

Фракционирование полициклических ароматических углеводов на геохимических барьерах*

А. П. Хаустов, М. М. Редина

Российский университет дружбы народов,
Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Для цитирования: Хаустов, А. П., Редина, М. М. (2021). Фракционирование полициклических ароматических углеводов на геохимических барьерах. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 66 (1), 123–143. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.108>

Цель исследования — выявить закономерности фракционирования на геохимических барьерах (ГХБ) ассоциаций маркерных соединений — полициклических ароматических углеводов (ПАУ). На основе термодинамических параметров анализируется пропускная способность ГХБ в геохимических системах (ГХС) по отношению к органическим веществам на молекулярном уровне. ПАУ являются весьма информативными индикаторами свойств ГХБ (вплоть до идентификации сингулярных поверхностей). Рассмотрены процессы миграции и избирательного проникновения через ГХБ 15 ПАУ из списка приоритетных загрязнителей, рекомендуемого агентством по охране окружающей среды США (широко используемый в мире список EPA): нафталин (Naph), аценафтен (Ace), флуорен (Flourene), фенантрен (Phen), антрацен (An), флуорантен (Flu), пирен (Py), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(б)флуорентен (BbFlu), бенз(к)флуорантен (BkFlu), бенз(а)пирен (BaP), бенз(ghi)перилен (Bghi), дибенз(а,h)антрацен (DbA), индено(1,2-cd)пирен (Ip). Являясь геохимическими маркерами, соединения способны аккумулироваться и избирательно проникать через ГХБ, что делает их особенно важными объектами изучения геосистем. Несмотря на многочисленные исследования, механизмы массопереноса в барьерах исследованы недостаточно. Выявлены типы ГХБ с точки зрения их проницаемости для ПАУ. Показано, что функции ГХБ в системах гораздо более значительны и состоят не только в выделении систем из внешней среды и регулирования массообмена. Модели миграции и аккумуляции основаны на количественных оценках, что делает результаты более обоснованными по сравнению с «концептуальными» представлениями поведения веществ на ГХБ. Важнейший момент — демонстрация влияния времени контакта сред для установления стационарного состояния процессов миграции ПАУ на ГХБ.

Ключевые слова: геохимические барьеры, полициклические ароматические углеводороды, живое вещество, энтропия, классифицирование, индикация процессов переноса, структура, эволюция геохимических систем.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Программе повышения конкурентоспособности РУДН «5-100» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016–2020 гг.».

1. Введение

1.1. Геохимические системы с точки зрения термодинамики

Все сложные системы (а геохимические системы (ГХС) именно таковы) способны к эволюции — возникновению, развитию и разрушению. Такая эволюция теоретически приводит к условному равновесию процессов и, следовательно, к их «устойчивому» состоянию, которое в термодинамике аппроксимируется каноническим уравнением Гиббса. Согласно второму началу термодинамики, в адиабатически изолированной системе возможны лишь такие процессы, при которых энтропия системы возрастает или остается постоянной. В открытых системах выявляется принципиально иная картина. Эволюция систем связана с изменением свойств динамических элементов в отличие от их постоянства в технических системах, не способных к саморазвитию. Внешние воздействия изменяют структуру и создают неустойчивость систем, которая вызывает внутреннюю структуризацию из определенных точек (аттракторов).

Носителем энергии и, следовательно, возникновения градиентов геохимического поля в компонентах ГХС являются флуктуирующие материальные частицы, размеры и физико-химическое состояние которых могут быть различны и зависят от множества факторов. На этом постулате, собственно, и базируется термодинамика неравновесных процессов. Основа эволюции — необратимость процессов в природных системах. По И. Пригожину свойства практически всех диссипативных открытых систем зависят от времени и эволюционируют в сторону уменьшения производства энтропии.

Связывание свободной энергии и вещества в структурах материи, а на геохимических барьерах (ГХБ) это проявляется наиболее активно, должно фиксироваться проявлением процессов с отрицательной энтропией. Это очень важный для нас тезис! Однако, как показано ниже, расход свободной энергии (а значит, и вещества) на формирование процессов индивидуален и не всегда подчиняется теореме И. Пригожина о минимизации энергии.

1.2. Роль геохимических барьеров в эволюции ГХС

При работе с эмпирическим материалом идентифицируются ассоциации химических элементов и соединений, весьма далекие от теоретических представлений (Хаустов и др., 2018; Khaustov et al., 2019). П. Гленсдорф и И. Пригожин (1973) доказали, что для неравновесных систем оценка фракционирования элементов в ансамбли пространственно-временных разномасштабных ассоциаций эффективна на основе вариационных принципов. Отчасти это связано с тем, что синергетические системы всегда состоят из большого числа подсистем, то есть изменчивость параметров ГХС должна достаточно адекватно идентифицироваться параметрами производства энтропии. При нулевом состоянии данного параметра ГХС взаимодействия ее компонентов стационарны или близки к этому. С таких позиций ГХБ могут выступать мощным стабилизатором устойчивости ГХС и даже структурным элементом, определяющим их скорость эволюции.

В классическом определении А.И. Перельмана ГХБ рассматриваются как «...участки пространства, на которых происходит резкое уменьшение интенсивно-

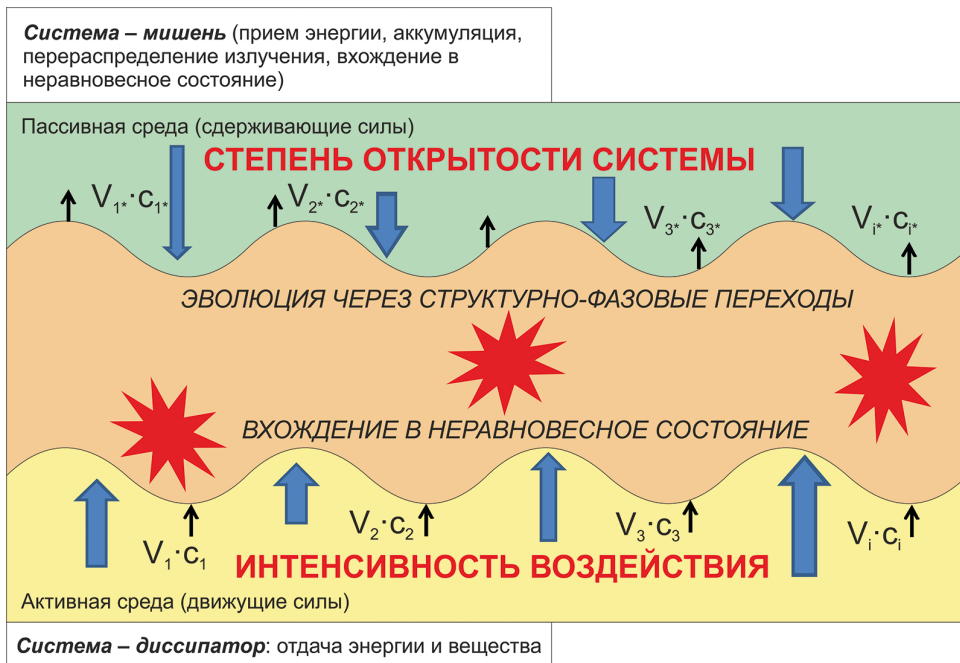


Рис. 1. Теоретическая модель возникновения ГХБ ($V \cdot c$ — векторы массопотоков во взаимодействующих системах)

сти миграции химических элементов и, как следствие, их концентрации». Из определения следует, что линейной закономерности между скоростями фильтрации и диффузией (сорбцией) в природе практически не встречается; чаще всего эти процессы нелинейны и неравновесны. Равновесие в данной ситуации является предельным случаем, в котором скорости стремятся к нулю.

