



DOI 10.22363/2313-2310-2017-25-3-396-413

УДК 550.43

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ КАК ФОРМА САМООРГАНИЗАЦИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ ГЕОСИСТЕМ

А.П. Хаустов

Российский университет дружбы народов
Подольское ш., 8/5, Москва, Россия, 115093

Представлена оценка функциональной роли геохимических барьеров (ГХБ) по отношению к свойствам и эволюции геохимических систем (ГХС). В качестве методологической базы привлекаются основы хаковенской синергетики, представления о самоорганизации систем и неравновесной (нелинейной) термодинамики И. Пригожина и его школы.

С авторских позиций ГХБ рассматриваются как самоорганизующиеся компоненты ГХС, в которых происходит активизация физико-химических процессов, приводящая к трансформации атомно-молекулярных структур, химических ассоциаций и отдельных химических элементов под действием активных сред (процессов). Они могут быть определяющим феноменом возникновения и эволюции геохимических систем.

С позиций геоэкологии и геохимии представление о допустимости антропогенных нагрузок на природные системы и их нормировании невозможно без учета роли ГХБ в миграции и трансформации загрязнителей.

Представление о геохимических барьерах — основа для активно применяемых на практике технологий по очистке и защите грунтов, подземных и поверхностных вод и в целом геологической среды.

Ключевые слова: геохимические барьеры, синергетика, самоорганизация, активная среда, термодинамика, полициклические ароматические углеводороды, маркеры

Состояние проблемы. Учение о ГХБ было центральным в исследованиях А.И. Перельмана. Начиная с 1961 г., им создавались основы их классификации, которая удачно раскрывает суть учения о ГХБ. По А.И. Перельману [9], геохимические барьеры¹ рассматриваются «как участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов, и как следствие, их накопление».

Определение термина «барьер» применительно к почвам и ландшафтам, их типология, функциональные особенности и экологическое значение ГХБ детально рассмотрены в одной из статей М.А. Глазовской [1]. В статье дано общее определение термина «барьер» применительно к почвам и ландшафтам «как препятствие на пути движения почвенных растворов и взвешенных твердых частиц различного размера — илистых, пылеватых, песчаных» (с. 27).

¹ Барьер — в пер. с французского — препятствие, этаж.

В большом энциклопедическом словаре ГХБ — зоны резкого уменьшения миграционной способности каких-либо химических элементов; процесс сопровождается их осаждением из раствора и приводит к возникновению их повышенной концентрации, в том числе промышленных.

Зональные и «участковые» ограничения вносят главную неопределенность, состоящую в том, что если они не выделены (а выделение фундаментально допустимо с помощью границ, которые подвижны в природных системах во времени и пространстве), то ГХБ в принципе не могут существовать, поскольку они вторичны по отношению к зонам.

Отметим, что практически все природные границы в системах диффузны и созданы для обмена самыми различными субстанциями, без которых сами открытые системы существовать не могут.

В «Горной энциклопедии» ГХБ — «участки земной коры, на которых в направлении миграции химических элементов одна устойчивая геохимическая обстановка на относительно коротком расстоянии сменяется другой. При этом происходит уменьшение миграционной способности отдельных элементов и их избирательное накопление, вплоть до образования рудных тел». Здесь тоже с семантических позиций не все благополучно.

Во-первых, «участок» предполагает площадные ограничения. Во-вторых, понятие устойчивости геохимической обстановки в направлении миграции в принципе не поддается интерпретации. Миграция — процесс нестационарный во времени и пространстве и, следовательно, понятие устойчивости к нему применимо только теоретически. В-третьих, смена *обстановок* — неперемное условие существования ГХБ. *Обстановок* каких? Но ГХБ могут возникать и без смены геохимических обстановок и наоборот. Все дело — в критических условиях взаимодействий факторов и условий миграции растворов. Главное — в синергизме этих процессов. Существенное в данном определении — избирательный характер химических элементов по отношению к барьерам. Здесь мы вплотную приблизились к функции границ.

В заключение краткого семантического обзора отметим, что с позиций проведенного анализа термин «барьер» — не очень удачный. Поэтому А.И. Опекуновым [7] была предложена классификация «границ — разделов» и «границ — барьеров» с различным агрегатным состоянием, на которых происходит максимизация массообмена за счет градиента физико-химических параметров на разделе фаз. С позиций системного анализа абсолютно правильно утверждается, что выделение систем из окружающей среды — это проблема границ (не всеми признанная наука *лимнология*, или наука о границах и их функциях).

Геологам и ландшафтоведом эта проблема наиболее близка и разрабатывается ими уже давно. С их позиций граница — активное каркасное явление, область не только разделения, но и взаимодействия. Это означает, что функции границ носят не только запретительный, но и разрешительный характер. Иными словами, границы на пути энергомассопотоков для одних их видов (состояний) будут непроницаемы, для других открыты. Тем не менее, проведение границы или ее идентификация формально превращает сплошную (однородную) среду в дискретную. Безусловно, познание структурности ГХС происходит через взаимодействующие

неоднородности или их границы (даже через множественность границ), которые выбираются через определенные измененные характеристики [12].

Согласно современным представлениям [2] ГХБ — «открытая, неравновесная, динамическая, самоорганизующаяся система с множеством факторов, обуславливающих осаждение элементов». Несмотря на лаконичность, это наиболее содержательное определение ГХБ, отвечающее системным представлениям. Однако и здесь можно найти семантические несогласованности. Если система неравновесная, то она, безусловно, является динамической. Множество факторов для развития природных систем и их элементов утверждение во многом проблематично и связано с их (факторов) устойчивостью. В нелинейной динамике для открытых систем эволюцию определяет ограниченное количество движущих сил (факторов), а еще точнее их кооперация или синергизм [10]. В случае воздействия разнонаправленных факторов, примерно равных по своей энергии, создаются резонансные автоколебательные структуры, приводящие к разрушению границ и, следовательно, систем. В тоже время автоволновые процессы при определенном сочетании векторов факторов — причина возникновения неоднородностей и, следовательно, границ (резонансное саморазвитие).

Подводя итог анализу проблем, отметим что необходимы новый методологический подход к самой постановке о роли ГХБ в миграции вещества и энергии в ГХС, детализация и уточнение самого понятия «геохимический барьер», а также построение моделей поведения веществ в пределах границ приоритетных для реабилитации и контроля компонентов природной среды.

Методы исследований. Российский опыт синергетического подхода широко представлен работами ученых МГУ С.П. Курдюмова, Г.Г. Маленецкого, А.П. Руденко, А.В. Смагина, В.А. Твердислова и др. Под синергетикой понимается наука об общих закономерностях и процессах образования устойчивых и разрушения упорядоченных временных пространственных структур в сложных неравновесных системах различной природы.

В одной из работ А.И. Перельмана [8] утверждается, что ни одна сложная структура не может возникнуть «готовой», а ГХБ относятся именно к сложным структурам. Легкая разрушаемость всех процессов, протекающих в системах, приводят к росту энтропии, следовательно — к разрушению границ и, значит, к увеличению однородности. Границы возникают вновь или мигрируют в пространстве и времени в зависимости от внешних и внутренних взаимодействий в системе. В случае, если внутреннее взаимодействие превышает внешнее, система стремится к самоорганизации из определенных центров или аттракторов.

