

УДК 556.31:543.38(282.247.416.24)

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ В ПОДЗЕМНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ
ГОРОДА СУРГУТА ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА****Гузьяева М.Ю., Туров Ю.П.***БУ ВО «Сургутский государственный университет», Сургут, e-mail: marina_tom@rambler.ru*

Исследован молекулярный состав органических примесей в органических экстрактах из проб подземных и питьевых вод на территории г. Сургута Ханты-Мансийского автономного округа в отсутствие аварийных разливов нефти. Исследования проведены с использованием аттестованных методик и высокоэффективных аналитических методов – жидкостной, газо-жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. Во всех экстрактах присутствуют парафины, нафтены, ароматические углеводороды, фенолы, органические кислоты и их эфиры. Суммарное содержание нормируемых классов соединений в пробах подземных вод не превышает санитарных норм для питьевых вод. Среди представителей нефтяных углеводородов преобладают парафины с максимумом молекулярно-массовых распределений в интервале C_{29} - C_{33} . Преобладание в органических экстрактах малорастворимых в воде веществ объяснено как следствие известных в гидрогеологии особенностей поведения системы «вода – горные породы» в районах с повышенным содержанием органики в породах и процессов переноса высокомолекулярной органики из богатых органическими веществами пород в воды в форме поровых растворов. Необычно высокая растворяющая способность поровых вод приводит к появлению водорастворимых форм высокомолекулярного органического вещества, определяющих качество подземных и получаемых из них питьевых вод в районе работ. Полученные данные свидетельствуют о том, что большая часть органических примесей приходит не с поверхности земли за счет фильтрации загрязняющих веществ и не является следствием водонефтяных контактов естественного и техногенного происхождения в недрах. Это результат процессов в неравновесной системе «вода – горные породы», которая обладает рядом фундаментальных свойств и способна к самозволюции и самоорганизации, непрерывному усложнению и генерации новых вторичных продуктов.

Ключевые слова: подземные воды, питьевые воды, органические примеси, углеводороды, система «вода – горные породы»

**ORGANIC IMPURITIES IN UNDERGROUND AND DRINKING WATERS
OF SURGUT CITY OF KHANTY-MANSIYSK AUTONOMOUS OKRUG****Guznyayeva M.Yu., Turov Yu.P.***Surgut State University, Surgut, e-mail: marina_tom@rambler.ru*

The molecular composition of organic impurities in organic extracts from samples of groundwater and drinking water in the territory of Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug (Surgut city) in the absence of oil spills was studied. The studies were carried out using certified techniques and highly effective analytical methods – liquid, gas-liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. Paraffins, naphthenes, aromatic hydrocarbons, phenols, organic acids and ethers were defined in all water samples. The total content of compounds in groundwater samples does not exceed sanitary standards for drinking water. Paraffins with a maximum of molecular weight distributions in the range C_{29} - C_{33} are dominated. The predominance of water-poorly soluble substances is explained as a consequence of the peculiarities of the behavior of the «water-rock» system in hydrogeology in rocks with a high organic content and the processes of transfer of high molecular weight organics from rocks to water in the form of pore solutions. The unusually high dissolving ability of pore water leads to the appearance of water-soluble forms of high molecular weight organic matter that determine the quality of groundwater and drinking water obtained from them. The data obtained indicate that most of the organic impurities do not come from the surface of the earth due to the filtering of pollutants, and is not a consequence of the oil-water contacts of natural and technogenic origin in the underground horizons. This is the result of processes in the nonequilibrium «water-rock» system, which has a number of fundamental properties and is capable of self-evolution and self-organization and generation of new secondary products.

Keywords: underground water, drinking water, organic impurities, hydrocarbons, «water – rocks» interaction

Проблемы оценки, нормирования, контроля качества водных ресурсов, питьевой воды и прогноз их изменений – это крупные государственные проблемы, связанные с обеспечением здоровья и благополучия населения как отдельных городов, так и целых регионов со всеми вытекающими социальными, экономическими и экологическими последствиями.

Но универсального рецепта – ни по выбору технологий водоподготовки, ни по системе контроля режимов эксплуатации

водозаборов и контролю изменений качества питьевой воды – не существует и быть не может вследствие разнообразия условий создания водозаборов, в том числе на базе подземных вод (гидрогеологические условия залегания, специфика техногенной нагрузки, близость месторождений полезных ископаемых, в том числе нефтяных и газовых месторождений).