Из термодинамики известно, что упорядочивание движения растворенных в воде молекул в гравитационном поле создает условия для их когерентного (коллективного) поведения. Когерентное движение зарождается даже в физико-химических системах, слабо «чувствительных» к флуктуациям гравитационного поля. Таким образом, разница градиентов концентрации является следствием развития вариационных процессов в ГХС, которые могут воздействовать извне и развиваться поэтапно внутри системы в зависимости от поступления квантов энергии. Источник, приводящий к активизации взаимодействующих гетерогенных сред — автоколебательные резонансные процессы в системах-мишенях и системах-диссипаторах (рис. 1).

Ранее в работах М. А. Глазовской и Н. П. Солнцевой были введены понятия емкости барьеров (потенциальной, реальной, высокой, умеренной, малой), а также специализации по отношению к *поступающим мигрантам*. Реальная емкость по Н. П. Солнцевой в ГХБ обусловлена поглотительной способностью субстрата, структурной организацией и формами капилляров (суммарный объем пор) по отношению к поступающим потокам. Однако на молекулярном уровне изменения фильтрующихся через ГХБ потоков, даже в однородных по свойствам и структуре барьерах, четких закономерностей не выявлено. А это определяет специализацию

барьеров, что особенно важно при оценке их экологических функций, согласно идеям М. А. Глазовской. С позиций нелинейной динамики нами было показано, что колебательные движения массопотоков (как внешние, так и внутренние) являются неизменным атрибутом в создании ГХБ и их эволюции (Хаустов и др., 2018; Khaustov and Redina, 2019).

Более того, возникающие при этом барьеры могут являться *определяющим феноменом возникновения и эволюции ГХС*. Данный тезис не противоречит основному энергетическому закону гипергенных диссипативных систем (Яхонтова и Зверева, 2000). П. Бак и др. (Bak et al., 1987) показали, что системы с большим количеством взаимодействующих элементов естественным образом эволюционируют к критическому состоянию, в котором любое событие, пусть даже малое, приведет к разрушению системы или смене состояния. Именно на этом принципе строятся наши исследования через оценки мер упорядоченности или неоднородности (энтропии) на ГХБ. Кроме этого, рассчитаны и другие термодинамические характеристики, традиционно применяемые для оценок направленности процессов: изменение энергии Гиббса (ΔG) и изменение энтальпии (ΔH), а также характеристика гидрофобности (коэффициент распределения октанол — вода) ($\log K_{ow}$) для полиаренов, позволяющие судить об избирательной возможности их движения с растворами в средах.

С авторских позиций ГХБ — *самоорганизующиеся (или искусственные) компоненты геохимических систем, в которых активизируются физико-химические процессы, приводящие к трансформации атомно-молекулярных структур, ассоциаций и отдельных химических веществ под влиянием квантования действия активных сред (процессов)*.

Рассмотрим специфику фракционирования ассоциаций маркерных соединений — полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на геохимических барьерах различных типов. Выбор данных маркеров обусловлен их специфическими свойствами (стойкость, токсичность, канцерогенность, несмотря на крайне низкие — на уровне мгк/дм^3 , нг/дм^3 — концентрации в средах) и связью с определенными природными и антропогенными процессами, что позволяет идентифицировать источники загрязнения по наличию тех или иных ПАУ в определенных концентрациях и соотношениях.

2. Объекты исследования

Матрица исходных данных для анализа фракционирования ПАУ в природных системах включала 85 объектов, принадлежащих к различным *взаимодействующим* компонентам ГХС, из которых:

- часть объектов может считаться фоновыми: границы «воды — почвы», «воды — илы», «воды — гидрофиты»; «почвы — растения», «корни — стебли», находящиеся в зоне влияния выходов подземных вод и грязевого вулкана на Керченском полуострове, водоявления как источники автогенерации (Хаустов и др., 2018);
- пробы из районов с интенсивной техногенной нагрузкой: «почвы — растительность», «вода — донные отложения» — р. Аоцзянь и приустьевой части моря (центр кожевенной промышленности Китая) (Li et al., 2010), а также

- пробы воды и донных отложений из районов с разными уровнями техногенной нагрузки — зона влияния Иркутского алюминиевого завода, пос. Мельничная Падь, с. Моты, с. Баклаши, с. Олха (Marinayte et al., 2013);
- пробы растительных остатков и торфов в арктических районах (Авакумов et al., 2015).

Такой набор генетически разнородных проб позволяет провести в реальных условиях *неидеализированный* вариант приложения термодинамического анализа к макропереносу вещества и энергии в естественных диссипативных системах (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика исследуемых ГХБ

Граница	Типы и условия взаимодействующих сред	Число барьеров	Диапазон коэффициентов концентрации
«Вода — почвы»	<i>в естественных средах:</i> в зоне влияния выходов подземных вод и грязевого вулкана на Керченском п-ове	6	389.2–877.4
«Вода — илы»	<i>в естественных средах:</i> аквальная система оз. Чокрак, грязевой вулкан, источник (Крым)	9	421.3–2920.3
«Вода — донные отложения»	<i>в загрязненных средах:</i> р. Аоцзянь, приустьевая часть моря, зона влияния Иркутского алюминиевого завода и ТЭС	15	29.2–5514.5
«Вода — гидрофиты»	<i>в естественных средах:</i> аквальная система оз. Чокрак	4	1866.8–2253.1
«Почвы — растения»	<i>в естественных средах</i> «почва — корень»	6	0.09–6.32
	<i>в естественных средах</i> «почвы — стебли»	6	0.36–2.49
	<i>в загрязненных средах:</i> район влияния кожевенной промышленности Китая	6	1.11–5.20
«Корни — стебли растений»	<i>в естественных средах:</i> фоновые точки Керченского п-ова	6	0.19–2.51
«Очес — верхний торф», «очес — переходный торф», «очес — нижний торф»	естественные среды	3	3.31–3.25

Авторы осознают, что возможные вариации в составе ПАУ вызваны различными методами пробоотбора, пробоподготовки и физико-химических определений, но значительность выборок с обработкой в рамках методологии анализа данных (по Дж. Тьюки и С. А. Айвазяну), позволяют говорить о достоверности результатов.

3. Методы исследования

Идентификация распределения ПАУ в объектах проводилась с привлечением методов многомерного анализа: рассчитывались корреляционные соотношения как ПАУ (для установления «пулов» ПАУ со сходным поведением на ГХБ), так и объектов (установление сходных условий рассеивания и накопления ПАУ). Проводился кластерный анализ для оценок распространения в средах индивидуальных ПАУ, а также для объектов (построение дендрограмм на основе евклидовой метрики односвязывающим методом и методом Варда). Также применялся метод главных компонент.

Активность миграции и аккумуляции ПАУ для рассмотренных объектов оценивалась по коэффициентам концентрации ПАУ (отношение концентрации соответствующих индивидуальных ПАУ в «принимающей» среде к концентрации в «отдающей» среде). Была проведена классификация ГХБ с использованием процедур кластерного анализа. С термодинамических позиций коэффициент концентрации КК нами рассматривается как результат взаимодействия динамических переменных (концентраций). Чем больше он по величине, тем интенсивнее переменные взаимодействуют в средах и при контактах. Логично, что эволюция ГХС как раз и обусловлена интенсивностью перехода массы и энергии через барьеры. Активность протекания процессов оценивалась на основе расчетов термодинамических характеристик — энтропии, энергии Гиббса и энтальпии, гидрофобности комплекса ПАУ в контактирующих средах. В литературе в термодинамические понятия вкладывается различный смысл. Ниже приведем авторское видение, важное для интерпретации процессов и комментарии к поставленным исследованиям.