Еще в первой половине прошлого века теория динамических систем развивалась в работах отечественных физиков. А.А. Андронов ввел понятие автоколебания и с помощью предельных циклов А. Пуанкаре и очертил контуры новой науки — нелинейной динамики (зادолго до И. Пригожина и Н. Стингерса). Вместе с Л.С. Понтрягиным он также ввел понятие *грубой системы*, нечувствительной к малым изменениям параметров. Такая система не меняет резко своих основных свойств при малых изменениях параметров. Ее состояния до и после изменения параметров топологически тождественны (эквивалентны). Грубые системы заполняют открытые области в функциональном пространстве всех динамических

систем. Вне этих областей и, в частности, на их границах лежат *негрубые (мягкие) системы*. Проход 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 систем*. Например, взаимодействие «вода-породы» формирует новые минералы и, следовательно, новые свойства геохимической системы [15; 16].

По своей сути приведенное позволяет считать ГХБ «активной средой», способной к более высокому уровню пространственно-временной самоорганизации по сравнению с грубыми системами, а это уже принципиально новые подходы к их изучению. Самоорганизующаяся ГХС на определенных отрезки времени может принимать условно нечеткие формы границ за счет неравновесности. В этом смысле переходим от пространственных границ к временным ограничениям. Если время фильтрации или диффузии значительно больше времени переноса вещества (система с запаздыванием), то мы имеем дело с точечной или сосредоточенной системой. В обратном случае будет система с распределенными параметрами; именно в таких системах возможны согласованные структуры во времени и пространстве и их хаотическое чередование в различных точках. Вероятнее всего, на границах ГХБ «рождаются» и «умирают» геохимические микросистемы в целях создания более устойчивых форм или структур, а это еще одна функция ГХБ.

Само понятие структура в научной литературе трактуют различно. С позиций неравновесной динамики структура определяется как совокупность отношений, связей и взаимосвязей, инвариантных при некоторых преобразованиях [16]. Это означает, что из одного объекта и состояния в момент времени t_0 , далее, в следующие моменты времени t_1, t_2, t_3, \dots могут возникнуть сходные с ними по каким-нибудь существенным признакам и параметрам второй, третий и т.д. объекты или его состояния (вещества). Что же касается динамики, то в этом случае структура определяется как совокупность отношений, связей и взаимосвязей, инвариантных при некоторых преобразованиях. И еще важная особенность: прежде всего, рассматривается *эволюционное состояние* систем (структур), при котором они обмениваются с окружающей средой (надсистемой) веществом, энергией и изменяется во времени. Это, так называемые, «открытые системы», которые пребывают в неравновесном состоянии и развиваются в определенном направлении.

С точки зрения поставленной цели, задачи авторских исследований состоят в идентификации химических веществ или их атомно-молекулярных связей (АМС) нефтяного загрязнения, репрезентативных для эволюционных путей развития систем и интерпретацию процессов, приводящих к этому развитию. Наиболее эффективно такие исследования миграции потоков веществ проводятся в точках бифуркации траектории систем или на геохимических границах-разделах.

Итак, коротко: *ГХБ — динамический элемент ГХС, регулирующий поступление порций энергии и вещества; границы (барьеры) — необходимый структурный элемент открытых самоорганизующихся систем.*

Но природные системы открыты и, имеют обратные отрицательные связи, приводящие к колебательным процессам. С этих позиций ГХБ можно представить как производную от структурно-фазовых переходов двух и более сред. Простейший пример взаимодействия относительно стабильной системы (система — мишень) и активной среды (рис. 1).



Рис. 1. Теоретическая модель возникновения автоколебаний при взаимодействии активной и пассивной сред

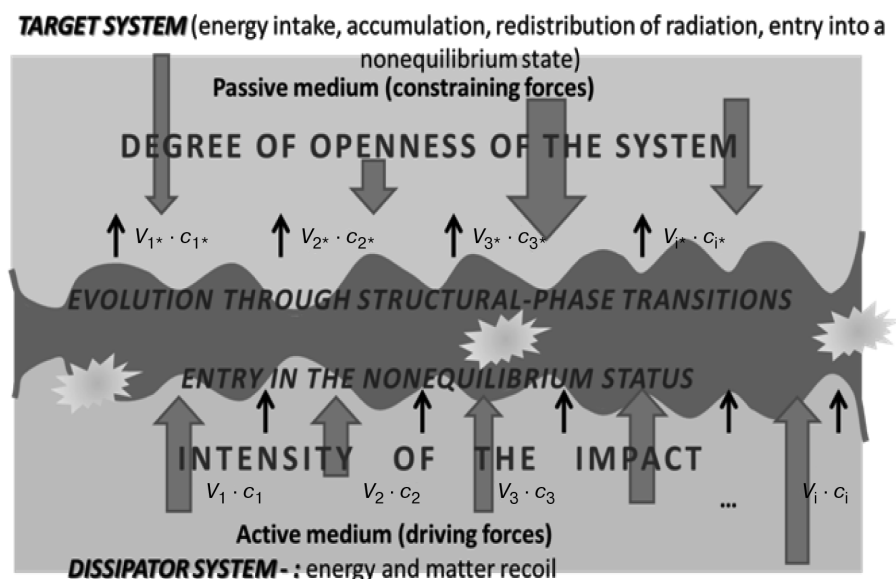


Fig. 1. Theoretical model of the appearance of self-oscillations in the interaction of active and passive media

С позиций геохимии — это геохимические границы, на которых происходит преобразование, накопление или консервация, а возможно и рассеивание, потоков веществ. Они подразделяются на границы-барьеры в классическом понимании А.И. Перельмана и границы-разделы. Последний тип границ А.Ю. Опекуновым [7] подразделяется на границы-разделы, перечисленные ранее, и границы-барьеры «вода — вода», «осадок — осадок». С позиций теории систем такое подразделение принципиально, поскольку возможно придание различных функций макроскопическим параметрам: составу, свойствам и поведению в создании миграционных потоков веществ и энергии.

Таким образом, границы (барьеры) — *необходимый структурный элемент геохимических самоорганизующихся систем*. Изменение структуры или порядка невозможно без разграничения структуры на элементы. Разнообразие резонансных форм устойчивых связей в системе приводит к неустойчивости границ (рис. 2). Это, парадоксальное на первый взгляд, суждение приводит к принципиальному пересмотру понятия «геохимический барьер». Более того, границы предопределяют нелинейность. Как правило, неоднородности располагаются вблизи границ существования системы. Отсюда следует, что эволюция систем происходит из пограничных областей или их пограничных состояний [12].

