

11. Першин И.М., Помеляйко И.С. Системный анализ экологического состояния зоны гипергинеа курорта Кисловодска // Вестник СКФУ 2013. №3 (36). С. 74–80.

12. Martirosyan A.V., Martirosyan K.V., Pershin I.M. Analysis of the Caucasus Mineral Waters' Field's Modeling// Modern Applied Science; Vol. 9, No. 1; 2015 P. 204–210. ISSN 1913-1844 E-ISSN 1913-1852. Published by Canadian Center of Science and Education.

УДК 541.124+553.041

ТЕХНОГЕННАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК ПРОДУКТ БИОТРАНСФОРМАЦИИ

А.П. ХАУСТОВ

Российский университет дружбы народов

115093, Россия, г. Москва, Подольское шоссе, 8/5, Экологический факультет, к. 326; e-mail: akhaustov@yandex.ru

Оценены возможности кооперативных эффектов взаимодействия внешних и внутренних факторов углеводородных техногенных систем. На основе принципов самоорганизации рассмотрены возможности проявления и структуризации форм геохимической зональности при загрязнении гидrolитосферы нефтью и нефтепродуктами. Для зон аэрации и насыщения приоритеты в формировании техногенной геохимической зональности отдаются органическому веществу.

Ключевые слова: техногенез; трансформация; нефтепродукты; самоорганизация; зональность.

TECHNOGENIC GEOCHEMICAL ZONATION OF HYDROCARBONS AS A PRODUCT OF BIOTRANSFORMATION

A.P. KHAUSTOV

Peoples' Friendship University of Russia, Department of Applied Ecology

115093, Russia, Moscow, Podolskoye Shosse, 8/5, Ecological Faculty, of. 326; e-mail: akhaustov@yandex.ru

Opportunities of the cooperative effects of the interaction of external and internal factors of the hydrocarbon technogenic systems are evaluated. Based on the principles of the self-organization, the opportunities of the manifestation of geochemical zonation forms at the sites of the pollution of the hydrolithosphere with oil and petroleum products are considered. For zones of aeration and saturation the priority in the formation of the technogenic geochemical zonation is given to the organic matter.

Key words: technogenesis; transformation; petroleum products; selforganization; zonation (zonal structure).

Техногенез рассматривается как непрерывная самоорганизация локальных зон загрязнения (генетическая структуризация) с дифференциацией вещества (углеводородов (УВ) и других соединений) во времени по разрезу и площади. Внешняя среда по отношению к техногенным системам (ТС) развивается по своим законам и препятствует иному пути их развития, заставляя ТС принимать природную геохимическую зональность. Это исходное положение постулирует генетическое сходство стадий эволюций обеих систем. Однако процессы эволюции ТС протекают несоизмеримо быстрее, поскольку влияние внешней среды превалирует, а ТС не успевает адаптироваться. Как

следствие возникают несвойственные природе субстанции с максимумом изменчивости свойств, способных к бифуркации «изолированных» процессов.

Приведем пример. Нефть, попадая из восстановительной геохимической среды в окислительную, активно противостоит процессам саморазложения. Если это локальное во времени и пространстве проявление, то по отношению к глобальным воздействиям формируются многочисленные центры бифуркации и изолированные цепочки веществ (арены или другие, легко вступающие в реакции соединения). При естественном нефтепроявлении будут появляться устоявшиеся центры бифурка-

ции, производящие гетероатомные или высокомолекулярные соединения как конечную продукцию.

Одно из условий самоорганизации — неравномерное упорядочение динамических систем за счёт кооперативных воздействий, в том числе и суперпозиционных. Эти воздействия создают дисперсию веществ-загрязнителей, попавших в «чужеродную» среду, как ответную реакцию — начало образования новых дочерних подсистем. Их формирование происходит из техногенных активных центров (по своим свойствам отличающихся от аналогичных центров во внешней среде), а пространственно-временное расположение в теле загрязнения зависит от нескольких *главных переменных среды (параметров порядка)*. К параметрам подстраиваются все остальные свойства, следовательно, они имеют пространственно-временную *ординацию*. Техногенные активные центры и вторичные субстанции могут служить «генератором» появления более агрессивных компонентов (растворов) в зоне загрязнения.

Взаимодействие зарождающихся систем происходит скачкообразно и дискретно в аттракторах. По нашему мнению, именно так формируются зоны загрязнения в компонентах геологической среды, поэтому распределение УВ вначале идёт хаотично, затем система переходит в стадию упорядоченности. Наши расчёты энтропии взаимодействия различных типов нефтей с грунтами, включая торфы [8], количественно подтверждают приведённые положения.