Энтропия — мера неупорядоченности состояния системы является таким же свойством в термодинамике, как температура, давление и др. В классической термодинамике энтропия (как и внутренняя энергия системы) растет с ее массой и, согласно аддитивному свойству, равна сумме энтропии элементов (полиаренов) подсистем (относительно спорное для синергетики утверждение). Для вычисления изменения энтропии ΔS химической реакции из суммы энтропий образования продуктов реакции вычитают сумму энтропий образования исходных веществ. Считается, что в открытой системе (согласно закону Гесса) концентрации промежуточных продуктов не изменяются со временем, что достигается определенным соотношением различных физико-химических процессов, ответственных за распад и образование промежуточных соединений. Это спорный тезис (по нашему мнению), если во главу угла ставить понятие неравновесности. Он справедлив для равновесных состояний. Живые (в том числе растительные) организмы в каждый фиксированный момент времени вряд ли соответствуют приведенному выше определению стационарного состояния. Главное, по нашему мнению, энтропия — величина экстенсивная, т. е. *зависящая от количества вещества в рассматриваемой системе*. В термодинамике необратимых процессов ведущая роль придается приращению производства энтропии, так как ее связывают с функцией диссипации или баланса энергии в системах.

Также были рассчитаны и другие термодинамические характеристики — изменение энергии Гиббса (ΔG) и изменение энтальпии (ΔH). Разность энтальпийного и энтропийного параметров — функция состояния системы — *изобарно-*

изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса ΔG (кДж). Минимум потенциала Гиббса соответствует устойчивому равновесию термодинамической системы с фиксированными температурой, давлением и числом частиц. Энергию Гиббса рассматривают как полную потенциальную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.). Знак ΔG (как характеристика возможности самопроизвольного протекания процесса) зависит от величины соотношения ΔH и ΔS .

В термодинамических расчетах активно применяют изменение энтальпии ΔH , происходящее при переходе системы из одного состояния в другое. Его физический смысл применительно к постановке нашей задачи — оценка количества энергии, которое выделяется или поглощается при образовании сложных веществ из простых. В соответствии с *законом Гесса* мы вправе через меру теплоты реакции оценивать функции биохимических превращений веществ в системе «вода — почва — биота», которые проходят множество промежуточных стадий и не всегда выявлены и доказаны. По аналогии с *законом Гесса*, не зная происходящих процессов, на основе энтальпии можно оценить суммарный энергетический эффект контакта сред.

В классификационные расчеты был введен показатель $\log K_{ow}$, который является важным параметром в изучении трансформации (прогнозировании содержания) углеводородов (УВ) в природных средах. $\log K_{ow}$ — важный параметр для предсказания адсорбции веществ в почве и для установления количественной зависимости «структура — активность» в широком диапазоне биологических эффектов. Значение $\log K_{ow}$ для УВ обычно изменяется в диапазоне от -2 до $+4$ (иногда экспериментально свыше 4). Вещества с высокими значениями $\log K_{ow}$ более легко адсорбируются органикой в почвах или отложениях из-за их гидрофобности. По этой причине коэффициент используется в качестве скринингового теста биоаккумуляции. Значения $\log K_{ow}$ зависят от условий сред, таких как температура, pH и т. д.

4. Результаты и обсуждение

Анализ корреляционных связей ПАУ в выборке отдельно для сред 142 рассмотренных объектов выявил тесные связи между практически всеми ПАУ с 3–5 кольцами. Вторую связанную группу составили максимально легкие Naph, Ace, Fluorene. Два последних соединения имеют по 3 кольца в своей структуре, из которых только два — ароматические. Среди причин такого разделения ПАУ на группы — значительная зависимость свойств ПАУ от их массы, структуры и размеров молекул.

Подвижность и миграция из одних сред в другие обусловлены синергетическим влиянием самих сред — пористостью, температурой, липофильностью и др. Об этом свидетельствуют расчеты коэффициентов корреляции, которые указывают на тесную связь физико-химических характеристик с концентрациями ПАУ в илах. Это доказывает их способность к максимальной сорбции как за счет механического состава, так и за счет наличия органического вещества в среде.

Наиболее значительное положительное влияние на концентрации ПАУ (по мере значимости) — у коэффициентов растворимости, а у характеристик гидрофобности $\log K_{ow}$ и величин энергии Гиббса — отрицательные связи. Связи энтальпии образования газовой фазы и твердого вещества, а также величины молекуляр-

ной энтропии с вариациями концентраций ПАУ выражены заметно слабее. При переходе от точки к точке (от пробы к пробе) степень влияния физико-химических характеристик различна, что свидетельствует о пространственной диффузности состава ПАУ.

Перемещение вещества и энергии через границу сопровождается бифуркацией (сменой структуры) динамической системы за счет противоборства между процессами переноса, нарушающими равновесие и внутренними релаксационными процессами, стремящимися к восстановлению равновесия. Из этого теоретического положения следует важный вывод о том, что *геохимическая система не может существовать без геохимических барьеров, и даже более того, геохимические барьеры могут быть первичны по отношению к формированию целостных свойств систем.*

По нашему мнению, на границах ГХБ «рождаются» и «умирают» геохимические микросистемы, пока не создадутся более или менее устойчивые формы или структуры, а это еще одна функция ГХБ. Таким образом, границы (барьеры) — *необходимый структурный элемент геохимических самоорганизующихся систем.* В такой постановке роль ГХБ ранее не рассматривалась.

Разнообразие резонансных форм устойчивых связей в системе приводит к неустойчивости границ. Это, парадоксальное, на первый взгляд, суждение приводит к принципиальному пересмотру понятия «геохимический барьер» и его функциональной роли в ГХС. Более того, границы предопределяют нелинейность, следовательно, неустойчивость развития многих процессов в системах. Эти процессы, приводящие к фракционированию веществ, обусловлены как внешними факторами надсистем (например температуры сред), так и внутренними, создающими резонансные флуктуации.

Поскольку рассматриваемые системы открыты, а происходящие в них процессы необратимы, состояние динамического равновесия сравнительно быстро нарушается за счет влияния внешней среды. Не обязательно это могут быть резкие изменения потоков тепла и влаги в систему. Инициатором может быть триггерный эффект поступления поллютантов в раствор из почв или атмосферы. Доказательством являются резкие приращения термодинамических характеристик и возрастающие затраты энергии на усвоение поллютантов почвами и растениями.

Резюмируя, отметим *превалирующую роль растворимости ПАУ* во взаимодействующей влаге. В первую очередь в раствор переходят 1-2-3-кольцевые ПАУ, активно мигрирующие через ГХБ. В отличие от сред на ГХБ формируется более четкая структура связей, состоящая из двух кластеров, составленных из групп 2-4- и 4-6-кольцевых ПАУ. В такой дифференциации заключается физико-химическое фракционирование ПАУ, указывающее на избирательную проницаемость генетически разнородных барьеров. Способность к сепарации рассмотренного набора полиаренов определяется в первую очередь *атомно-молекулярными свойствами самих растворов и потом уже свойствами пропускной способности ГХБ.*

Отметим, что для выборки, состоящей из 142 представителей различных сред, выявлена более детальная кластеризация ПАУ с распределением по группам согласно их массе (соответственно, количеству ароматических колец в молекуле, а значит, форме и свойствам). Группа наиболее легких ПАУ включила Naph, Ace, Fluorene и Py (последний имеет 4 кольца и относительно удален от центра группы). Оставшаяся группа ПАУ, согласно дендрограмме, разделена на наиболее тяжелые



Рис. 2. Теоретическая модель процессов эволюции барьерных свойств контактирующих сред (Хаустов, 2017)

(5–6 колец) и относительно более легкие (преимущественно 4-кольцевые). Общую картину нарушает An — благодаря форме молекулы и своим специфическим свойствам (в том числе низкой растворимости) этот ПАУ ближе к тяжелым.

Различия группировок миграции ПАУ на барьерах и в средах вполне объяснимы синергетическим влиянием самих сред — пористостью, температурой, липофильностью и др. Например, в илах экстенсивный характер среды доказывает их способность к максимальной сорбции как за счет механического состава, так и за счет наличия органического вещества в среде. Тем не менее проточность системы (как общее свойство компонентов ГХС) создается разнообразием их структурных взаимодействий, что в конечном итоге определяет значения предельной емкости среды.

