

УДК 556: 550.46: 550.43

ВОДОПРОЯВЛЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМООБРАЗУЮЩИЕ ОБЪЕКТЫ (ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ)

© 2018 г. А. П. Хаустов¹, М. М. Редина¹, Е. В. Яковлева²

¹ФГАОУВО “Российский университет дружбы народов”, ул. Миклухо-Маклая, 6, г. Москва, 117198 Россия. E-mail: khaustov_ap@rudn.university

²ФГБУН Институт биологии Коми НЦ УРО РАН, ул. Коммунистическая, 28, г. Сыктывкар, 167982 Россия

Поступила в редакцию 01.11.2017 г.

Уникальные подземные водопроявления на Керченском полуострове Крыма – интереснейший объект для геохимических исследований. На примерах (грязевой метановый вулкан, сероводородный субтермальный источник, оз. Чокрак и восходящий пресный холодный родник) показана специфика формирования геохимических барьеров в аквальных системах.

Применен оригинальный подход с использованием данных о полициклических ароматических углеводородах (ПАУ) в различных средах, а также расчеты коэффициентов их миграции и значений молекулярных энтропий на геохимических барьерах. Прослежены изменения энтропии по всему пути миграции ПАУ в аквальных системах. Оценены интенсивность взаимодействия структурных элементов в системе, их функции и разнообразие.

Специфика химических типов подземных вод отчетливо сказалась на цепочках интенсивности взаимодействия в системе “вода – сопредельные среды”. Впервые источники подземных вод рассмотрены как уникальные биогенераторы формирования (самоорганизации) своеобразных аквасистем. Обосновано выделение *специфического типа природных диссипативных структур*, которые развиваются с участием *живого вещества от простого* (водные растворы) *к сложному* (например, гидрофиты) с производством энтропии.

Подтверждена избирательность аккумуляции ПАУ различными частями растений. Показана принципиальная возможность адсорбции корневой системой и дальнейшей миграции не только низкомолекулярных ПАУ, но и активного движения из почв в растения высокомолекулярных полиаренов. Это позволило выделить корневую систему растений как приоритетный для экологического мониторинга объект.

Обоснован вывод о том, что геохимическая система не может существовать без геохимических барьеров (ГХБ), и даже более того – барьеры могут быть первичны по отношению к формированию целостных систем.

Ключевые слова: аквальная система, геохимический барьер, энтропия, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), подземные воды.

DOI: 10.7868/S0869780318030018

ВВЕДЕНИЕ

На Керченском полуострове имеются уникальные по химическому составу водные объекты как поверхностного, так и подземного генезиса. Это выходы различных типов подземных пресных и минеральных вод, включая грязевую форму вулканизма, лечебные грязи и рапу, освоение которых прогрессирует. Имея различную степень изученности, они представляют огромный научный интерес. С геосистемных позиций выходы подземных вод создают необратимые потоки

энергии, веществ, газов и являются главной движущей силой эволюции органического и минерального веществ в зоне их воздействия.

С позиций организации ландшафтов источники могут формировать ландшафтные микроструктуры с характерными признаками. Это переуглубленные эрозионные формы рельефа или, наоборот, грязевулканические проявления с ярко выраженными положительными формами. Каждый выход подземных вод уникален по тем или иным признакам с различными структурными

типами взаимодействия с внешней средой. В нашей постановке решения проблемы структуризации рассматривается как результат взаимодействия в цепочках “вода – илы – почвы – растения (в том числе гидрофиты)”.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно авторской концепции, разгрузка подземных вод на поверхность рассматривается как резкая смена геохимических обстановок, приводящая к формированию геохимических барьеров (ГХБ) [15]. Выходы подземных вод дают начало образованию своеобразных неравновесных геоэкосистем с индивидуальной структурой прямых и обратных связей между компонентами. Размеры и границы таких геосистем определяются многими условиями: периодичностью и масштабами разгрузки, химическим составом, температурой воды и среды, фазовыми переходами в системе связей между гетерогенными элементами: “вода – горные породы”, “вода – атмосфера”, “вода – лед”, “вода – почвы” и др. [3].

Согласно [11], для самоорганизации систем необходим энергетический поток на входе, превышающий таковой на выходе (основное условие диссипации). В нашей постановке задачи уравнивание энергии взаимодействия компонентов в аквасистеме можно представить в виде:

$$\sigma = E_{\text{ист}} - E_{\text{ил}} - E_{\text{почв}} - E_{\text{корн}} - E_{\text{стеб}},$$

где σ – общий поток свободной энергии системы; $E_{\text{ист}}$ – энергия выхода подземных вод; $E_{\text{ил}}$ – энергия взаимодействия вод с пелитовой илистой фракцией; $E_{\text{почв}}$ – энергия взаимодействия с почвами; $E_{\text{корн}}$ – энергия взаимодействия почвенных вод с корневой системой (ризосферой); $E_{\text{стеб}}$ – энергия, необходимая для продвижения растворов от корней к стеблям.

Из общего потока энергии генерируется энтропийная составляющая, т.е. энергия, произведенная самой системой, необходимая для поддержания функционирования самоорганизующихся структур. Следовательно, выходы подземных можно рассматривать как энергообеспечивающие и энергопревращающие компоненты систем с неравновесными флуктуациями структур. Мы не исключаем поток энергии и вещества из внешней среды в компоненты аквасистемы, а также возникающее тепло и вторичный массопоток, например, за счет реакций окисления сероводорода до воды и серы.

Неравновесность – причина структурогенеза и эволюции всех природных систем. В такой постановке источники подземных вод и грязевые вулканы рассматриваются как *биохимический реактор эволюции неравновесных геосистем*. Неравновесие приводит к возникновению когерентных потоков энергии и/или вещества. Упорядочение состояния систем развивается на фоне неравновесия. Происходит своеобразное противоборство между процессами переноса вещества и энергии, нарушающими равновесие, и внутренними (релаксационными) процессами, стремящимися его восстановить.

В работах [1, 2, 13] и др. для геохимических систем вопросы самоорганизации абиогенных диссипативных (равновесно-неравновесных) структур рассмотрены достаточно детально. Для неравновесных систем можно ввести функцию состояния, например, *энтропию*, которая будет зависеть от тех же переменных, от которых она зависит при стационарном состоянии системы. Отсюда следует, что второе начало термодинамики в форме соотношения Д. Гиббса справедливо и для неравновесных состояний, когда термодинамические функции являются функциями координат и времени.

Производство энтропии (наряду с ее величиной на фиксированный момент времени) может служить критерием для сравнения степени упорядоченности состояний открытых систем. На этой основе сформулирован принцип самоорганизации по критерию производства энтропии – *“при неравновесных фазовых переходах, формирующих процесс самоорганизации, система идет по пути уменьшения производства энтропии”* [4].

В качестве *гомеостатических структур*, не находящихся в равновесии со средой (с максимальной возможной энтропией), авторами предлагается рассматривать геохимические барьеры (ГХБ). Поток вещества и энергии через любую границу сопровождается бифуркацией – сменой структуры динамической системы. Из этого положения следует важный вывод о том, что *геохимическая система не может существовать без ГХБ, и даже более того, они могут быть первичны по отношению к формированию целостных систем* [15]. Например, взаимодействие “вода – породы” формирует новые минералы и, следовательно, новые свойства геохимической системы. По мнению А.И. Перельмана, ГХБ, как правило, *увеличивают самоорганизацию и уменьшают энтропию системы*. Возможны обратные соотношения, например, при засолении почв [7].

