное (равномерное) распределение потоков влаги и, следовательно, УВ необходимо рассматривать как исключительный случай при построении моделей, так как геологическое пространство зоны аэрации *неоднородно-дискретно по своему существу*. Поскольку значимых факторов в системе не должно быть избыточно (как правило, изменчивость параметров любой системы контролируется 2–4-мя главенствующими факторами), то и таких направлений инфльтрации также не должно быть много. Существование зон быстрой фильтрации подтверждено оценками загрязнения подземных вод радионуклидами в результате аварии на Чернобыльской АЭС [24]. Поэтому говорить о равномерном фронте инфльтрации УВ с инфiltrрующимися водами и, тем более, в этом предположении строить модели и прогнозы, по крайней мере, ошибочно.

Итак, среди форм “мобильных НП”, безусловно, наибольшей мобильностью обладает газовая составляющая. Она образуется вследствие концентрирования диффундирующих газообразных УВ в свободном пустотном или поровом пространстве грунтов (почв) зоны аэрации и не всегда фиксируются на земной поверхности, однако в порах вышележащих грунтов присутствует повсеместно над жидкими НП. По данным [2], под Орским НПЗ при общей площади загрязнения 500 га, газовая фаза НП в 2.25–3 раза превышает площадь водорастворимой. В газовой фазе преобладает метан, в водорастворимой – этан и нефтяные соединения, в капельно-жидкой – НП широкой фракции. В сорбированном состоянии выявлены преимущественно тяжелые сернистые, асфальто-смолистые и парафиновые соединения. Судя по преобладанию метана, газовая “шапка” под Орским НПЗ сформировалась давно и перешла в “зрелую” стадию. Летучие компоненты нефти испарились, подверглись биологическому распаду внутри зоны загрязнения и распространились в зоне аэрации. С позиций самоорганизации УВТС произошло образование устойчивых структурных элементов. До этой стадии происходил процесс, который можно интерпретировать через формирование *газовой геохимической зональности* над уровнем загрязненных грунтовых вод.

Углеводороды имеют различные пределы растворимости в воде, возможности взаимодействия с органическими кислотами в почвах, скорости миграции и диффузии по вертикали и горизонтали. Взаимовлияние и наложение перечисленных условий создают различные обстановки *естественного фракционирования* УВ как феномена образования их неравновесных состояний в ГС. Как следствие, при миграции УВ формируется *техногенная геохимическая зональность*, о которой говорилось выше, а также проявление *газовой зональности над линзой* НП.



На примере аварии в США [28] при попадании 400 м<sup>3</sup> нефти в грунты (непрерывные наблюдения проводились с 1976 г.; приведены данные на 1997 г.) выделено *три газовые геохимические зоны*:

1. Примыкающая территория, не подвергшаяся загрязнению, или относительно незагрязненная зона, в которой концентрации O<sub>2</sub> близки к атмосферным.

2. Переходная зона с пониженными концентрациями O<sub>2</sub> (10–20%), концентрации УВ менее 1 г/т, более высокие концентрации CO<sub>2</sub> (0–10%) и CH<sub>4</sub> (0–10%).

3. Относительно бескислородная зона непосредственно над нефтяным телом; содержит максимальные концентрации CO<sub>2</sub> (более 10%), CH<sub>4</sub> (более 10%), и УВ (более 1 г/т), возможна генерация H<sub>2</sub>S.

При взаимодействии УВ с постоянно существующими каналами и формами влагопереноса в зоне аэрации и далее, в зоне насыщения, самоорганизация УВТС значительно усложняется. В зоне развития капиллярной каймы происходит резкое разубоживание НП в горизонтальном и в вертикальном направлениях, что обеспечивает поступление УВ в водоносный горизонт. По мере дальнейшего поступления УВ начинается образование линзы НП с захватом зоны капиллярной каймы и верхней части грунтовых вод водоносного горизонта. Растворимость УВ в воде снижается в направлении: *ароматические соединения* → *циклопарафины* → *полициклические соединения* → *алкены* → *парафины*. Появляются продукты трансформации УВ: *активные трансформеры* (алкены, циклоалкены, метало-, Hal-, S-содержащие соединения, окиси, спирты, простые эфиры, кислоты – наиболее опасные экотоксиканты (2–3 классы опасности) и *устойчиво-мобильные трансформеры*. Доминирующая форма миграции – сложные алифатические и ароматические эфиры: O-содержащие структуры битумоидов. Эти процессы сопровождаются активным выделением легкоподвижных низкоплотных УВ из слабоподвижных легких и тяжелых НП. Происходит

формирование субстанций “вода в нефти” и “нефть в воде” с фрагментарным проявлением восстановительной среды (рис. 2).