На барьерах емкость и избирательная проницаемость, а также длительность удержания веществ определяются гравитационными, капиллярными, диффузными, физико-химическими свойствами потока раствора и другими свойствами, которые по сравнению со средами выражены более контрастно. С позиций формальной кинетики это экстремальные условия сепарации растворов в реакторах с изменчивой средой. Поэтому определение поведения ПАУ на ГХБ с оценкой их «пропускной способности» по отношению к отдельным полиаренам — весьма актуальная проблема, позволяющая в первом приближении уйти от оценок емкости на интуитивном уровне. Физико-химические процессы образования барьеров при контакте сред могут быть воспроизведены в виде следующей детерминированной последовательности (рис. 2).

Предлагаемая схема обобщает излагаемые положения активизации движения растворов для нелинейных систем, отличные от представлений Л. Онзагера, которые более справедливы для стационарных потоков. В частности, градиенты концентрации отходят на второй план в силу вышеприведенного определения ГХБ, поскольку для накопления энергии и ее квантования необходимы препятствия на пути потоков. Они приводят к образованию спиnodальных структур (гетерогенная нуклеация). Такие процессы происходят непрерывно вплоть до фазовых переходов жидкости в область от лабильных (абсолютно неустойчивых) до метастабильных

состояний (фаз), т. е. неустойчивая фаза самопроизвольно распадается на устойчивые образования. Этот необратимый процесс определяет локальные флуктуации начальных концентраций компонентов раствора. Данный период можно считать *внутренним началом самоорганизации или специализации ГХБ*, точнее, специфического отклика или взаимодействия сред в виде квантов. В качестве критических условий обычно выступают среды, или их изменения на пути движения (примеры из питания растений). Внутренняя структура задает форму движения растворов как тип взаимодействия структурных элементов или топологию пространства. Автоволновой режим способен в местах зародышей разрушать границы барьера или системы и способствует переходу количества в качество на ГХБ. Собственно, границы и создаются природой и обществом для периодической открытости при определенных критических воздействиях. Данный процесс необратимый, в нем выражена направленная эволюция.

Возникновение разрывов границ и специализация барьера приводит к избирательной дискретной миграции растворов с импульсным характером, который вызывает их резонансный режим. Для возникновения нуклеационных механизмов решающее значение имеют флуктуации, возникающие в исходном растворе, приближающемся к барьеру. В однородных средах движущая сила процесса — разность химических потенциалов вещества, а на барьерах для их преодоления нужна избыточная энергия для образования критического зародыша. Так формируется специализация барьера по отношению к раствору. С этих позиций функции барьеров могут быть сведены к трем универсальным процессам:

- рассеивание массопотока и его энергии (с мерой хаоса);
- концентрирование массопотока и энергии с мерой порядка;
- стремление к равновесию этих двух противоположных процессов.

Активность перехода ПАУ оценивалась на основе коэффициентов концентрации КК (соотношение концентраций ПАУ соответственно в принимающей среде и в отдающей): значения $КК > 1$ соответствует переходу ПАУ. Данная мера (КК) также может служить критерием выделения высоко- и низкоградиентных систем, *соразмерных действию термодинамических сил*. Термодинамические характеристики (энтропия, энергия Гиббса, энтальпии твердой и газовой фаз) на ГХБ определялись как разности суммы энтропий принимающей и отдающей среды:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{принимающей среды}} - \Delta S_{\text{отдающей среды}}.$$

Результаты классифицирования по значениям КК для полиаренов на ГХБ с использованием кластерного анализа представлены в табл. 2.

В целом, по активности проникновения ПАУ выделено три класса ГХБ: *с максимально активным переходом* или *высокоградиентные ГХБ* (КК до 84 210), *с умеренным переходом* (КК до 16 600) и *с малоактивным переходом* или *низкоградиентные ГХБ* (КК до 882). Естественно, что КК для природных систем, как и эмпирические параметры термодинамики, будут варьировать в широких пределах, что наглядно подтверждается дальнейшим делением классов на подклассы (группы, классы, кластеры — внеранговые единицы в классификациях). Разнообразие получаемых группировок в многомерном пространстве всецело зависит от дисперсий исходных переменных. В этой связи остро встает вопрос об информативных признаках или их диагностике. Соответственно, в нашей задаче процедура заключается

Таблица 2. Классификация геохимических барьеров на основе КК полиаренов и расчетные значения термодинамических параметров для выделенных кластеров

Барьер и виды контактирующих сред	Набор перешедших ПАУ	КК	$\Delta S_{\text{ПАУ}}$, нг/г	Приращение, кДж/моль			
				ΔS на ГХБ	ΔG на ГХБ	$\Delta H_{\text{газ}}$ на ГХБ	$\Delta H_{\text{тв}}$ на ГХБ
1. Максимально активный переход. Контакты: «вода — гидрофиты», «вода — донные отложения», «вода — почвы»	Bghi, BkFlu, BbFlu, IP, Flu , BaA, Py , BaP, An, Chr, Phen , Flourene, Ace, Naph	2340.4 (до 84210)	698.0	609.2	1149.3	614.5	283.2
1.1. <i>Контакты в естественных средах:</i> «вода — гидрофиты»	Flu , Py , Phen , Chr, BaA, Naph	2092.8 (до 37200)	208.1	286.0	453.2	247.1	130.3
1.2. <i>Контакты загрязненных сред:</i> «вода — почвы», «вода — донные отложения»	Bghi, BaA, BkFlu, BbFlu, IP, BaP, Py , Flu , An, Chr, Phen , Ace, Flourene, Naph	2481.9 (до 84210)	954.3	793.8	1547.0	824.5	370.3
2. Умеренный переход. Контакты: «вода — донные отложения», «вода — почва», «очес — торф»	BkFlu, BaA, BaP, Chr, Py , Flu, An, BbFlu, Flourene, Phen , Naph , Ace, DbA, Bghi	537.3 (до 16600)	395.6	525.6	1046.5	536.6	188.1
2.1. <i>Естественные среды:</i> «вода — донные отложения», «очес — торф», «вода — почва»	BaA, Flu, Py , BaP, Chr, Phen , Flourene, Ace, Naph , DbA, Bghi , BkFlu, BbFlu, An	539.9 (до 8070)	241.5	374.7	573.5	401.7	60.5
2.2. <i>Загрязненные среды:</i> «вода — донные отложения»	BkFlu, BaA, Chr, BbFlu, Py , An, Flu, Naph , Phen, Flourene, Ace	533.6 (до 16600)	611.4	736.9	1426.7	725.4	366.6
3. Малоактивный переход. Контакты: «почва — растение», «очес — торф», «корни — стебли растений»	IP, Bghi, An, BaA, Py, Flu, BaP, Phen, BkFlu, Chr, BbFlu, Ace, Naph , Flourene	19.1 (до 882)	365.1	628.1	702.8	423.0	234.0
3.1. <i>Естественные среды:</i> «почва — растения», «очес — торф», «корни — стебли растений»	IP, An, BaA, Bghi , Py , Flu , BkFlu, BaP, Phen , Chr , BbFlu, Flourene, Naph, Ace	23.9 (до 882)	3.1	18.0	1.4	-5.5	3.3

Барьер и виды контактирующих сред	Набор перешедших ПАУ	КК	ΔΣПАУ, нг/г	Приращение, кДж/моль			
				ΔS на ГХБ	ΔG на ГХБ	ΔHгаз на ГХБ	ΔHтв на ГХБ
3.2. Загрязненные среды: «почвы — растения», «корни — стебли растений»	Ace, Naph , An, Flourene, Flu, Phen, BaA	3.3 (до 54.6)	1571.7	2661.7	3040.7	1852.7	1003.1

Примечания: ПАУ приведены в порядке убывания КК; полужирным шрифтом выделены ПАУ, составляющие максимальный процент в перешедшей фракции в сумме ПАУ.

в выявлении пулов наиболее «активных» и «пассивных» ПАУ с различной подвижностью перехода из одной среды в другую в зависимости от конкретных условий взаимодействия на иерархических уровнях.