Основными отраслями промышленности на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (ХМАО-Югры)

является добыча и переработка нефти. Несмотря на высокую обеспеченность этого региона водными ресурсами, здесь остро возникает проблема их качественного истощения вследствие загрязнения. Концентрации загрязняющих веществ могут многократно превышать естественный (природный) фон, нарушая функционирование экосистем [1]. Территории, в недрах которых находятся концентрированные скопления углеводородов – нефтяные и газовые месторождения – имеют ряд особенностей. Причиной является способность легких углеводородов и наиболее растворимых в воде других нефтяных компонентов хотя бы в малых количествах преодолевать кажущиеся надежными геологические барьеры – водонепроницаемые и газонепроницаемые в макромасштабе слои земной коры. Эти явления лежат в основе гидрохимических и атмохимических методов поиска нефтяных и газовых месторождений, когда по присутствию и составу даже микроскопических примесей углеводородов в природных водах и приземных слоях атмосферы судят о наличии в недрах соответствующей территории скоплений углеводородов [2, 3]. В данной работе исследован состав органических примесей в подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения, и качество получаемых питьевых вод, в том числе для прогноза их изменений.

Цель исследования: изучение особенностей химического состава органических примесей в подземных и питьевых водах водозаборов на территории ХМАО-Югры и наиболее вероятных путей их поступления в воды.

Материалы и методы исследования

Для питьевого водоснабжения большинства населенных пунктов ХМАО-Югры используют в основном подземные воды атлым-новомихайловского водоносного горизонта Западно-Сибирского артезианского бассейна. По общим характеристикам состава они принадлежат к категории пресных и ультрапресных вод (суммарное содержание минеральных примесей $\leq 0,200$ г/л) с повышенным содержанием соединений железа и гуминовых веществ [4].

Исследование состава органических примесей проведено с использованием аттестованных методик, включающих экстракционное извлечение органических веществ из проб воды хлороформом при различных рН среды ($\geq 9,0$ и $\leq 2,0$) с последующим анализом состава полученных экстрактов метода-

ми хроматомасс-спектрометрии (ГХ/МС) [5]. Количественные расчеты проведены методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали дейтероаценафтен $C_{12}D_{10}$.

Исследования проводили с использованием хроматомасс-спектрометра Shimadzu GCMS-TQ8040 (Япония), оснащенного источником электронной ионизации (EI). Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,32 \text{ мкм}$ с неподвижной фазой SGE-5. Температурная программа: 50°C (2 мин) $\rightarrow 290^\circ\text{C}$ ($4^\circ\text{C}/\text{мин}$), плато при 290°C (20 мин). Температура инжектора 250°C , интерфейса – 250°C , ионизация электронным ударом при энергии электронов 70 эВ, в режиме сканирования полных масс-спектров в интервале 30–450 Да, 3 скана/с. Газ-носитель – гелий, 0,5 мл/мин. Калибровку хроматографической системы осуществляли с использованием смеси *n*-алканов C_6 – C_{40} . Идентификацию компонентов проводили по индексам удерживания Ковача, с использованием спектро-структурных корреляций, приемов селективного ионного детектирования и методом библиотечного поиска с использованием библиотеки масс-спектров NIST 17.

Результаты исследования и их обсуждение

Затраты на доведение показателей качества исходной воды до кондиционных в соответствии с гигиеническими или технологическими нормативами зависят прежде всего от качества исходной воды – от компонентного состава и концентрации примесей в ней. В зависимости от состава загрязняющих веществ в исходной воде и нормативных требований к составу очищенной выбирают (или, во всяком случае, рекомендовано выбирать) и технологию водоподготовки.

В исследованных экстрактах идентифицированы и определены содержания более чем 300 представителей насыщенных и ароматических углеводородов, кислот, фенолов, альдегидов и других классов органических соединений. В таблице приведен перечень идентифицированных веществ и усредненные по восьми проботборам характеристики состава органических примесей в питьевых водах г. Сургута и в подземных водах, использованных для получения питьевых. В раздел «Прочие вещества» внесены соединения, которые идентифицированы в более чем 75 % проб. Во всех образцах отмечено повышенное содержание гуминовых веществ, содержание которых достигает 15–20 мг/л. Для всех проб воды наблюдается относительное

постоянство состава органики – вариации содержаний идентифицированных веществ в разных пробах не превышали 10–15 % отн. Содержания идентифицированных веществ в исследованных пробах воды значений ПДК не превышают.