По сравнению с почвогрунтами среда имеет низкий титр микроорганизмов (C<sub>орг</sub> – до 30 мг/дм<sup>3</sup>, N<sub>орг</sub> – 0.1–0.3 мг/дм<sup>3</sup>). Предлагаемая схема эволюции УВТС развивается на фоне условно неизменного инварианта вмещающих пород зон аэрации и насыщения. Такую инвариантность можно рассматривать как инвариантно-генетическую последовательность состояний или форм организации УВТС. Но уже в зоне насыщения, где ведущим фактором выступает водообмен [23], высшей формой проявления интенсивности загрязнения (техногенеза) можно считать появление УВ в речной сети и родниках.

Однако такое проявление возможно лишь при высоких скоростях движения грунтовых вод и интенсивно развитом пористом пространстве вмещающих пород (необходимые условия для многократной циркуляции незагрязненной жидкости). В этом случае может не хватить времени на формирование восстановительной геохимической среды. Отсюда – замедление процессов метаногенеза, восстановления железа и марганца. Такие случаи зафиксированы на многих нефтебазах, расположенных в прибрежных частях крупных водотоков.

Характерная черта миграции УВ – сорбция на минеральной матрице гидрофобных (липофильных) растворенных в водах органических соединений (типично для CO<sub>3</sub> и ПАУ). Тело загрязнения, вследствие закупорки пор и проводящих каналов, продвигается по латерали очень медленно. Скорость такого движения по опытным данным составляет первые метры в год, что приводит, наряду с действием других факторов, к формированию горизонтальной геохимической УВ-зональности в водоносном горизонте (рис. 3 по материалам [25]):

1. Неизменная техногенным влиянием зона окислительной обстановки представляет незагрязненные НП воды, насыщенные O<sub>2</sub>.

2. Равновесная зона между окислительной и восстановительной обстановками или зона снижения концентрации O<sub>2</sub> и насыщения растворенными НП, а также продуктами трансформации органического и неорганического генезиса; Eh близок к 0. Зафиксирован рост активности микроорганизмов; разложение органических остатков. Продукты биодеструкции: *промежуточные* – окси- и оксосоединения (спирты, альдегиды, кетоны), карбоновые кислоты; *конечные* – CO<sub>2</sub> и вода.

3. Восстановительная или бескислородная зона с высокими концентрациями УВ, Mn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup> и CH<sub>4</sub>; восстановление карбоновых кислот, альдегидов и кетонов до спиртов и далее до УВ; восстановление окси- и оксосоединений до летучих УВ. Образование галогено- и нитропроизводных соединений. Восстановление металлов и сульфатов: возможна генерация H<sub>2</sub>S.

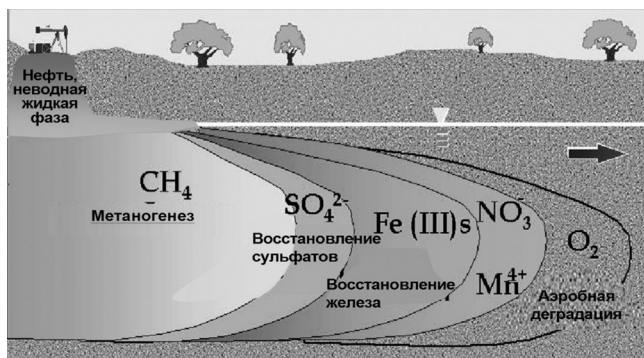


Рис. 2. Стадии формирования восстановительной обстановки в зоне УВ-загрязнения грунтовых вод [27].

4. Переходная зона от бескислородной к кислородной с низкими концентрациями УВ в результате аэробной биодеструкции; по подверженности биодеструкции УВ формируют ряд: *n*-алканы > изо- и антеизоалканы > изопреноидные алканы > циклоалканы > арены > асфальтены > смолы.