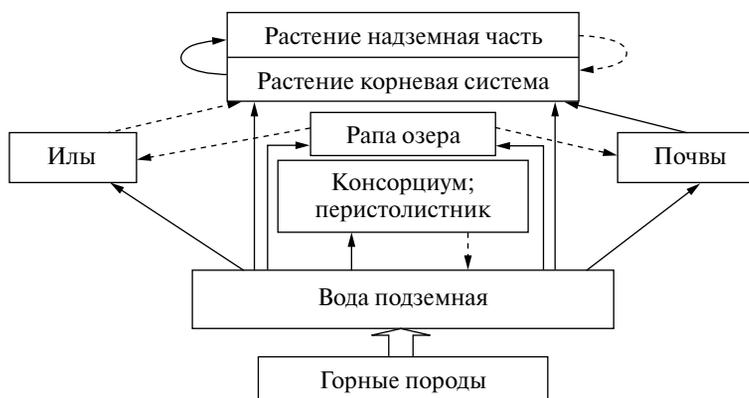


Рис. 1. Взаимодействие компонентов в аквальной системе “выход подземных вод – ил – почвы – растения”.

Авторами [15] ГХБ рассматриваются как самоорганизующиеся компоненты геохимических систем, в которых происходит активизация физико-химических процессов, приводящая к трансформации атомно-молекулярных структур и ассоциаций отдельных химических элементов под действием активных сред (процессов). Поэтому расчеты коэффициентов концентрации и величин энтропии миграционных потоков привязаны именно к барьерам с целью оценки их функций в системообразовании. Понятие “аквальная геосистема” предполагает единое пространство, где компоненты водных объектов находятся в системной связи друг с другом (рис. 1).

Из всего многообразия органических веществ-индикаторов авторы проанализировали вариации концентраций ПАУ¹ для разных типов вод в системе их взаимодействия с илстыми отложениями и почвами, растительными сообществами в зоне влияния источников, в том числе с растительными консорциумами. Для ПАУ характерны реакции электрофильного замещения; в реакции присоединения они практически не вступают, что хорошо объясняется их строением. Следствие этого – специфика их трансформации в средах. Молекулы ПАУ липофильны, имеют плоскую структуру за счет ароматической природы, что обуславливает адсорбцию многими поверхностями. Низкая растворимость ПАУ объясняет отсутствие их высоких концентраций в пресных водах. Тем не менее, это свойство может быть ведущим при формировании структурных связей в аквасистеме. Традиционные пред-

ставители ПАУ в воде – Naph, Flu, Phen, Py с 2–4 кольцами, более растворимые, чем “тяжелые” ПАУ с 5–8 бензольными кольцами. Поэтому легкие ПАУ – хороший индикатор процессов загрязнения, миграции в сопредельные среды и др.

Общепринято деление ПАУ с учетом их генезиса: для объектов *пирогенной* природы типичны Py и BaP; для *нафтигенеза* – накопление и трансформация Naph, Phen; для *биогенеза* – Phen, Chr и Pl [16, 21].

Авторами проведены расчеты *энтропии молекулярного множества*. Изменение энтропии при переходе ПАУ через ГХБ рассчитывалось по аналогии с вычислением для химических реакций. Приращение энтропии соответствует разности сумм стандартных (абсолютных) энтропий образования продуктов реакции и исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов, отражающих их количества. Для расчета приращения энтропии использовались данные о ПАУ, которые присутствуют в “отдающей” и “принимающей” средах: их молярные концентрации и стандартные энтропии образования ПАУ (приняты по справочнику NIST (National Institute of Standards and Technology, США)). Например, для условной системы “вода – ил”, для которой определены в средах концентрации Naph, Phen и Flu, расчет приращения энтропии проводится по уравнению:

$$\Delta S = S_{\text{Naph}} (C_{\text{Naph ил}} - C_{\text{Naph вода}}) + S_{\text{Phen}} (C_{\text{Phen ил}} - C_{\text{Phen вода}}) + S_{\text{Flu}} (C_{\text{Flu ил}} - C_{\text{Flu вода}}),$$

где S_{Naph} , S_{Phen} , S_{Flu} – стандартная энтропия образования соответствующего ПАУ, Дж/(моль·К); $C_{\text{Naph ил}}$, $C_{\text{Phen ил}}$, $C_{\text{Flu ил}}$ – молярные концентрации ПАУ в иле, нг/моль; $C_{\text{Naph вода}}$, $C_{\text{Phen вода}}$, $C_{\text{Flu вода}}$ – молярные концентрации ПАУ в воде, нг/моль.

¹ Рассмотрены ПАУ: нафталин (Naph), аценафтен (Ace), флуорен (Fluorene), фенантрен (Phen), антрацен (An), флуорантен (Flu), пирен (Py), хризен (Chr), бенз(а)антрацен (BaA), бенз(а)пирен (BaP), бенз(б)флуорантен (BbFlu), бенз(к)флуорантен (BkFlu), перилен (Pl), бенз(ghi)перилен (Bghi), индено(1,2,3-сd)пирен (IP), дибенз(а, h)антрацена (DBa).

Аналогично рассчитывались величины приращения энтропии и для других сред взаимодействий.

С учетом процессов формирования подземных вод региона были исследованы четыре объекта Керченского полуострова, формирующих локальные аквасистемы.

1. *Грязевой метановый вулкан Арарат* с активным и постоянным перемешиванием механических взвесей без выноса их на поверхность. Считается, что во флюидах вулканов воды меньше, чем твердого материала, а их генезис определяется периодическим поступлением вод и газов из горизонтов глубокого заложения Азово-Черноморского артезианского бассейна. Происхождение метана связывается с газогидратной залежью. Отбор проб на т. 1 проводился на разных расстояниях от жерла вулкана. Первая проба почв и растений была отобрана непосредственно вблизи источника, вторая примерно на метр дальше, третья – примерно на 3 м от вулкана. На остальных участках пробы были отобраны радиально, примерно на одинаковом расстоянии по мере удаления от источников.

2. *Сероводородный субтермальный источник* на берегу оз. Чокрак, растекающийся по поверхности с резкой сменой восстановительной обстановки на окислительную и образующий сульфидную геохимическую зону в рапе озера. Пробы отбирались в пределах ярко выраженной зоны окисления сероводорода от выхода до контакта с урезом озера.

3. *Озеро Чокрак* – отчленившееся от моря уникальное соленое озеро, подпитываемое сероводородными источниками и азовскими морскими водами. Пробы рапы, кристаллов солей, донных отложений отобраны на дамбе 3 оз. Чокрак вне зоны влияния источника.

4. *Восходящий пресный холодный родник в балке Бабчик* с проявлением консорциумов (совокупность популяций, присущих данному водному биогеоценозу), водной растительности (перистолистник). Пробы воды с легким запахом сероводорода отобраны непосредственно у выхода и на расстоянии не более 5 м.

Для полного извлечения ПАУ из почв и растений использовали систему ускоренной экстракции растворителями ASE-350. Традиционная методика определения ПАУ в воде в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.186-02² дала неудовлетворитель-

ные результаты, поэтому для анализа применялась методика твердофазной экстракции ПАУ. Анализ водных проб проводили в аналитическом центре РУДН методом ГХ/МС на масс-спектрометре JMS GCMate II (JEOL, Япония).

Для оценки индивидуальности миграции применялись коэффициенты концентрации (КК) ПАУ, в которых отдающий компонент – вода, а принимающий – контактирующие с ней среды. $КК \geq 1$ соответствует накоплению вещества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен состав ПАУ водных объектов, на основе которого производился расчет КК.

Индивидуальная структура взаимодействия компонентов аквасистем отчетливо фиксируется на основе миграционных потоков полиаренов. При выходе на поверхность подземные воды, в первую очередь, контактируют с илами (пелитовая фракция с ярко выраженными сорбционными свойствами). Специфика химических типов подземных вод отчетливо сказалась на цепочках интенсивности взаимодействия в системе “вода – сопредельные среды” (табл. 2).

