

На правах рукописи



Гузева Алина Валерьевна

**Эколого-геохимическая характеристика гуминовых кислот из донных
отложений озер Арктики**

Специальность 1.6.21. «Геоэкология»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург

2024

Работа выполнена в Институте озераедения Российской академии наук – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН)

Научный руководитель:

Федорова Ирина Викторовна, кандидат географических наук, доцент, научный сотрудник Института Ботаники им. А.Л. Тахтаджяна НАН Республики Армения, г. Ереван

Официальные оппоненты:

Федотов Андрей Петрович, доктор геолого-минералогических наук, директор Лимнологического института СО РАН, г. Иркутск

Дину Марина Ивановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение наук Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской Академии Наук, г. Барнаул

Защита состоится 19 июня 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.053.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Адрес: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а
e-mail: amosova@igc.irk.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, адрес сайта:
<http://www.igc.irk.ru/ru/zashchita>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью, заверенной печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю совета, к.х.н. А.А. Амосовой по вышеуказанному адресу или e-mail: amosova@igc.irk.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.х.н.



А.А. Амосова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Гуминовые вещества (ГВ) являются универсальным звеном цепи трансформации биологических остатков в природе, а их синтез служит фактором стабилизации органического вещества и замедления процессов его тотальной минерализации. Исследования ГВ становятся особенно актуальными в контексте потепления климата, связанной с ним деградации многолетней мерзлоты и вовлечения законсервированного органического вещества в глобальные биогеохимические циклы. Кроме того, ГВ активно взаимодействуют с минеральными соединениями донных отложений, формируя растворимые и нерастворимые комплексы с ионами металлов, в том числе с загрязнителями окружающей среды. Анализ прочности образуемых органоминеральных соединений необходим для оценки экологического состояния и самоочищающей способности водных объектов.

Степень разработанности темы. ГВ исторически служат объектом исследований российской и зарубежной школ почвоведения, поэтому большинство работ сосредоточено на изучении почв. Мировую известность в данной области приобрели советские ученые: М.М. Кононова, Л.Н. Александрова, И.В. Тюрин, Д.С. Орлов и др. Большое внимание также уделялось исследованиям гумусовых кислот природных вод. В настоящий момент в лабораториях МГУ, СПбГУ, ГЕОХИ РАН, Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН продолжается изучение ГВ почв и природных вод, в том числе арктических регионов.

Исследования тонких структурных особенностей ГВ донных отложений водных объектов весьма ограничены. Существуют отдельные работы по сапропелевым отложениям преимущественно умеренных и субтропических широт. Однако в настоящий момент отсутствуют исследования, посвященные детальному описанию состава и структуры ГВ донных отложений озер Арктики, которые позволили бы составить целостную картину об особенностях процессов гумификации в холодноводных условиях.

Цель диссертационной работы – подробная эколого-геохимическая характеристика преобладающей фракции ГВ – гуминовых кислот (ГК) – из донных отложений озер Арктики. В рамках исследования были поставлены следующие **задачи**: проанализировать состав и строение ГК, выделенных из донных отложений озер Арктики; выявить влияние условий гумификации в исследованных озерных экосистемах на состав и строение ГК; сравнить параметры состава и структуры изучаемых ГК с ГВ из других природных источников; провести анализ форм нахождения металлов в донных отложениях озер промышленно-развитой территории Арктики и оценить роль гумусового вещества в снижении геохимической подвижности металлов-загрязнителей.

Научная новизна работы. Впервые проведенный анализ особенностей состава и структуры ГК озерных отложений Арктики с помощью современных высокоточных методов позволил подробно охарактеризовать их химические параметры, а также сравнить результаты с данными, полученными для ГВ других источников. Диссертационная работа расширяет знания о процессах гумификации в различных природных средах и климатических условиях, а также роли гуминового вещества в биогеохимических циклах озерных экосистем, включая геоэкологический аспект.

Теоретическая и практическая ценность работы. Арктическая зона РФ (АЗРФ) характеризуется высокой степенью заозеренности территории. Результаты исследования дают информацию об устойчивости органического вещества озерных отложений холодноводных регионов к минерализации, что важно учитывать при последующей оценке роли озер в глобальном цикле углерода и эмиссии парниковых газов. С практической точки зрения, полученные данные позволяют судить о процессах детоксикации загрязняющих веществ в озерах промышленных регионов Арктики. Так как многие водоемы используются местным населением в качестве источников питьевого водоснабжения, результаты диссертационной работы в будущем могут быть использованы для разработки подходов к геоэкологическому мониторингу водных объектов.

Объект и методология научного исследования. Молекулы ГВ характеризуются гетерогенностью, нерегулярностью и значительным набором функциональных элементов, что объясняется стохастической природой их образования. На строение ГВ оказывают влияние условия, в которых они формируются: климат и связанный с ним период биохимической активности, а также биогеографические и геологические особенности территории, физико-химические параметры среды, ботанический состав прекурсоров гумификации. Знание состава и строения ГВ позволяет объяснять и прогнозировать их взаимодействия с биотическими и абиотическими компонентами экосистем. Для диссертационного исследования были выбраны 34 озера, расположенные в трех удаленных регионах АЗРФ: Кольский полуостров, Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, дельта р. Лены. Их территории характеризуются различным климатом, геологическим и мерзлотным строением, а также степенью антропогенной нагрузки. Исследование состава и строения макромолекул ГК донных отложений проводилось с использованием современных аналитических методов, рекомендуемых Международным обществом по изучению гуминовых веществ (IHNS): СНN-анализ, твердофазная ^{13}C ЯМР-спектроскопия и ИК-Фурье спектрометрия.

Для оценки роли гумусового вещества в детоксикации загрязнителей в озерах промышленно развитых территорий Арктики анализировалось соотношение форм нахождения металлов в донных отложениях: от наиболее биодоступных обменных ионов, связанных с

низкомолекулярным органическим веществом до прочных органо-металльных комплексов с гуминовыми кислотами.

Личный вклад автора. Диссертантом были сформулированы цели и задачи исследования, а также осуществлялся отбор полевого материала в ходе следующих работ: Российско-Германской экспедиции в дельте р. Лены «LENA 2019», организованной совместно с Арктическим и антарктическим научно-исследовательским институтом; комплексных лимнологических экспедиций в г. Мурманске, п. Териберка и на полуостровах Средний и Рыбачий (2019 – 2021 гг.), проводимых совместно с Институтом проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН; снегоходной экспедиции «Воркута – Салехард 2022», осуществленной совместно с Арктическим и антарктическим научно-исследовательским институтом. Лабораторная подготовка проб, статистическая обработка и интерпретация результатов также производились автором диссертации.