5. Зона насыщения  $O_2$  с повышенными концентрациями бензола, толуола, этилбензола и ксилола (группы ВТЕХ) – УВ, являющихся промежуточной формой аренов; образование комплексных соединений Fe и Mn с фенольными кислотами.

По данным [25, 26, 28] после аварии с разливом сырой нефти сроки возникновения зоны восстановительной геохимической обстановки исчисляются первыми 5–6 годами в зависимости от темпов движения растворенных УВ в грунтовых водах. В различных условиях масштабы анаэробной деградации колеблются весьма существенно, что связано также с водообменом, происходящим в водоносных горизонтах. Соотношение анаэробной и аэробной деградации может составлять 60 : 40. При этом восстановление Mn достигает 5%, Fe – 19%, 36% приходится на метаногенез.

О депонировании УВ, тем более легких, можно говорить весьма условно. С большей долей вероятности можно утверждать, что они, растворяясь в грунтовых водах, создают условия для возникновения восстановительной геохимической обстановки, которая четко фиксируется резким снижением кислорода и развитием анаэробных бактерий. Об этом свидетельствует появление метановой шапки, которая генерируется в результате их жизнедеятельности. По данным [18, 25, 26], 77% ВТЕХ, растворенных в нефтяном теле, удалялись вследствие анаэробного разложения и лишь 17% – за счет аэробной деградации; 6% оставались в грунтовых водах.

Появление восстановительной обстановки в грунтовых водах хорошо иллюстрирует закон баланса консервативности и изменчивости – любая саморазвивающаяся система состоит из двух подсистем, одна из которых сохраняет и закрепляет ее строение и функциональные особенности (горные породы для подземной гидросферы); другая способствует видоизменению и даже саморазрушению систем с образованием новой функционально-морфологической специфики. Во втором случае подземные воды рассматриваются как мощнейший геологический агент, изменяющий геологическое пространство, и, следовательно, придающий ему новые свойства. Важно то, что эти свойства сопутствуют обновляющей среде существования гидрогеологической системы (как подсистемы геосреды), которые могут быть целями саморазвития надсистемы, в том числе и техногенной природы.

## ВЫВОДЫ

Равновесно-неравновесное состояние геохимических систем является фундаментальным свойством всех диссипативных систем с неравновесной динамикой, формирующих на “выходе” новые вещества. Наряду с трансформацией НП (как поллютантов) происходит одновременная деградация компонентов геологической среды.

Деградация носит избирательный характер, и ее можно рассматривать как проявление *внутренней самоорганизации* УВТС. При взаимодействии в системе “нефть–вода–горные породы” (или почвы) доминирует группа соединений ПАУ + алканы + фталаты. В случае взаимодействия “вода–нефть”, в первую очередь, в раствор переходят бензол, толуол и нафталины, а фталаты остаются в системе и могут служить надежным маркером при изучении миграции УВ в сопредельных средах.

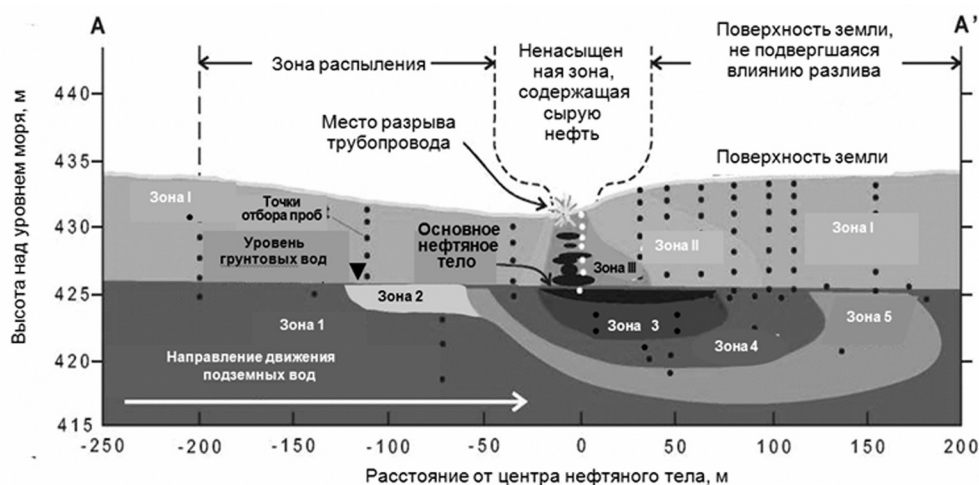


Рис. 3. Схема геохимической зональности в зоне аэрации и зоне насыщения, по материалам аварии в штате Миннесота [25].