Для метановых вод грязевого вулкана (т. 1), как и для других водных объектов, отчетливо прослеживается вторично-биогенный генезис ПАУ. Эта генетическая природа продолжает эволюционировать, но уже в условиях резкой смены на ГХБ восстановительной обстановки на окислительную. Отсюда различные типы активности перехода ПАУ из вод в среды. Ряды сходны, но КК для активных ПАУ в 1.5–2 раза выше. Активнее всех переходят Flu и Py, менее интенсивно Naph, Ace и BaA.

При взаимодействии метановых и сероводородных вод с алеврито-илистой фракцией наблюдается существенное различие в рядах КК, что, по мнению авторов, обусловлено физико-химическими свойствами и условиями выхода подземных вод. При грязевом вулканизме в кратере происходят постоянная пульсация воды и интенсивные автоколебательные процессы в системе “вода – минеральные взвеси”. За счет электрофильных и липофильных свойств ПАУ здесь доминируют переходы Py и Flu, а Phen и Chr не проявили склонности к сорбции на тонкодисперсной основе. В т. 2 (сульфидные воды) лидирует “пирогенный” BaP, хотя считается, что из всех полиаренов он наиболее стоек к физико-химическим превращениям. В то же время, в пресном источнике 4 по миграционным способностям ли-

² ПНД Ф 14.1:2:4.186-02. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз[а]пирена в пробах природных, питьевых (в том числе расфасованных в емкости) и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». 2006 г.

дирующее положение заняли Flu, Py и Chr – типичные представители биогенного генезиса ПАУ.

Отрицательные сравнительно небольшие значения приращения энтропии для цепочки “вода – илы” свидетельствуют о том, что данная связь относительно стационарна, при этом максимум неравновесной стационарности (среднее значение приращения энтропии – 46.5) приурочено к пульсирующему грязевому вулкану. Флуктуациям потоков эксгалаций обязаны высокие значения энтропии и, следовательно, наивысший уровень самоорганизации по сравнению с другими объектами. Так, в т. 4 (выход подземных вод с более-менее стабильным дебитом) энтропия близка к нулю. Это свидетельствует о возможной “недонасыщенности” ПАУ илов и, следовательно, большей удаленности от геохимического равновесия. Поэтому для трех исследуемых точек приращение энтропии неравновесной организации объектов образует следующее соподчинение: $\Delta S_1 > \Delta S_2 > \Delta S_4$.

Для некоторых проб в структуре “вода – илы” в т. 4 выявлены максимальные положительные значения энтропии, что может свидетельствовать о недонасыщенности полиаренами принимающей фазы (до 290 нг/кг) и возможности их обратного перехода в водную среду. Это максимальное значение суммы ПАУ, которое зафиксировано в принимающих средах по сравнению с другими точками/пробами. В химическом составе доминируют: Phen, Py, Fluorene, Chr, Naph, BbFlu, BaP. Такой широкий спектр ПАУ и их сумма еще раз убедительно подтверждают, что их максимальные концентрации могут быть обусловлены специфической адсорбции аренов ко многим поверхностям, а тем более к тонкодисперсным илам, насыщенным органическим веществом.

В принципе, “короткие” прямые связи “вода – ил” и “вода – гидрофиты” дают локальные сведения о превращении энтропии и во многом зависят от необратимых процессов внутри системы. Отрицательное значение (по Пригожину и Стенгерсу [9]) свидетельствует о том, что система поставляет энтропию внешней среде; положительное – наоборот.

Важно выделить рост как абсолютной, так и относительной энтропии в водной растительности. Теоретически, при таких взаимодействиях происходит значительное усложнение самоорганизующейся структуры, которое должно сопровождаться антиэнтропийными или отрицательными значениями ее производства. Авторы же при расчетах получили положительные значения,

Таблица 1. Содержания ПАУ в пробах воды*

Точка	т.1	т.2	т.3	т.4
Naph	<u>82.0</u>	<u>51.7</u>	<u>7985.2</u>	<u>93.2</u>
	84.2	75.1	84.4	93.7
Ace	<u>4.5</u>	<u>5.2</u>	<u>328.4</u>	<u>0.0</u>
	4.6	7.6	3.5	0.0
Fluorene	<u>2.7</u>	<u>1.5</u>	<u>214.2</u>	<u>0.0</u>
	<u>2.8</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>0.0</u>
Phen	<u>0.0</u>	<u>6.6</u>	<u>429.3</u>	<u>3.5</u>
	0.0	9.6	5.5	3.5
Flu	<u>3.3</u>	<u>1.4</u>	<u>42.8</u>	<u>0.9</u>
	3.4	2.0	0.5	0.9
Py	<u>3.4</u>	<u>2.1</u>	<u>59.0</u>	<u>0.9</u>
	3.5	3.1	0.6	0.9
An	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>389.1</u>	<u>0.0</u>
	0.0	0.0	4.1	0.0
BaA	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>0.4</u>
	0.0	0.0	0.0	0.4
Chr	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>12.5</u>	<u>0.6</u>
	0.0	0.0	0.1	0.6
BaP	<u>1.5</u>	<u>0.3</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>
	1.5	0.4	0.0	0.0
Σ ПАУ	97.4	68.8	9460.5	99.5

* В числителе указаны содержания в нг/дм³, в знаменателе – в %.

которые могут свидетельствовать о выделении энергии в окружающее пространство в открытых нелинейных системах. Ф.А. Летников [5] допускает, что в необратимых системах, а диссипативные все являются таковыми, часть тепла может расходоваться на необратимое возрастание энтропии даже в абиогенных системах. Обобщая результаты исследований процессов самоорганизации, С.Л. Шварцев [17] выделил *три типа диссипативных систем*, в которых представлены:

1) структуры, которые развиваются от сложного к простому с увеличением энтропии (деградирующие);

2) структуры, развивающиеся с уменьшением производства энтропии (самоорганизующиеся);

3) структуры, которые развиваются по линии усложнения с получением отрицательной энтропии (негэнтропийные), и ведут к самоорганизации.

Последний тип усложнения абиогенных диссипативных структур выделен С.Л. Шварцевым.

Таблица 2. Активность перехода ПАУ в компонентах аквальной системы

ГХБ	Точки отбора проб	Ряд активности накопления ПАУ	Пределы накопления ПАУ	Приращение энтропии на ГХБ	
				Значения	Среднее
Вода – илы	T.1	Py > Flu > Fluorene > Ace > > Naph > BaP	2.0·10 ⁶	-28.6 -64.8 -46.6	-46.5
	T.2	BaP > Flu > Py > Phen > > Naph	7.5·10 ⁶	-68.1 -39.0 + 0.3	-35.6
	T.4	Flu > Py > Chry > Phen > > Naph	27.9·10 ⁶	-109.3 +203.2 -109.2	-5.1
Вода – почва	T.1	Flu > Py > BaP > Fluorene > > Ace > Naph	3.0·10 ⁶	-81.1 -73.9 -54.0	-69.7
	T.2	Flu > BaP > Py > Fluorene > > Phen > Ace > Naph	4.7·10 ⁶	-31.0 -62.1 -57.2	-50.1
Вода – консорциум; вода – перистолистник	T.4: вода – консорциум	Py > Flu > Phen > Chr > > BaA > Naph	19.6·10 ⁶	+149.5 + 98.2	+123.8
	T.4: вода – перистолистник	Flu > Py > Phen > Chr > BaA > > Naph	35.6·10 ⁶	+128.2 +102.2	+115.2
Вода – растение (корни)	T.1	Py > Flu > Fluorene > BaP > > Ace > Naph	1.9·10 ⁶	-97.8 -65.6 -150.4	-104.6
	T.2	Flu > Fluorene > Phen > > BaP > Py > Ace > Naph	19.0·10 ⁶	+113.1 +229.8 + 99.9	+147.6
Почва – растение (корни)	T.1	Ace > Phen	1.06	+21.2 +138.8 -86.3	+24.5
	T.2	Phen > An > Naph = Fluorene > > Flu > Chr > Py > Ace > BaA > > BaP	7.75	+144.1 +291.9 +157.1	+197.7
Растение: корни – стебель	T.1	Py > Chr > BaP > BaA > An > > Naph > Flu > Phen	2.37	+37.9 +130.5 +10.1	+59.5
	T.2	Ace > Py > (BaA)	1.13	-70.8 -219.2 -89.3	-126.4

Подчеркнем, что им исследовались преимущественно абиогенные системы “вода–порода” без “живого” вещества. Включение его в геохимическую систему в качестве активной компоненты в значительной мере *меняет наши представления*

о диссипативных геохимических системах на всех уровнях организации.

