

Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа. 2023. № 4. (121). С. 100-119.  
Scientific Bulletin of the Yamal-Nenets Autonomous District. 2023. № 4. (121). P. 100-119.

## ГЕОЭКОЛОГИЯ

Научная статья

УДК 502.5

doi: 10.26110/ARCTIC.2023.121.4.007

### СТРОЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И УСЛОВИЯ ГУМИФИКАЦИИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ПОЛЯРНОГО УРАЛА И ЯМАЛЬСКОЙ ТУНДРЫ

*Алина Валерьевна Гузева<sup>1</sup>, Никита Эдуардович Демидов<sup>2</sup>,  
Артем Евгеньевич Лапенков<sup>3</sup>*

*<sup>1,2</sup>Научный центр изучения Арктики, Салехард, Россия*

*<sup>1,3</sup>Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук - Институт озероведения Российской академии наук (СПБ ФИЦ РАН – ИНОЗ РАН), Санкт-Петербург, Россия*

*<sup>1</sup>olina2108@mail.ru*

*<sup>2</sup>nikdemidov@mail.ru*

*<sup>3</sup>lapa13art@gmail.com*

**Финансирование.** Исследование выполнено в рамках гранта РНФ № 22-27-00131

**Аннотация.** В работе впервые исследованы состав и строение, а также условия образования и роль гуминовых кислот в донных отложениях озер Полярного Урала и прилегающей части ямальской тундры. Определены физико-химические параметры водной толщи, дано описание донных отложений озер, а также с помощью современных методов спектроскопии проанализирован элементный состав и строение выделенной из отложений фракции гуминовых кислот. Показано, что полученные образцы характеризуются слабой степенью зрелости и устойчивости к окислению, присущей гумусовому веществу холодных климатических условий. В изученных озерах трансформация органического вещества происходит замедленно с преобладанием процессов минерализации, поэтому зрелое алифа-

тическое ядро гуминовых кислот практически не синтезируется, а в структуре сохраняются полисахаридные и пептидные остатки. В составе изученных образцов идентифицируются кислородсодержащие группы, обуславливающие их потенциальное взаимодействие с ионами природных вод, минеральной частью донных отложений, а также металлами-загрязнителями окружающей среды.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, гумус, термокарстовые озера, Полярный Урал, оз. Большое Щучье, Арктика.

**Цитирование:** Гузева А.В., Демидов Н.Э., Лапенков А.Е. Строение гуминовых кислот и условия гумификации в донных отложениях озер Полярного Урала и ямальской тундры // Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа. 2023. (121). № 4. С. 100–119. doi: 10.26110/ARCTIC.2023.121.4.007

Original paper

## STRUCTURE OF HUMIC ACIDS AND HUMIFICATION PROCESSES IN SEDIMENTS OF THE LAKES OF THE POLAR URALS AND YAMAL TUNDRA

*Alina V. Guzeva<sup>1</sup>, Nikita E. Demidov<sup>2</sup>, Artem E. Lapenkov<sup>3</sup>*

*<sup>1,2</sup>Arctic Research Center, Salekhard, Russia*

*<sup>1,3</sup>St. Petersburg Federal Research Center of RAS - Institute of Limnology RAS, St. Petersburg Russia*

*<sup>1</sup>olina2108@mail.ru*

*<sup>2</sup>nikdemidov@mail.ru*

*<sup>3</sup>lapa13art@gmail.com*

**Annotation.** The work focuses on the study of elemental composition and structure, conditions of humification and geochemical role of humic acids in sediments of the lakes located within the Polar Urals and Yamal tundra. The physical and chemical parameters of water and sediments were measured. The elemental composition and structure of sediment humic acids were analyzed by high-accurate methods: CHN-analysis, <sup>13</sup>C NMR- and FTIR-spectroscopy. The results showed that the humic acids are characterized by immature structure with predominance of

aliphatic components and significant content of polysaccharide and peptide fragments. Therefore, the humification processes in the studied lakes is slowed down. Furthermore, the O-containing functional groups were identified in the macromolecules of the humic acids. These groups potentially react with ions of natural waters, mineral components of the sediments and toxic metals.

**Keywords:** humic acids, humus, thermokarst lakes, Polar Urals, Lake Bolshoe Shchuchye, Arctic.

**Citation:** Guzeva A.V., Demidov N.E., Lapenkov A.E. Structure of humic acids and humification processes in sediments of the lakes of the Polar Urals and Yamal tundra // Scientific Bulletin of the Yamal-Nenets Autonomous District. 2023. (121). № 4. P. 100–119. doi: 10.26110/ARCTIC.2023.121.4.007.

**Funding.** The research is supported by the Russian Science Foundation project no. 22–27-00131.

### *Введение*

Гумусовое вещество – ключевое звено в глобальном цикле трансформации биологического материала в наземных и водных экосистемах. Макромолекулы гуминовых веществ характеризуются высокой сложностью состава и строения, так как в процессе гумификации органики происходит стохастический отбор наиболее термодинамически устойчивых к условиям окружающей среды структур [1]. Таким образом, синтез гуминового вещества служит фактором стабилизации органического вещества, замедляющим его минерализацию до более простых веществ, в том числе, парниковых газов. Деградация вечной мерзлоты и связанное с ней вовлечение в биогеохимические процессы законсервированного мерзлого органического вещества обуславливает научный интерес к геохимическим исследованиям не только почв и торфяников Арктической зоны [2, 3, 4], но и донных отложений озер [5, 6]. Вопрос изучения гумусового вещества имеет и важный геоэкологический аспект с точки зрения оценки качества озерных вод, так как озера часто являются объектами хозяйственного и питьевого водоснабжения местного населения. Гумусовые кислоты (фульвовые и гуминовые) активно взаимодействуют с органическими и неорганическими веществами [7]. Такие реакции, с одной стороны, приводят к повышению геохимической подвижности элементов, например, в растворимых фульватных комплексах. С другой стороны, гуминовые кислоты способны инактивировать токсичные металлы, связывая их в устойчивые комплексные соединения [8].

Химические свойства и роль гуминовых веществ в экосистемах определяется их строением, которое зависит от условий гумификации: климатических, биогеографических и геологических характеристик территории, а также физико-химических параметров среды. Территория Ямало-Немецкого автономного округа характеризуется высокой степенью заозеренности преимущественно из-за развития термокарстовых процессов. В региональных исследованиях внимание уделяется гумусу почв [9, 10], а данные по составу и строению гуминовых веществ отложений озер территории, полученные с помощью современных аналитических методов, практически отсутствуют. В данной работе была поставлена цель впервые подробно исследовать состав и строение, а также условия образования и роль преобладающей фракции гуминовых веществ – гуминовых кислот (ГК) – в донных отложениях озер Полярного Урала и прилегающей части ямальской тундры.