При сопоставлении состава проб воды до и после процедур водоподготовки можно отметить, что используемые процессы водоочистки (аэрация воды с последующим фильтрованием) не очень эффективны по отношению к органическим примесям – их

содержания снижаются незначительно, но для основной части веществ выходят за интервал погрешностей воспроизводимости.

Во многих литературных источниках сведения о составе органических примесей в подземных водах чрезвычайно лаконичны – за пределами зон локальных аварийных загрязнений они исчерпываются упоминанием о летучих фенолах и углеводородах, которые осторожно квалифицируют как «углеводороды, близкие по составу к нефтепродуктам» [6].

Органические примеси в питьевых и подземных водах

| Наименование вещества | Химическая формула | Содержание примесей, мкг/дм ³ | |
|-----------------------------------|-----------------------------|--|----------------|
| | | Водопроводная вода | Подземные воды |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| <i>Парафины</i> | | | |
| Всего парафинов | $C_{10}H_{22}:C_{19}H_{40}$ | 0,809 | 0,969 |
| Всего парафинов | $C_{20}H_{42}:C_{40}H_{82}$ | 12,043 | 14,395 |
| <i>Ароматические углеводороды</i> | | | |
| Ксилолы: о- | C_8H_{10} | 0,002 | 0,002 |
| m- | C_8H_{10} | 0,003 | 0,002 |
| p- | C_8H_{10} | 0,006 | 0,004 |
| Другие алкилбензолы | | | |
| Нафталин | | 0,009 | 0,006 |
| Алкилнафталины | | 0,014 | 0,010 |
| Сумма ПАУ | | 0,023 | 0,016 |
| Всего ароматических углеводородов | | | |
| Фенол | | 0,360 | 0,199 |
| Крезолы | | 0,656 | 0,409 |
| Прочие фенолы | | 0,012 | 0,007 |
| Сумма фенолов | | 1,028 | 0,615 |
| <i>Карбоновые кислоты</i> | | | |
| Сумма кислот $C_5:C_{20}$ | | 14,114 | 11,206 |
| Пальмитамид | $C_{16}H_{33}NO$ | 0,027 | 0,024 |
| Стеароамид | $C_{18}H_{37}NO$ | 0,019 | 0,018 |
| Другие амиды | | 0,006 | 0,005 |
| Сумма амидов | | 0,052 | 0,047 |
| <i>Фталаты</i> | | | |
| Диэтилфталат | $C_{12}H_{14}O_4$ | 0,027 | 0,017 |
| Дибутилфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 0,179 | 0,103 |
| Диизоктилфталат | $C_{22}H_{34}O_4$ | 0,935 | 0,566 |
| Сумма фталатов | | 1,141 | 0,687 |
| <i>Прочие вещества</i> | | | |
| Бензтиазол | C_7H_5NS | 0,011 | 0,005 |
| Триэтилфосфат | $C_6H_{15}O_4P$ | 0,028 | 0,008 |
| Дифениловый эфир | $C_{12}H_{10}O$ | 0,019 | 0,011 |
| Дибутилсебакат | $C_{18}H_{34}O_4$ | 0,253 | 0,165 |
| Дитретбутил бензохинон | $C_{14}H_{20}O_2$ | 0,008 | 0,006 |

Примечание. Предел обнаружения – 0,001 мкг/дм³. Воспроизводимость ± 10 % отн.

Из таблицы следует, что основная масса идентифицированных органических примесей как в подземных, так и питьевых водах представлена парафинами. При характеристике состава как сырой нефти, так и нефтяных загрязнений в водах принято условно выделять низкомолекулярную составляющую (как суммарное содержание углеводородов с числом атомов углерода в молекуле не более 19) и высокомолекулярную – с числом атомов углерода в молекуле 20 и более.