С учетом наших экспериментальных данных, представляется важным выделение *еще одного типа природных диссипативных структур, ко-*

Таблица 3. Значения молярной энтропии в средах (Дж/моль·К)

Точки исследований	Воды	Илы	Почвы	Растения гидрофиты	Растения (корни)	Растения (стебель)
1	158	94–130	85–110		8–93	18–224
2	109	47–109	47–78		208–338	119–163
4	167	57–380		П* 268–294 К* 265–370		

*Примечание: П – перистолистник; К – консорциум.

которые развиваются с участием *живого вещества от простого* (водные растворы) *к сложному* (например, гидрофиты) с производством энтропии. Разнообразие переходящих из раствора веществ, также как и для наземной растительности, определяется исходным составом раствора и типом растений. О стабильности исходного раствора по сравнению с другими компонентами аквасистемы свидетельствуют расчеты молярных значений энтропии (табл. 3).

Результаты расчетов косвенно указывают на устойчивость взаимодействующих компонентов геохимических систем. Как и ожидалось, наибольшее значение для молярной энтропии зафиксировано в гидрофитах, черпающих вещество и энергию для своей эволюции непосредственно из воды. Гидрофиты представляют компонент системы, не способный к индивидуальному существованию (в отличие от солероса), и четко реагируют на все изменения, в том числе извне. Питание гидрофитов происходит в форме диффузии (перколяции) и дрейфа (массопереноса), которые сопровождаются химическими реакциями и переводят вещество в бегущую опережающую волну со скоростями выше скоростей диффузии. Так, начинает превалировать волновой режим или флуктуации в системе “вода – растение” и других контактирующих средах. Важность открытия процессов самодиффузии и/или туннельных эффектов огромна; они объясняют распространение вещества через границы, т.е. способность к самоорганизации. Об этом свидетельствуют приращения энтропии при взаимодействии компонентов в системах.

Так, на примере консорциума и перистолистника эти (пусть даже при малых различиях) суммы ПАУ весьма контрастны при одинаковом составе исходного раствора (т. 4). Для водного консорциума в составе ПАУ превалируют Naph, Phen, Flu, Py и практически все многокольчатые аугулярные полиарены (вот уж воистину – видо-

вое разнообразие определяет сложность химического состава субстанций!). В перистолистнике лидирующее положение занимают Phen, Naph, Flu, Py при отсутствии многокольчатых полиаренов за исключением ВаР. В принципе, этот наиболее токсичный представитель ПАУ в воде т. 4 не выявлен (он крайне плохо растворяется и отдается из раствора), но попасть в перистолистник, как и в консорциум, он мог аэрогенным путем.

В почвах, контактирующих с пелоидной фракцией илстых отложений, происходит интенсивное накопление ПАУ не обязательно из фильтрующихся минеральных вод. Подтверждение этому – эксперимент с добавлением меченного по тритию 3,4-бензпирена [6]. Через месяц после внесения метки в экстрагированном составе гуминовых кислот были выявлены ПАУ, причем каждому типу почв был присущ собственный количественный пул полиаренов. То есть (кроме атмосферного генезиса) под воздействием собственной микробиоты углеводороды, трансформируясь, включаются в состав гуминовых и фульвокислот.

Почвы способны к саморегуляции по отношению к ПАУ. Это подтверждено практически идентичными рядами перехода, несмотря на контрастные различия исходного состава вод, а также расчетами энтропии в системе “вода – почвы”. Отрицательные ее значения для всех проб свидетельствуют об активном взаимодействии и перераспределении ПАУ в корневую систему с водными растворами. Несмотря на постоянную инфльтрацию в почвы определенного пула полиаренов, равновесие в системах с водой не достигается. Если для грязевого вулкана (т. 1) контакты с водой окружающих почв происходят дискретно во времени (не исключаются газовые потоки сухого метана и других углеводородов), то для сульфатных вод (т. 2) при их постоянном контакте следовало ожидать максимальных значений коэффициентов накоплений ПАУ.

При сопоставлении фактических данных наблюдается обратная картина. В т. 1 в почвах фиксируются более чем 2-х кратные превышения полиаренов преимущественно нафтогенного генезиса. Это Naph и Phen, а также “экзотические” многокольчатые BbFlu и Bghi, причем последние полиарены отсутствуют в зоне воздействия сульфидных вод. Сравнительно малые значения суммы ПАУ и состав их пула могут быть объяснены как генезисом, так и (в большей степени) процессами микробного окисления. Низкие содержания полиаренов в почвах этой зоны объясняются саморегуляцией (самоорганизацией) за счет этого процесса на кислородном барьере. Определенная роль отводится миграции ПАУ в корневую систему солероса, покрывающего большие площади в зоне окисления, и далее по его стеблям.

Связывание полиаренов в почвенных водах гумусовыми и фульвокислотами аналогично процессу выведения ПАУ из растворенного состояния. Этот процесс может привести к изменению равновесия, устанавливающегося между взвешенной и растворенной формами ПАУ. Процессы сопровождаются увеличением их растворимости в воде, уменьшением летучести и биоаккумуляции, ускорением фотолиза в почвенных горизонтах [6]. Такое взаимодействие подземных вод с почвенными растворами и почвами приводит к накоплению Flu, Py, BaP, Fluorene, Ace, Naph. Однако этот пул полиаренов не весь доступен для корневой системы растений (ризосферы). Данной проблеме посвящено достаточно много исследований в связи с токсичным, канцерогенным и мутагенным воздействием ПАУ на биоту [6 и др.]. Внесение ПАУ в почву ведет к активации корневых выделений в ризосферу растений, что приводит к перестройке микробных сообществ и интенсификации процессов разложения полиаренов. Преобразования ПАУ растениями и микроорганизмами катализируются различными оксидоредуктазами: пероксидазами, лакказами (параполифенолазой, фенолоксидазой), диоксигеназами, монофенол-монооксигеназами. Контакт корня растения с полиаренами усиливает деятельность пероксидазы, запуская внутриклеточный механизм защиты растений, направленный на деградацию ПАУ во внешней среде [22, 24, 25].

Возможность и избирательность накопления полиаренов корневой системой растений определяется как морфологией растений и особенно процессами биохимических процессов, протекающими в них, так и уровнем содержания ПАУ в окружающей среде. Для травянистых растений выявлена активная биоаккумуляция полиаренов корнями

[19, 20]. Накопление ПАУ корневой системой кустарничков и кустарников выражено в меньшей степени, активной миграции полиаренов из корней в надземные органы не наблюдали. В корневой системе черники, водяники, брусники и голубики были выявлены повышенные концентрации флуорена, что в данном случае подчеркивает избирательность корневой системы кустарничков к поглощению ПАУ [19].

Принципиально выделяется два пути поступления веществ в растения: через корневую систему и далее по стеблю; второй путь — через наземную часть из воздуха после их испарения из почвы и при прямом контакте с пылью. Считается, что гидрофобные углеводороды пассивно взаимодействуют с корневой системой растения и в своем большинстве сорбируются гидрофобной кутикулой на поверхности зеленой массы с последующим усвоением. В пользу этого довода приводятся значения октанольных коэффициентов $\lg K_{ow} = 3.0-3.5$, выше которых ПАУ не проникают в корни, а прочно связываются на их поверхности. Значения октанольных коэффициентов (характеризующих гидрофобность и полярность соединений) для рассматриваемых авторами ПАУ изменяется от 3.7 для Naph до 7.23 для Bghi.