Положения, выносимые на защиту:

1. В отложениях озер Арктики в холодноводных условиях с замедленной биохимической активностью накапливаются гуминовые кислоты слабой степени зрелости: молекулы алифатической природы со значительной долей углеводов, пептидных и метоксильных фрагментов.

2. Гуминовое вещество отложений озер Арктики менее устойчиво к минерализации по сравнению с почвенным.

3. Гуминовое вещество донных отложений озер промышленных территорий Арктики образует прочные комплексы с металлами-загрязнителями и понижает их подвижность в экосистемах.

Степень достоверности полученных результатов и апробация диссертационной работы. Исследование ГК донных отложений озер проводилось с использованием современных аналитических методов, рекомендуемых Международным обществом по изучению гуминовых веществ (IHNS). Полученные данные согласуются с работами российских и зарубежных исследователей и обсуждались на 5 российских и международных конференциях: Всероссийская конференция (с участием зарубежных ученых) «Современные направления развития геохимии», посвященная 65-летию Института геохимии им. Виноградова (ИГХ СО РАН, г. Иркутск); IV Всероссийская научная конференция с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и центральной Азии» (ИВЭП СО РАН, г. Барнаул); VI Всероссийский научный молодежный геокриологический форум с международным участием «Актуальные проблемы и перспективы развития геокриологии» (ИМЗ СО РАН, г. Якутск); «Terrestrial cryosphere and climate change international symposium» (Institute of Soil

Science, Hamburg, Germany); «Students in Polar and Alpine research conference (SPARC)» (Masaryk University, Brno, the Czech Republic).

Публикации по теме диссертации. Результаты представлены в 8 статьях в зарубежных и российских журналах из списка ВАК, 4 из которых индексируются в международных базах WoS и/или Scopus.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в организации и проведении экспедиционных работ, ценные советы и поддержку при написании диссертационной работы научному руководителю к.г.н. И.В. Федоровой, к.г.-м.н. Н.Э. Демидову, к.б.н. З.И. Слуковскому, А.Е. Лапенкову, д.г.н. Ш.Р. Позднякову, д.г.н. В.А. Даувальтеру, к.б.н. Д.Б. Денисову, В.Е. Гузеву, к.т.н. А.Н. Фаге, к.б.н. С.Ю. Евграфовой, В.И. Полякову, д.б.н. Е.В. Абакумову и Е.А. Крыловой. За проведение лабораторных анализов автор благодарит Научный парк Санкт-Петербургского государственного университета – «Центр магнитно-резонансных исследований», «Центр химического анализа и материаловедения», – а также аналитические лаборатории Института геологии КарНЦ РАН и Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 114 страницах текста, содержит 28 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 187 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и научная новизна работы, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Гумусовые кислоты и их роль в природных экосистемах (литературные данные). Изложены общие представления о ГВ в природных средах: почвах, сапропелях, торфах и т.д. Отдельный раздел посвящён истории изучения ГВ, где рассматриваются работы основоположников советской школы изучения гумуса: М.М. Кононовой, Л.Н. Александровой, И.В. Тюрина, Д.С. Орлова и др., а также освещены современные исследования в данной области.

В главе проанализирован обширный объем литературных данных зарубежных и российских ученых, посвященных изучению строения и свойств ГВ, а также процессов гумификации в почвах и водных объектах. Отдельно обсуждается вопрос особенностей состава и строения ГВ, формирующихся в разных климатических условиях. Уделено внимание рассмотрению комплексобразующих свойств ГВ и их функций в природных экосистемах.

Показано, что в настоящее время ограничены достоверные данные, посвященные детальному описанию структуры и состава ГВ донных отложений озер Арктики, которые позволили бы составить целостную картину об особенностях процессов гумификации и роли ГВ в биогеохимических циклах в холодноводных условиях. Данный аспект определил цели и задачи диссертационной работы.

Глава 2. Описание районов и объектов исследования. В работе исследовались 34 озера в трех географически удаленных районах АЗРФ: Кольский полуостров, Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, дельта р. Лены. Карта-схема представлена на рисунке 1.

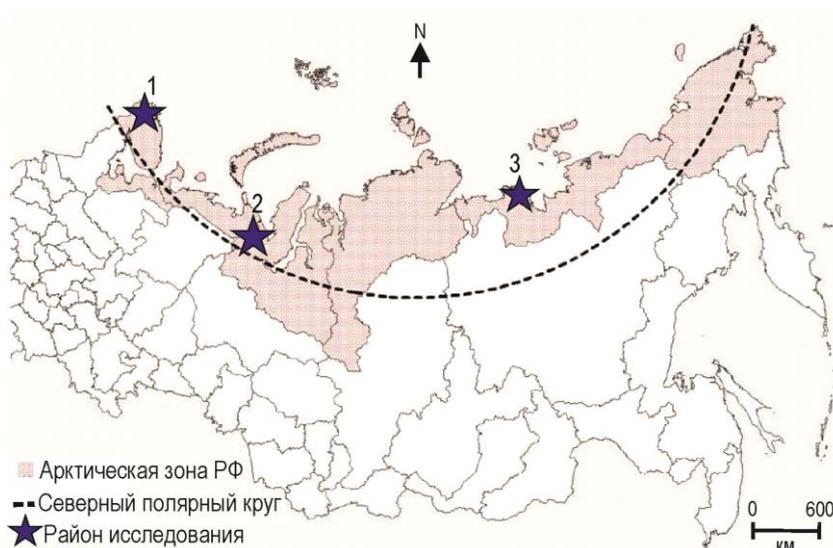


Рисунок 1 – Районы исследования: 1 – Кольский полуостров, 2 – Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, 3 – дельта р. Лены

Исследованные водные объекты расположены севернее полярного круга в пределах 68 – 72° с. ш. Средняя температура самого теплого месяца (июль) в изученных областях варьирует от +6,5 °С (дельта р. Лены) до +14 °С (Кольский полуостров). Территории характеризуются различными мерзлотными условиями: от отсутствия многолетнемерзлых пород, до сплошного их распространения. Наиболее южные из изученных озер (г. Мурманск) находятся на границе зон лесотундры и тундры, остальные объекты приурочены к тундровым ландшафтам.

Изученные озера по минерализации соответствуют ультрапресным или пресным водоемам, для их вод характерны показатели рН от слабокислых до нейтральных. Типы вод относятся к гидрокарбонатным/хлоридным/смешанным классам и натриевой/кальциевой группам.