Для нефти и нефтепродуктов (НП) сорбционные процессы контролируются свойствами (плотностью, вязкостью и др.), механическим составом грунтов и влажностью. Сорбция на дисперсные грунты начинается еще с жидкой фазы, если даже НП находятся в растворенном состоянии. При этом наибольшую активность проявляют полярные компоненты УВ по схеме: *олефины ароматические циклопарафины парафины* [4, 6]. Редукция по данной схеме во многом обусловлена *ролью живого вещества и продуктов его жизнедеятельности*, которая в процессах техногенного пресса резко возрастает. Так, при загрязнении НП почв и грунтов резко усиливается роль органических веществ негуминовой природы. Это приводит к образованию сложных соединений, которые трудно идентифицируются в природных субстанциях и *могут обладать большей токсичностью и агрессивностью* (в том числе по отношению к конструкциям), чем исходные загрязнители [2, 3, 5, 7].

Популяции бактерий довольно легко приспосабливаются к составу нефтей и НП, поэтому они могут изменять процессы метаболизма с появлением различных классов промежуточных и конечных соединений (кетоны, спирты, кислоты, имеющие

различную степень токсичности и время существования в средах). Считается, что соединения до C_{20} наиболее подвержены биоразложению, а сам процесс реализуется в следующем порядке: *н-парафины циклопарафины нафтенy ароматические УВ*.

Химические реакции в неживой природе требуют значительно большего количества энергии для их осуществления по сравнению с живыми системами. Те же конечные продукты реакций с участием живого вещества, образующиеся в ходе многостадийных процессов, нуждаются в гораздо меньших затратах энергии. Активность реакций с участием живого вещества принципиально отличается от того, как процессы протекают в «неживом мире». Биохимические процессы «обходят» высокие активационные барьеры, характерные для реакций без участия биоты, а одностадийный процесс заменяется *множественным превращением через серию переходных состояний и метастабильных промежуточных продуктов* с минимальной энергией активации.

Мы не исключаем, что именно *живое вещество* дает толчок к формированию в зонах аэрации и насыщения горизонтальной и вертикальной углеводородной геохимической зональностей, а процессам гравитации и физико-химических взаимодействий отводится второстепенная роль.

В теле загрязнения по направлениям ординации (взаимодействия факторов) формируются локальные *активные и пассивные* центры развития *специфических соединений УВ*. Эти центры, в зависимости от взаимодействия (когерентности) внешних факторов и внутренних флуктуаций, создают перечисленные УВ и другие соединения. В общем виде схема биodeградации УВ отчетливо фиксируется по концентрации в грунтах или водах акцепторов электронов в последовательности: O_2 NO_3 Mn^{4+} Fe^{3+} SO_4^{2-} CO_2 органический углерод (рис. 1).

При интенсификации УВ-загрязнения концентрация продуктов метаболизма (Fe^{2+} , CH_4 и др.) увеличивается, но до определённых пределов, контролируемых микробиологической деятельностью. Сильная корреляция между содержанием акцепторов электронов, доноров и акцепторов электронов побочных (метаболических) продуктов свидетельствует о прогрессивном характере биodeградации, слабая корреляция — о затухании процесса. На этой основе определяется способность загрязнений к биodeградации. Прогрессивный и регрессивный характер биodeградации загрязнителей создается *автоволновыми процессами* за счёт ординации факторов, приводящих к активности и дифференциации живого вещества во времени и пространстве. При оптимальных условиях живое вещество продуцирует максимум органоминеральных соединений; при неблагоприятных условиях формиру-