Согласно приведенным выше доводам, поступление ПАУ в растения должно происходить преимущественно аэральным путем. Однако наши исследования [18–20] и исследования других авторов [23] указывают на принципиальную возможность адсорбции корневой системой и дальнейшей миграции не только низкомолекулярных ПАУ, но и активного движения из почв в растения высокомолекулярных полиаренов.

При проведении модельного опыта по выращиванию рисовых зерен на кварцевом песке загрязненном бенз[а]пиреном было выявлено повышение содержания данного экотоксиканта в корнях. Однако авторы [23] выявили, что основной принос ПАУ в растения данного вида происходит за счет атмосферного поступления. В модельном эксперименте по загрязнению песчаного субстрата бенз[а]пиреном и выращиванию на нем ячменя было установлено, что растения активно поглощали его из субстрата. При этом активность поглощения бенз[а]пирена возрастала с повышением его внесенных доз и была в большей степени выражена для корневой системы [18]. Этот факт убедительно подтверждается анализами проб солероса в т. 2, находящейся в постоянной зоне воздействия источника, в которой значения суммы ПАУ в корневой части значительно

превышают таковые в надземной части растения. Разница сумм полиаренов при движении растворов по стеблю может быть более чем двукратной. Так в пробах корней зафиксирована сумма ПАУ 240 нг/г, а стебле 121 нг/г; в пробе 3, соответственно, 153 и 85 нг/г.

Интересная закономерность — практическая неизменность состава пула полиаренов при их движении по стеблю солероса. Значение энтропии в системе “почва — растения” при КК 7.75 составляет +198, что свидетельствует о неравновесной направленности потока полиаренов из почв к ризосфере растений. Такое явление неравномерно во времени и пространстве, что может быть объяснено клапанным принципом множества микро-ГХБ, формирующихся на поверхности корневой системы. Такие барьеры избирательны к составу полиаренов и для данной геохимической обстановки имеют ярко выраженное соподчинение (см. табл. 2). Определенная, если не главенствующая, роль отводится микрофлоре, которая может препятствовать избирательному диффундированию органических веществ. Практически все растения активно взаимодействуют с микроорганизмами, способными к деградации углеводов, в том числе и ПАУ. Количество таких нефтеокисляющих бактерий, по данным [6], может достигать 10^6 – 10^7 и даже $8.1 \cdot 10^8$ КОЕ/г.

Далее при движении по стеблю растений в силу их физиологии (разделение потока на капилляры и др.) происходит минимизация энергетического потенциала, что приводит к упорядочению массопотока (аналогично переходу от турбулентного к ламинарному). Это приводит к снижению флуктуации в системе (что, естественно, отразилось на снижении КК до 1.13) и резкому падению энтропии (–126), свидетельствующих об устойчивом характере структурогенеза. По литературным данным, значения коэффициентов биоконцентрации ПАУ из почвы могут изменяться от 10^{-6} до 16, а для некоторых полиаренов могут увеличиваться до 30–40 [6].

В районе т. 1 наблюдаются обратные закономерности миграции в системе “вода — почва — растительность”. В силу слабого контакта с водной фазой грязевого вулкана концентрации суммы ПАУ в почвах значительно ниже по сравнению с т. 2. Они составляют 67–85 нг/г с преобладанием в химическом составе Fluorene и Naph, но главное, выявлены максимальные для всех объектов концентрации Bghi — от 8 до 10 нг/г. Такой пул типичен для представителей нафтигенеза ПАУ. Однако в корневую систему они не перешли, а перешел лишь ВаР. Причем в корнях его значи-

тельно меньше, чем в надземной части солероса, аналогично поведению Ру и других представителей ПАУ пирогенного генезиса. Так сумма ПАУ в корневой части составляет 7–68 нг/г, в надземной части солероса 15–169 нг/г, что указывает на преимущественно аэрогенный путь поступления пула. Присутствие ПАУ в растениях Керченского полуострова на территории заказника, скорее всего, связано с их поступлением из атмосферы с последующей адсорбцией на растения. Адсорбция углеводов стеблями и листьями растениями из воздуха и воды имеет колоссальное значение для самоочистки сред. По данным [6 и др.], надземная часть растений способна сорбировать и накапливать из воздуха в 10^3 – 10^6 раз больше ПАУ, чем их содержится в атмосфере. Для нашего примера появление в растительности DBa, Bghi, Ip (пула многокольчатых ПАУ) наглядно свидетельствует об атмосферном генезисе, а малые положительные значения энтропии (+25 и +60) в системе “почва — корни — стебель” указывают на устоявшиеся процессы и направленность накопления ПАУ.

Для биоты, непосредственно и постоянно соприкасающейся с водой (консорциум и перистолистник), легкие полиарены (Naph и Ace), судя по коэффициентам концентрации, накапливаются в гораздо меньших количествах, чем Ру и Fluorene. Здесь также отчетливо проявляются саморегуляционные процессы, но они выражены более определенно по сравнению с почвами. Почвы можно рассматривать как некий универсальный абиогенно-биогенный фильтр на пути движения растворов в ризосферу растений. Расчеты энтропий для коротких и длинных цепочек взаимодействия компонентов указывают на принципиальные различия таких взаимодействий.

Более высокие значения энтропии в корнях и особенно надземной частях растения в значительной степени обусловлены присутствием относительно легко растворимых ПАУ с высокими концентрациями: Naph, Fluorene, Ру и Flu. Эти вещества ощутимо активнее накапливаются в надземной части растений даже по сравнению с корнями, не говоря уже о воде. Однако концентрация наиболее растворимого ПАУ (Naph) в воде оказалась в 1.5 раза выше, чем в надземной части растения.

Вероятнее всего, на границах ГХБ “рождаются” и “умирают” геохимические микросистемы с целью создания более устойчивых форм или структур, а это еще одна функция ГХБ. Таким образом, границы (барьеры) — *необходимый структурный элемент геохимических самоорганизующихся си-*