Районы исследований отличаются по степени антропогенного воздействия на окружающую среду: Полярный Урал и прилегающая часть ямальской тундры, а также дельта р. Лены относятся к потенциально чистым территориям, удаленным от крупных промышленных предприятий, а в пределах Кольского полуострова исследованы озера как условно-фоновых районов, так и урбанизированных территорий. Согласно ранее проведенным исследованиям, отложения озер г. Мурманска характеризуются высоким и даже экстремальным уровнем загрязнения вод и донных отложений тяжелыми металлами от городской инфраструктуры и объектов энергетического комплекса [Слуковский и др., 2023].

Глава 3. Фактический материал работы. Полевые и лабораторные методы исследования, обоснование выбора методики. *Отбор проб* донных отложений (верхние 10 см) проводился с помощью дночерпателя или гравитационного пробоотборника. Для исследования ГК пробы были отобраны в 34 озерах, для анализа форм нахождения металлов – в 5 озерах г. Мурманска. Для анализа частиц техногенной пыли, попадающей в экосистемы озер от объектов энергетического комплекса, отобрана проба снега с ледового покрова одного из городских озер.

Анализ содержания органического вещества в донных отложениях озер оценивался по потерям при прокаливании при 550 °С в течение не менее 5 ч (ППП, масс. %).

Экстракция гуминовых кислот из проб донных отложений озер производилась методом щелочной экстракции согласно методике IHNS (Международное сообщество по изучению гуминовых веществ). Указанная схема была выбрана для корректного сравнения результатов работы с уже имеющимися данными российских и зарубежных исследований.

Анализ элементного состава гуминовых кислот осуществлялся на анализаторе Euro EA3028-NT (Италия). Содержание элементов корректировалось на беззольную и безводную навеску. Процентная доля кислорода рассчитывалась по разнице общей массы образца и гравиметрической концентрации углерода, азота, водорода и зольности. Для интерпретации элементного состава ГК рассчитывались масс. % и атм. % элементов, а также их атомные отношения.

Исследование строения гуминовых кислот проводилось современными высокоточными методами ¹³C ЯМР- и ИК-Фурье спектроскопии на спектрометрах Bruker Avance III WB 400 NMR (США) и IRAffinity (Япония). Обработка ЯМР-спектров образцов проводилась методом численного интегрирования по площадям соответствующих спектральных областей атомов углерода с предварительной корректировкой базовой линии. Была определена доля следующих структурных фрагментов в соответствии с их химическим сдвигом: С,Н-замещенные алифатические (0-47 ppm); метоксилы и О,Н-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). Вклад алифатических структур в построение молекул оценивался по индексу алифатичности: $AL = \frac{\% (0-110 \text{ ppm})}{\% (0-160 \text{ ppm})} \times 100$. Интегральный параметр незамещенной алифатики и ароматики ($AL_{H,R} + AR_{H,R}$, %) использован для анализа степени гидрофобности молекул ГК [Lodigyn et al., 2014]. Уровень гумификации оценивался по соотношению $C_{H-al}(0-47 \text{ ppm})/O_{N-al}(47-110 \text{ ppm})$, показывающему потерю молекулами ГК О/N-замещенных алифатических фрагментов, в частности, полисахаридных и пептидных остатков.

ИК-спектры были расшифрованы согласно опубликованным работам по анализу ГК и ФК [Орлов, 1985; Stevenson, 1994; Chen et al., 2002; He et al., 2008]: валентные (2920 и 2860 cm^{-1}) и деформационные (1460-1440 cm^{-1}) колебания алифатики; пики ароматики (1590-1700 cm^{-1}); $\nu C=O$ от $COOH$ и кетонов (1710 cm^{-1}); деформационные колебания $N-H$ и $C=N$ (1540-1510 cm^{-1}); νOH спиртов и углеводов (1175-1000 cm^{-1}); $\nu C-O$ первичных спиртов (включая углеводы) дают полосы в 1075-1013 cm^{-1} .

Анализ форм нахождения тяжелых металлов позволил оценить роль гумусового вещества в связывании металлов-загрязнителей (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb и Pb) в озерах промышленно-развитых территорий Арктики на примере Кольского полуострова. На каждой ступени постадийной экстракции извлекаются все более устойчивые формы нахождения металлов: 1М раствор $MgCl_2$ – извлечение обменных ионов (фракция I); 1М раствор $CH_3COONa + CH_3COOH$, pH 5 – металлы, специфически сорбированные компонентами донных отложений, в том числе лабильным органическим веществом (фракция II); раствор $K_4P_2O_7$, pH 11 – наиболее устойчивые комплексы металлов с гуминовыми кислотами донных осадков (фракция III); 0,04М $NH_2OH-HCl$ в 25 % CH_3COOH , pH 2 – металлы, связанные с гидратированными оксидами Fe/Mn (фракция IV); остаточная (устойчивая) фракция V, вычисляемая при помощи вычитания суммы результатов предыдущих четырех фаз из валового содержания химического элемента. Валовое содержание металлов измерялось после полного кислотного вскрытия пробы ($HClO_4$, HF, HCl, HNO_3 и H_3BO_3). Содержание химических элементов во всех вытяжках определяли масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе XSeries-2 ICP-MS (США).

Анализируемые формы нахождения характеризуют преимущественно тип связи ионов с компонентами донных осадков. Так, металлы, ассоциированные с гумусовым веществом, извлекаются на I – III стадиях: удерживаемые низкомолекулярным органическим веществом (фульвокислотами) с помощью ионных связей – во фракции обменных катионов; простые комплексы с фульвовыми и гуминовыми кислотами – в специфически сорбированных;

наиболее прочные хелатные соединения с высокомолекулярными макромолекулами гуминовых кислот – в органоминеральной фракции.

Степень риска вторичного загрязнения водной толщи из донных отложений была оценена по индексу RAC [Passos et al., 2010].

Анализ строения и состава частиц техногенной пыли в снежном покрове озера г. Мурманска проводился с помощью сканирующей электронной микроскопии (VEGA II LSH) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 для получения информации о химических соединениях, в составе которых ряд металлов поступает в водоемы города.

Глава 4. Результаты исследования гуминовых кислот и процессов гумификации в донных отложениях озер Арктики. Проведен комплексный анализ состава и строения гуминовых кислот донных отложений озер Арктики. Данная щелочно-растворимая фракция гумусового вещества получена в удовлетворительных для инструментального анализа количествах из отложений всех 34 изученных объектов. Исследованные соединения характеризуются значительной сложностью и вариативностью структуры, что присуще гетерогенной природе ГВ. Однако, несмотря на изменчивость характеристик изученной группы ГК донных отложений, определены доминирующие закономерности их строения, которые дают информацию о процессах гумификации в озерных экосистемах арктических широт.