### *Объекты и методы исследования*

В работе изучены два горных озера Полярного Урала (Усвато и Большое Щучье) и два тундровых озера, расположенных в прилегающей к горной цепи западной части Ямала (рис. 1). Котловины горных озер имеют тектоническое происхождение, поэтому их берега представлены крутыми скалистыми склонами со скудной тундровой растительностью. Береговые зоны предгорных термокарстовых озер заболочены и покрыты мохово-лишайниковой растительностью с зарослями осоки, карликовой березы и ивы. Озеро Большое Щучье является крупнейшим по площади (11,85 км<sup>2</sup>) в пределах Полярного Урала [11]. Площадь зеркала остальных изученных озер не превышает 1 км<sup>2</sup> (оз. Усвато и озеро №1), либо практически равно ему (оз. Хойнгылнато). Водосборные бассейны озер находятся в зоне распространения многолетнемерзлых пород.

Полевые работы проводились с ледового покрова озер в рамках снеговой экспедиции Воркута-Салехард, организованной ФГБУ ААНИИ и Институтом озероведения РАН – СПб ФИЦ РАН [12]. Взятие проб воды осуществлялось батометром из поверхностного горизонта водной толщи. Донные отложения (слой 0 – 10 см) отбирались коробчатым дночерпателем Экмана Берджи в 2-3 точках в центральной части оз. Усвато, оз. Хойнгылнато и озера № 1 (без названия), глубина в точках отбора не превышала 2 м. Данные озера в зимний период промерзают практически до дна: толщина льда составляла 1,2 – 1,5 м. При отборе проб было отмечено, что вода в тундровых озерах (Хойнгылнато и №1) имеет коричневый цвет [12]. В оз. Большом Щучьем пробы были взяты в районе самой глубоководной части котловины с глубины 150 м.

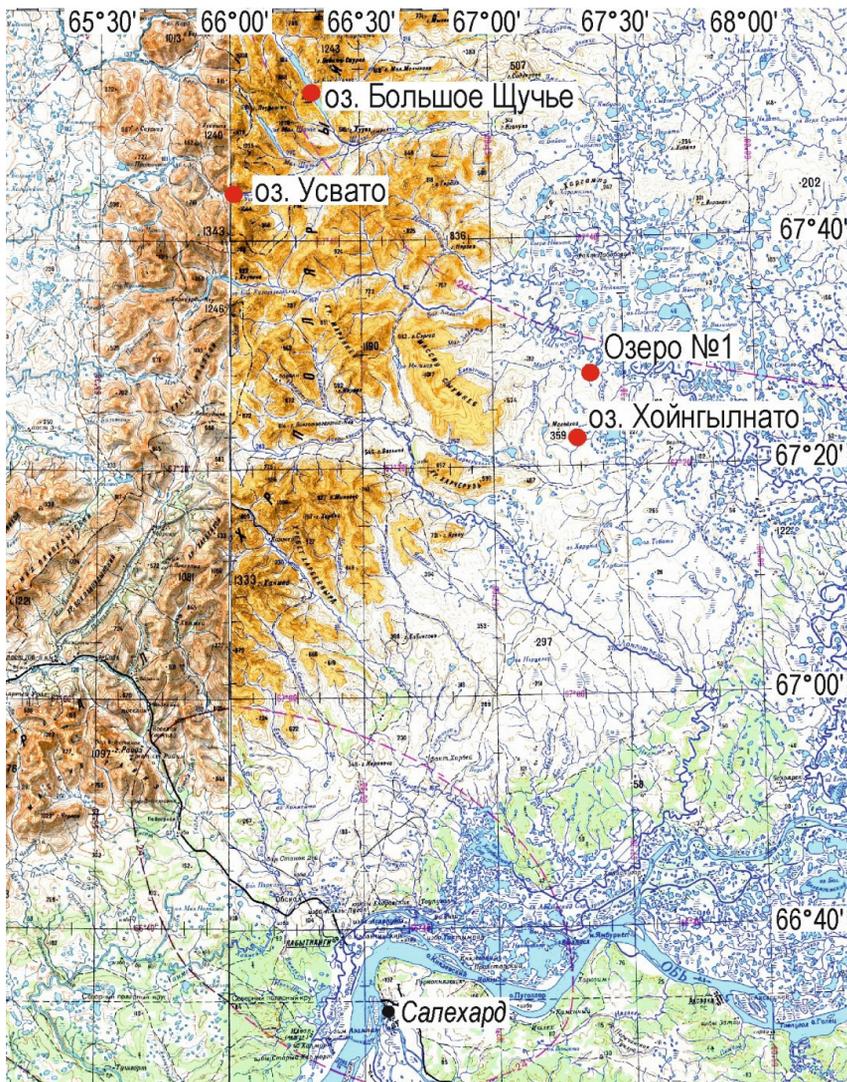


Рис. 1. Карта расположения исследованных озер Полярного Урала и ямальской тундры

Сразу после отбора проб с помощью портативных приборов Melwakee (США) измерялись физико-химические параметры воды (минерализация, рН и Eh) и донных отложений (рН и Eh). При полевом описании донных грунтов принимались во внимание их цвет, гранулометрический состав, наличие неразложившихся растительных остатков и пузырей газа.

В лаборатории образцы донных отложений высушивались до воздушно-сухого состояния при 20 °С, измельчались в ступке и просеивались через сито 2 мм для удаления крупных растительных остатков.

Для характеристики озерных отложений по степени обогащенности рассеянным органическим веществом по ГОСТ 23740-2016 определялись потери при прокаливании в течение 5 ч. при 550 °С (ППП, масс. %) в 2-3 отобранных из каждого озера образцах в двукратной повторности, затем рассчитывалось среднее значение.

Щелочная экстракция ГК производилась из смешанной методом квартования интегральной пробы для каждого озера согласно рекомендациям Международного общества по изучению гуминовых кислот (IHSS), [13]. Далее анализировался элементный состав образцов (масс. % С, Н, N и О) на СНN-анализаторе Euro EA3028-НТ, результаты корректировались на безводную и беззольную навеску. Твердофазная <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопия является наиболее мощным инструментом исследования структуры ГК [2, 14, 15, 16]. ИК-Фурье спектрометрия позволяет анализировать функциональные группы органических молекул и дополнительно верифицировать результаты ЯМР. В данной работе ЯМР- и ИК-спектры регистрировались на спектрометрах Bruker Avance III WB 400 NMR (США) и IRAffinity (Япония) соответственно. Параметры измерений подробно изложены в предыдущих исследованиях ГК озерных отложений других регионов [5, 6]. Корректировка и обработка спектров производилась в программах Mestrenova 8.0 и Magicplot.

Для интерпретации элементного состава образцов ГК с помощью графико-статистического анализа рассчитывались атомные соотношения Н/С и О/С, а также степень окисленности по Д.С. Орлову [1]:  $W = (2O - H)/C$ .