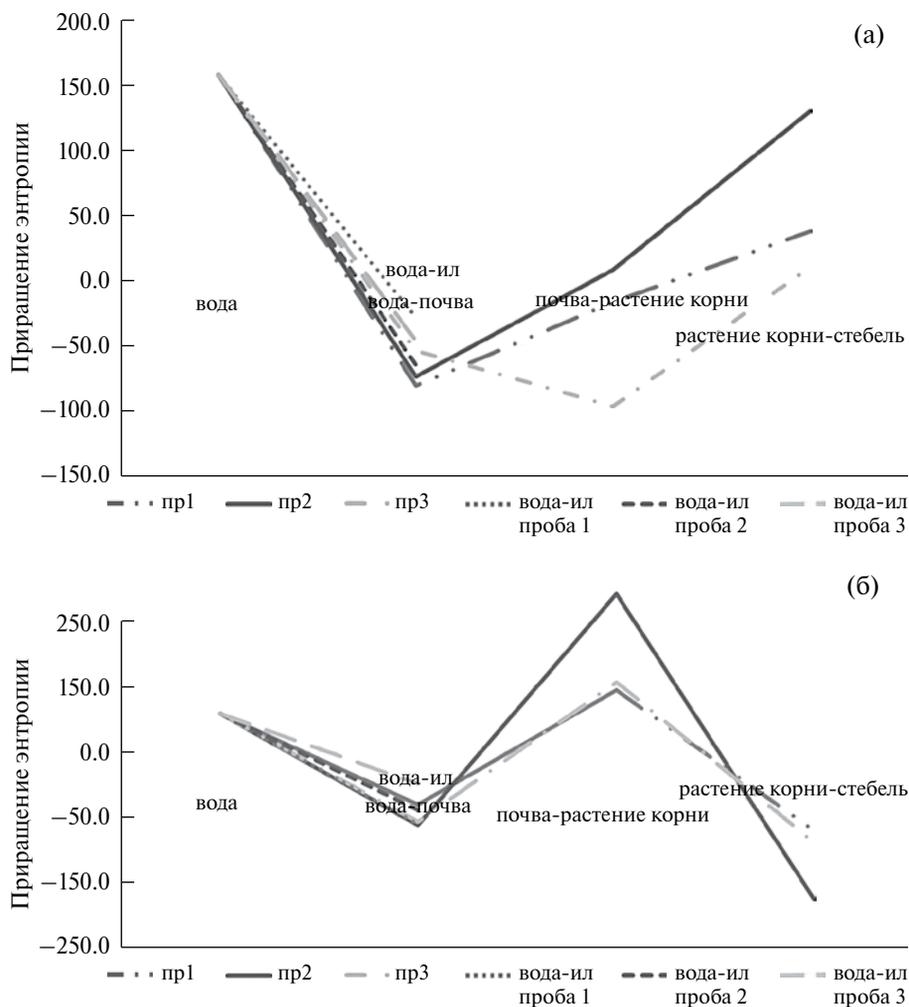


Рис. 2. Приращения энтропии (Дж/моль·К) на геохимических барьерах в короткой (вода – ил) и длинной цепях (вода – почва – растение (корни) – растение (стебель)): (а) – т. 1, (б) – т. 2.

стем. Изменение структуры или порядка невозможно без разграничения структуры на элементы. Разнообразие резонансных форм устойчивых связей в системе создает неустойчивость границ. Это парадоксальное, на первый взгляд, суждение приводит к принципиальному пересмотру понятия “геохимический барьер”. Более того, границы предопределяют нелинейность процессов, протекающих в системах.

Устойчивость почвенной компоненты обусловлена механизмами перераспределения влаги и органических веществ в удобную форму для питания растений и жизнедеятельности микрофлоры. Однако даже в пределах локальных площадей создаются максимально различные условия для питания растворами из почв. Об этом свидетельствуют разница суммы концентраций ПАУ и композиция пула полиаренов. Так, на т. 1 в пробе 3 обнаружены довольно высокие суммы ПАУ, однако в корневую часть солероса пере-

шло их минимальное количество, что существенно сказалось на приращении энтропии (рис. 2а). В целом характер приращений энтропии указывает на относительно слабую связь между компонентами аквасистемы грязевого вулкана.

Иная картина изменения приращений энтропии в т. 2 (рис. 2б). Так же как и в первом случае, происходит резкое сокращение значений приращения энтропии от воды к илу и почвам, затем для всех проб отмечен ее значительный рост от почвы к корням растения и выраженный спад от корней к надземной части растения. Такие резкие переходы в связке “почва – корни растений” и “корни растений – надземная часть” можно объяснить структурной неустойчивостью биоты, обусловленной эндогенными механизмами пульсации [10]. Суть таких эффектов состоит во вневеличных взаимодействиях между живыми организмами и косными компонентами экосистем в виде комплекса прямых и обратных связей,

от которого зависит и устойчивость, продуктивность и реакция этих систем на внешнюю среду.

Фитостабилизация направлена прежде всего на деструкцию веществ, противодействующих этому процессу. Возможно в данных условиях ПАУ стали необходимым *видом питания микробных сообществ* в почвах и, особенно, на поверхности корневой системы. Известно, что такие структуры поддерживаются непрерывной деятельностью живых организмов или потоками веществ энергетической субстанции извне. В нашем случае для т. 2 (сероводородный источник) это может быть постоянная “поставка” ПАУ и других органических веществ из подземной гидросферы. Внешними факторами могут быть атмосферные выпадения ПАУ с осадками и опад растений.

Общая динамика изменения энтропии в цепочке может быть объяснена разнообразием комплексов ПАУ в средах (растворенные формы, ассоциированные с твердыми частицами), ассоциированных с компонентами в составе живого вещества (прежде всего, липидные молекулы в растениях).

Судя по химическому составу полиаренов, механизмы миграции углеводородов в растениях принципиально различны по сравнению с илестой и почвенной формациями, что подтверждается значениями энтропии и характером группировок полиаренов, полученных на основе кластер-анализа. Для объединенной выборки концентраций ПАУ в водах, илах и почвах предельно четко выделяются две парагенетические группировки, состоящие из легких (2–3 кольцевых) и тяжелых (4–5-кольцевых) полиаренов. Скорее всего, объяснение этому эффекту – преобладающая роль в распределении ПАУ физико-химических свойств самих соединений (главные среди них – растворимость, октанольное число и энергия Гиббса).

Подвижность и миграция из одних сред в другие обусловлены синергетическим влиянием самих сред – пористостью, температурой и липофильностью и др. Об этом свидетельствуют расчеты коэффициентов корреляции, которые указывают на тесную связь физико-химических характеристик с концентрациями ПАУ в илах. Наиболее значительное положительное влияние (по мере значимости) – у коэффициентов растворимости, а у значений гидрофобности ($\lg K_{ow}$), величин энергии Гиббса – отрицательные связи. Связи энтальпии образования газовой фазы и твердого вещества, а также величины молекулярной энтропии с вариациями концентраций ПАУ выражены заметно слабее. При переходе от точки к точке (от пробы к пробе) степень влияния физико-химических характери-

стик различна, что свидетельствует о пространственной диффузности состава ПАУ.

Применительно к выделенным группировкам ПАУ эти процессы могут изменять тесноту связей полиаренов, но выделенные кластеры будут иметь более-менее устойчивую структуру, поскольку *превалирует значимость их внутренних физико-химических свойств*, сохраняющих молекулярную структуру. Отрицательные или близкие к нулю значения энтропии для вод, почв и илов на ГХБ подтверждают вышесказанное.

Для высших растений полученные группировки имеют принципиально другую структуру, указывающую на изменение роли механизмов миграции и трансформации полиаренов. Здесь также не удастся объяснить причины только периодичностью внешних воздействий (например, загрязнения ПАУ за счет атмосферных выпадений). Тем не менее, большую значимость приобретают эндогенные механизмы пульсаций, определяемые взаимодействием структурных связей системы и возможностью самоорганизации за пределами равновесия (стационарного состояния).

Для мониторинга рассмотренных систем наиболее репрезентативный объект – корни солероса, которые аккумулируют максимум ПАУ по сравнению с надземной частью растения. Наиболее четко проявляется миграция легких ПАУ, в то время как более тяжелые полиарены (начиная с 4-кольцевых) мигрируют и накапливаются в растениях наименее активно. Такая группировка полиаренов в растениях по их физико-химическим свойствам указывает на ярко выраженное направление структурогенеза и более высокий уровень самоорганизации по сравнению с другими компонентами аквасистем в *надземной и корневой частях*.

ВЫВОДЫ

Проведенные оценки миграционных способностей ПАУ отчетливо указывают на разнообразие структурных связей между компонентами диссипативной гидрогеохимической системы, сформированной точечными источниками – выходами подземных вод. Причины разнообразия – исходный химический состав вод и импульсный характер выхода вод на поверхность, создающий внутренние автоколебательные процессы во взаимодействии с “принимающей” средой.

Главенствующую роль в формировании пространственно-временных флуктуаций системы создают ГХБ, которые рассматриваются как

необходимый элемент для ее самоподдержания (структуризации).

Включение “живого вещества” в геохимическую систему в качестве диссипативной структуры и активной компоненты в значительной мере меняет представления о неравновесных геохимических системах на всех уровнях их организации.

На основе экспериментальных данных представляется важным дополнение классификации С.Л. Шварцева еще одним типом природных диссипативных структур, которые развиваются с участием живого вещества от простого (водные растворы) к сложному (например, гидрофиты) с производством энтропии. Разнообразие веществ, переходящих из раствора непосредственно в гидрофиты (как и для наземной растительности) во многом определяется исходным составом раствора и типом растений.