Процессы, приводящие к деструкции нефти и НП, несоизмеримы во времени и пространстве с процессами, протекающими в геологической среде, а их суперпозиция приводит к возникновению новых качеств в формирующейся природно-техногенной системе.

Трансформацию НП можно условно разложить на абиотическую фазу (от свежего до зрелого загрязнения) и биотическую деградацию на поверхности земли, в почвах, зоне аэрации и зоне насыщения. Каждая из зон формирует свою систему геохимических индикаторов, которые на основе битумоидного статуса позволяют оценить масштабность проявления вертикальной (послойной) и горизонтальной стратификации УВ.

Одна из форм самоорганизации системы может быть рассмотрена через проявление вертикальной и горизонтальной геохимических стратификаций, дифференциации и трансформации УВ-соединений, а также подвижной системы “нефть–вода–газовая фаза”, появляющейся над загрязненным телом водовмещающих пород в зоне аэрации. Она также наследует генетические особенности как вертикальной, так и горизонтальной геохимической зональности поллютантов в зоне насыщения.

По своей сути, появление зональности – это траектории эволюции взаимодействия различного рода систем, их можно рассматривать как диссипативные структуры. Наиболее ярко диссипативные структуры могут быть представлены как возникающие из неупорядоченных однородных состояний, за счет получения энергии извне с последующим ее рассеиванием.

В то же время, в неравновесных условиях при наличии энтропии, поставляемой во внешнюю среду системой, такое сочетание однородных и неоднородных состояний может привести к организации жизни новой системы.

Горизонтальная геохимическая зональность формируется в зоне насыщения с выделением пяти зон, в том числе – зоны восстановительной обстановки, которая подтверждена высокими концентрациями УВ, Mn, Fe,  $\text{CH}_4$ . В свою очередь, эти зоны формируют над зоной насыщения газовую “шапку”, которая дифференцируется различными концентрациями и соотношениями  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

Приобретенные качества новой системы с точки зрения геоэкологии могут быть не всегда индифферентны к элементам биоты и приводят разрушению устоявшихся связей в экосистемах. Это происходит вследствие изменения необратимых потоков вещества, энергии и информации, ведущих к равновесию открытых эволюционирующих систем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бачурин Б.А., Одинцова Т.А.* Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2005. № 9-10. С. 79–84.
2. *Гаев А.А., Фетисов В.В., Якишина Т.И., Леонтьева Е.А.* К методике изучения углеводородного загрязнения // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Геология. 2001. Вып. 11. С. 261–263 с.
3. *Галинуров И.Р., Сафаров А.М., Островская Ю.В. и др.* Оценка отдаленных последствий нефтяного загрязнения паводково-пойменных комплексов малых рек // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. 2011. № 2. С. 152–166.
4. *Галицкая И.В., Позднякова И.А.* К проблеме загрязнения подземных вод и пород зоны аэрации нефтепродуктами и ПАУ на территории города Москвы // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2011. № 4. С. 337–343.
5. *Гапонюк Э.И.* Остаточные содержания пестицидов в объектах внешней среды и их биологическое значение // Загрязнение атмосферы и почвы. Тр. ИЭМ. Вып. 7 (76). М.: Гидрометеиздат, 1977. С. 65–88.
6. *Кодина Л.А.* Геохимическая диагностика нефтяного загрязнения // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 112–122.
7. *Лукин А.Е.* Проблемы нефтисинергетики – нелинейной геологии нефти и газа // Геологический журнал. 2004. № 1. С. 21–39.
8. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1977. 512 с.
9. Основы изучения загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами / Н.С. Огняник, Н.К. Парамонова, А.Л. Брикс и др. Киев: А.П.Н., 2006. 278 с.
10. Отчет о результатах научно-исследовательской работы по гранту Евросоюза “Environmental Risk Management for Contaminated Marsh Land In Khaty-Mansiysk”. Нижневартовск: СибНИПИИРП, 2008. 23 с.
11. *Песцов К.К.* Обращение президента Автономной некоммерческой организации “Международный центр содействия развитию предприятий по переработке нефтешламов”. <http://oil-slime.ru/index.php?id=39>, 28.11.2012 г.
12. *Пиковский Ю.И.* Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 207 с.
13. Природоохранные работы на предприятиях нефтегазового комплекса. Часть I. Рекультивация загрязненных нефтью земель в Усинском районе Республики Коми. Сыктывкар: Коми НЦ РАН, 2006. 208 с.
14. *Реймерс Н.Ф.* Природопользование. М.: Мысль, 1990. 639 с.
15. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1985. 419 с.
16. *Хаустов А.П.* Геологические неоднородности – фундаментальный элемент гетерогенных систем (технологический аспект) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2006. № 6. С. 1–11.
17. *Хаустов А.П.* Устойчивость подземной гидросферы и основы экологического нормирования. М.: ГЕОС, 2007. 175 с.
18. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: Дело, 2006. 544 с.
19. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимическая модель трансформации и индикации нефтепродуктов при их вертикальной миграции в ландшафтах // Геохи-