В структуре определялась доля основных фрагментов, характерных для ГК, в соответствии с их химическим сдвигом [17]: С, Н-замещенные алифатические (0 – 47 ppm); метоксилы и О, N-замещенные алифатические (47 – 60 ppm); алифатические, дважды замещенные гетероатомами (включая углеводы) и метиновым углеродом простых и сложных эфиров (60 – 110 ppm); Н-замещенные ароматические (110 – 144 ppm); О, N-замещенные ароматические (144 – 160 ppm); карбоксильные группы, сложные эфиры, амиды и их производные (160 – 185 ppm); карбонильные группы альдегидов и кетонов (185 – 200 ppm).

Для характеристики макромолекул ГК была оценена степень их ароматичности (1) и алифатичности (2):

1.  $AR = \%C(110 - 160 \text{ ppm}) / \%C(0 - 160 \text{ ppm}) \times 100$
2.  $AL = \%C(0 - 110 \text{ ppm}) / \%C(0 - 160 \text{ ppm}) \times 100$

Степень разложенности (гумификации) органического вещества оценивалась по отношению незамещенной С, Н-алифатики к О, N-замещенной:  $Al\ H, R + Ar\ H, R, \%$  (сумма незамещенных углеводородных алифатических и ароматических фрагментов) дает информацию об устойчивости ГК к окислению (гидрофобности молекул).

### Результаты исследования

Физико-химические параметры водной толщи и донных отложений, полевое описание грунтов исследованных озер, а также содержание в них органического вещества (ППП, масс. %) представлены в таблице 1. Тип отложений определен по классификации Н.М. Страхова [18]. Элементный состав изученных образцов ГК представлен в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры воды и донных отложений изученных озер Полярного Урала и ямальской тундры

Озеро	Водная толща (поверхностный горизонт)			Донные отложения (слой 0 – 10 см)				
	М, г/л <sup>1</sup>	pH	Eh, mV	Описание	pH	Eh, mV	ППП, масс. % <sup>2</sup>	Тип отложений
Усвато	0,01	5,98	254	Суглинок серый, мягкопластичный, растительных остатков нет.	6,3	-60	2,0	Минеральные илы
Б. Щучье	0,01	6,36	198	Суглинок серый, мягкий. Верхний слой 0-1 см - коричневого, по толще отложений много черных примазок.	6,6	-20	3,8	
Озеро №1	0,07	6,18	145	В прибрежной зоне дно щебнистое, присутствуют фрагменты растительных остатков, сносимых с берега. В центральной части отобраны пробы суглинка серого, мягкого. На поверхности отмечен коричневого налет.	6,5	-100	8,1	
Хойнгылнато	0,21	6,79	47	В прибрежной зоне дно щебнистое, присутствуют фрагменты торфа, сносимого с берегов. В центральной части отобраны пробы суглинка серого, мягкого.	6,5	-24	18,1	Слабо сапропелевые илы

Примечание. <sup>1</sup> – минерализация, <sup>2</sup> – дано среднее значение для проб из 2-3 точек отбора.

Таблица 2. Элементный состав на беззольную и безводную навеску гуминовых кислот, выделенных из донных отложений озер Полярного Урала и ямальской тундры

Озеро	Масс. %				Мольная доля				Атомные отношения		
	N	C	H	O	N	C	H	O	O/C	H/C	W
Усвато	3,5	46,3	5,4	40,3	2,1	32,2	44,7	21,0	0,7	1,4	-0,1
Б. Щучье	5,3	44,3	6,1	39,5	3,0	29,3	48,0	19,6	0,7	1,6	-0,3
Озеро №1	3,5	44,4	4,9	42,3	2,2	32,2	42,6	23,0	0,7	1,3	0,1
Хойнгылнато	3,1	44,7	4,8	42,4	1,9	32,7	42,0	23,3	0,7	1,3	0,1

В ЯМР-спектрах образцов ГК с разной степенью интенсивности идентифицированы все молекулярные фрагменты, характерные для данных

соединений [17]. Полученные спектры и доли различных типов углерода представлены на рисунке 2 и в таблице 3 соответственно.

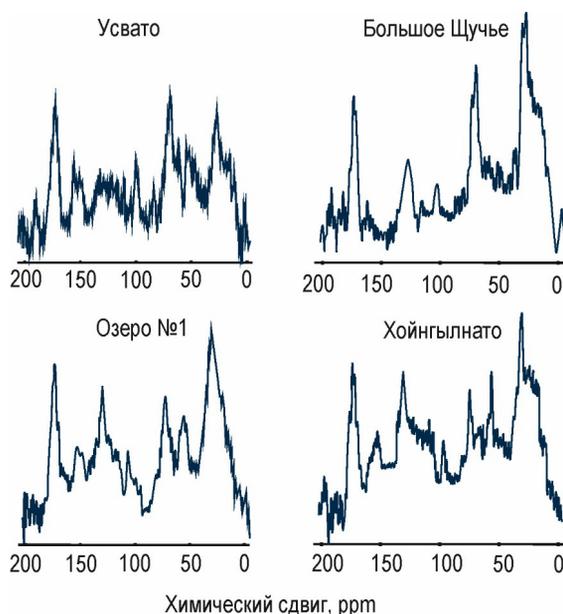


Рис. 2. <sup>13</sup>С ЯМР-спектры гуминовых кислот, выделенных из донных отложений озер Полярного Урала и ямальской тундры

Таблица 3. Процентное содержание углерода в различных молекулярных фрагментах ГК, выделенных из донных отложений озер Полярного Урала и ямальской тундры (по результатам <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии)

Озеро	Химический сдвиг, ppm (%)							AR <sup>1</sup>	A <sup>12</sup>	A <sup>1</sup> H,R + Ar H,R <sup>3</sup>	C,H- al/ O,N- al <sup>4</sup>
	0 – 47	47 – 60	60 – 110	110 – 144	144 – 160	160 – 185	185 – 200				
Усвато	25	9	27	20	5	11	2	29	71	45	0,7
Б. Щучье	48	3	27	7	2	10	3	10	90	55	1,6
Озеро №1	31	9	20	21	7	10	2	32	68	52	1,1
Хойнгылнато	33	7	26	14	12	8	1	28	72	46	1,0

Примечание. <sup>1</sup> – степень ароматичности, <sup>2</sup> – степень алифатичности, <sup>3</sup> – индекс гидрофобности, <sup>4</sup> – соотношение незамещенной и замещенной алифатики.