При делении выборки коэффициентов перехода ПАУ на три класса (верхний уровень иерархии) *малоактивный переход* сформирован контактами «почва — растение», «очес — торф», «корни — стебли» (КК до 882) со средним значением ΔΣПАУ = 365 нг/г и доминантным полиареном **Naph**. Высокие значения энтропии и других термодинамических характеристик обусловлены миграцией раствора в растениях с ярко выраженным колебательным эффектом. С точки зрения скорости энергонасыщения из внешней среды, спектр таких колебаний будет носить затухающий характер в периоды развития фитомассы. Все зависит от условий и времени контактов. Максимальными КК обладают IP, Bghi, An, а минимальными BbFlu, Ace и Flourene.

Для подмножества *естественных почвенно-растительных систем* («почва — растение», «очес — торф», «корни — стебли») с минимальными значениями (КК до 882) приращение ΔΣПАУ составило всего 3.1 нг/г при значительном расширении спектра мигрировавших ПАУ и появлении в нем большего числа доминирующих ПАУ — Bghi, Py, Phen, Chr с минимальным значением энтропии и других параметров (средние значения: ΔS = 18.0, ΔG = 1.4, ΔHгаз = -5.5, ΔHтв = 3.3), что свидетельствует об относительно устойчивом равновесии в питании растений. Низкие значения термодинамических параметров (кластер 3.1) свидетельствуют об устоявшихся химических структурах мигрирующих потоков ПАУ с ростом концентраций на барьерах, стремящихся к термодинамическому равновесию. Таксон 3.1 характеризуется естественными процессами саморегуляции веществ в системе «почвы — растения», на что указывают минимальные значения КК, приращения энтропии и энтальпии. Активный переход зафиксирован для IP, An, BaA; пассивный — для Flourene, **Naph**, Ace.

В соответствии с реакциями Белоусова — Жаботинского, осцилляционные эффекты в открытых системах могут поддерживаться в течение длительного времени без затухания. Иными словами, происходящие процессы автокатализа свидетельствуют о малых инверсиях и достаточно стабильном режиме перехода ПАУ в выделенных взаимодействующих средах. Подтверждением являются примерно одинаковые концентрации пула доминантов, а их генетическое разнообразие сви-

детельствует о достаточно высокой обеспеченности энергией активации на барьере (рис. 1) и, как следствие, выраженности потоков энергии и массопереноса ПАУ.

В итоге класс 3 с малоактивным переходом оказался максимально разнообразным по условиям взаимодействия сред: четко выделены ГХБ в условиях насыщенности и ненасыщенности принимающей среды, хотя потоки малоактивны по сравнению с контактами воды с гидрофитами, илами и почвами.

Таким образом, при малоактивном переходе интенсивно мигрирует во всех средах Naph; при умеренных переходах мигрантами становятся Py, Phen, Naph, а в случае активного перехода через барьеры — Flu, Py, Phen, Naph. При всех видах переходов присутствует Naph — наиболее летучий представитель ПАУ, и поэтому не всегда фиксируется.

В загрязненных почвенно-растительных системах (кластер 3.2) характерны минимальные КК и высокие значения термодинамических параметров с выраженным доминантом Naph (КК до 54.6). Среднее приращение $\Delta\Sigma\text{ПАУ} = 1571.7$, средний прирост $\Delta S = 2661.7$, $\Delta G = 3040.7$, $\Delta H_{\text{газ}} = 1852.7$, $\Delta H_{\text{тв}} = 1003$. Данные субстраты взаимодействуют по той же схеме, что и выше, однако, естественные автоколебательные процессы на барьере приобретают избирательный характер по отношению к отдельным видам загрязнителей. Доминирующее положение одного признака (нафталина) свидетельствует о переходе мигрирующего раствора в активную фазу и проявлении специализации барьера по отношению к химическому составу мигрирующего раствора. Специализация барьера заключается в *активной миграции* Naph, Ace, An, Flourene. Резкая смена специализации ГХБ свидетельствует о ярко выраженном загрязнении в активной среде (диссипаторе), транспортирующей специфические техногенные загрязнители.

Отметим, что усложнение миграции питательных растворов могло бы происходить за счет разнообразия взаимодействующих сред. Дополнительно в систему «почвы — растения» введены подсистемы «корни — стебли» и «очес — торф», которые, согласно воззрениям Л. Онзагера, должны повысить устойчивость системы и, как следствие, стабилизацию термодинамических потенциалов. Диссипация энергии и веществ направлена по вектору градиентов, что приводит к развитию автоколебательных процессов из определенных центров-аттракторов. По такой схеме создаются неоднородности или локальные зоны загрязнения почвенного покрова и других взаимодействующих сред, несмотря даже на буферный эффект, создаваемый барьерами (Хаустов и др., 2018). До определенного момента времени скорости конвективного массопереноса и физико-химическое состояние растворов остаются постоянным, что предопределяет инерционность развития процессов в системах, а мощность входных потоков уравнивается с выходными (или даже может быть меньше). Значения энтропии близки к нулю или отрицательны.

Для умеренных переходов характерно развитие процессов массообмена на контактах «вода — донные отложения», «вода — почвы», «очес — торф» (КК до 16 600) средний прирост $\Delta\Sigma\text{ПАУ} = 395.6$, а характерные полиарены — Py, Phen, Naph; средний прирост $\Delta S = 526$, $\Delta G = 1046$, $\Delta H_{\text{газ}} = 537$, $\Delta H_{\text{тв}} = 188$. При сравнительно небольшом градиенте суммы ПАУ доминанты миграции определились в виде следующей специализации: активные — BkFlu, BaA, BaP, пассивные — Ace, Naph, Flourene. Данный тип взаимодействий также делится на следующие подклассы с индивидуальными свойствами:

- подкласс 2.1: естественные системы «вода — донные отложения», «торф — очес», «вода — почва» (КК до 8070); среднее приращение $\Delta\Sigma\text{ПАУ} = 242$ при доминирующих мигрантах Py , Phen , Naph , Bghi ; средний прирост $\Delta S = 375$, $\Delta G = 574$, $\Delta\text{Hгаз} = 402$, $\Delta\text{Hтв} = 60.5$; активные мигранты — BaA , Flu , Py ; пассивные — BkFlu , BbFlu , An ;
- подкласс 2.2: для загрязненных взаимодействующих компонентов системы «вода — донные отложения» (КК до 16 600); средний прирост $\Delta\Sigma\text{ПАУ} = 611$, доминанты представлены Py , Naph ; средний прирост $\Delta S = 737$, $\Delta G = 1427$, $\Delta\text{Hгаз} = 725$, $\Delta\text{Hтв} = 367$; специализация для активного пула — BkFlu , BaA , Chr ; пассивные — Phen , Flourene , Ace .

При переходе к взаимодействующим средам с водой наблюдаются существенные различия по КК с почвами и донными отложениями. Последние наиболее ярко проявляют депонирующие свойства в отличие от почв, где ПАУ могут достаточно быстро разлагаться при участии микробного комплекса. Сам механизм депонирования связан с переносом и соосаждением определенного комплекса ПАУ на органических и минеральных взвесах. Максимум ПАУ наблюдается на взвесах определенного диаметра, а их трансформация несоизмеримо ниже, чем в гумусовых почвах, активно трансформирующих ПАУ (Khaustov and Redina, 2014).