На рис. 1 представлен пример хроматограммы экстракта органических примесей из пробы питьевой воды. В исследованных образцах подземных и получаемых из них питьевых вод при детализации состава органических примесей отмечается преобладание высокомолекулярных парафинов с максимумами молекулярно-массовых распределений в области 350–400 а.е.м. (в области C_{28} – C_{32}) и простирающимися до 560 а.е.м. (до C_{40}) (рис. 1). Характерной особенностью наблюдаемого углеводородного состава как для подземных, так и питьевых вод является отсутствие легких парафинов и других классов углеводородов (молекулярно-массовые распределения начинаются с углеводородов C_{10} – C_{14}).

Относительные содержания легких парафинов (до C_{20}) в подземных водах малы, и составляют не более 3–7% от суммарного их содержания в экстракте, несмотря на их более высокую растворимость в воде и то, что относительные содержания этих легких углеводородов во всех исследован-

ных нами образцах сырой нефти месторождений ХМАО-Югры составляют от 20 до 75% отн. [7, 8].

На рис. 2 приведено сопоставление относительной распространенности парафинов в образце нефти одной из скважин Западно-Сургутского месторождения и в экстракте из пластовой воды этой же скважины – преобладание легких углеводородов над тяжелыми в нефти сохраняется и в экстракте из воды, находящейся в контакте с нефтью.

Если дополнительно учесть большую подвижность и лучшую (по сравнению с более высокомолекулярными представителями) растворимость легких парафинов в воде [9], то наблюдаемую картину трудно объяснить фильтрацией углеводородов с поверхности или из нефтеносных горизонтов в зонах с многочисленной перфорацией водоупоров в районе активной нефтедобычи. Следовательно, появление углеводородов в подземных и питьевых водах является следствием не водонефтяного контакта, а других процессов. Например, процессов взаимодействия в системе «вода – вмещающие породы» с высоким содержанием рассеянного органического вещества (РОВ) в нефтегазоносных регионах. В экстракты органических примесей из воды «тяжелые» углеводороды и основная масса других веществ, вероятно, попадают в результате частичного разрушения растворимых в воде высокомолекулярных гуминовых веществ в процессе получения экстрактов.

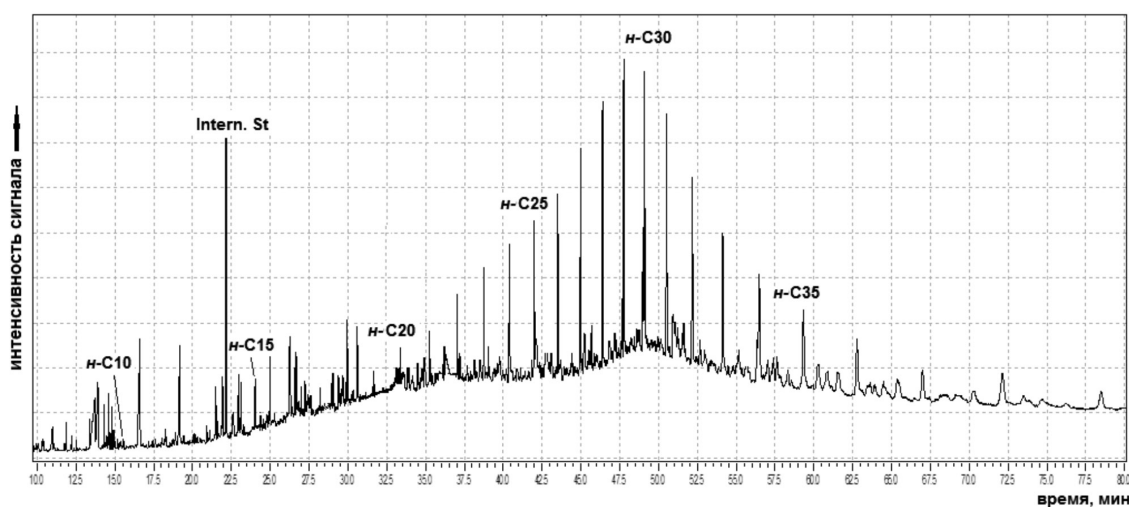


Рис. 1. Пример хроматограммы по полному ионному току экстракта органических примесей из пробы питьевой воды в системе водоснабжения г. Сургута (помечены пики нормальных парафинов и внутреннего стандарта)