Одна из трактовок второго закона термодинамики свидетельствует о том, что неупорядоченных состояний в системе гораздо больше, чем упорядоченных. По сути, это готовый постулат в методологии поиска границ природных систем и познания их функциональной сущности. Термин «нелинейность» прочно вошел в естествознание более 30 лет назад и рассматривается как одна из фундаментальных особенностей всех естественных процессов наряду с необратимостью и неравновесностью. Нелинейность имманентно присуща всем сложным системам и проявляется на практике в таких фундаментальных свойствах, как эмерджентность, структурность и иерархичность. Для характеристики нелинейности процессов Г. Хакеном [11], по сути, был создан сложный многоцелевой аппарат синергетики, включающий теорию катастроф, особенностей, бифуркации, фракталов, автоколебаний. В понимании этого исследователя, *самоорганизующаяся система* без специфического воздействия извне обретает некоторую пространственно-временную или функциональную структуру за счет *внутреннего саморазвития*. Такое саморазвитие проявляется скачкообразным изменением состояния системы и выражается в виде совокупности нелинейных явлений к которым можно отнести фракционирование УВ [13; 14].

Фракционирование в системе «УВ — вода — породы» заключается в том, что в породах аккумулируются преимущественно высокомолекулярные соединения (смолы, асфальтены и др.), а в водоносные горизонты попадают такие соединения как бензол, толуол, ксилол и др., имеющие относительно высокую растворимость.

Растворимость УВ в воде зависит от их строения и молекулярной массы. При прочих равных условиях наибольшей растворимостью обладают низшие гомологи. Растворимость среди УВ с одинаковым количеством С-атомов падает в ряду *арены* → *нафтены* → *алканы*. Вследствие повышенной концентрации аренов в воде скорость их деградации становится соизмеримой со скоростью разрушения других, более усваиваемых микроорганизмами УВ. Благодаря этому увеличивается содержание в воде фенола, крезолов и ксиленолов.

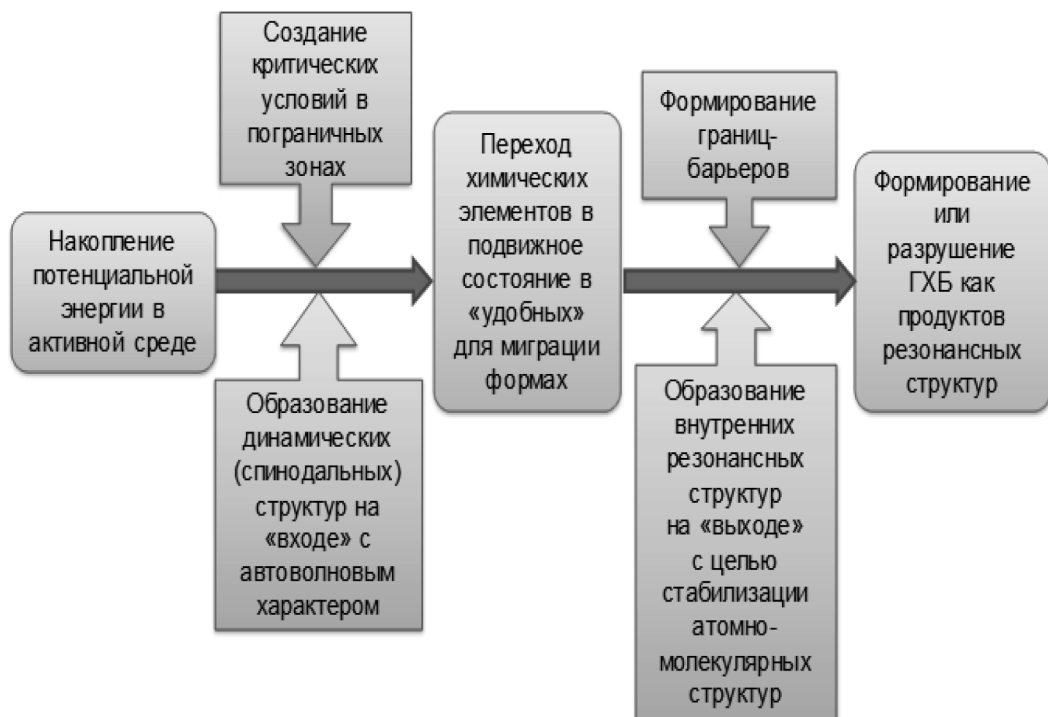


Рис. 2. Теоретическая модель последовательности физико-химических процессов образования ГХБ: общая последовательность физико-химических процессов образования барьера

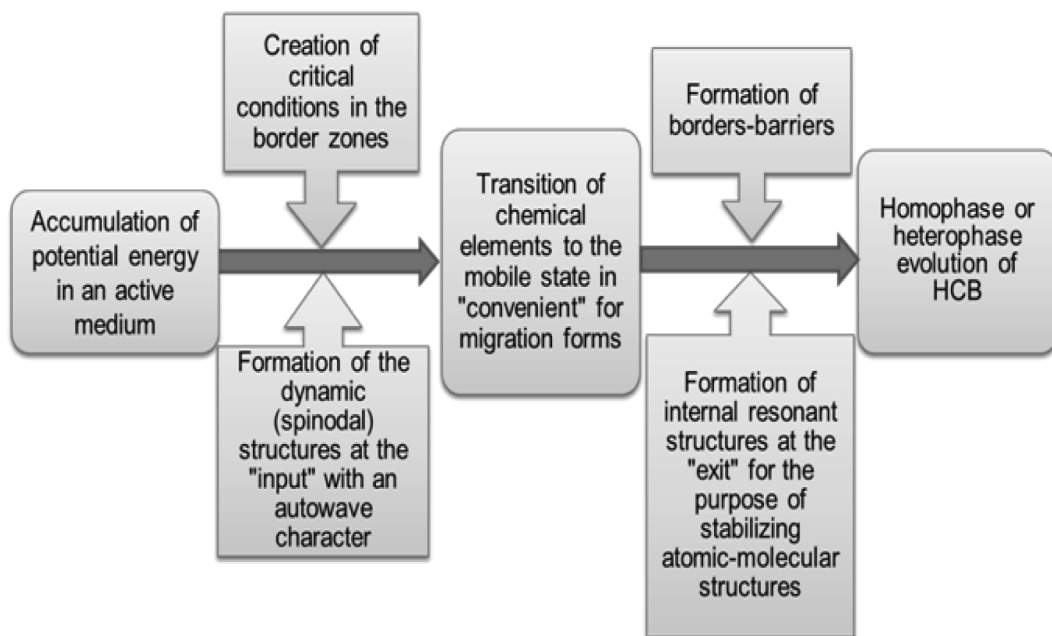


Fig. 2. Theoretical model of the sequence of physical and chemical processes of geochemical barrier formation: the general sequence of physical and chemical processes of barrier formation

Температура, вязкость, содержание воды, растворенных газов, способность к фазовым переходам и др. являются важнейшими структурными показателями. В легкой нефти преимущественно содержатся подвижные, но трудно разрушаемые ароматические УВ, нафтены и парафины, которые не токсичны, но застывают при низких температурах и лишают нефть подвижности. В составе тяжелой нефти, помимо вещественного состава легких нефтей, присутствуют смолы, асфальтены, а также различные металлы. Можно предположить, что *разнообразие новых структур при взаимодействии с почвами и породами тяжелых нефтей будет больше*, хотя они могут быть и не столь сложными, а значит и неустойчивыми, как в случае с легкими нефтями.

Таким образом, в открытой ГХС *энтропия сначала растет за счет активного химического взаимодействия, затем уменьшается* за счет превалирования внешних факторов (факторов надсистемы).