Для максимально активного перехода (контакты «вода — гидрофиты», «вода — донные отложения», «вода — почвы») КК достигает 84 210; средний прирост $\Delta\Sigma\text{ПАУ} = 698.0$; доминантами являются Flu , Py , Phen , Naph ; средний прирост $\Delta S = 609$, $\Delta G = 1149$, $\Delta\text{Hгаз} = 614$, $\Delta\text{Hтв} = 283$. Специализация барьера по активному пулу представлена Bghi , BkFlu , BbFlu ; пассивные мигранты — Flourene , Ace , Naph . Выделяются следующие подклассы:

- подкласс 1.1: контакт естественных сред «вода — гидрофиты»; КК до 37 200, средний прирост $\Delta\Sigma\text{ПАУ} = 208.1$ при доминирующем полиарене Flu , $\Delta S = 286$, $\Delta G = 453$, $\Delta\text{Hгаз} = 247$, $\Delta\text{Hтв} = 130$; специализация барьера по активному пулу представлена Flu , Py , Phen ; пассивны Chr , BaA , Naph ;
- подкласс 1.2: контакт естественных и загрязненных сред: «вода — почвы», «вода — донные отложения»; КК до 84 210, средним прирост $\Delta\Sigma\text{ПАУ} = 954$; доминанты — Py , Flu , Phen ; $\Delta S = 794$, $\Delta G = 1547$, $\Delta\text{Hгаз} = 824$, $\Delta\text{Hтв} = 370$; активно переходят из воды Bghi , BaA , BkFlu , пассивно — Flourene , Ace , Naph .

Приведенная специализация различных по генезису барьеров указывает на существенные различия (и даже некоторую стохастичность) по отношению к пассивным и активным мигрантам. С позиций классиков (Вернадский, Бауэр, Больцман, Шредингер), придававших живому веществу колоссальную роль в формировании динамических свойств систем, актуализируется концептуальное выражение «живое есть устойчивое неравновесие, которое питается отрицательной энтропией», можно провести *эмпирический анализ активности* взаимодействий ПАУ на барьерах при участии органического вещества.

Максимально активный переход (контакты «вода — гидрофиты») указывает на высокие потенциальные возможности растений как мощного аккумулятора ПАУ, который на уровне клеточных мембран регулирует систему подачи токсичных пулов УВ. С энергетических позиций на мембранах формируется собственное

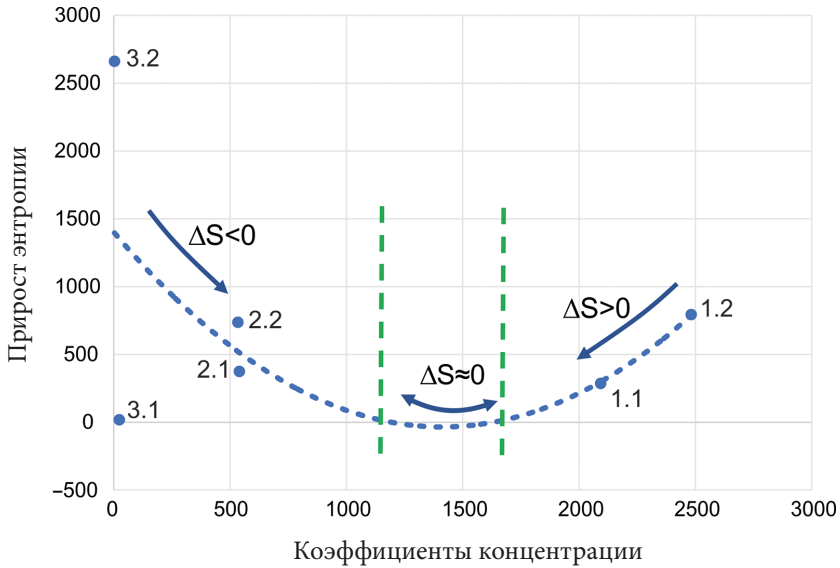


Рис. 3. Зависимость изменения коэффициентов концентраций ПАУ для контактирующих сред от прироста энтропии. Выделена зона устойчивости с $\Delta S = 0$

электрическое поле, зависящее от внешних условий (изменение объемов потоков, температур, вариации химического состава и др.). Функции поля могут быть сведены как к экранированию поступления веществ в клетки растений с потоками влаги или путем аэрирования, так и к накоплению и диссипации внутренней энергии на структурную перестройку. Процессы обязаны ассоциированной влаге, активно участвующей в построении клеток растений. С этих позиций низкое значение энтропии является косвенным признаком *максимума диссипативности* на барьерах.

Если принять значения КК за количественную характеристику конечных продуктов реакций (рис. 3), можно получить эмпирическую модель факторов, определяющих развитие процесса миграции вещества через барьер при различных термодинамических условиях. В этом случае КК можно считать экстенсивным параметром термодинамической системы, характеризующим суммарный приход вещества независимо от начальных условий взаимодействия компонентов в системе.

В любой химической системе (а в биологических — тем более) происходит необратимая эволюция с момента ее зарождения, стремящаяся к состоянию равновесия с минимумом свободной энергии. Для наших эмпирических значений монотонное изменение энтропии приближается к нулевым отметкам и уходит в отрицательные значения при КК порядка 1200–1600. Аналогичные экспоненциальные падения выявлены для энергии Гиббса и энтальпии системы. Это соответствует контактам воды с растениями и донными отложениями (КК примерно 500) до барьера «гидрофиты — вода» на пресном источнике в Крыму (КК = ...2200). Затем начинается интенсивный рост энтропии и других параметров на барьерах «вода — донные отложения», «вода — почвы» за счет влияния внешней среды (загрязнения). Именно при экстремальных значениях энтропии с максимумом свободной энергии происходят начальные стадии эволюции систем, а для растений — финитные состояния. Эти состояния могут быть вызваны как сезонными циклами (фактор времени),

так и техногенными нагрузками (накоплением в почвенных растворах поллютантов или на поверхности листьев).

С позиций времени пребывания поллютантов, способных к изменению среды или вариации экстенсивных и интенсивных параметров, можно выделить состояние с *проточным режимом* («растения — почвы»), когда время пребывания мало, а скорость объемного массопотока велика. Считается, что в этих условиях вероятности перехода в равновесное состояние системы незначительны, а завершение химических реакций также маловероятно. В конечном итоге на выходе мы имеем незаконченный продукт, который продолжает эволюционировать, например «опад — почвы». Вторая разновидность — системы с *относительно застойным режимом*, например, в почвах (а илах тем более) приводит к созданию локальных загрязнений на строго определенных фракциях для выборочных химических соединений.

В проточных состояниях системы высока стохастичность процессов с экспоненциальным режимом и угасающей диссипацией, которые не осложняются мощными энергетическими воздействиями. Второй тип систем — с осцилляционным режимом (вполне может быть продуктом эволюции первого) по А. В. Смагину (2012) наиболее ярко отражает синергизм процессов систем «растения — опад — почвы». Возможно, при подобном делении взаимодействия компонентов системы может проявиться дидактический принцип: чем более длинную цепочку состояний процесса или взаимодействующих элементов систем мы исследуем, тем большая вероятность, что мы придем к выявлению осцилляционного типа режима динамики.

Идентичность выявленных зависимостей КК от термодинамических параметров позволяет выдвинуть предположения об их возможной зависимости от концентраций или суммы ПАУ (рис. 4 и 5). И, действительно, такая эмпирическая зависимость получена с высоким значением коэффициента корреляции.