Исследованные образцы ГК содержат 26 – 49% углерода, 36 – 62% кислорода, 3 – 6% H и 1 – 5% N. По атомному отношению H/C > 1,2 образцы из отложений озер Арктики соответствуют насыщенным (циклопарафиновым и парафиновым) углеводородам. Согласно структурному анализу проанализированные соединения также имеют преимущественно алифатическое строение (AL > 59%) со значительной долей углеводных и пептидных фрагментов в гидролизуемой части макромолекул (17 – 46%). Во всех образцах идентифицированы карбоксильные группы (3 – 15%), а карбонилы кетонов и альдегидов практически не фиксируются в большинстве спектров ГК, их содержание в среднем составляет 1%. Показано, что алифатическая структура в целом присуща гуминовым кислотам отложений озёр разных климатических зон. Однако отмечено влияние ландшафтных особенностей территории изученных озер АЗРФ: для прекурсоров гумификации (остатков мохово-лишайниковой растительности), которые преобладают на водосборной площади тундровых озер, характерны низкие содержания лигнина, служащего основным поставщиком ароматических структур в гумифицирующийся материал [Орлов, 1990; Попов, 2004].

Результаты исследования позволяют судить и о значении климатических условий для гумификации органического материала в изученных водных объектах. В донных отложениях озер Арктики трансформация органики замедлена, поэтому в них накапливаются растительные остатки слабой степени разложенности. Процесс минерализации органического вещества в

отложениях исследованных озер преобладает над гумификацией, о чем свидетельствует низкая степень зрелости гуминовых кислот: слабоконденсированные макромолекулы, в структуре которых сохраняются малоизменённые пептидные и углеводные фрагменты. Однако для достоверного выявления климатической зональности состава и строения гуминовых веществ, выделенных из отложений озер, требуется дальнейшее накопление данных.

Сравнение полученных результатов с имеющимися опубликованными данными по другим источниками ГВ показал, что:

- 1) ГК отложений озер Арктики обеднены углеродом и обогащены кислородом по сравнению со значениями, которые характерны для ГК различных типов почв (рисунок 2)
- 2) доля ароматики в макромолекулах исследованных ГК ниже по сравнению с почвами и торфами умеренных и субтропических широт (рисунок 6)
- 3) процентное содержание O,N-замещенной алифатики в ГК озер Арктики выше, чем в почвах и торфах разных климатических зон, в том числе арктических широт (рисунок 8)
- 4) доля карбоксилов и карбониллов в структуре исследованных ГК озерных отложений меньше, чем в почвах и торфах (рисунок 8)

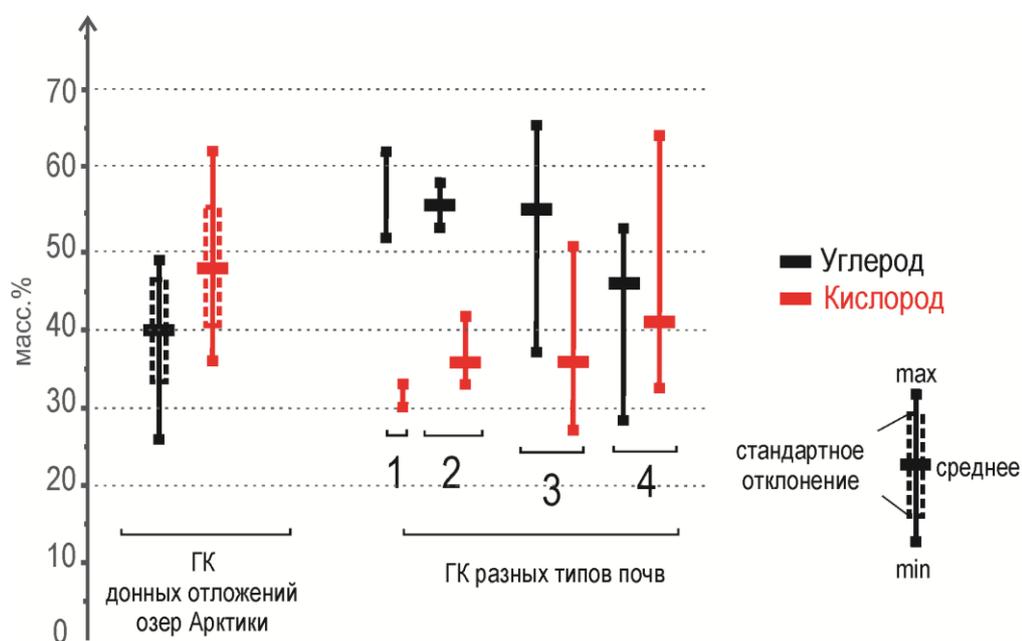


Рисунок 2 – Сравнение содержаний С и О (масс. %) в ГК отложений озер Арктики (по результатам автора) и усредненных данных по почвам: 1 – [Кононова, 1963]; 2 – [Орлов, 1990]; 3 – [Rice and MacCarthy, 1991], 4 – [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakumov, 2021].

Сопоставив результаты сравнительного анализа состава и строения ГК, следует отметить, что обогащенность кислородом ГК озерных отложений Арктики по сравнению с

почвами объясняется его содержанием в углеводных составляющих и эфирных связях, нежели в группах COOH и C=O.

Глава 5. Комплексообразование ионов металлов с гумусовыми веществами в донных отложениях озер промышленных районов Арктики.

Отложения исследованных озер г. Мурманска преимущественно относятся к алевритовому типу с высокими (более 30 масс. %) содержаниями органического вещества и кремнезема. Исключение составляет оз. Ледовое, так как его отложения содержат меньше органики (18 масс. %), а доля породообразующих оксидов в них выше, чем в остальных озерах (таблица 1). Окислительно-восстановительная обстановка в донных отложениях всех объектов близка к нейтральным бескислородным (резко восстановительным) условиям. В изученных озерах показан уровень загрязнения тяжелыми металлами от высокого до экстремального по интегральному показателю PLI: поверхностные слои отложений обогащены V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb по сравнению с фоновыми (доиндустриальными) значениями.