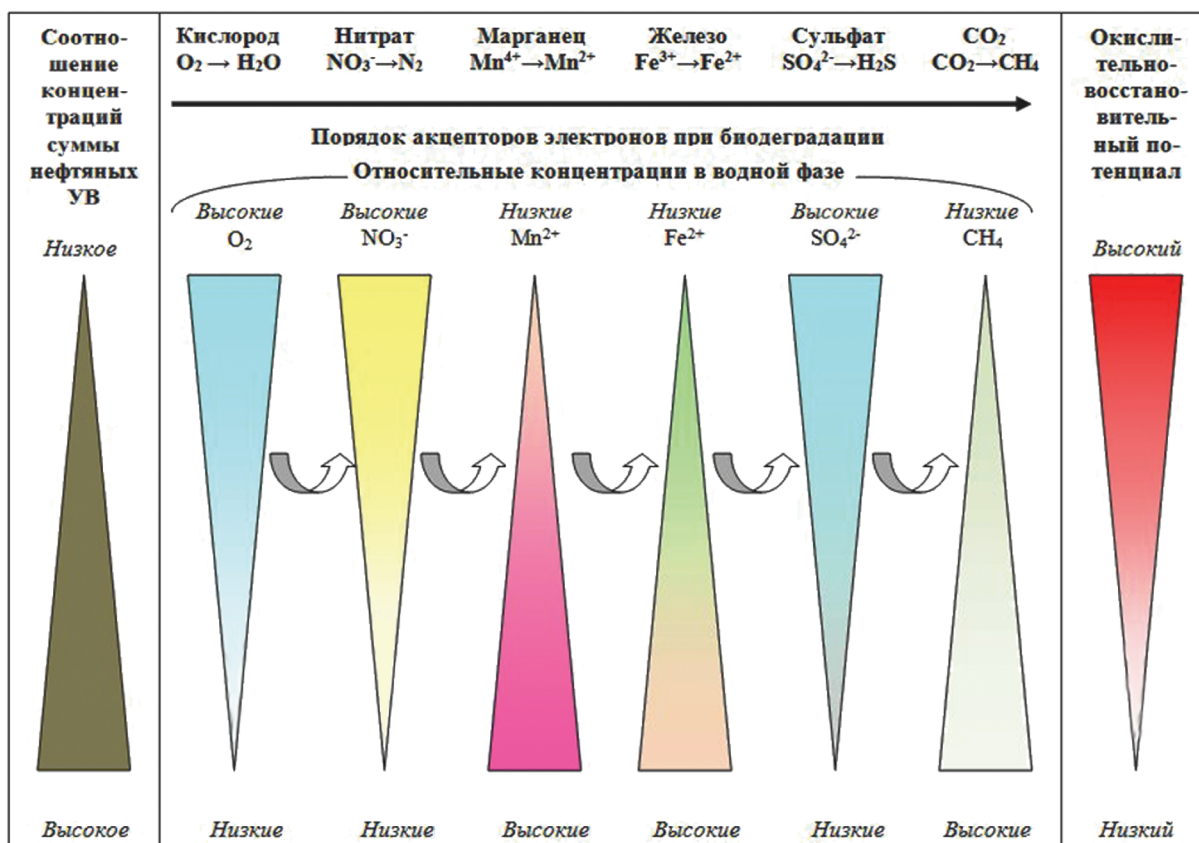


Рис. 1. Последовательность окислительно-восстановительных процессов при биогенерации НП в водной фазе, по [10]

ются минимумы концентраций. Так создаются *многокомпонентные градиенты* техногенных многомерных полей в представлениях о зональности.

В ходе эволюции ТС возникают устойчивые многокомпонентные аттракторы, соответствующие мезо- и макроуровню, а это уже признак *инвариантности* как совокупности присущих системе свойств, которые остаются относительно неизменными при внешних воздействиях. Таким образом, формирование микро- и макромногокомпонентности стадийно и неравнозначно по масштабам и времени проявления. Отметим, что стадийность самоорганизации происходит в двух основных формах.

1. Организация химических соединений по принципу: *от короткоживущих — к долгоживущим*. Эти цепочки различны по составу в заземлённом воздухе, вертикальных и горизонтальных потоках влаги, в пористой и трещинной средах почв и горных пород.

2. Проявление концентраций химических элементов на геохимических барьерах (контрастные формы), в виде стратонев с резким изменением концентраций.

Чем больше время взаимодействий, тем отчетливей будут проявляться геохимическая зональность и аэональность. Фазовые портреты трансформации НП в компонентах геологической среды дают чет-

кие представления о *волновой природе самоорганизации*. Разница в вещественном и механическом составе геосред создает *послойное фракционирование* УВ, или «хроматографический эффект» [4, 7].

Фракционирование в системе УВ — вода — породы заключается в том, что в породах аккумулируются преимущественно высокомолекулярные соединения (смолы, асфальтены и др.), а в водонесные горизонты попадают бензол, толуол, ксилол и другие с относительно высокой растворимостью [7, 9]. Отсюда представляется важной оценка устойчивости формообразования (зональности), которая достигается за счёт оптимальной структуризации как противодействие самоорганизации.

Горизонтальная структуризация — главный фактор развития «мягких» подсистем с созданием макроформ по горизонтали. Для наших феноменологических моделей — это активная трансформация соединений УВ и образование в основном побочных продуктов (устойчивых и неустойчивых). В мягких подсистемах ожидается максимум разнообразия и, следовательно, энтропии. Структуризация стимулирует мутацию системы с большими затратами ресурсов и энергии. Тем не менее такие изменения кратковременны для УВ, даже для относительно устойчивых фракций. «Мягкие» системы не могут развиваться без централизованного вертикального направления (аналог дерева: нет ствола,

нет ветвей). Так создается фракционирование УВ от алкенов до парафинов. Транспорт происходит преимущественно с водными потоками к аттракторным ловушкам на границах неоднородностей. Максимум «мягкости» будет находиться в почвах, насыщенных гумусом или торфах — с максимальными возможностями ассимиляции УВ.