Для рассмотренных аквальных систем считаем справедливым “основной закон самоорганизации природных ландшафтов” А.И. Перельмана [8] — “самоорганизация тем больше, чем больше в ландшафтах живого вещества (биомассы), ежегодная продукция, энергичнее биологический круговорот атомов, и тем меньше, чем энергичнее геоморфологические процессы, разнообразнее геологическое строение”.

Расчеты энтропии подтверждают определяющую роль живого вещества не только в формировании поверхностных образований при углеводородном генезисе загрязнения, но и в причинах образования геохимической зональности при миграции углеводородов с поверхности в зону аэрации [12–14 и др.].

Максимальный вклад по абсолютной величине в формирование энтропии исследованных аквасистем вносит ГХБ “почва — растение (корневая часть)”, за ним следует граница “растение (корни) — растение (стебель)”, минимальное влияние на итоговую величину энтропии оказал барьер “вода — почва”. Это объясняется резким изменением состава и концентрации комплекса ПАУ при перемещении их из почв в корни растений. Вероятно, ПАУ попадают в “дружественную” среду (липофильные соединения в составе клеток корней растения) с минимальными затратами энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. и др. Геохимическая эволюция и самоорганизация системы вода — порода. Т. 1. Система вода—порода в земной

- коре: взаимодействие, кинетика, равновесие. Новосибирск: СО РАН, 2005. 244 с.
2. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты // С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
 3. Глазовская М.А. Геохимические барьеры в почвах: типология, функциональные особенности и экологическое значение // Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М.А. Глазовской / Ред. Н.С. Касимов, М.И. Герасимова. М.: АПР, 2012. С. 26–44.
 4. Климонтович Ю.Л. Проблемы статистической теории открытых систем // Успехи физических наук. 1989. Т. 158. Вып. 1. С. 59–91.
 5. Летников Ф.А. Синергетика геологических систем. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1992. 230 с.
 6. Оборин А.А., Иларионов С.А., Назаров А.В., Хмурчик В.Т. и др. Нефтезагрязненные биогеоценозы (процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы). Пермь: УрО РАН, Перм. гос. ун-т; Перм. гос. тех. ун-т, 2008. 511 с.
 7. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 342 с.
 8. Перельман А.И. Геохимический ландшафт как самоорганизующаяся система // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1995. № 4. С. 10–16.
 9. Пригожин И., Николис Г. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
 10. Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Смагина М.В., Глаголев М.В. и др. Моделирование динамики органического вещества почв. М.: МГУ, 2001. 120 с.
 11. Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 424 с.
 12. Хаустов А.П. Техногенные системы как феномен самоорганизации материи (на примере загрязнения геологической среды углеводородами) // Литосфера. 2014. № 1. С. 105–116.
 13. Хаустов А.П. Углеводородный техногенез геологической среды как самоорганизация неравновесных систем // Недропользование. 2014. № 6а. С. 12–28.
 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, 18–0 октября 2016 г., М.: МГУ, 2016. С. 64–67.
 16. Хаустов А.П., Редина М.М., Калабин Г.А., Горянов С.В. Полициклические ароматические угле-

- водороды как индикаторы экологических процессов в аквальных системах // Экологическая безопасность территорий и акваторий: региональные и глобальные проблемы. Матер. региональной научн.-практ. конф. (Керчь, 24–28 октября 2016 г.). Керчь: КГМТУ, 2016. С. 221–226.
17. Шварцев С.Л. Прогрессивно самоорганизующиеся абиогенные диссипативные структуры в геологической истории Земли // Литосфера. 2007. № 1. С. 65–89.
 18. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А. Влияние различных доз бенз[а]пирена на состав полициклических ароматических углеводородов в песчаной культуре // Агрохимия. 2015. № 6. С. 90–96.
 19. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза // Почвоведение. 2014. № 6. С. 685–696.
 20. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А. Накопление полициклических ароматических углеводородов растениями южной тундры при добыче угля открытым способом // Вестник ИБ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 4. С. 24–33.
 21. Khaustov A.P., Redina M.M. Geochemical Markers Based on Concentration Ratios of PAH in Oil Polluted Areas // Geochemistry International. 2017. Vol. 55 (1). P. 98–107.
 22. Kraus J.J., Munir I.Z., Mceldoon J.P., Douglas S.C., Dordick J.S. Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Soybean Peroxidase // Applied Biochemistry and Biotechnology. 1999. Vol. 80. P. 221–230.
 23. Li P., Li X., Stagnitti F., Zhang H., Lin X., Zang S., Zhuo J., Xiong X. Studies on the sources of benzo[a]pyrene in grain and aboveground tissues of rice plants // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 162. P. 463–468.
 24. Muratova A., Golubev S., Dmitrieva T., Bondarenkova A., Hirche F., Merbach W., Turkovskaya O., Wittenmayer L., Merbach W. Effect of the polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene on root exudation of *Sorghum bicolor* (L.) Moench // Environmental and Experimental Botany. 2009. Vol. 66. N 3. P. 514–520.
 25. Xiao N., Liu R., Jin C., Dai Y. Efficiency of five ornamental plant species in the phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil // Ecological Engineering. 2015. Vol. 75. P. 384–391.
 - interaction, kinetics, and equilibrium]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2005, 244 p. (in Russian)
 2. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskiye, prikladnyye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. S.R. Krainov, B.N. Ryzhenko, V.M. Shvets, Eds. Moscow, TsentrLitNefteGaz Publ., 2012, 672 p. (in Russian)
 3. Glazovskaya, M.A. [Geochemical barriers in soils: typology, functional features and ecological significance]. *Geokhimiya landshaftov i geografiya pochv. 100 let so dnya rozhdeniya M.A. Glazovskoy* [Geochemistry of landscapes and geography of soils. 100 years since the birth of M.A. Glazovskaya]. N.S. Kasimov, M.I. Gerasimova, Eds. Moscow, APR Publ., 2012, pp. 26–44. (in Russian)
 4. Klimontovich, Yu.L. *Problemy statisticheskoi teorii otkrytykh system* [Problems of the statistical theory of open systems]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1989, vol. 158 (1), pp. 59–91. (in Russian)
 5. Letnikov, F.A. *Sinergetika geologicheskikh system* [Synergetics of geological systems]. Novosibirsk, Nauka Publ., Siberian branch, 1992. 230 p. (in Russian)
 6. Oborin, A.A., Ilarionov, S.A., Nazarov, A.V. et al. *Neftezagryaznennyye biogeotsenozy (Protessy obrazovaniya, nauchnye osnovy vosstanovleniya, mediko-ekologicheskiye problemy)*. [Oil-contaminated biogeocenoses (formation processes, scientific bases of restoration, medical and environmental problems)]. Perm, Ural Branch of RAS, Perm State University, Perm State Technical University, 2008, 511 p. (in Russian)
 7. Perel'man, A.I. *Geokhimiya landshafta* [Geochemistry of the landscape]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1975. 342 p. (in Russian)
 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 Russian)
 9. Prigozhin, I., Nikolis, G. Prigozhin, I., Nikolis, G. *Poznaniye slozhnogo* [Exploring complexity]. Moscow: Mir Publ., 1990, 344 p. (in Russian)
 10. Smagin, A.V., Sadovnikova, N.B., Smagina, M.V., Glagolev, M.V. et al. *Modelirovanie dinamiki organicheskogo veshchestva pochv* [Modeling of the dynamics of the organic matter of soils]. Moscow, Moscow State University Publ., 2001, 120 p. (in Russian)
 11. Haken, G. *Sinergetika. Iyerarkhii neustoychivostei v samoorganizuyushchikhsya sistemakh i ustroystvakh* [Synergetics. Instability hierarchies of self-organizing systems and devices]. Moscow, Mir Publ., 1985, 424 p. (in Russian)
 12. Khaustov, A.P. *Tekhnogennyye sistemy kak fenomen samoorganizatsii materii (na primere zagryazneniya geologicheskoy sredy uglevodorodami)* [Technogenic systems as a phenomenon of self-organization of matter (by the example of hydrocarbon contamination of the geological environment)]. *Litosfera*, 2014, no. 1, pp. 105–116. (in Russian)