Таблица 1 – Характеристики донных отложений (0 – 10 см) исследованных озер г. Мурманска

Озеро	Тип и наименование осадка ¹	Породообразующие оксиды ¹			Данные автора диссертации			Уровень загрязнения (PLI) ³
		SiO ₂	FeO+ Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Тип осадков по содержанию органического вещества ²	pH	Eh, mV	
		%						
Северное	Алевритовый песок	36,2	7,4	5,7	Сапропелевые илы	6,7	-132	Экстремальный
Семеновское	Алевритовый алеврит	30,7	8,2	7,5		6,7	-235	Экстремальный
Среднее		42,3	6,0	8,5		7,2	-300	Высокий
Окуновое		Нет данных				6,8	-100	Высокий
Ледовое		44,5	10,5	13,4		Слабо сапропелевые илы	7,0	-171

Примечание. ¹ – по данным [Слуковский и др., 2023]; ² – ППП при 550 °С в масс. %, классификация [Страхов и др., 1954]; ³ – Pollution load index по V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Sb и Pb [Guzeva et al., 2021]

В ходе микроскопического анализа исследовано 20 частиц техногенной пыли, которые имели неправильную или округлую форму и содержали тяжелые металлы. В их химическом

составе обнаружены Fe (4 – 60%), Ni (3 – 23%) и V (2 – 96%). Исследованные частицы являются летучей золой, образовавшейся в результате неполного термического разложения мазутного топлива городской ТЭЦ, так как микропримеси этих металлов типичны для данного типа углеводородного сырья [Геллер, 1965]. Следовательно, Fe, V и Ni поступают от промышленных источников в донные отложения озер г. Мурманска в виде устойчивых к растворению твердофазных форм – оксидов. Следует также отметить, что V является анионогенным элементом и в восстановительных условиях (см. таблицу 1) характеризуется низкой подвижностью [Опекунов, 2012].

Анализ форм нахождения V, Cr, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb показал, что элементы закреплены компонентами отложений преимущественно в составе прочных соединений: для всех элементов преобладают устойчивые формы, ассоциированные либо с кристаллической структурой природных минералов, либо со слабо растворимыми техногенными соединениями, поступающими от промышленных объектов города в озера (рисунок 3).

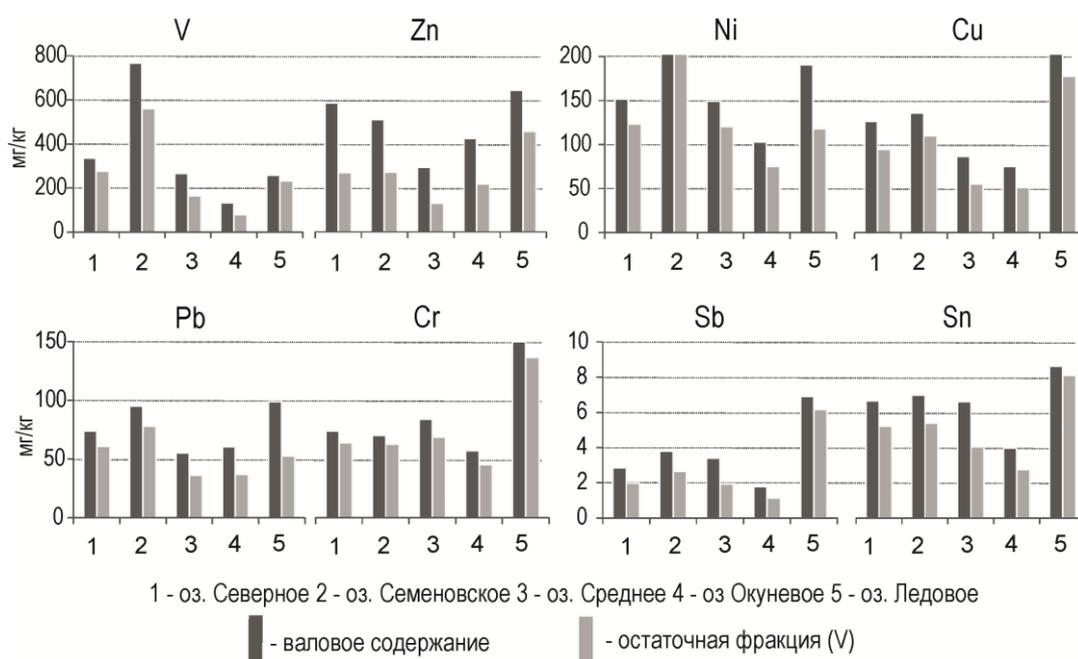


Рисунок 3 – Содержание металлов в донных отложениях (0 – 10 см) озер г. Мурманска

Устойчивые комплексы с гуминовыми кислотами (фракция III) образуют все проанализированные металлы в отложениях всех озер и по средству к данной фракции гумусового вещества составляют следующие ряды активности:

оз. Северное: Sb > Sn > V > Cu > Cr > Pb > Zn > Ni

оз. Семеновское: Sb ≥ Sn > V > Zn > Cu > Pb > Cr > Ni

оз. Среднее: Sb > Sn > V > Cu > Pb > Cr > Ni > Zn

оз. Окуневое V > Sb > Sn > Pb > Cu > Cr > Zn > Ni

оз. Ледовое Sb > Cu > Zn ≥ V ≥ Sn ≥ Pb ≈ Cr > Ni

В отложения озер Северного, Семеновского, Среднего и Окуневого наиболее характерными комплексообразователями являются Sb, Sn и V, а наименее активно устойчивые органо-металльные соединения формируют Zn, Ni и Cr. В оз. Ледовом отложения содержат меньше органики и сильно загрязнены тяжелыми металлами (таблица 1), поэтому степень конкуренции за сайты связывания возрастает, а положение элементов в ряду активности отличается от других озер. Кроме того, в оз. Ледовом наблюдается увеличение роли гидроксидов Fe/Mn в сорбции металлов, в частности, Zn, Pb и Cu (рисунок 4).

Доля подвижных форм (сумма I и II фракций) не превышает 10% для большинства элементов, за исключением наиболее подвижных – Zn и Ni. Следовательно, эти металлы в условиях конкурентного комплексообразования в отложениях изученных озер в большей степени связываются в лабильные комплексы с фульвовыми и гуминовыми кислотами. Однако индекс риска вторичного загрязнения водной толщи из донных отложений не превосходит средней степени риска даже по этим элементам (RAC на рисунке 4).