Более «жесткие» связи и, следовательно, структуризация проявляются в подпочвенном слое зоны аэрации до распространения грунтовых вод. Это означает, что диффузия во фрактальной среде (к ним можно отнести все естественные коллекторы) происходит не так, как в обычной сплошной среде. Вследствие дисперсности и хаотической трещиноватости горных пород затрудняется продвижение растворов, что замедляет процессы диффузии. Отклонение естественных параметров диффузии от модельных (во фракталах) столь существенно, что оно противоречит закону А. Фика и не позволяет применять уравнение диффузии. Данное положение можно всецело отнести и к фильтрующей нефти и НП различного состава, плотности и растворимости. Таким образом, «функции распада примесей» *приобретают ведущее значение в моделировании движения НП.*

Грунты с высокими фильтрационными свойствами являются источниками вторичного загрязнения. Для них характерны процессы кольматации порового пространства за счёт сорбции преимущественно асфальто-парафиновых фракций. По лабораторным данным для начала снижения концентрации УВ в воде необходимо прохождение через загрязнённый грунт воды в количестве 500–600 объёмов порового пространства. Загрязнение может фиксироваться от нескольких месяцев до десятков лет в зависимости от мощности зоны аэрации, её состава и свойств НП. Тем не менее причина формирования геохимической зо-

Динамика масштабов загрязнения подземных вод [1]		
Показатели	1982 г.	2002 г.
Площадь загрязнённых подземных вод, м ²	1 750 000	200 000
Линза нефтепродуктов, м ²	62 000	8 000
Объём загрязнённых грунтов, тыс. м ³	180	40

нальности и, следовательно, ассимиляционного потенциала — биологическая активность аэробных и анаэробных бактерий. Считается, что в подземных анаэробных условиях процессы естественной биодegradации НП протекают очень медленно. Подтверждение этому — вполне достоверные факты, например, самоочищение карстовых массивов пород длится столетиями. Однако исследования [1] показали, что в качестве электронного акцептора могут выступать ионы NO_3^- , а после их истощения — ионы Fe^{3+} и SO_4^{2-} , всегда присутствующие в подземных водах (рис. 1). Это позволило авторам [1] сделать вывод о том, что процессы биодegradации в анаэробных условиях протекают также эффективно, как и в аэробных. Изменение площади загрязнения линзы НП демонстрируется на примере загрязнённых подземных вод на территории бывшей военной базы в Чешской Республике (таблице).

Изменение валового содержания НП в одной из скважин представлено на рис. 2.

Анаэробная биодegradация явилась достаточно эффективным процессом, устраняющим «ароматическую» (это не доказано, так как определялись валовые концентрации НП; некоторые ароматические соединения, кроме бензола, весьма стойки к биоразложению) часть НП-загрязнения в подземной воде. Из приведённых данных видно, насколько активно сократилась за 20 лет площадь загрязнения. Затраты на техническую санацию такого объёма грунта составили бы приблизительно 14 млн. долл.

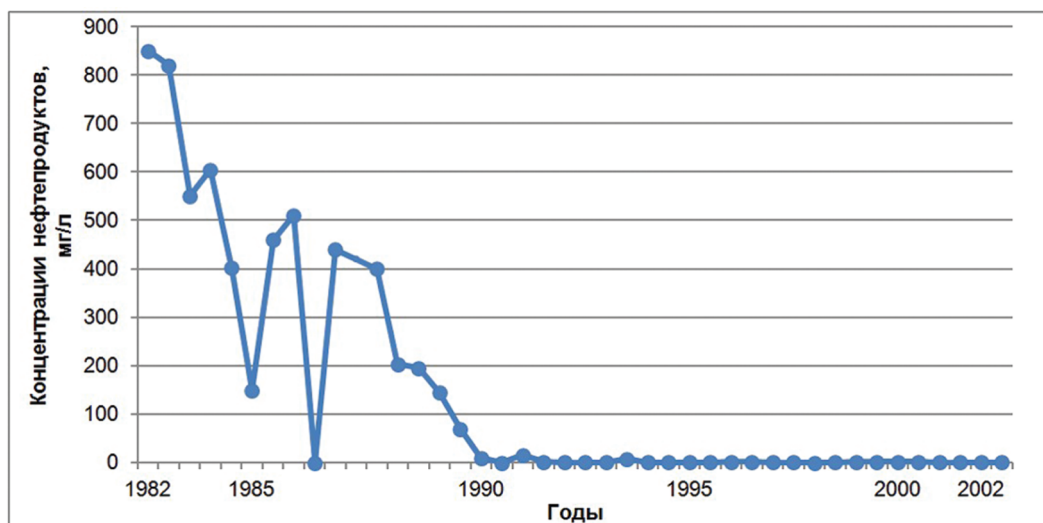


Рис. 2. Динамика концентрации НП, по данным мониторинга в скважине [1]