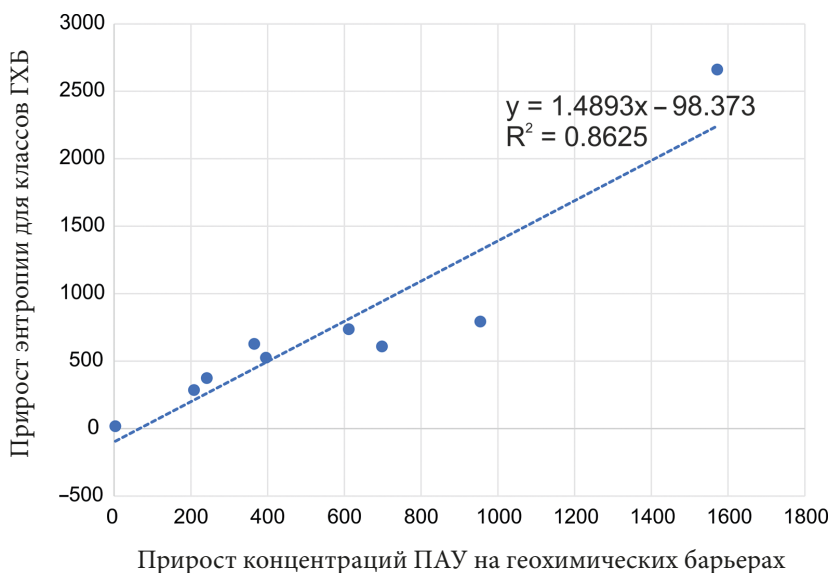


Рис. 4. Зависимость значений прироста энтропий от прироста концентраций ПАУ на различных геохимических барьерах

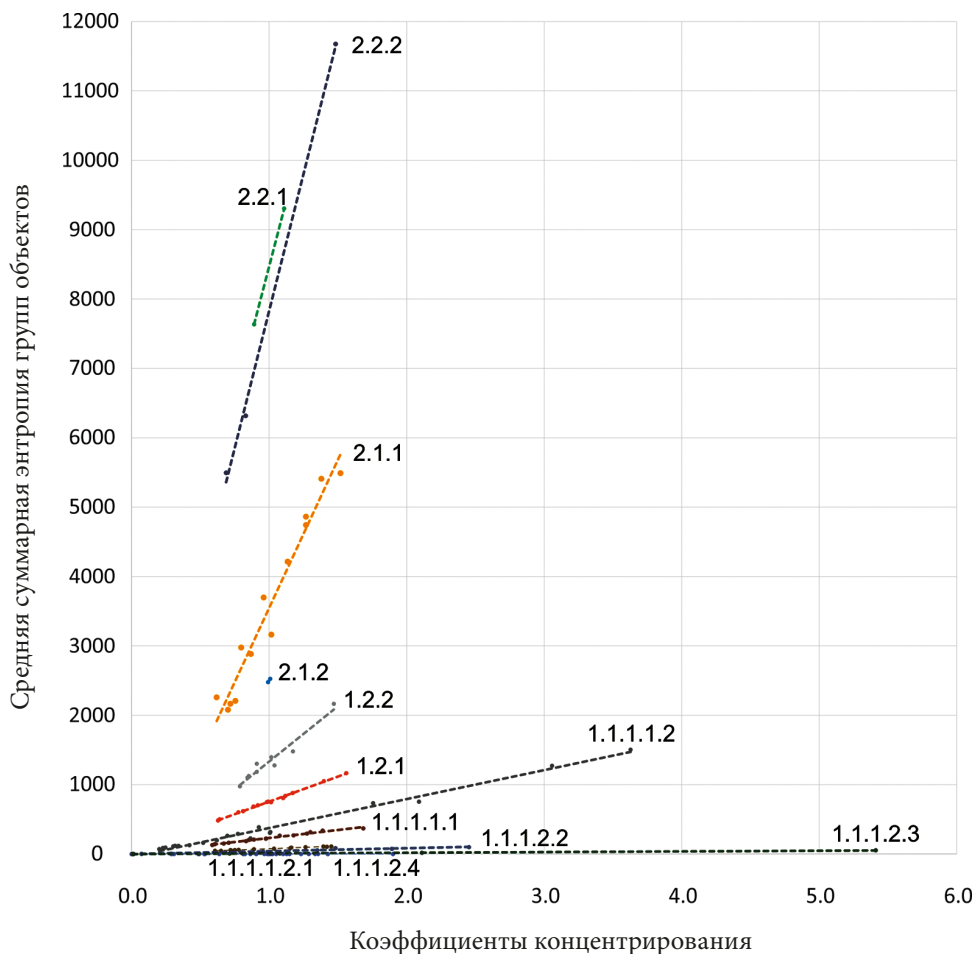


Рис. 5. Разнообразие сред: зависимость суммарной энтропии от коэффициентов концентрации ПАУ для групп объектов (сред)

Сравнение распределений характеристик энтропии для групп объектов (только сред) и групп барьеров отражает роль барьеров в процессах миграции и накопления ПАУ: очевидна «унификация» типов барьеров — изменения энтропии связаны с изменениями их массовых концентраций на ГХБ (проявление экстенсивности), несмотря на различный генезис и условия барражирования.

Аналогичные зависимости были получены для значений энергии Гиббса и энтальпии. В принципе, в этом парадоксальном выводе ничего необычного нет, так как энтропия и другие термодинамические параметры рассчитываются как производные от величин концентраций веществ. Они все взаимосвязаны между собой с достаточно высокими коэффициентами корреляции. В определенном смысле мы прибегаем к приемам с ложными корреляциями. В то же время зависимость (рис. 5) может свидетельствовать о ярко выраженной функции экстенсивности, типичной для всех ГХБ. Данное свойство системы можно трактовать как емкость барьера, которая определяется пропорционально проходящей (или задерживаемой) массы

потока и энергии с учетом процессов (рис. 2). Это свойство в термодинамике достаточно широко трактуется, но главное, что оно обладает аддитивностью (можно складывать) такие параметры как масса, объемы, внутренняя энергия, энтропия, энергия Гиббса и др. в гетерогенной системе. Экстенсивными величинами являются также работа и количество теплоты.

С термодинамических позиций это свойство можно трактовать как характеризующую *суперпроточность* систем, в которых реализуется конечный принцип: чем больше вещества и энергии поступило в открытую систему из внешнего источника, тем больше произошло его преобразование с минимальным поглощением энергии и минимальной синергетичностью процессов. Это общеизвестное свойство совершенства природных систем по сравнению с техногенными. Свойство экстенсивности систем позволяет наглядно отобразить роль термодинамических параметров в формировании емкостных свойств барьеров по отношению к миграции ПАУ как для фоновых условий, так и для техногенных.

5. Выводы

В результате классификационных построений по КК перехода ПАУ в контактирующие среды выявлено три типа ГХБ с различными условиями их миграции. Вода по отношению к барьерам является активной каталитической средой, в которой на электронном уровне за счет квантового переноса происходит перемещение вещества через границы. С позиций волновой модели состояния жидкости как на микро-, так и на макроуровнях, непроницаемых барьеров не существует.

Коэффициенты концентрации, несмотря на простоту их расчетов, объективно отражают направленность массопотоков в средах и взаимодействие структур компонентов в геосистемах. Их физический смысл указывает на усложнение одних свойств взаимодействующих компонентов системы и упрощение других. Так, взаимодействия «вода — донные отложения» могут быть редуцированы за счет насыщения и при определенных условиях формировать обратную направленность массопотоков (вторичное загрязнение). В тоже время система потоков «почва — ризосфера» или «ризосфера — стебли растений» имеет более четкую направленность, а возникновение обратных связей осуществляется через круговорот за более длительные промежутки времени.

Массопотоки веществ во взаимодействующих средах направлены на выравнивание градиентов, снижают роль термодинамических сил в неравновесных системах, изживая себя как физическое явление. Это приводит к образованию обратных связей в системе, по степени воздействия которых может быть оценена их эволюция (степень самоорганизации).

Внутренняя структура задает форму движения растворов как тип взаимодействия структурных элементов или топологию пространства. Автоволновой режим способен в местах «зародышей» (аттракторов) разрушать границы барьера или всей системы. Такой режим на ГХБ способствует переходу количества в качество.

ГХБ вносят существенные флуктуации энергетического поля через проявление градиентов массопереноса и играют, таким образом, колоссальную роль в макрокинетике фазовых превращений мигрирующих веществ в неравновесных системах.

Характеристика концентрирования (КК) может рассматриваться как параметр эффективности неравновесной макросистемы в рамках «привнос — преобразование или трансформация — вынос веществ». Барьеры являются избирательными геохимическими «фильтрами» для ПАУ, которые достаточно четко отражают процессы перехода макросистемы от кинетического состояния к термодинамическому. С позиций макрокинетики фазовых превращений вещества в неравновесных системах ГХБ снижают значение термодинамических сил, способствующих миграции веществ. В то же время они формируют прорывные потоки, вызывая автоколебания отдающей и принимаемой систем.