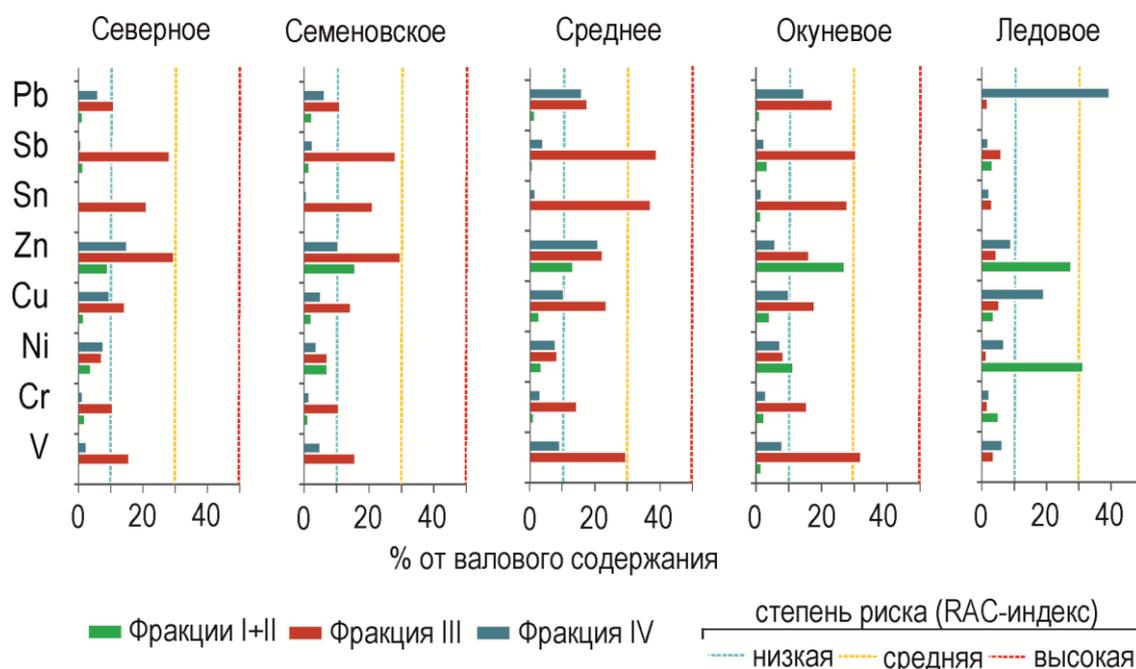


Рисунок 4 – Формы нахождения металлов в донных отложениях озер г. Мурманска: I+II – обменные и специфически сорбированные катионы; III – устойчивые комплексы металлов с гумусовым веществом; IV – катионы, ассоциированные с гидратированными оксидами Fe и Mn

В заключении кратко обобщены полученные результаты, которые расширяют представления о глобальных процессах гумификации, протекающих в разных природных средах. В ходе работы показано, что вопрос климатических особенностей гумификации в аквальных экосистемах требует дальнейшего более детального изучения и постановки отдельных методологических задач.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

1. В отложениях озер Арктики в холодноводных условиях с замедленной биохимической активностью накапливаются гуминовые кислоты слабой степени зрелости: молекулы алифатической природы со значительной долей углеводных, пептидных и метоксильных фрагментов.

Низкая степень конденсации (ароматичности) молекул ГК озерных отложений Арктики свидетельствует о замедлении биохимической активности и процессов гумификации органического вещества в изученных озерных экосистемах, что в целом характерно для аквальных (бескислородных) условий [Кононова, 1963; Штин, 2005]. Так, при сопоставлении результатов диссертационного исследования с работами других авторов, посвященных ГК озер умеренных и субтропических широт, выявляется общая тенденция алифатической природы ГК озерных отложений. Это подтверждается как элементным составом (рисунок 5а), в котором Н/С преимущественно принимает значения выше 1, так и данными ¹³С ЯМР-спектromетрии (рисунок 5б), где доля ароматики (C_{Ar}) в структуре макромолекул ГК не превышает 33%. С другой стороны, на слабую степень конденсации молекул ГВ оказывается влияние и климатический фактор: в холодных условиях быстрого расщепления прекурсоров гумификации до мономеров и синтеза конденсированного ядра практически не происходит, высокомолекулярные фрагменты сохраняются длительное время [Александрова, 1980; Орлов, 1985]. Кроме того, легкодоступные алифатические молекулы ГК легче перерабатываются микроорганизмами и гумусовое вещество быстрее “омолаживается” [Lodygin et al., 2014]. Так, по содержанию ароматических структур (C_{Ar}) ГК отложений озер, почв и торфов арктических широт практически не отличаются, а доля ароматики в них ниже по сравнению с умеренными и субтропическими широтами (рисунок 6). Следовательно, холодные климатические условия принципиально способствуют накоплению слабо конденсированных структур в гумифицирующемся материале, а ГК в различных природных средах характеризуются схожей степенью ароматичности. Однако для выявления аналогичной почвам климатической зональности ГК озерных отложений по степени ароматичности требуется дальнейшее накопление данных из разных климатических зон.