В ИК-спектрах (рис. 3) также обнаружены ключевые полосы поглощения структурных компонентов ГК [19]. Валентные (2920 и 2860 см<sup>-1</sup>) и деформационные (1460 – 1440 см<sup>-1</sup>) колебания алифатических фрагментов, а также пик ароматических фрагментов (1590 – 1700 см<sup>-1</sup>) прослеживаются на всех спектрах образцов. ОН– и –NH группы с водородными

связями дают широкую полосу поглощения в области  $3500 - 3300 \text{ см}^{-1}$  и слабые полосы в районе  $1270 - 1220$  и  $1170 - 1040 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  от карбоксилов и кетонов идентифицируются по пику в  $1710 \text{ см}^{-1}$ . Пик в районе  $1540 - 1510 \text{ см}^{-1}$ , отмечаемый в образце оз. Усвато, обусловлен деформационными колебаниями  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{N}$ . В остальных спектрах данные полосы представлены неясными пиками или плечами. Полосы валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}$  первичных спиртов (включая углеводы) обнаруживаются во всех спектрах в районе  $1075 - 1013 \text{ см}^{-1}$ .

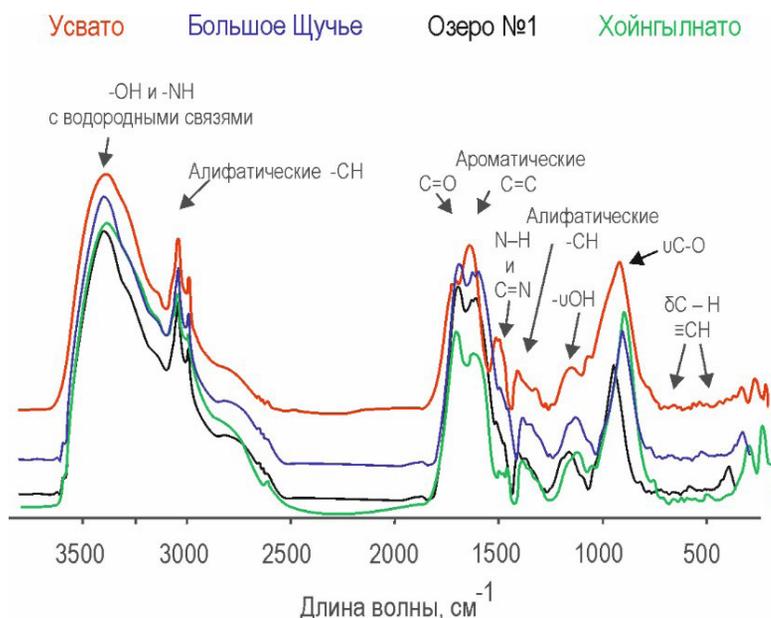


Рис. 3. ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из донных отложений озер Полярного Урала и ямальской тундры

### *Обсуждение результатов*

Отложения исследованных озер характеризуются преимущественно низкими содержаниями органического вещества и относятся к минеральным и слабо сапропелевым илам (таблица 1). В прибрежную часть малых озер ямальской тундры поступают растительные остатки и фрагменты торфа, слагающего их берега. Наличие практически неразложенного биологического материала косвенно свидетельствует о медленной постседиментационной деструкции органики и ее консервации в озерных отложениях, что отмечается и для тундровых озер других регионов [5, 6]. В центральных частях всех изученных озерных котловин накапливаются серые мягкие илы.

Воды всех рассмотренных озер пресные и слабокислые, что в целом характерно для водных объектов Арктической зоны РФ. В исследованных горных озерах Полярного Урала вода в зимний период была прозрачной, так как они сильно обеднены органическим веществом [20]. В тундре, напротив, вода в озерах окрашивается растворенными гуминовыми веществами в коричневый цвет. Данный процесс особенно характерен для термокарстовых озер в зимнее время, когда они промерзают практически до дна, и гумусовые кислоты концентрируются в остатках воды [21]. Поверхностный горизонт вод даже в зимний подледный период характеризуется переходными окислительными условиями с положительными значениями ОВП (Eh), (таблица 1). В донных отложениях всех озер отмечены слабокислые значения pH. В зимний подледный период Eh находится в отрицательной области, но не фиксировались значения ниже -100 mV, что соответствует переходной слабовосстановительной обстановке. На поверхности отложений отмечается тонкий ржаво-коричневый окисленный налет, что также косвенно свидетельствует об аэробных условиях в придонных слоях воды.

По элементному составу ГК донных отложений исследованных озер сходны между собой, что свидетельствует о близких условиях процессов гумификации. Если провести сравнение элементного состава ГК донных отложений изученных озер с таковым в других природных средах, выявляются следующие закономерности. В проанализированных ГК арктических озерных отложений отмечается в среднем меньшее содержание углерода и большая доля кислорода в молекулах по сравнению с ГК разных типов почв умеренных и субтропических широт по данным работ [1, 22] (таблица 4). С почвенными ГК островов Арктики [2, 16] разница по этим параметрам практически не отмечается. Для ГК отложений термокарстовых озер дельты р. Лены [5] и тундровых озер полуостровов Рыбачий и Средний [6] показано большее обеднение углеродом по сравнению с почвами, чем для изученных озер Полярного Урала и Ямала (таблица 4).

Таблица 4. Элементный состав гуминовых кислот, выделенных из разных природных источников. В числителе дан диапазон значений, в знаменателе – среднее

Источники гуминовых веществ	N	C	H	O
	Масс. %			
Гуминовые кислоты почв [1], n ≈ 300	$\frac{3-5}{4}$	$\frac{53-58}{56}$	$\frac{3-6}{5}$	$\frac{33-42}{36}$
Гуминовые кислоты почв [22], n = 215	$\frac{1-7}{4}$	$\frac{37-64}{55}$	$\frac{5-5,3}{4,8}$	$\frac{27-52}{36}$

Продолжение таблицы 4

Источники гуминовых веществ	N	C	H	O
	Масс. %			
Гуминовые кислоты почв островов Арктики [2, 16], n = 24	$\frac{1-5}{3}$	$\frac{27-53}{46}$	$\frac{3-6}{5}$	$\frac{33-64}{41}$
Гуминовые кислоты донных отложений озер дельты р. Лены [5], n = 8	$\frac{1-3}{2}$	$\frac{28-48}{37}$	$\frac{3-6}{4}$	$\frac{40-61}{52}$
Гуминовые кислоты донных отложений озер полуостровов Средний и Рыбачий [6], n = 6	$\frac{3-4}{3}$	$\frac{26-47}{36}$	$\frac{4-5}{5}$	$\frac{40-62}{52}$
Гуминовые кислоты донных отложений озер Полярного Урала и ямальской тундры, n = 4	$\frac{3-5}{4}$	$\frac{44-46}{45}$	$\frac{5-6}{5}$	$\frac{40-41}{42}$

Атомные отношения Н/С в молекулах ГК изученных озер высокие (таблица 2), что по степени насыщенности соответствует циклопарафинам [1]. Данный факт говорит о преимущественно алифатической природе проанализированных соединений. Степень окисленности молекул ГК (W) близка к нулю, что также видно по сходным значениям О/С.