С позиций самоорганизации аэробное окисление бактериями УВ (внешнее воздействие) — *более мощный фактор*, по сравнению с химическим окислением. Оно происходит по сложной многостадийной схеме, под воздействием вырабатываемых бактериями ферментов — оксигеназ, которые катализируют присоединение кислорода к молекуле УВ. Это приводит к появлению таких веществ как спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и др., вплоть до углекислого газа и воды [14]. Важно отметить, что процессы биокисления нефтяных УВ происходят по принципиально иным схемам, чем абиотическая трансформация.

С современных позиций [15] ГХБ рассматриваются как *самоорганизующиеся компоненты геохимических систем, в которых происходит активизация физико-химических процессов, приводящая к трансформации атомно-молекулярных структур, химических ассоциаций и отдельных химических элементов под действием активных сред (процессов)*.

Методика исследований обусловлена способностью нефти и (НП) к естественному разложению в различных фазовых состояниях речной и океанической систем. Дело в том, что нефть сама по себе уникальное природное соединение. Вещественный состав при ее попадании на поверхность земли во многом определяет степень деградации почвы. Чем сложнее АМС, тем менее интенсивны процессы естественного разложения нефти и НП. Например, хорошо растворимые алканы деградируют в первую очередь, а циклоалканы или нафтены, составляющие до 60% основу нефти, весьма устойчивы к внешним воздействиям. Именно полиарены в силу своих структурных особенностей наиболее репрезентативно отражают суть кинетики процессов вертикальной и горизонтальной миграции как естественных, так и техногенных потоков веществ. Для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) характерны преимущественно реакции электрофильного замещения, а в реакции присоединения они практически не вступают, что хорошо объясняется их АМС.

Гидрофобные свойства ПАУ предполагают активизацию процессов вертикальной миграции вещества в атмосфере и воде с участием взвесей. Например, на геохимических барьерах «снег-лед» процессы трансформации и концентрации ПАУ обусловлены структурными свойствами снежного покрова, его высотой,

плотностью, влажностью, колебаниями температуры воздуха. Для льда это текстурные свойства, его взаимодействия в системе «снег — вода», изменение мощности с позиций структурной дифференциации УВ загрязнений из аэрозолей в криозоли и в ледяной покров. Перечисленные процессы формируют *дисперсную неустойчивую систему*, где в первую очередь создаются условия для миграции относительно легких УВ (примерно до C_{20} — C_{22}). Более тяжелые фракции сорбируются капиллярными каналами и каналами стока во льду, препятствуя более активной вертикальной миграции УВ и их испарению. Так проявляются процессы фракционирования по отношению к веществам-мигрантам.

ПАУ представлены липофильными молекулами и обычно имеют плоскую структуру за счет ароматической природы. Отсюда тенденция к адсорбции ко многим поверхностям. С другой стороны, их низкая растворимость объясняет отсутствие высоких концентраций в пресных водах. Традиционные представители ПАУ в воде — Naph, Flu, Phen, Py и An. Они более растворимы в воде, чем тяжелые ПАУ, имеющие 5—8 бензольных колец. Следовательно, легкие ПАУ — хороший индикатор многих процессов (например, загрязнения) в случае роста концентрации суммы ПАУ в водах.

Покажем это на примерах взаимодействия ПАУ на границах раздела сред, находящихся в различных агрегатных состояниях. Именно здесь происходит выборочная максимизация массообмена за счет градиента физико-химических параметров на разделе фаз. Под фазой понимается физически однородная часть (элемент) системы, ограниченная поверхностью раздела, по которой ее хотя бы условно можно отделить от других. В то же время, огромный интерес представляет зона взаимодействия речных и морских вод, т.е. границы барьеров «вода — морская вода — донные отложения». Такое взаимодействие наиболее удачно интерпретируется в рамках понятия «маргинальный фильтр» по А.П. Лисицыну [3].

Объект и материалы исследований. Для расчетов были использованы данные И.А. Немировской [4; 5]. В устье Северной Двины, губе Чупа, в 2006—2008 гг. были проведены специализированные исследования снежного и ледового покровов, а также речных и морских вод. Исходные данные ранжировались по схеме: геохимические барьеры «снег — поверхность льда», «нижняя часть пресноводного льда — вода речная», «нижняя часть морского льда — вода морская», «вода — дно».

Были рассчитаны *коэффициенты концентрации (КК) или обогащения ПАУ* для названных барьеров и разделов, как соотношение содержаний ПАУ в исходных субстанциях и в образующихся при фазовых переходах. Они показывают, во сколько раз концентрации в одной фазе больше концентраций в другой, контактирующей с исходной. По аналогии с биотическими процессами миграции химических элементов будем считать, что при $КК \geq 1$ происходит накопление вещества.

Аквальная система маргинального фильтра: зона реки. Условия миграции ПАУ в пределах реки (станция За, далее ст. За и т.д. [4; 5]) представлены следующим барьером: границы-разделы «снег — лед», «вода — лед», «вода — дно»; границы-барьеры «лед (нижняя кромка) — лед (верхняя кромка)», «вода (глубины 0,0—5,0 м) — вода (глубины 5,0—14,0 м)» (рис. 3).