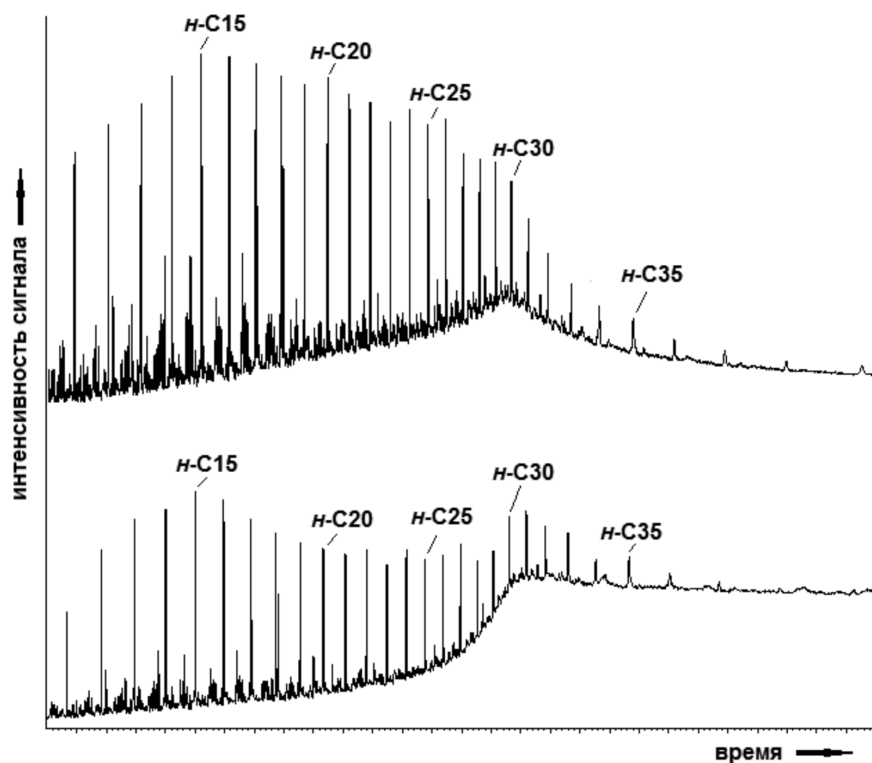


Рис. 2. Хроматограммы по полному ионному току образца нефти (вверху) и экстракта органических примесей из пробы находящейся в контакте с ней пластовой воды (внизу)

Следующий по распространенности класс органических примесей – карбоновые кислоты. Наблюдается близость компонентного состава в исходных подземных водах и полученных из них питьевых. Незначительное увеличение содержаний кислот в процессе водоподготовки можно объяснить возможными окислительными реакциями при интенсивной аэрации воды. Но остается открытым вопрос о том, какие компоненты подверглись окислению, ведь низкомолекулярных примесей, способных участвовать в реакциях окисления, в исходных подземных водах не обнаружено.

Аналогичная картина отмечается и для фенолов. Содержание фенолов в исследованных образцах вод невелико, не превышает нормативов ПДК и увеличивается в процессе водоподготовки. Концентрации ароматических углеводородов, представленных алкилбензолами и нафталинами, незначительны, их содержания далеки от нормативных ограничений, номенклатура их невелика. Обращает на себя внимание тот факт, что содержания ароматических углеводородов увеличиваются в процессе водоподготовки. Если исключить возможность дополнительного загрязнения за счет вымы-

вания ароматики из материалов, с которыми вода контактирует в процессе водоподготовки, то в качестве наиболее вероятного дополнительного источника этого класса примесей в питьевой воде следует рассматривать воздух для аэрации, в котором они могут присутствовать, так как водозаборы в г. Сургуте расположены на территории города вблизи автомагистралей с интенсивной транспортной нагрузкой. Аналогичную картину наблюдали в г. Стрежевом (Томская область), где содержание полициклических углеводородов в воде увеличивалось в процессе водоподготовки [10].