Из-за стохастической природы образования ГК наблюдается значительная изменчивость их состава внутри разных групп гумусовых веществ, поэтому такие соединения могут описываться лишь статистически с помощью интервалов вариаций наиболее контрастных параметров [22]. При сравнении представительных выборок образцов становится возможным определение тенденций и особенностей, отличающих ГК из различных природных источников. Полученные в разных работах по изучению элементного состава ГК озерных отложений и почв данные были помещены на диаграмму графико-статистического анализа [1] (рис. 4). График согласуется с накопленными почвоведомы результатами о том, что по содержанию углерода гуминовые вещества разных групп образуют практически непрерывный ряд изменений [1]. По сравнению с почвенными ГК озерных отложений, особенно холодных климатических условий, характеризуются большей насыщенностью и окисленностью. При сравнении с сапропелями умеренных широт также наблюдается сдвиг всего массива точек озер Арктической зоны вверх и вправо. Точки образцов Полярного Урала и Ямала характеризуются наиболее близким к озерам умеренных широт положением, что говорит о несколько большей степени зрелости ГК их отложений по сравнению с другими изученными регионами Арктики [5, 6]. Стоит отметить, что анализ элементного состава дает лишь общее представление о направлениях гумификации и не позволяет делать выводы о тонких различиях в строении гуминовых веществ [1].

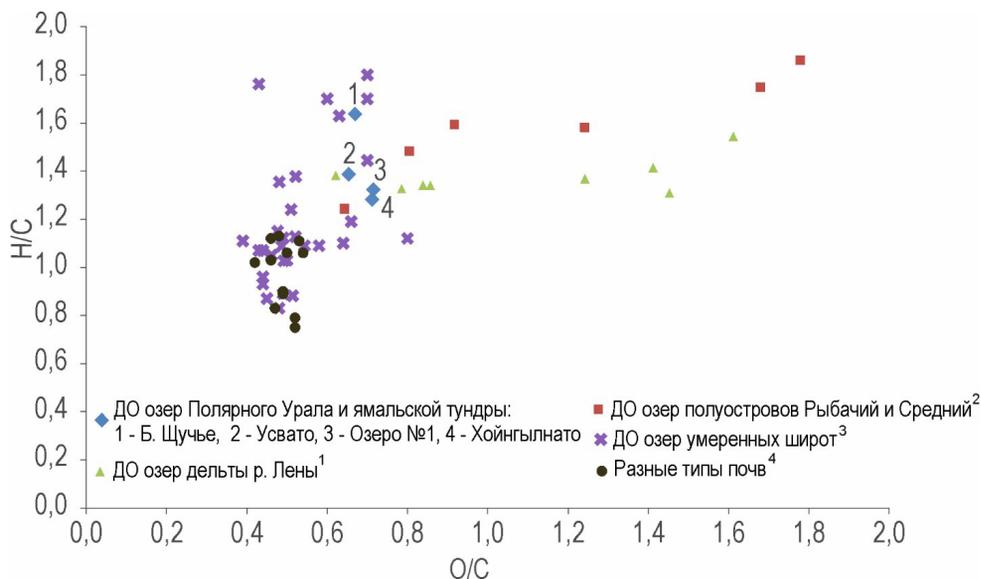


Рис. 4. Диаграмма сравнения атомных отношений элементов в гуминовых кислотах из донных отложений озер (ДО) и почв: 1 – по данным [5]; 2 – по данным [6]; 3 – по данным для озер Иркутской обл. [23], Новосибирской обл., [24]; г. Сургута [25], Канады [14], Польши [26], Латвии [27]; 4 – усредненные данные по разным типам почв умеренных и субтропических широт по Д.С. Орлову [1]

Результаты структурного анализа образцов ГК из отложений изученных озер, как и в случае элементного анализа, также свидетельствуют об общности природы этих соединений – ключевые спектральные пики и полосы поглощения с некоторой степенью вариативности характеризуются близкими положениями и уровнем интенсивности. Так, в структуре всех образцов ГК отмечается преобладание алифатических фрагментов, степень алифатичности (AL) превышает 60% (таблица 3). Наиболее конденсированные (ароматические) макромолекулы ГК наблюдаются в отложениях озера № 1, а наименее – в оз. Большом Щучьем. В ароматической части значительно преобладает С,Н-ароматика (110 – 144 ppm) по сравнению с О,Н-замещенной (144 – 160 ppm). В алифатической составляющей О,Н-замещенные фрагменты (47 – 110 ppm) играют значительную роль, их количество практически равно незамещенной углеводородной алифатике, а иногда и превосходит ее. Исключение составляет оз. Большое Щучье, где процентная доля незамещенной алифатики наибольшая. В составе О,Н-замещенных фрагментов сосредоточены слабоизмененные углеводные и пептидные цепочки, входящие в гидролизуемую часть молекул [1]. Суммарная доля карбоксильных, амидных и карбонильных групп практически не отличается между образцами. Однако на ИК-спектре

оз. Усвато полоса  $\text{C}=\text{O}$  относительно слабая, в то время как пик, соответствующий колебаниям  $\text{N}=\text{H}$  и  $\text{C}=\text{N}$ , выражен ясно (рис. 3). Следовательно, в поглощение на ЯМР-спектре в районе 160 – 185 ppm в образце оз. Усвато значительный вклад вносят амидные группы.

Корректное сравнение структурных особенностей ГК необходимо проводить по данным, полученным сходными аналитическими методами. Для гумусового вещества донных отложений озер результаты  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии весьма ограничены, носят эпизодический характер и сосредоточены преимущественно на умеренных и субтропических широтах [14, 15, 23, 28]. Для ГК разных регионов и типов почв накоплен наиболее обширный массив данных, поэтому для сравнения были взяты некоторые наиболее изученные типы почв [2, 16, 29, 30, 31, 32]. Сравнение результатов производилось по наиболее крупным областям спектров, соответствующим основным составляющим макромолекул ГК:  $\text{C}_{\text{Ar}}$  (110 – 160 ppm);  $\text{C}_{\text{O,N-al}}$  (47 – 110 ppm) и  $\text{C}_{\text{COOH/C=O}}$  (160 – 200 ppm).

На рисунке 5 показано, что ГК отложений озер арктических широт характеризуются низкими содержаниями ароматических структур по сравнению с почвами умеренных и субтропических широт. Разница в степени ароматичности молекул ГК озерных отложений и почв Арктики в среднем не отмечается. В целом, ГК отложений озер разных климатических зон характеризуются преимущественно алифатической природой.