Геохимическая зональность доказана детальными исследованиями на полигоне Бимиджи (США), где более 20 лет проводился мониторинг загрязнения геологической среды НП [9]. Исследования показали, что соотношение анаэробной и аэробной деградаций НП в загрязненной зоне происходит в пропорциях 60:40. Для типичных представителей анаэробной обстановки восстановление Mn^{4+} достигает 5 %, Fe^{3+} — 19 % и 36 % приходится на метаногенез.

Итак, стратон как целостное образование — неперенный элемент существования любой геохимической системы от микро- до макроуровня. Это наиболее экономная по энергетическим затратам форма существования материи и представляет собой диссипативную структурную субстанцию.

Стратифицирование во времени и пространстве (как циклы саморегуляции) — наиболее совершенная структура отображения динамики взаимодействия веществ различной генетической природы, энергии и информации.

Даже малые флуктуации в моменты неустойчивости (именно такие условия создаются при начальном техногенезе) способствуют трансформации загрязнителей в макроструктуры в формах геохимической зональности.

Автоволновые процессы, присущие практически всем природным системам, формируют характер биодegradации загрязнителей за счёт ординции факторов, приводящих к активности и дифференциации живого вещества во времени и пространстве.

Материал подготовлен при финансировании Минобрнауки РФ в рамках работ по проекту ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы»: «Разработка экспертной системы реабилитации геологической среды, загрязненной нефтепродуктами, на основе принципов самоорганизации для территорий государств-участников СНГ» (идентификатор проекта RFMEFI58414X0011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кржиж Л., Пашковский И.С. Нефтезагрязненные подземные воды: санация и самоочистка // Экология производства. 2008. № 2. С 50—53.
2. Новикова О.О. Геоэкологические аспекты строительного освоения нефтезагрязненных территорий (на примере г. Брянска). Автореф. дис... канд. тех. наук. М.: МГСУ, 2012. 19 с.
3. Хаустов А.П. Техногенные системы как феномен самоорганизации материи (на примере загрязнения среды углеводородами) // Литосфера. 2014. № 1. С. 105—116.
4. Хаустов А.П. Углеводородный техногенез геологической среды как самоорганизация неравновесных систем // Недропользование XXI век. 2014. № 6а (44). С. 18—28.
5. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимическая индикация состояния системы «вода — породы — нефтепродукты» на основе их битумоидного статуса // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Мат. Всеросс. конф. с участием иностр. ученых. Томск: Изд-во НКЛ, 2012. С. 424—431.
6. Хаустов А.П., Редина М.М. Оценка загрязнения подземной гидросферы с учетом трансформации и миграции нефтепродуктов // Изв. вузов. Геология и разведка, 2012. № 2. С. 67—73.
7. Хаустов А.П., Редина М.М. Трансформация нефтепродуктов в геологической среде при изменении их битумоидного статуса // Геоэкология. Инженерная геология. Геокриология, 2013. № 6. С. 502—515.
8. Хаустов А.П., Редина М.М., Черкасова Д.А. Идентификация процессов самоорганизации при загрязнении грунтов нефтепродуктами // Современные проблемы геологии, географии и геоэкологии. Мат. Всеросс. научн.-практ. конф., посв. 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского. Грозный, 25—28.03.2013. Махачкала: АЛЕФ, 2013. С. 363—369.
9. Delin G.N., Essaid H.I., Cozzarelli I.M. and others. Ground Water Contamination By Crude Oil.— [Электронный документ]. — <http://mn.water.usgs.gov/projects/bemidji/results/fact-sheet.pdf>. — Дата обращения 20.05.2012.
10. Ludwig R., Barcelona M., Piontek K. Redox Processes in Petroleum Hydrocarbon Site Characterization and Remediation/ Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground Water Restoration — Workshop Summary, Dallas, Texas, April 25—27, 2000 (PDF). — [Электронный документ]. [Http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/10003Z26.PDF?Dockey=10003Z26.PDF](http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/10003Z26.PDF?Dockey=10003Z26.PDF). — Дата обращения 14.07.2015.