Следует отметить постоянство наблюдаемой картины состава органических примесей в подземных и получаемых из них питьевых водах региона – присутствие и даже преобладание в экстрактах из воды веществ, практически не растворимых в воде высокомолекулярных парафинов. В соответствии с законами физической химии в составе подземных вод наиболее вероятным должно быть присутствие тех органических веществ, которые обладают наибольшей растворимостью. Однако в публикациях научной школы С.Л. Шварцева было показано, что воду, находящуюся в контакте

с горными породами, нельзя рассматривать как инертный «растворитель», обоснована необходимость учета неравновесного характера системы «вода – горные породы». Было установлено, что эта система обладает рядом специфических фундаментальных свойств и способна к самоэволюции и самоорганизации, сформулирована необходимость учета участия органического вещества пород в этих процессах и рассмотрены основы геохимии органогенных типов подземных вод [11, 12].

Термодинамически неравновесный характер взаимодействий в системе «вода – вмещающие породы» и специфические формы нахождения воды (так называемые «поровые воды») могут приводить к транспорту высокомолекулярных веществ из богатых органикой пород в подземные воды [13]. Тогда особенности состава органических примесей в хлороформенных экстрактах из проб воды можно объяснить результатом частичного разрушения этой изначально термодинамически неравновесной системы под действием внешних факторов на этапах пробоподготовки – изменения рН среды от исходной (естественной) на первом этапе до $\text{pH} \geq 9$ и на втором – до $\text{pH} \leq 2$. При этом на каждом этапе компоненты системы подвергаются дополнительному воздействию со стороны молекул экстрагента – хлороформа.

Термодинамическая неравновесность исходной системы предполагает возможность резкого изменения состояния системы (ее перестройки) и под действием слабых внешних факторов [14], которыми в данном случае являются изменения рН среды и контакт с молекулами экстрагента. Похожий состав органических примесей в водах наблюдается для близких к Сургутскому району территорий – г. Ханты-Мансийска и г. Стрежевого [10].

Заключение

Таким образом, качество воды в исследованных пробах воды удовлетворяет санитарным нормативам, а органические примеси в подземных водах района работ появляются не за счет фильтрации нефтяных компонентов из нефтеносных горизонтов, а являются результатом процессов в неравновесной системе «вода – горные породы».

Преобладание в органических экстрактах из подземных и питьевых вод малорастворимых в воде веществ является следствием известных в гидрогео-

логии термодинамической неравновесности и особенностей поведения системы «вода – горные породы» в районах с повышенным содержанием органики в породах. Поэтому наиболее вероятными причинами появления парафинов и других органических веществ в подземных водах изученного нефтедобывающего региона являются не последствия водонефтяных контактов и просачивания компонентов нефти в водоносные горизонты из-за нарушений технологии нефтеизвлечения, а процессы переноса высокомолекулярной органики из богатых органическими веществами пород в воды в форме поровых растворов. Особые свойства поровых вод и их необычно высокая растворяющая способность приводят к появлению в подземных водах водорастворимых форм высокомолекулярного органического вещества, вследствие частичной деструкции которых в хлороформенные экстракты попадают высокомолекулярные парафины с низкой растворимостью в воде.

Список литературы / References

1. Хорошавин В.Ю., Моисеенко Т.И. Вынос нефтяных углеводородов реками с территорий нефтегазодобывающих районов севера Западной Сибири // Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 5. С. 518–529. DOI: 10.7868/S0321059614050046.
2. Khoroshavin V.Yu., Moiseenko T.I. Petroleum hydrocarbon runoff in rivers flowing from oil-and-gas-producing regions in Northwestern Siberia. *Water Resources*. 2014. T. 41. № 5. P. 532–542. DOI: 10.1134/S0097807814050030.
3. Lord B. Remote sensing techniques for onshore oil and gas exploration. *The Leading Edge*. 2017. Vol. 36. Iss. 1. P. 24–32. DOI: 10.1190/tle36010024.1.
4. Ouko C., Mutua F., Mwaniki M. A Pre-exploration technique for mapping petroleum potential areas based on induced surface alterations and possible Traps. *Universal Journal of Geoscience*. 2018. Vol. 6. No. 5. P. 158–174. DOI: 10.13189/ujg.2018.060503.
5. Пятин В.Ф., Бурькин Ю.Г., Корчина Т.Я., Филатова О.Е. Системный анализ параметров аттракторов вектора состояния системы химического состава питьевой воды ХМАО-Югры // Вестник новых медицинских технологий. 2009. Т. 16. № 2. С. 234–237.
6. Piatin V.F., Burykin Yu.G., Korchina T.Ia., Filatova O.E. System analysis of the parameters of the attractors of the vector of the state of the system of the chemical composition of drinking water in KMAO-Ugra // *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologii*. 2009. T. 16. № 2. P. 234–237 (in Russian).
7. МУК 4.1.663-97 Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии. Методические указания. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. М.: Минздрав России, 1997. 40 с.
8. Сомин В.А., Заносова В.И., Комарова Л.Ф. Актуальные проблемы качества поверхностных и подземных вод Алтайского края и возможные пути их решения // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 1. С. 70–78. DOI: 10.7868/S0321059616010144.
9. Somin V.A., Zanosova V.I., Komarova L.F. Urgent problems of surface and subsurface water quality in Altai krai and possible ways of their solution. *Water Resources*. 2016. T. 43. № 1. P. 121–128. DOI: 10.1134/S0097807816010139.
10. Лазарев Д.А., Муравская Ю.А., Гузньева М.Ю., Туров Ю.П. Углеводородный состав нефтей некоторых место-