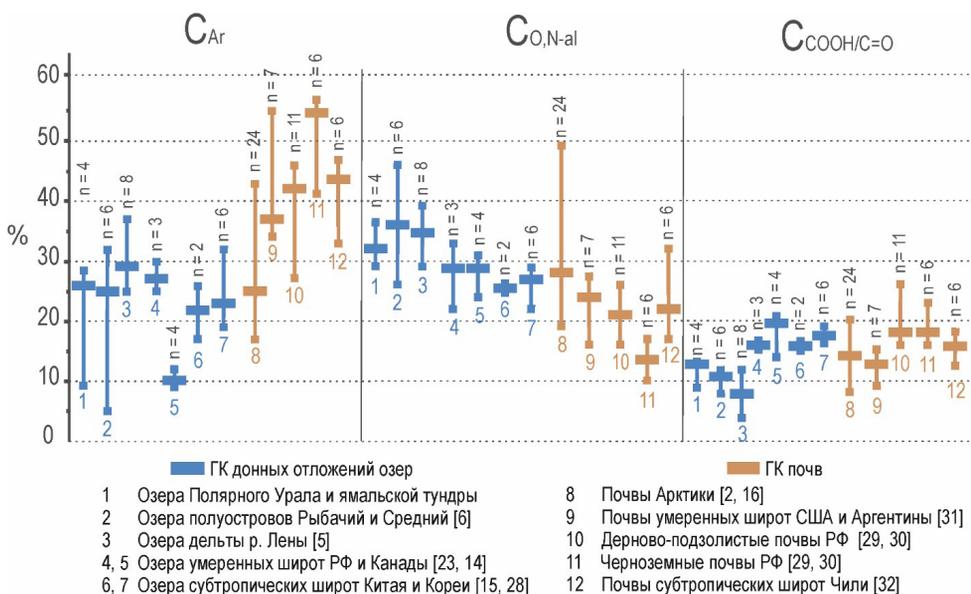


Рис. 5. Доля (%) основных структурных фрагментов в молекулах гуминовых кислот из отложений озер и почв разных климатических зон. Дан диапазон значений и медиана, n – численность выборки

ГК отложений озер Арктики наиболее четко отличают от озер умеренной и субтропической зон, а также разных типов почв по высокой доле O,N-замещенной алифатики и, напротив, низкому содержанию COOH/C=O групп в структуре. Стоит отметить, что для выявления наличия или отсутствия аналогичной почвам климатической зональности строения ГК в донных отложениях озер разных климатических зон требуется дальнейшее накопление сравнимых данных.

Результаты состава и строения ГК позволяют судить об условиях, в которых протекает гумификация органического вещества в исследованных озерах Полярного Урала и ямальской тундры. Преобладание алифатических фрагментов и сохранение в структуре значительного количества полисахаридных и пептидных цепочек – общая черта ГК слабой степени зрелости в почвах и донных отложениях озер холодного климата [3, 5, 6]. В условиях замедленной биохимической активности быстрого расщепления прекурсоров гумификации до мономеров и синтеза конденсированного (ароматического) ядра практически не происходит, высокомолекулярные структуры сохраняются длительное время и медленно трансформируются в гумусовые кислоты [1]. Важно также отметить, что углеводные структуры являются наиболее энергетически богатыми и легкодоступными составляющими ГК, поэтому они перерабатываются микроорганизмами до парниковых газов (CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>) в первую очередь [33]. В изученных озерах наименее конденсированные ГК наблюдаются в глубоководном горном оз. Большом Щучьем, а наиболее зрелые – в термокарстовом тундровом озере №1. На диаграмме на рисунке 6 показано, что увеличение степени гумификации ГК (потеря углеводных и пептидных фрагментов) сопряжено с увеличением гидрофобности их молекул (устойчивость к минерализации). Наиболее зрелыми по упомянутым выше параметрам среди изученных озер Полярного Урала и Ямала являются ГК оз. Большого Щучьего, так как их молекулы представлены преимущественно насыщенными углеводородными цепочками, что согласуется с высоким соотношением H/C в их молекулах (таблица 2). В целом гуминовые кислоты отложений озер различных регионов Арктики с некоторой вариативностью имеет схожую степень гумификации (рис. 6).

В озерах № 1 и Хойнгылнато отмечено поступление торфяного материала с водосборной площади, который уже прошел частичную гумификацию в аэральных условиях суши. Данный факт может оказывать влияние на ароматичность выделяемых из донных отложений ГК. Кроме того, на строении ГК сказывается и химический состав прекурсоров гумификации. Так, низкие содержания лигнина в мохово-лишайниковой растительности [34] согласуются с недостатком ароматических структур в гумифицирующемся материале донных отложений озер тундровой зоны Полярного Урала и Ямала. Связь между степенью конденсации макро-

молекул и климатическими условиями выявлена для ГК почв и мерзлых торфяников Арктики [3, 4].

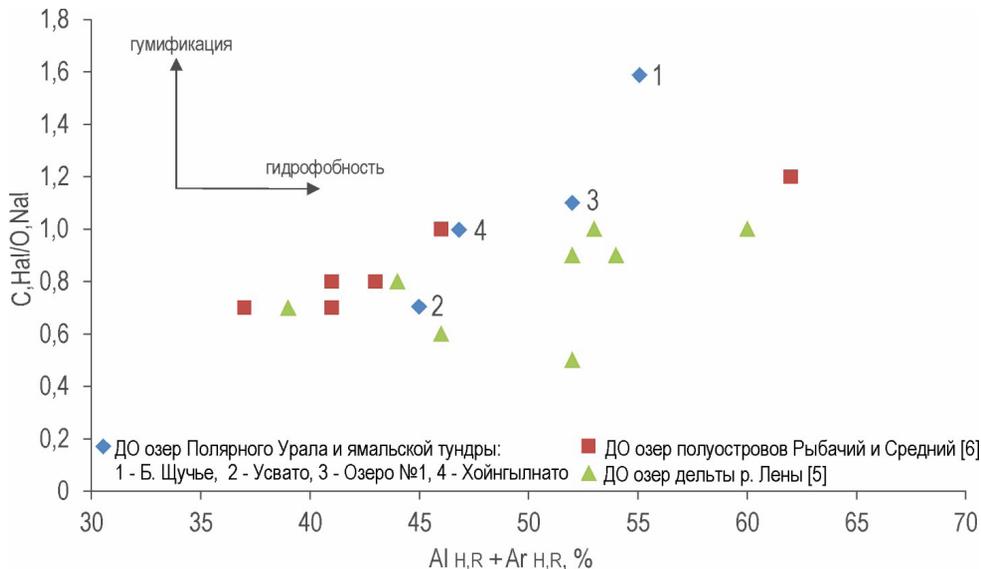


Рис. 6. Диаграмма гумификации гуминовых кислот из донных отложений тундровых озер

Реакционная способность гуминовых веществ с компонентами почв и донных отложений обусловлена наличием в их структуре функциональных групп. В составе ГК изученных озер по результатам ЯМР и ИК-спектрометрии показано наличие кислородсодержащих группировок: карбоксильных, карбонильных и гидроксильных. Преимущественно карбоксилы участвуют во взаимодействии ГК с основными катионами природных вод ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) с последующим образованием растворимых гуматов с щелочами и нерастворимых – с щелочноземельными металлами. Последние существуют в виде пленок на грубых частицах донных отложений. Кроме того, кислородсодержащие фрагменты взаимодействуют с глинистыми минералами, формируя хемосорбционные комплексы [35]. Однако в настоящей работе отмечено, что содержание карбоксильных и карбонильных групп в ГК отложений озер меньше, чем в почвах (рис. 5). Такая структура не способствует прочному закреплению ГК на минеральной части отложений и их дальнейшей гумификации [36]. Кроме того, относительно низкая доля кислородных функциональных групп косвенно свидетельствует о невысокой способности отдельных молекул ГК хелатировать ионы переходных металлов, многие из которых являются загрязнителями окружающей среды.