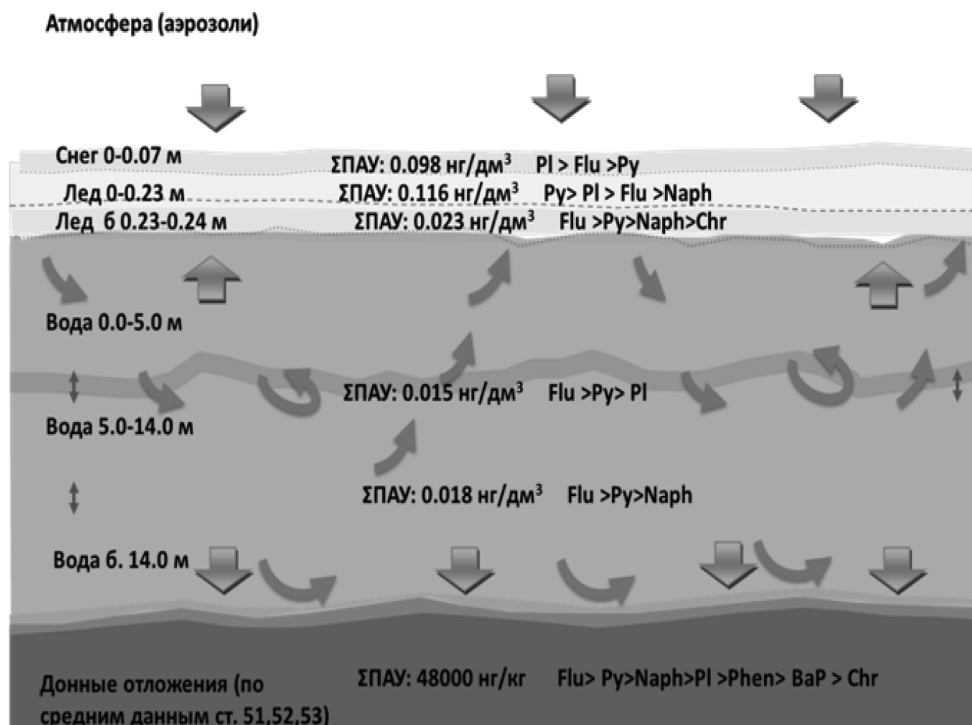


Рис. 3. Структура потоков миграции ПАУ на геохимических барьерах в условиях реки

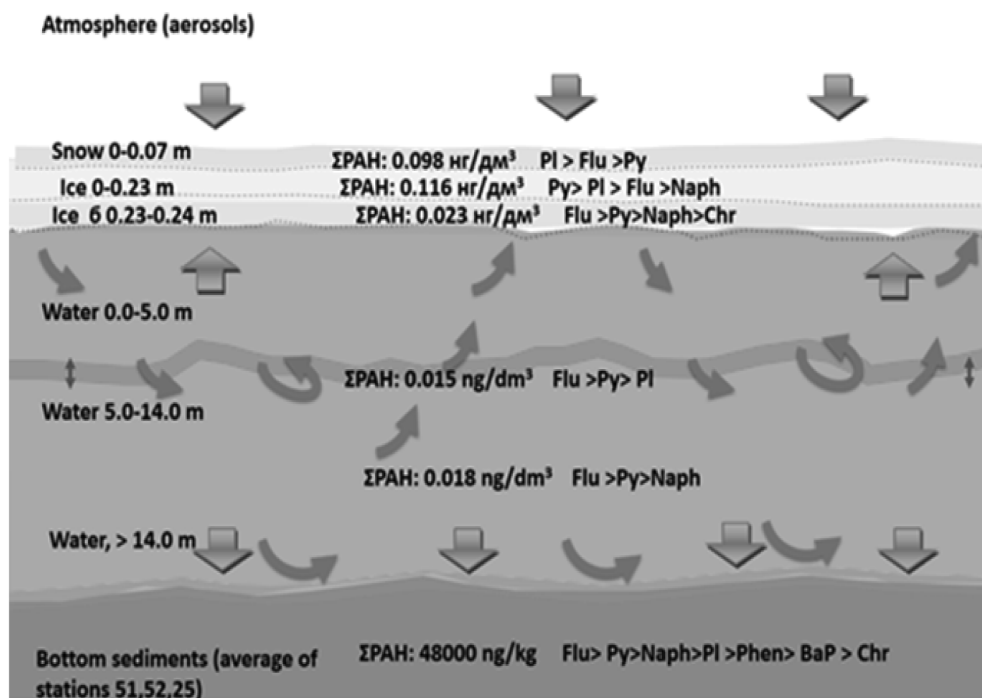


Fig. 3. Structure of PAH migration flows on geochemical barriers in river conditions

Максимальное содержание суммы ПАУ зафиксировано в донных отложениях (47 800 нг/кг), минимальное — в речных водах — до 0,015 нг/дм³. Интенсивность потоков (судя по коэффициентам накопления) образовала такую последовательность (по ΣПАУ): вода — дно > лед низ — лед верх > снег—лед верх > вода (5 м) — лед низ > вода (14 м) — вода (5 м). В условиях турбулентности потока речных вод такая модель интенсивности потоков ПАУ вполне оправдана. Низкие значения суммы ПАУ в потоке обусловлены, во-первых, его изоляцией от внешних загрязнителей снеговым и ледовым покровом; во-вторых — преимущественным питанием подземных вод, защищенных от аэрогенного загрязнения. Более высокие концентрации ПАУ в снеге (0,098 нг/дм³) и в верхней кромке льда (ΣПАУ 0,116 нг/дм³) обусловлены привнесением ПАУ с аэрозолями.

По сравнению с нижней кромкой льда разница ΣПАУ довольно существенна, что может быть объяснено временем льдообразования. Верхняя кромка льда сформирована в начале ноября из относительно загрязненных вод поверхностного генезиса. Подтверждение этому — химический состав ПАУ с преобладанием Ру, что свидетельствует о пирогенном характере и терригенных источниках. В то же время, характеристики нижней кромки льда указывают на тесную генетическую близость состава ПАУ и их концентраций к химическому составу вод реки (ΣПАУ 0,023 нг/дм³).

Миграция ПАУ на границах-разделах носит избирательный характер. Так, при доминировании в снеге Pl, Flu, Ру в верхнюю кромку льда перешли и кинетические арены (Flu, An), и нафталин, по своему поведению близкий к ним, и термодинамические (Phen, Ру). На границе раздела «вода — лед» активные мигранты кинетического характера (природы) проявились более контрастно в виде следующей цепочки (по интенсивности): An > Naph > BaP > Chr > Phen > Fl.

Такие существенные различия на границах разделах криогенной формации нельзя объяснить только АМС. Скорее всего, это связано с фазовыми переходами субстанций на ГХБ с четкими границами, где происходит перестройка ассоциаций ПАУ.

Миграция столь мощной ассоциации ПАУ в условиях реки от нижней кромки льда к верхней в направлении отрицательного градиента концентраций может быть обусловлена пульсационным характером взаимодействия на барьере «вода — лед». Энергетика таких взаимодействий создает консервативные эффекты. С позиций синергетики при определенных условиях в пределах нижней кромки льда формируются регулярные динамические структуры колебательных генераций — аттракторы. В условиях монолитного ледяного покрова такие центры дают «толчок» миграции выборочных ПАУ, переводя их из растворенных форм в газовую фазу. При этом создаются специфичные ассоциации ПАУ для разных фаз УВ и воды.

Таким образом, гетерогенная система «вода — пар — лед» формирует свои ассоциации ПАУ, которые приобретают свойства мобильности, а УВ-поле имеет различные генетические источники с переменной интенсивностью потоков веществ. Поэтому даже в таком, казалось бы, монолитном и трудно проницаемом барьере, как ледяной покров, создаются своеобразные УВ-поля с вертикальной и горизонтальной дисперсией ПАУ стохастической природы. В пределах взаи-

модействия активных диссипаторов (в нашем случае это вода) и пассивных средмишеней (льды, донные отложения, другие субстанции, контактирующие с водой), трудно ожидать относительно однородных полей с выдержанными концентрациями.

На основе использования ПАУ в качестве индикаторов, можно сделать важный вывод: ледяной покров в период ледостава на реках за счет пульсации потоков и взаимодействия с уже сформировавшимся льдом формирует *собственную ассоциацию мигрантов*, отличную от доминирующей в водной среде. По мнению автора, кристаллические структуры льда формируют более благоприятные условия для проникновения 2—4 кольцевых ПАУ, чем для тяжелых.

Ледяной покров с позиций синергетики представляет собой *метаморфозу активной среды, способной к пространственно-временной самоорганизации, которая в процессе гомофазной эволюции может принимать нечеткие формы границ за счет неравновесности взаимодействующих процессов*. Последнее свойство выражено в переходе от пространственных границ к временным ограничениям потоков вещества и энергии. Поэтому геохимические барьеры отчетливо идентифицируются сменой доминантов изомеров ПАУ не только при фазовых переходах на границах-разделах, но и на границах-барьерах. Данный тезис наглядно отражен на рисунке 3 и хорошо иллюстрирует, что миграционные ряды на ГХБ в пределах участка реки для экстремальных условий могут быть представлены и низкоконденсированными, и высококонденсированными ПАУ. Так, в системе «снег — лед» это Naph, Phen, Py, Flu; в системе «вода — лед» — An, Naph, BaP, Chr и др.