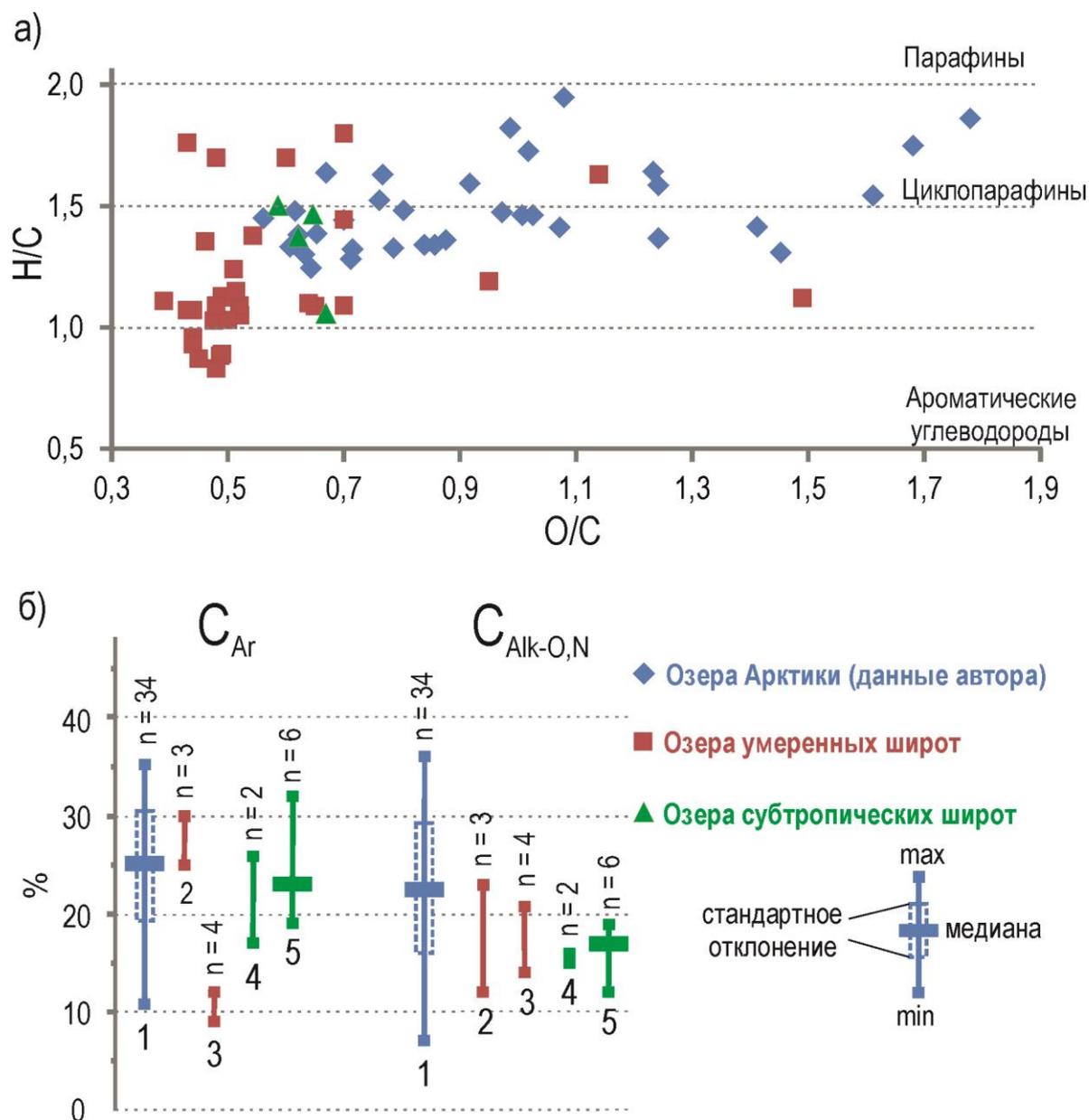


Рисунок 5 – атомные отношения (а) и доли структурных фрагментов (б) в ГК отложений озер Арктики и других климатических зон. а) – озера умеренных широт Иркутской обл. [Semenova et al., 2007], Новосибирской обл. [Сартаков и др., 2015], г. Сургута [Шпынова и др., 2018], Канады [Belzile et al., 1997], Польши [Golebiowska et al., 1996], Латвии [Klavins and Arpsite, 1997] и озер субтропических широт Китая [He et al., 2008] и Кореи [Hur et al., 2009]; б) 2, 3 – оз. Очаул [Semenova et al., 2007] и озера Канады [Belzile et al., 1997]; 4, 5 – озера Китая, [He et al., 2008] и Кореи [Hur et al., 2009]

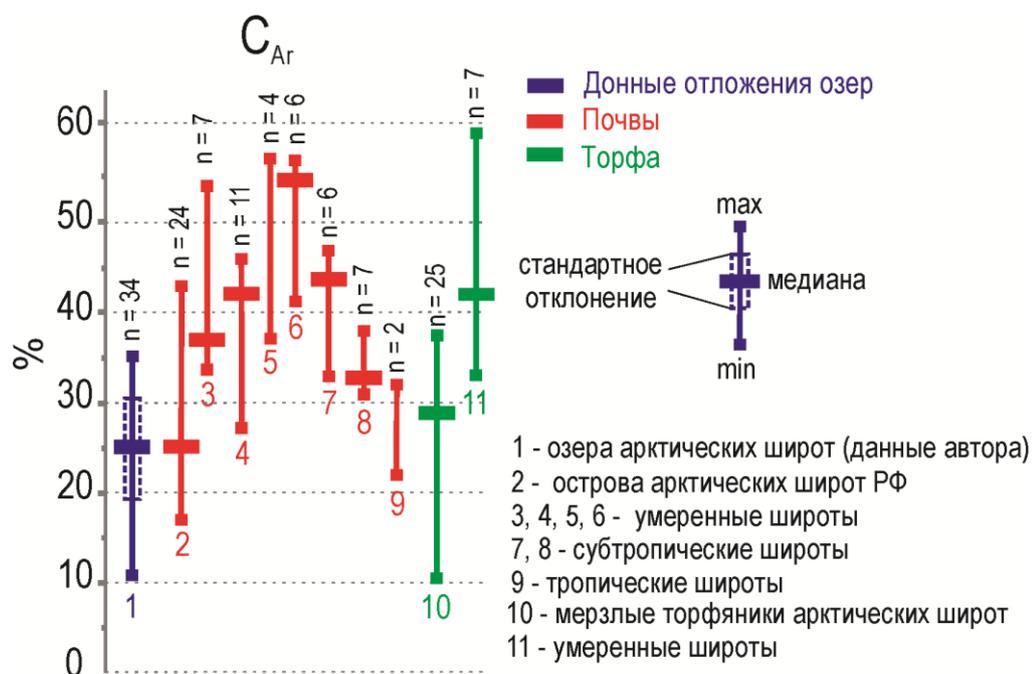


Рисунок 6 – Содержание ароматических фрагментов в ГК разных источников: 1 – данные автора диссертации; 2 – о-ва Сосновец, Вайгач, Колгуев, Андрей, о-ва дельты р. Лены [Polyakov et al., 2019a] и [Polyakov and Abakumov, 2021]; 3, 4, 5, 6 – почвы США и Аргентины [Lobartini and Tan, 1988]; дерново-подзолистые, серые лесные и черноземные почвы РФ [Перминова, 2000; Kholodov et al., 2011]; 7, 8 – почвы Чили [Alekseev and Abakumov, 2020] и Кореи [Hur et al., 2009]; 9 – почвы Индонезии [Lobartini and Tan, 1988]; 10 – торфяники Большеземельской тундры [Василевич и др., 2022]; 11 – низинные и верховые болота Тверской обл. [Перминова, 2000]

Следующей важной характеристикой процессов гумификации в природных средах является содержание в структуре ГВ линейных углеводных и пептидных остатков, входящих в периферическую часть макромолекул. В ГВ, формирующихся в условиях с замедленной биохимической активностью, малоизмененные пептиды и углеводы консервируются в периферической (гидролизуемой) части макромолекул [Александрова, 1980; Орлов, 1985; Lodigyn et al., 2014]. В данной диссертационной работе показано, что ГК отложений озер самых южных из исследованных территорий (г. Мурманска) с наиболее длительным периодом климатического лета и микробиологической активности содержат меньше O,N-замещенной алифатики, нежели более холодноводные тундровые озера (рисунок 7). Кроме того, при сравнении суммарного содержания в структуре ГК метоксидов, пептидных и углеводных производных ($C_{Alk-O,N}$) с озерами умеренных и субтропических широт также видна тенденция

сохранения этих структур в макромолекулах ГК, формирующихся в холодном климате (рисунок 5б).