### *Заключение*

Впервые проведен комплексный анализ состава и структуры гуминовых кислот, выделенных из донных отложений двух горных озер Полярного Урала и двух термокарстовых озер ямальской тундры. Образцы характеризуются элементарным составом и структурой, присущей данной целочнорастворимой фракции гумусового вещества.

Содержание углерода в макромолекулах проанализированных гуминовых кислот ниже, чем в почвах умеренных и субтропических широт, а доля кислорода - выше. Исследованные образцы имеют сходный состав с гуминовыми кислотами почв и отложений озер других регионов Арктики. В структуре ГК отложений озер Полярного Урала и ямальской тундры преобладают алифатические фрагменты, а в гидролизуемой части значительную долю составляют полисахаридные и пептидные цепочки.

В донных отложениях изученных озер трансформация органического вещества протекает в слабовосстановительных условиях. Гумификация замедлена, преобладают процессы минерализации, поэтому зрелое ароматическое ядро гуминовых кислот практически не образуется, а в структуре накапливаются слабоизмененные полисахаридные и пептидные остатки. Показанные в работе особенности строения гуминовых кислот в целом характерны для продуктов гумификации холодных климатических условий. Важно отметить, что углеводные составляющие гумуса являются энергетически богатыми и легкодоступными составляющими ГК, поэтому они перерабатываются микроорганизмами в первую очередь. Следовательно, слабую устойчивость органического вещества озерных отложений Арктики к минерализации необходимо учитывать для дальнейших оценок роли озер и подозерных таликов в эмиссии парниковых газов.

В составе изученных гуминовых кислот обнаружены кислородсодержащие группы, обуславливающие их взаимодействие с ионами природных вод и минеральной частью донных отложений. Данные молекулярные фрагменты могут связывать металлы-загрязнители окружающей среды в устойчивые комплексы, снижая геохимическую подвижность ионов. Однако содержание функциональных групп в макромолекулах ГК озерных отложений ниже по сравнению с ГК почв. Результаты следует использовать при планировании геоэкологического мониторинга и прогнозирования самоочищающей способности водоемов региона.

### *Список источников*

1. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 376 с.
2. Polyakov V., Chegodaeva N., Abakumov E. Molecular and elemental composition of humic acids isolated from selected soils of the Russian Arctic

- / V. Polyakov, N. Chegodaeva, E. Abakumov // Tomsk State University Journal of Biology. – 2019. – № 47. – P. 6-21.
3. Lodygin E., Vasilevich R. Environmental aspects of molecular composition of humic substances from soils of northeastern European Russia / E. Lodygin, R. Vasilevich // Polish Polar Research. – 2020. – № 41. – P. 115-135.
  4. Vasilevich R., Lodygin E., Abakumov E. The Molecular Composition of Humic Acids in Permafrost Peats in the European Arctic as Paleorecord of the Environmental Conditions of the Holocene / R. Vasilevich, E. Lodygin, E. Abakumov // Agronomy. – 2022. – № 12. – 2053.
  5. Guzeva A.V., Krylova E.A., Fedorova I.V. Environmental aspects of molecular composition of humic acids isolated from lake sediments of a permafrost-affected area of the Arctic / A.V. Guzeva, E.A. Krylova, I.V. Fedorova // Polish Polar Research. – 2021. – V. 42. – № 3. – P. 173–191.
  6. Гузева А.В., Слуковский З.И. Геохимическая характеристика гуминовых кислот, выделенных из отложений тундровых озер Мурманской области / А.В. Гузева, З.И. Слуковский // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2023. – № 1. – С. 78-92.
  7. Дину М.И. Сравнение комплексобразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот с ионами железа и цинка / М.И. Дину // Водные ресурсы. – 2010. – № 1. С. 65-69.
  8. Dong Y., Lin H., Zhao Y., Menzembere E. Remediation of vanadium-contaminated soils by the combination of natural clay mineral and humic acid / Y. Dong, H. Lin, Y. Zhao et al. // Journal of Cleaner Production. – 2021. – № 279. – 123874.
  9. Колесников Р.А., Печкин А.С., Моргун Е.Н. Почвы Ямало-Ненецкого автономного округа (морфология и разнообразие) / Р.А. Колесников, А.С. Печкин, Е.Н. Моргун. – Салехрад, СПб: ГеоГраф, 2022. – 100 с.
  10. Abakumov E., Petrov A., Polyakov V., Nizamutdinov T. Soil Organic Matter in Urban Areas of the Russian Arctic: A Review / E. Abakumov, A. Petrov, V. Polyakov et al. // Atmosphere. – 2023. – № 14. – 997.
  11. Печкин А.С., Кириллов В.В., Ковешников М.И., Красненко А.С., Салтыков А.В., Тимкин А.В., Дьяченко А.В. Морфометрическая характеристика озера Большое Щучье / А.С. Печкин, В.В. Кириллов, М.И. Ковешников и др. // Научный вестник ЯНАО. – 2017. – Т. 3. – № 96. – С. 48-51
  12. Демидов Н.Э., Гузева А.В., Лапенков А.Е. На снегоходе от Воркуты через полярный Урал в Ямальскую тундру / Н.Э. Демидов, А.В. Гузева, А.Е. Лапенков // Российские полярные исследования. – 2022. – Т. 3 – № 49. – С. 18-23.
  13. Swift R. Organic matter characterization / D.L. Sparks et al. // Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Science Society of America. – 1996. – 5. – P. 1018-1020.