рождений Ханты-Мансийского автономного округа // Успехи современного естествознания. 2016. № 9. С. 126–130.

Lazarev D.A., Muravskaia Iu.A., Guzniaeva M.Iu., Turov Iu.P. Hydrocarbon composition of oils of some deposits of the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug // Advances in Current Natural Sciences. 2016. № 9. P. 126–130 (in Russian).

8. Гусейнова Н.О., Гузняява М.Ю. Насыщенные углеводороды в образцах нефти ХМАО-Югры // Актуальные проблемы научного знания. Новые технологии ТЭК-2017: материалы I Международной научно-практической конференции (г. Тюмень, 21–22 апреля 2017 г.). Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2017. С. 28–34.

Guseinova N.O., Guzniaeva M.Iu. Saturated hydrocarbons in oil samples of КМАО-Ugra // Aktual'nye problemy nauchno-go znaniia. Novye tekhnologii TEK-2017: materialy I Mezhduнародnoj nauchno-prakticheskoi konferencii (g. Tjumen', 21–22 aprelja 2017 g.). Tiumen': Tiumenskii industrial'nyi universitet, 2017. P. 28–34 (in Russian).

9. Moore J.W., Ramamoorthy S. Organic Chemicals in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment. New York: Springer-Verlag, 1984. 289 p.

10. Туров Ю.П., Гузняява М.Ю. Нефтяная система – строение, свойства, поведение. Сургут: Печатный мир г. Сургут, 2017. 286 с.

Turov Iu.P., Guzniaeva M.Iu. Petroleum system – structure, properties, behavior. Surgut: Pечатnyi mir g. Surgut, 2017. 286 p. (in Russian).

11. Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-поро-

да. Т.1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск: СО РАН, 2005. 244 с.

Alekseev V.A., Ryzhenko B.N., Shvartsev S.L. Geological evolution and self-organization of the water-rock system. T.1. The water-rock system in the earth's crust: interaction, kinetics, equilibrium, modeling. Novosibirsk: SO RAN, 2005. 244 p. (in Russian).

12. Шварцев С.Л., Рыженко Б.Н., Алексеев В.А. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: Система вода-порода в условиях зоны гипергенеза. Новосибирск: СО РАН, 2007. Т. 2. 389 с.

Shvartsev S.L., Ryzhenko B.N., Alekseev V.A. Geological evolution and self-organization of the water-rock system: Water-rock system under conditions of a hypergenesis zone. Novosibirsk: SO RAN, 2007. Vol. 2. 389 p. (in Russian).

13. Абукова Л.А., Абрамова О.П. Влияние поровых вод тонкодисперсных отложений на экологическое состояние гидросферы в условиях нефтегазового техногенеза // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 4. С. 431–441. DOI: 10.7868/S0321059616040027 .

Abukova L.A., Abramova O.P. Effect of pore water of fine sediments on the ecological conditions of hydrosphere under oil-and-gas technogenesis conditions. Water Resources. 2016. T. 43. № 4. P. 668–676. DOI: 10.1134/S0097807816040023 .

14. Kjelstrup S., Bedeaux D. Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous systems: Series on Advances in Statistical Mechanics. USA: World Scientific Publishing, 2008. Vol. 16. 434 p. DOI: 10.1142/6672.