При взаимодействии в системе превращения аэрозолей в криозоли в пределах близкого влияния источника загрязнения (ст. 3а в районе г. Архангельска) получен следующий ряд КК: Naph (5,57) > Phen (3,00) > Py (2,83) > Flu (1,57). С точки зрения взаимодействия снежной и ледяной фаз полученные значения указывают на относительную «свежесть» и меньшую нагрузку загрязнения (Σ ПАУ всего 98,1 нг/дм³, что примерно в 2 раза ниже, чем в снеге на ст. 2а). По индивидуальным показателям такой ряд свидетельствует о возможности перехода в лед из снега всего комплекса техногенных ПАУ за исключением P1 (он идентифицируется как природный ПАУ). Максимальные содержания P1 зафиксированы в снеге (58,4 нг/дм³), затем следуют Flu (15,3), Py (13,2) и Chr (8,09). Парадоксально, но для данной станции зафиксировано отсутствие в снеге бенз(а)пирена и бензперилена — типичных продуктов сгорания УВ. Максимальные содержания P1 могут свидетельствовать о превалировании природных процессов атмосферного загрязнения.

В пределах водной толщи, учитывая незначительную разницу суммы ПАУ и их однородный состав, можно уверенно утверждать *об отсутствии стратификации водных масс в условиях реки*. Незначительная дифференциация и направленность потоков ПАУ носит условный характер и объяснима точностью методики определения их индивидуальных концентраций

По сумме осредненных ПАУ для различных участков (47,8 мкг/кг) кардинально отличны от других фазовых сред участка реки донные отложения, выступающие *«депонирующей средой»*. Согласно существующим нормативам такие концентрации соответствуют *очень опасному уровню загрязнения*, а расчеты маркерных

соотношений указывают на его смешанную природу (нефтяной, и пирогенный характер).

В рядах миграции на барьере «вода — донные отложения» лидерство прочно удерживают Phen, Py и Naph, что указывает на идентичность состава придонных вод и активном водообмене между данными компонентами аквальной системы реки. Два последних ПАУ обязаны техногенному поступлению продуктов выбросов судов и сгорания топлива. В целом для данного барьера можно говорить о типоморфности и парагенезисе ПАУ.

Аквальная система маргинального фильтра: гравитационная физико-химическая зона взаимодействия морских и речных вод. В маргинальном фильтре роль этой зоны в преобразовании потоков вещества в количественном и качественном ракурсах является *генеральной*. Следуя А.П. Лисицину, она обязана процессам взаимодействия пресных и солоноватых вод, особенно в начале зоны (при солёности 1—5‰). Здесь концентрация взвеси выше, чем в конечных областях смешения речных и морских вод с интенсивным развитием процессов коагуляции и флоккуляции, что способствует активному переходу РОВ из раствора во взвесь.

Для ст. 11, находящейся на одной из устьевых протоков Сев. Двины, все КК для нижней и верхней кромок льда были ниже 1, что косвенно свидетельствует о принципиально иной природе его формирования. Лед здесь сформирован речными водами в условиях подпора с резким замедлением скоростей течения реки и, следовательно, увеличением времени взаимодействия свежих порций вод с ледовой фазой. Лед, судя по составу ПАУ, подвержен интенсивному загрязнению преимущественно пирогенной природы. По величинам КК можно представить следующий ряд интенсивности миграции с системе «нижняя → верхняя кромка льда»: ВаР (1,43) > Naph (0,84) > An (0,73) > Phen (0,67) > Flu (0,57) > Py (0,51) > Pl (0,50) > Chr (0,02). Данный ряд наглядно отражает приведенные ранее доводы. В частности, относительно хорошо растворимые в воде Naph, Py, Pl и Flu извлекаются из растворенных форм взвешенными частицами с дальнейшим погружением на дно и становятся мало доступными для участия в криообразованиях (рис. 4).

К *пассивным аренам* в условиях их миграции «нижняя → верхняя кромка льда» уверенно относится Chr для всех разновидностей гидрологических условий полигона в формирования ледяного покрова.

Более устойчивые и разнообразные потоки ПАУ выявляются в системе «вода — дно». Одновременно с ростом ΣПАУ в донных отложениях до 180 мкг/кг значительно расширяется их спектр. Этому способствует увеличение времени контакта между средами вследствие подпора, изменения химического состава переходной зоны за счет смешивания речных и морских вод, а главное — за счет снижения скоростей течения. Именно взвеси формируют поток ПАУ, оседающий на дно и образующий верхний слой отложений, насыщенный влагой. Отметим, что комплекс ПАУ в этом потоке значительно отличается от состава комплекса в воде. Это доказывает, что происходит *соосаждение ПАУ преимущественно с участием взвесей, а сам процесс является доминирующим в преобразовании исходного состава ПАУ в воде.*

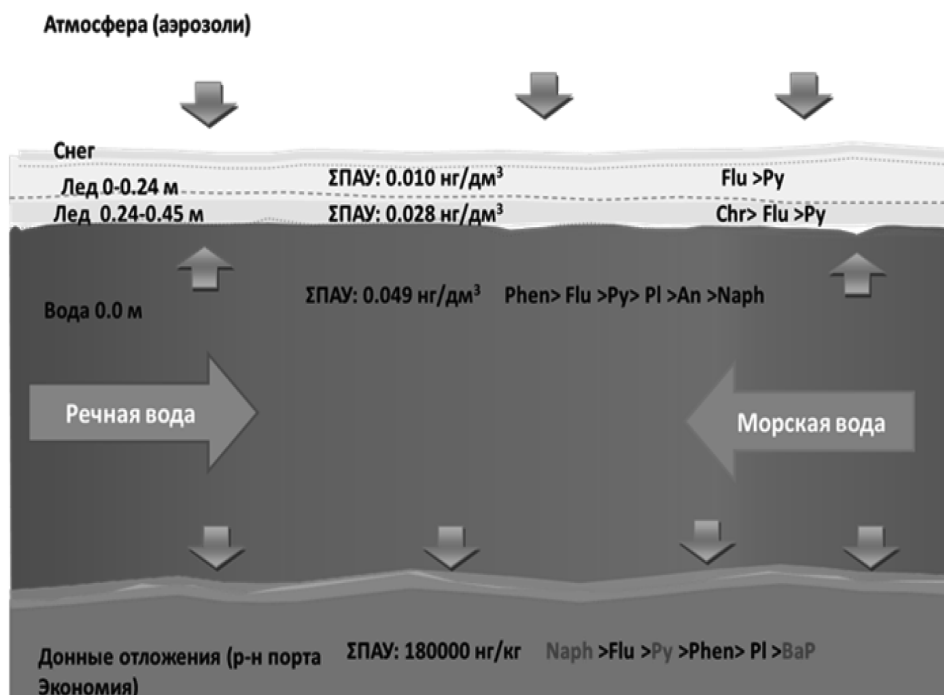


Рис. 4. Схематизация взаимодействия ПАУ на ГХБ, ст. 11, гравитационная и физико-химическая зоны маргинального фильтра