14. Belzile N., Joly H., Li H. Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments / N. Belzile, H. Joly, H. Li // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1997. – № 75. – P. 14-27.
15. He M., Shi Y., Lin Ch. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China / M. He, Y. Shi, Ch. Lin // *Journal of Environmental Sciences*. – 2008. – № 20. – P. 1294-1299.
16. Polyakov V., Abakumov E. Assessments of Organic Carbon Stabilization Using the Spectroscopic Characteristics of Humic Acids Separated from Soils of the Lena River Delta / V. Polyakov, E. Abakumov // *Separations*. – 2021. – № 8. – 87.
17. Yao S-H., Zhang Y-L., Han Y., Han X-Z., Mao J-D., Zhang B. Labile and recalcitrant components of organic matter of a Mollisol changed with land use and plant litter management: An advanced <sup>13</sup>C-NMR study / S-H Yao, Y-L Zhang, Y. Han // *Science of the Total Environment*. – 2019. – № 660. – P. 1-10.
18. Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М., Разживина А.Н., Ратев М.А. Сапожников Д.Г., Шишова Е.С. Образование осадков в современных водоемах / Н.М. Страхов, Н.Г. Бродская, Л.М. Князева и др. – М.: АН СССР, 1954. – 791 с.
19. Ribeiro J.S., Ok S., Garrigues S., Guardia M. FTIR tentative characterization of humic acids extracted from organic materials. / J.S. Ribeiro, S. Ok, S. Garrigues et al. // *Spectroscopy Letters*. – 2001. – V. 34. – № 2. – P. 179-190.
20. Богданов В.Д., Богданова Е.Н., Гаврилов А.Л., Мельниченко И.П., Степанов Л.Н., Ярушина М.И. Биоресурсы водных экосистем полярного Урала / В.Д. Богданов, Е.Н. Богданова, А.Л. Гаврилов. – Екатеринбург, 2004. – 167 с.
21. Томирдиаро С.В. Вечная мерзлота и освоение горных стран и низменностей (на примере Магаданской области и Якутской АССР) / С.В. Томирдиаро. – Магадан: Магаданское книжное издание, 1972. – 172 с.
22. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical Evaluation of the Elemental Composition of Humic Substances / J. A. Rice, P. MacCarthy // *Organic Geochemistry*. – 1991. – № 17. – P. 635-648.
23. Semenova Z.V., Kushnarev D.F., Litvintseva M.A., Rokhin A. V. Humic acids from the sapropel of Lake Ochaul / Z.V. Semenova, D.F. Kushnarev, M.A. Litvintseva et al. // *Soil Fuel Chem*. – 2007. – № 41. – P. 129-133.
24. Сартаков М.П., Шпынова Н.В., Дерябина Ю.М., Комиссаров И.Д. Элементный состав гуминовых кислот сапропелей Среднего Приобья и юга Обь-Иртышского бассейна Западной Сибири / М.П. Сартаков, Н.В. Шпынова, Ю.М. Дерябина и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2015. – № 5. – С. 523-526.
25. Шпынова Н.В., Сартаков М.П. Комиссаров И.Д. Ефанов М.В. Элементный состав гуминовых кислот исходных и термообработанных

- сапропелей озер Сургутского района ХМАО-Югры / Н.В. Шпынова, М.П. Сартаков, И.Д. Комиссаров // *Современные технологии.* – 2018. – № 9. – С. 161-165.
26. Golebiowska D., Mielnik L., Gonet S. Characteristics of humic acids in bottom sediments of Lobelia lakes / D. Golebiowska, L. Mielnik, S. Gonet // *Environment International.* – 1996. – № 22. – P. 571-578.
27. Klavins M., Apsite E. Sedimentary humic substances from lakes in Latvia / M. Klavins, E. Apsite // *Environment International.* – 1997. – № 23. – P. 783-790.
28. Hur J., Lee D-H., Shin S. H. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments / J. Hur, D-H. Lee, S. Shin // *Organic Geochemistry.* – 2009. – V. 40. – № 10. – P. 1091-1099.
29. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... доктора хим. наук. / И.В. Перминова. – Москва: МГУ, 2000. – 359 с.
30. Kholodov V., Konstantinov A., Kudryavtcev A., Perminova I. Composition of humic acids of zonal series based on <sup>13</sup>C NMR spectroscopy / V. Kholodov, A. Konstantinov, A. Kudryavtcev et al. // *Pochvovedenie.* – 2011. – № 9. – P. 1064-1173.
31. Lobartini J., Tan K. Differences in humic acids characteristics as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance? Scanning electron microscopy and infrared analysis / J. Lobartini, K. Tan // *Soil Science Society Amer. J.* – 1988. – V. 52. – P. 125-130.
32. Alekseev I., Abakumov E. <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy of humic substances isolated from the agricultural soils of Puchuncavi (El Melón and Puchuncavi areas), central Chile / I. Alekseev, E. Abakumov // *Soil & Water Research.* – 2020. – P. 1-8
33. Алексеева Н.К., Евграфова С.Ю., Децура А.Е., Гузева А.В. Метелёва М.К., Федорова И.В. Микробная доступность органического вещества в донных отложениях арктических озер: лабораторный инкубационный эксперимент / Н.К. Алексеева, С.Ю. Евграфова, А.Е. Децура и др. // *Проблемы Арктики и Антарктики.* – 2021. – Т. 67. – № 1. – С. 100-121.
34. Гришина Л.А. Гумусообразование и гумусное состояние почв / Л.А. Гришина. – М., 1986. – 245 с.
35. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
36. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов. – СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.

---

### *Сведения об авторах*

---

**Алина Валерьевна Гузева**, 1993 г.р., окончила в 2017 г. магистратуру СПбГУ по специальности «геоэкологический мониторинг», является лаборантом Научного центра изучения Арктики (Салехард, Россия), а также младшим научным сотрудником Института озераведения РАН – СПб ФИЦ РАН (Санкт-Петербург, Россия). Сфера научных интересов: загрязнение донных отложений озер, геохимия гуминовых веществ в озерных экосистемах, озера полярных регионов.

**Никита Эдуардович Демидов**, 1983 г.р., получил степень кандидата геолого-минералогических наук в 2011 г. С 2023 г. является ведущим научным сотрудником Научного центра изучения Арктики (Салехард, Россия). Сфера научных интересов: геокриологические условия Арктики и Антарктики.

**Артем Евгеньевич Лапенков**, 1995 г.р., является младшим научным сотрудником Института озераведения РАН – СПб ФИЦ РАН (Санкт-Петербург, Россия). В 2016 году прошел курсы и получил повышение квалификации по управлению рисками в прибрежной зоне. В 2018 году закончил океанологический факультет Российского государственного гидрометеорологического университета по специальности «прикладная гидрометеорология» и получил степень магистра. Сфера научных интересов: донные отложения озер, форелевые хозяйства, Ладожское озеро.

---

### *Участие авторов*

---

Гузева А.В. – сбор и обработка полевых материалов, статистическая обработка данных и их интерпретация, подготовка текста статьи;

Демидов Н.Э. – организация и участие в полевых работах, подготовка текста статьи;

Лапенков А.Е. - участие в полевых работах, подготовка текста статьи.

Статья поступила в редакцию 02.11.2023 г., принята к публикации 07.12.2023 г.

The article was submitted on November 2, 2023, accepted for publication on December 7, 2023.