- мья ландшафтов и география почв: мат-лы Всерос. науч. конф. к 100-летию М.А. Глазовской. М.: МГУ, 2012. С. 342–344.
20. Хаустов А.П., Редина М.М., Калабин Г.А. Проблемы формирования качества пресных подземных вод при углеводородном загрязнении // Питательные подземные воды. Изучение, использование и информационные технологии: мат-лы междунар. науч.-практ. конф. Ч. 3. М.: ВСЕГИНГЕО, 2011. С. 17–33.
  21. Хаустов А.П., Редина М.М., Луценкова Е.О. Проблемы оценки трансформации углеводородных загрязнений при аварийных разливах // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2011. № 6. С. 8–13.
  22. Чувиллин Е.М., Микляева Е.С. Полевой эксперимент по оценке нефтяного загрязнения верхних горизонтов многолетнемерзлых пород // Криосфера Земли. 2005. Т. IX, № 2. С. 60–66.
  23. Шварцев С.Л. Фундаментальные механизмы взаимодействия в системе “вода–горная порода” и ее внутренняя геологическая эволюция // Литосфера. 2008. № 6. С. 3–24.
  24. Шестопалов В.М., Богуславский А.С., Бублясь В.Н. Оценка защищенности и уязвимости подземных вод с учетом зон быстрой фильтрации. Киев: Науч.-инж. центр радиогидрогеоэкологических полигонных исследований, ИГН НАН Украины, 2007. 120 с.
  25. Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Eganhouse R.P. et al. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer, III—Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater // *Applied Geochemistry*. 1993. V. 8. P. 569–586.
  26. Bennett P.C., Siegel D.I., Baedecker M.J., Hult M.F. Crude oil in a shallow aquifer. 1. Aquifer characterization and hydrogeochemical controls on inorganic solutes // *Applied Geochemistry*. 1993. V. 8. P. 529–549.
  27. Crude Oil Contamination in the Shallow Subsurface: Bemidji, Minnesota. [http://toxics.usgs.gov/photo\\_gallery/bemidji.html](http://toxics.usgs.gov/photo_gallery/bemidji.html), 10.10.2012 г.
  28. Delin G.N., Essaid H.I., Cozzarelli I.M. et al. Ground Water Contamination By Crude Oil. <http://mn.water.usgs.gov/projects/bemidji/results/fact-sheet.pdf>, 20.05.2012 г.

Рецензент Ю.К. Иванов

## Technogenic systems as a phenomenon of matter self-organization (on the example of geological environment pollution with hydrocarbons)

A. P. Khaustov

*Peoples' Friendship University of Russia*

The problems of pollution of geological environment and transformation of the pollutants in terms of building and evolution of technogenic geochemical systems is considered. The equilibrium-nonequilibrium state of the geochemical systems is a fundamental property of all dissipative systems with the non-equilibrium dynamic, which formate “on exit” new substances. The vertical and horizontal geochemic stratification, differentiation and transformation of hydrocarbon compounds, formation of mobile system “oil–water–gas phase” over the polluted body of water-bearing rocks in the aerated zone are considered as one of the forms of self-organization of the system.

Key words: *self-organization, hydrocarbons, pollution, geochemical system, polycyclic aromatic hydrocarbons.*