Минимум приращения энтропии, доказывающий относительную устойчивость потока, формируется в ненарушенных загрязнении средах при максимальном контакте с подающего ректора и минимуме временных интервалов.

Литература

- Глендсдорф, П., Пригожин, И. Р. (2003). *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций*. Москва: УРСС.
- Смагин, А. В. (2012). *Теория и практика конструирования почв*. Москва: Изд-во Московского университета.
- Хаустов, А. П. (2017). Геохимические барьеры как форма самоорганизации естественных геосистем. *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*, 25 (3), 396–414. <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2017-25-3-396-413>
- Хаустов, А. П., Редина, М. М., Яковлева, Е. В. (2018). Водопроявления подземных вод как геохимические системообразующие объекты (интерпретация на основе распределения ПАУ). *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*, (3), 3–17. <https://doi.org/10.7868/S0869780318030018>
- Яхонтова, Л. К., Зверева, В. П. (2000). *Основы минералогии гипергенеза*. Владивосток: Дальнаука.
- Abakumov, E. V., Tomashunas, V. M., Lodygin, E. D., Gabov, D. N., Sokolov, V. T., Krylenkov, V. A. and Kirtsideli, I. Yu. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of islands and coasts of the Russian sector of the Arctic. *Soil Science*, (12), 1433–1433.
- Bak, P., Tang, C. and Wiesenfeld, K. (1987). Self-organized criticality: an explanation of 1/f noise. *Phys. Rev. Lett.*, 59, 381.
- Khaustov, A. and Redina, M. (2014). Transformation of Petroleum Products in the Geological Environment Accompanying Changes in Their Bitumen Status. *Water Resources*, 41 (7), 854–864.
- Khaustov, A. and Redina, M. (2019). Geochemical barriers as structural components of the geochemical systems evolution. *E3S Web of Conferences*, 98, 01026. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801026>
- Khaustov, A., Redina, M. and Yakovleva, E. (2019). Geochemical barriers as a form of self-organization of geochemical systems (case of study Kerch Peninsula, Russia). *E3S Web of Conferences*, 98, 01027. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801027>
- Li, J., Shang, X., Zhao, Z., Tanguay, R. L., Dong, Q. and Huang, C. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China. *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1–3), 75–81.
- Marinayte, I. I., Gorshkov, A. G., Taranenko, E. N., Chipanina, E. V. and Khodzher, T. V. (2013). Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Natural Objects over the Territory of Scattering the Emissions from the Irkutsk Aluminum Plant (Shelekhov City, the Irkutsk Region). *Chemistry for Sustainable Development*, 20, 135–146.

Статья поступила в редакцию 7 марта 2020 г.
Статья рекомендована к печати 14 декабря 2020 г.

Контактная информация:

Хаустов Александр Петрович — khaustov-ap@rudn.ru
Редина Маргарита Михайловна — redina-mm@rudn.ru

Fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons at geochemical barriers*

A. P. Khaustov, M. M. Redina

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University),
6, ul. Miklukho-Maklaya, Moscow, 117198, Russian Federation

For citation: Khaustov, A. P., Redina, M. M. (2021). Fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons at geochemical barriers. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 66 (1), 123–143. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2021.108> (In Russian)

The purpose of the study was to identify patterns of fractionation at geochemical barriers (GCB) of associations of marker compounds — polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Based on thermodynamic parameters, the throughput of GCB in geochemical systems (GCS) in relation to organic substances at the molecular level is analyzed. PAHs are very informative indicators of the properties of GCB (up to singular surfaces). The processes of migration and selective penetration through GCB were examined for 15 PAHs from the list of priority pollutants recommended by the US Environmental Protection Agency (widely used in the world EPA list): Naphthalene (Naph), acenaphthene (Ace), Fluorene (Flourene), Phenanthrene (Phen), Anthracene (An), Fluoranthene (Flu), Pyrene (Py), Benzo(a)Anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo(b)Fluoranthene (BbFlu), Benzo(k)fluoranthene (BkFlu), Benzo(a)pyrene (BaP), benzo(ghi)perylene (Bghi), Dibenzo(a, h) anthracene (DbA), Indeno(1,2-cd)pyrene (Ip). Being geochemical markers, these compounds can accumulate on barriers and selectively penetrate through them, making them especially important objects of study. Despite numerous studies, these mechanisms of mass transfer have not been sufficiently studied. The types of GCB have been identified in terms of their permeability to PAHs. It is shown that the functions of GCB in systems are much more significant and consist not only of the separation of systems from the external environment and the regulation of mass transfer. The above models of migration and accumulation are based on quantitative estimates, which makes the results more reasonable in comparison with the “conceptual” representations of the behavior of substances on GCB in most studies. Most importantly, the influence of the media contact time for establishing a stable state (stability of the migration of compounds) on GCB has been demonstrated.

Keywords: geochemical barriers, polycyclic aromatic hydrocarbons, living matter, entropy, classification, indication of transport processes, structure, evolution of geochemical systems.

References

- Abakumov, E. V., Tomashunas, V.M., Lodygin, E. D., Gabov, D.N., Sokolov, V.T., Krylenkov, V.A. and Kirtsideli, I. Yu. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of islands and coasts of the Russian sector of the Arctic. *Soil Science*, (12), 1433–1433.
- Bak, P., Tang, C. and Wiesenfeld, K. (1987). Self-organized criticality: an explanation of 1/f noise. *Phys. Rev. Lett.*, 59, 381.
- Glensdorf, P. and Prigozhin, I.R. (2003). *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*. Moscow: URSS Publ. (In Russian)
- Khaustov, A. and Redina, M. (2014). Transformation of Petroleum Products in the Geological Environment Accompanying Changes in Their Bitumen Status. *Water Resources*, 41 (7), 854–864.
- Khaustov, A. and Redina, M. (2019). Geochemical barriers as structural components of the geochemical systems evolution. *E3S Web of Conferences*, 98, 01026. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801026>

* This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the Program for increasing the competitiveness of RUDN University “5-100” among the world’s leading research and educational centers for 2016–2020.

- Khaustov, A. P. (2017). Geochemical barriers as forms of geosystems' self-organization. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 25 (3), 396–413. (In Russian) <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2017-25-3-396-413>
- Khaustov, A. P., Redina, M. M. and Yakovleva, E. V. (2018). Groundwater manifestations as geochemical system-forming objects (interpretation based on PAH distribution). *Geoecology. Engineering geology. Geocryology*, (3), 3–17. <https://doi.org/10.7868/S0869780318030018> (In Russian)
- Khaustov, A., Redina, M. and Yakovleva, E. (2019). Geochemical barriers as a form of self-organization of geochemical systems (case of study Kerch Peninsula, Russia). *E3S Web of Conferences*, 98, 01027. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801027>
- Li, J., Shang, X., Zhao, Z., Tanguay, R. L., Dong, Q. and Huang, C. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China. *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1–3), 75–81.
- Marinayte, I. I., Gorshkov, A. G., Taranenko, E. N., Chipanina, E. V. and Khodzher, T. V. (2013). Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Natural Objects over the Territory of Scattering the Emissions from the Irkutsk Aluminum Plant (Shelekhov City, the Irkutsk Region). *Chemistry for Sustainable Development*, 20, 135–146.
- Smagin, A. V. (2012). *Theory and practice of soil design*. Moscow: Moscow University Press. (In Russian)
- Yakhontova, L. K. and Zvereva, V. P. (2000). *Osnovy mineralogii gipergeneza*. Vladivostok: Dal'nauka Publ. (In Russian)

Received: March 7, 2020
Accepted: December 14, 2020

Contact information:

Aleksandr P. Khaustov — khaustov-ap@rudn.ru
Margarita M. Redina — redina-mm@rudn.ru