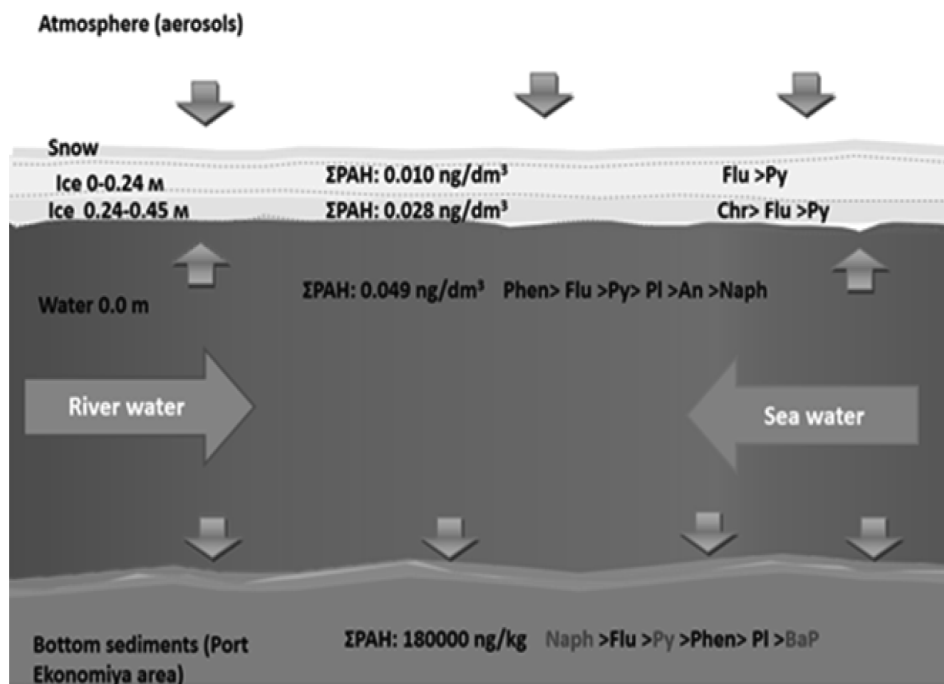


Fig. 4. Schematization of PAH interaction on the geochemical barrier, station 11, the gravitational and physicochemical zones of the marginal filter

Резюмируя, по стадиям в зонах гравитации и физико-химического взаимодействия маргинального фильтра, можно отметить следующие закономерности.

— Потоки ПАУ по составу существенно различаются на геохимических границах-разделах и границах барьерах.

— В пределах барьера «снег-лед» активны потоки преимущественно техногенных ПАУ, за счет аэрозолей с преобладанием Flu, Py и Naph.

— В нижней части льда при взаимодействии с водой происходит увеличение ΣПАУ за счет более длительного времени контакта и стабильного льдообразования, что приводит к накоплению Chr.

— Между нижней и верхней кромками для ст. 11 выявлен лишь один активный мигрант — BaP, что свидетельствует о его высоких потенциальных способностях избирательно мигрировать внутри границ-барьеров.

— При данной геохимической обстановке поток ПАУ с водной поверхности в лед формирует специфические ассоциации полиаренов с представителем практически всех ПАУ. Однако не все они «усваиваются» льдом. Возможно, часть их поглощается биотой на границе барьера.

— Вода между льдом и дном формирует специфический состав ПАУ с преобладанием Flu, Phen, Py, и An. Такое сочетание полиаренов указывает на возможное формирование нестратифицированных толщ воды с присутствием природных и техногенных ПАУ.

— Поток ПАУ в донные отложения существенно отличен от их комбинации в растворенной форме, что свидетельствует о потенциальной способности фракционирования на взвесах как органогенного, так и механического состава. Доминирующая роль в этом потоке отводится Naph, BaP, Flu и Chr. Это преимущественно техногенные ПАУ; они активно переводятся при благоприятных гидродинамических и физико-химических обстановках в депонирующую среду с последующим накоплением.

— Именно в гравитационной зоне маргинального фильтра зафиксировано максимальное содержание взвесей с сорбированными на них ПАУ, что позволяет оценивать размеры этой зоны и динамику соосаждения частиц в зависимости от взаимодействия реки с морем в различные фазы гидрологического режима.

Таким образом, формируется следующий ряд интенсивности потоков (по ΣПАУ): «вода—дно» > «лед низ — лед верх» ≈ «вода 0 м» — «лед низ» ?? «снег — лед верх».

Выводы. С современных позиций ГХБ рассматриваются как самоорганизующиеся компоненты ГХС, в которых происходит активизация физико-химических процессов, приводящая к трансформации АМС, химических ассоциаций и отдельных химических элементов под действием активных сред (процессов). Они могут быть определяющим феноменом возникновения и эволюции ГХС.

С позиций геоэкологии и геохимии представление о допустимости антропогенных нагрузок на природные системы и их нормировании невозможно без учета роли ГХБ в миграции и трансформации загрязнителей. Прогнозирование поведения контролируемых загрязнителей в окружающей среде во многом основано на анализе их поведения на барьерах, способности преодолеть их или

задерживаться, накапливая постепенно концентрации, вплоть до недопустимых уровней.

В качестве информативных показателей геохимических процессов, происходящих на барьерах и их идентификации (в том числе при изучении загрязнения сред) могут быть ПАУ. Их роль как маркеров геохимических барьеров различных порядков и генезиса определяется репрезентативностью и поведения в различных средах (естественные, техногенные).

Геохимические барьеры в настоящее время являются активными практическими технологиями по очистке и защите грунтов, подземных и поверхностных вод и в целом геологической среды.

В этой связи необходимы детализация и уточнение самого понятия «геохимический барьер», а также построение моделей поведения веществ, приоритетных реабилитации и контроля компонентов природной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Глазовская М.А. Геохимические барьеры в почвах: типология, функциональные особенности и экологическое значение. В кн.: Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской / под ред. Н.С. Касимова, М.И. Герасимовой. М.: АПР, 2012. С. 26—44.
- [2] Касимов Н.С., Борисенко Е.Н. Становление и развитие учения о геохимических барьерах / Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. М.: МГУ, 2002. С. 6—37.
- [3] Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735—747.
- [4] Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег — лед — вода — взвесь — донные осадки). М.: Научный Мир, 2004. 328 с.
- [5] Немировская И.А. Нефть в океане. Загрязнение и природные потоки. М.: Научный мир, 2013. 456 с.
- [6] Николис Дж. Динамика иерархических систем. Эволюционное представление. М.: Мир, 1989. 488 с.
- [7] Опекунов А.Ю. Экологическая седиментология: учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2012. 224 с.
- [8] Перельман А.И. Геохимический ландшафт как самоорганизующаяся система // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1996. № 3. С. 10—16.
- [9] Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 342 с.
- [10] Пригожин И., Николис Г. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
- [11] Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 406 с.
- [12] Хаустов А.П. Геологические неоднородности — фундаментальный элемент гетерогенных систем (технологический аспект) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2006. № 6. С. 1—11.
- [13] Хаустов А.П. Техногенные системы как феномен самоорганизации материи (на примере загрязнения геологической среды углеводородами) // Литосфера. 2014. № 1. С. 105—116.
- [14] Хаустов А.П. Техногенная геохимическая зональность углеводородов как продукт биотрансформации // Известия вузов. Геология и разведка. 2016. № 1. С. 106—110.
- [15] Хаустов А.П. Геохимические барьеры с позиций синергетики (семантический анализ) / Геохимия ландшафтов (к 100-летию А.И. Перельмана). Докл. Всерос. научн. конф. Москва, 18—20 октября 2016 г. М.: Географ. фак. МГУ, 2016. С. 64—67.
- [16] Чеников И.В. Химия и физика нефти: учеб. пособие. Краснодар: Изд-во Куб. ГТУ, 2010. 293 с.