REFERENCES

1. Alekseev, V.A., Ryzhenko, B.N., Shvartsev, S.L. et al. *Geologicheskaya evolyutsiya i samoorganizatsiya sistemy voda – poroda. Tom 1. Sistema voda–poroda v zemnoi kore: vzaimodeystvie, kinetika, ravnovesie* [Geological evolution and self-organization of the water – rock system. Vol. 1. The water-rock system in the Earth's crust:

13. Khaustov, A.P. *Uglevodorodnyi tekhnogenez geologicheskoi sredy kak samoorganizatsiya neravnovesnykh sistem* [Hydrocarbon technogenesis of the geological environment as self-organization of nonequilibrium systems]. *Nedropol'zovaniye*, 2014, no. 6a, pp. 12–28. (in Russian)
14. Khaustov, A.P. *Tekhnogennaya geokhimicheskaya zonal'nost' uglevodorodov kak produkt biotransformatsii* [Technogenic geochemical zonality of hydrocarbons as a product of biotransformation]. *Izvestiya vuzov. Geologiya i razvedka*, 2016, no. 1, pp. 106–110. (in Russian)
15. Khaustov, A.P. *Geokhimicheskiye bar'ery s pozitsii sinergetiki (semanticheskii analiz)* [Geochemical barriers from the standpoint of synergetics (semantic analysis)]. *Geokhimiya landshaftov (k 100-letiyu A.I. Perel'mana). Doklady Vserossiyskoi nauchnoi konferentsii. Moscow, 18–20.10.2016* [Geochemistry of landscapes (to the 100th anniversary of A.I. Perel'man). Reports of the All-Russian Scientific Conference. Moscow, 18–20.10.2016]. Moscow, Moscow State University Publ., 2016, pp. 64–67. (in Russian)
16. Khaustov, A.P., Redina, M.M., Kalabin, G.A., Goryainov, S.V. *Politsiklicheskie aromatische uglevodorody kak indikator ekologicheskikh protsessov v akval'nykh sistemakh* [Polycyclic aromatic hydrocarbons as indicators of ecological processes in the aquatic system]. *Ekologicheskaya bezopasnost' territoriy i akvatoriy: regional'nye i global'nye problemy. Mat-ly regional'noy nauchn.-prakt. konferentsii (Kerch', 24–28.10.2016)* [Ecological safety of territories and water areas: regional and global problems. Proc. of the regional scientific-practical conference (Kerch, 24–28.10.2016)]. Kerch: KSMTU Publ., 2016, pp. 221–226. (in Russian)
17. Shvartsev, S.L. *Progressivno samoorganizuyushchiesya abiogennye dissipativnye struktury v geologicheskoi istorii Zemli* [Progressively self-organizing abiogenic dissipative structures in the geological history of the Earth]. *Litosfera*, 2007, no. 1, pp. 65–89. (in Russian)
18. Yakovleva, E.V., Gabov, D.N., Beznosikov, V.A. *Vliyaniye razlichnykh doz benz[a]pirena na sostav politsiklicheskikh aromatische uglevodorodov v peschanoi kul'ture* [Influence of various doses of benzo[a]pyrene on the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sand culture]. *Agrokhimiya*, 2015, no. 6, pp. 90–96. (in Russian)
19. Yakovleva, E.V., Gabov, D.N., Beznosikov, V.A., Kondratenok, B.M. *Politsiklicheskie aromatische uglevodorody v pochvakh i rasteniyakh nizhnego yarusa yuzhnoi kustarnikovo tundry v usloviyakh tekhnogeneza* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and lower-layer plants of the southern shrub tundra under technogenic conditions]. *Pochvovedeniye*, 2014, no. 6, pp. 685–696. (in Russian)
20. Yakovleva, E.V., Gabov, D.N., Beznosikov, V.A. *Nakopleniye politsiklicheskikh aromatische uglevodorodov rasteniyami yuzhnoi tundry pri dobyche uglya otkrytym sposobom* [Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and plants of the tundra zone under the impact of coal-mining industry]. *Vestnik Instituta biologii Komi NTs UrO RAN*, 2016, no. 4, pp. 24–33. (in Russian)
21. Khaustov, A.P., Redina, M.M. Geochemical markers based on concentration ratios of PAH in oils and oil-polluted areas. *Geochemistry International*, 2017, vol. 55 (1), pp. 98–107.
22. Kraus, J.J., Munir, I.Z., Mceldoon, J. P., Douglas, S.C., Dordick, J.S. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons catalyzed by soybean peroxidase. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1999, vol. 80, pp. 221–230.
23. Li, P., Li, X., Stagnitti, F., et al. Studies on the sources of benzo[a]pyrene in grain and aboveground tissues of rice plants. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 162, pp. 463–468.
24. Muratova, A., Golubev, S., Wittenmayer, L., Dmitrieva, T., Bondarenkova, A., Hirche F., Merbach W., Turkovskaya O. Effect of the polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene on root exudation of Sorghum bicolor (L.) Moench. *Environmental and Experimental Botany*, 2009, vol. 66, pp. 514–520.
25. Xiao, N., Liu, R., Jin, C., Dai, Y. Efficiency of five ornamental plant species in the phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. *Ecological Engineering*, 2015, vol. 75, pp. 384–391.

GROUNDWATER SOURCES AS GEOCHEMICAL SYSTEM-CREATING OBJECTS (INTERPRETATION BASED ON PAH DISTRIBUTION)

A. P. Khaustov¹, M. M. Redina¹, E. V. Yakovleva²

¹*Peoples' Friendship University of Russia, Miklukho-Maklaya str., 6, Moscow, 117198 Russia.*

E-mail: khaustov_ap@rudn.university

²*Institute of Biology, Komi Research Centre of RAS,
ul. Kommunisticheskaya, 28, Syktyvkar, GSP-2, 167982 Russia.*

The unique underground water manifestations at the Kerch peninsula of Crimea are an interesting object for geochemical research. By the examples of a mud methane volcano, a hydrogen sulfide subthermal source, the Lake Chokrak, and the uprising fresh cold spring, the specifics of the formation of geochemical barriers in the aquatic systems is shown. The research was aimed at the assessment of the migration processes in the selected aquatic systems from the point of view of entropy of the systems and at the assessment of the role of geochemical barriers in the development of the studied systems.

An original approach was used based on the data on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in various media, as well as on the calculation of their migration coefficients and the values of molecular entropies on geochemical barriers (GCB). The changes in entropy along the entire path of PAHs migration in the aquatic systems are traced. This allowed us to estimate the intensity of the interaction of structural elements in the system, their functions and diversity.

The specificity of the chemical types of groundwater has clearly affected the chains of interaction intensity in the system "water – contiguous media". For the first time the sources of groundwater are considered as unique biogenerators of the formation (self-organization) of peculiar aquatic systems. This allowed us to substantiate a specific type of natural dissipative structures that develop with the participation of living matter from simple (aqueous solutions) to complex (for example, hydrophytes) with the production of entropy.

The selectivity of PAH accumulation by different plant parts was confirmed. The principal possibility of adsorption by the root system and further migration of not only low-molecular PAHs but also active movement from soils to plants of high-molecular polyarenes is shown. This allowed us to evaluate the root system of plants as a priority object for environmental monitoring.

The analysis of the entropy change dynamics in the aquatic system made it possible to justify the conclusion that a geochemical system cannot exist without geochemical barriers, and even more, barriers can be primary in relation to the formation of the holistic systems.

Key words: *aquatic system, geochemical barrier, entropy, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), underground water.*