© Хаустов А.П., 2017

История статьи:

Дата поступления в редакцию: 25.07.2017

Дата принятия к печати: 28.08.2017

Для цитирования:

Хаустов А.П. Геохимические барьеры как форма самоорганизации естественных геосистем // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2017. Т. 25. № 3. С. 396—413. DOI 10.22363/2313-2310-2017-25-3-396-413

Сведения об авторе:

Хаустов Александр Петрович — доктор геол.-мин. наук, профессор, профессор кафедры прикладной экологии Российского университета дружбы народов, Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. E-mail: khaustov_ap@rudn.university

GEOCHEMICAL BARRIERS AS FORMS OF GEOSYSTEMS' SELF-ORGANIZATION

A.P. Khaustov

Department of Applied Ecology
Federal Autonomous Educational Institution of Higher Education
Peoples' Friendship University of Russia
Podolskoe shosse, 8/5, Moscow, Russia, 115093

In article the attempt is done to estimate the functional role of geochemical barriers (GCB) in relation to properties and evolution of geochemical systems (GCS) becomes. The methodological base is fundamentals of Haken' synergetics, the idea of self-organization of systems and nonequilibrium (non-linear) thermodynamics of I. Prigozhin and his school.

From the author's positions GCB are considered as the self-organized components of GCS in which an activation of physical and chemical processes is observed. It is leading to transformation of atomic molecular structures, chemical associations and separate chemical elements under the influence of the active medium (processes). They can be the defining phenomenon of emergence and evolution of geochemical systems.

From the position of geoecology and geochemistry the estimation of permissible anthropogenic load on natural systems and its rationing are impossible without realizing the GCB role in migration and transformation of pollutants.

The concept of geochemical barriers is the basis for actively applied in practice technologies for cleaning and protecting soils, underground and surface waters and the whole geological environment.

Key words: geochemical barriers, synergetics, self-organization, the active medium, thermodynamics, polycyclic aromatic hydrocarbons, markers

REFERENCES

- [1] Glazovskaya M.A. *Geokhimicheskiye bariery v pochvakh: tipologiya, funktsionalnye svoystva i ekologicheskoye znachenie* [Geochemical barriers in soils: typology, the functional features and ecological value]. In book: Geochemistry of landscapes and geography of soils. 100 years since the birth of M.A. Glazovskaya / Edited by N.S. Kasimov, M.I. Gerasimova. Moscow: APR Pbl., 2012. Pp. 26—44. (In Russ.)

- [2] Kasimov N.S., Borisenko E.N. *Formirovanie i razvitie ucheniya o geokhimicheskikh barierah* [Formation and development of the geochemical barriers study]. Geochemical barriers in a hypergenesis zone. Moscow: MSU Publ., 2002. Pp. 6—37. (In Russ.)
- [3] Lisitsyn A.P. Marginal filter of oceans. *Okeanologiya*. 1994. Vol. 34. No. 5. Pp. 735—747. (In Russ.)
- [4] Nemirovskaya I.A. *Uglevodorody v okeane (sneg — led — voda — vzvesi — donnye otlozheniya)* [Hydrocarbons in the ocean (snow — ice — water — suspension — bottom deposits)]. Moscow: Scientific World Publ., 2004. 328 p. (In Russ.)
- [5] Nemirovskaya I.A. *Neft' v okeane. Zagryazneniye i prirodnye potoki* [Oil in the ocean. Pollution and natural streams]. Moscow: Scientific world Publ., 2013. 456 p. (In Russ.)
- [6] Nikolis Dzh. *Dinamika ierarchicheskikh system. Evolutsionnye idei* [Dynamics of hierarchical systems. Evolutionary ideas]. Moscow: Mir Publ., 1989. 488 p. (In Russ.)
- [7] Opekunov A.Yu. *Ekologicheskaya sedimentologiya* [Ecological sedimentology]. Saint Petersburg: Saint Petersburg Publ., 2012. 224 p. (In Russ.)
- [8] Perel'man A.I. Geokhimicheskii landshaft kak samoorganizuyushchayasya Sistema [Geochemical landscape as a self-organizing system]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 5 Geografiya*. 1995. No. 4. Pp. 10—16. (in Russ.)
- [9] Perel'man A.I. *Geokhimiya landshafta* [Geochemistry of the landscape]. Moscow: Vysshaya shkola publ., 1975. 342 p. (in Russ.)
- [10] Prigozhin I., Nikolis G. Prigozhin I., Nikolis G. *Poznaniye slozhnogo* [Exploring complexity]. Moscow: Mir Publ., 1990. 344 p. (in Russ.)
- [11] Haken G. *Sinergetika* [Synergetics]. Moscow: Mir Publ., 1980. 406 p. (In Russ.)
- [12] Khaustov A.P. Geological irregularities — a fundamental element of heterogeneous systems (technological aspect). *Geokologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*. 2006. No. 6. Pp. 1—11. (In Russ.)
- [13] Khaustov A.P. Technogenic systems as substance self-organization phenomenon (on the example of hydrocarbons pollution of the geological environment). *Litosfera*. 2014. No. 1. Pp. 105—116. (In Russ.)
- [14] Khaustov A.P. Technogenic geochemical zonality of hydrocarbons as a biotransformation product. *Izvestiya vyzov. Geologiya i razvedka*. 2016. No. 1. Pp. 106—110. (In Russ.)
- [15] Khaustov A.P. Geochemical barriers from synergetics positions (the semantic analysis). Geochemistry of landscapes (to A.I. Perelman's 100 anniversary). Vserossiyskaya nauchnaya konferenciya v Moskve [Report at The All-Russian Scientific Conference in Moscow]. Moscow, October 18—20, 2016. Moscow: Geography Faculty of the MSU Publ., 2016. Pp. 64—67.
- [16] Chenikov I.V. *Khimiya i fizika nefi* [Chemistry and physics of petroleum]. Krasnodar: Kuban State Technological University Publ., 2010. 293 p.

Article history:

Received: 25.07.2017

Revised: 28.08.2017

For citation:

Khaustov A.P. (2017) Geochemical barriers as forms of geosystems' self-organization. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 25 (3), 396—413. DOI 10.22363/2313-2310-2017-25-3-396-413

Bio Note:

Khaustov Alexander Petrovich — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, Professor of the Department of Applied Ecology of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Peoples' Friendship University of Russia”, Honored Worker of the Higher School of the Russian Federation. E-mail: khaustov_ap@rudn.university