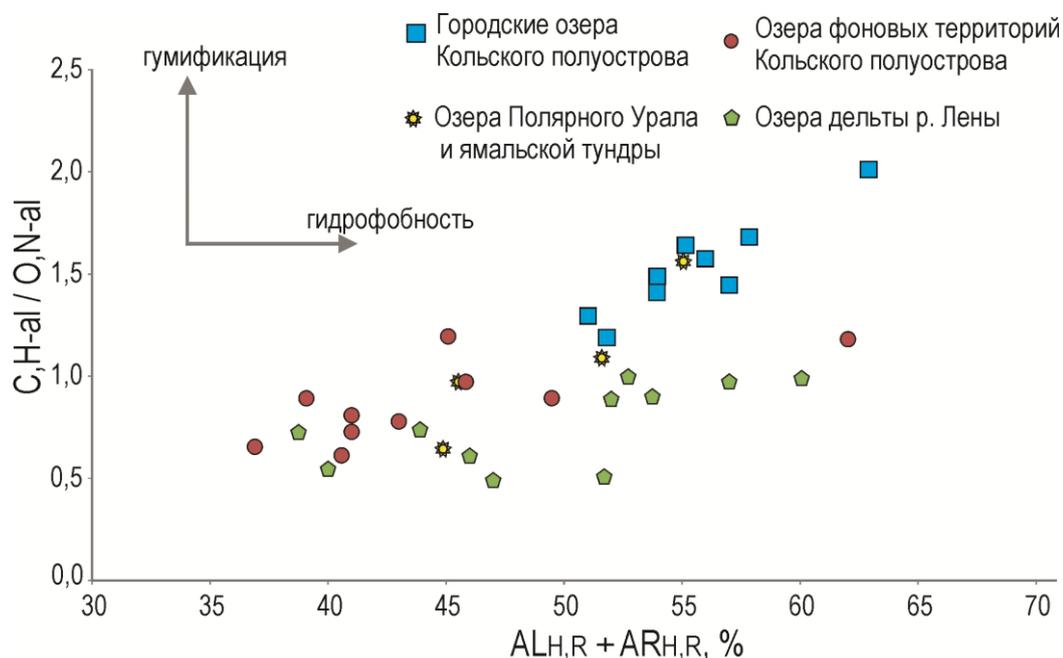


Рисунок 7 – Диаграмма степени гумификации и гидрофобности молекул ГК отложений озер Арктики

2. Гуминовое вещество отложений озер Арктики менее устойчиво к минерализации по сравнению с почвами.

Сравнительный анализ показал, что ГК озерных отложений Арктики сохраняют в своей структуре больше O,N-замещенной алифатики ($C_{\text{Alk-O/N}}$ на рисунке 8), чем ГК почв и торфов разных климатических зон, в том числе, арктических широт. Доля карбоксиллов и карбониллов ($C_{\text{COOH/C=O}}$ на рисунке 8) в исследованных ГК отложений озер, напротив, меньше, чем в данных природных средах. Описанные особенности строения изученных соединений свидетельствуют о низком уровне зрелости ГК озер Арктики по сравнению с почвами и торфами, так как по мере развития степени гумификации в ГК происходит потеря углеводных фрагментов, а содержание карбоксильных групп увеличивается [Александрова, 1980; Попов, 2004].

Для выявления отличий процессов трансформации органики озерных отложений от почв в холодных климатических условиях производилось сопоставление данных по озерам и почвам одной территории (дельты р. Лены), чтобы снизить влияние других факторов гумификации. Статистический анализ выборок по критерию Манна-Уитни (U) подтверждает значимую разницу ($\alpha = 0,05$) между содержанием O,N-замещенных алкилов (47-110 ppm) в ГК донных отложений озер ($n = 11$) и почв ($n = 13$): $U_{\text{критич.}} (37) > U_{\text{расчет.}} (1,5)$. На диаграмме в

координатах $Al_{H,R} + AR_{H,R}$ и C_{H-al}/O_{N-al} (рисунок 9) продемонстрировано, что степень гумификации и гидрофобности у ГК озерных отложений меньше, чем у почвенных.

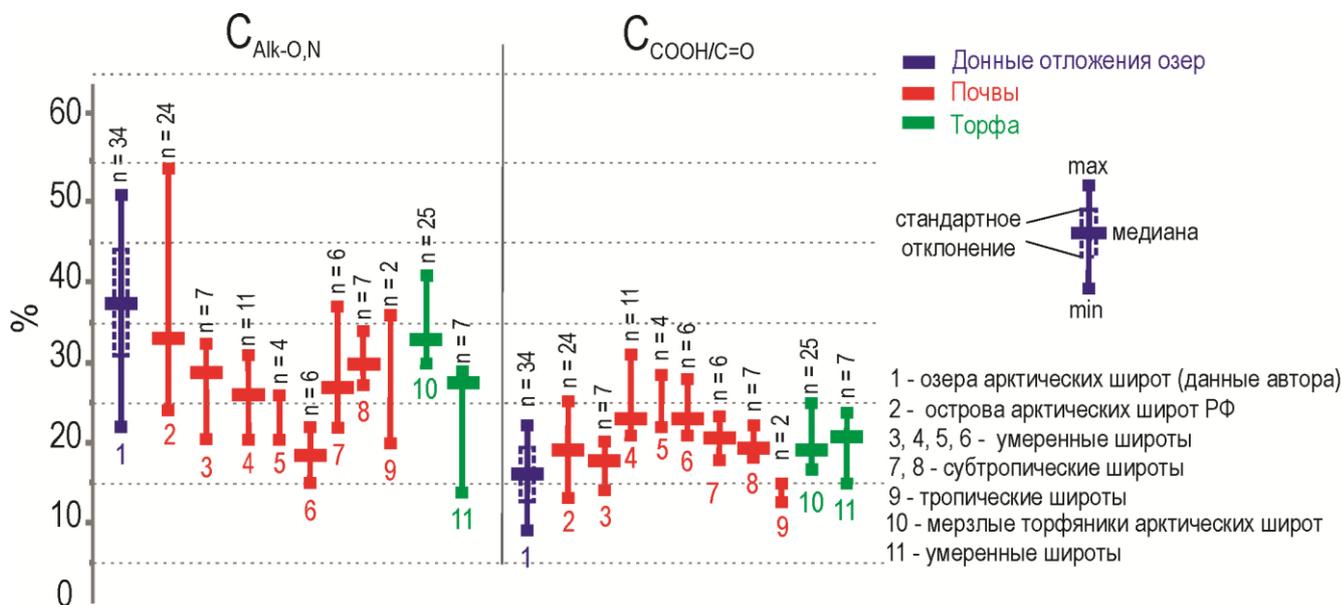


Рисунок 8 – Доля молекулярных фрагментов в ГК разных источников: 1 – данные автора диссертации; 2 – о-ва Сосновец, Вайгач, Колгуев, Андрей, о-ва дельты р. Лены [Polyakov et al., 2019a] и [Polyakov and Abakumov, 2021]; 3, 4, 5, 6 – почвы США и Аргентины [Lobartini and Tan, 1988]; дерново-подзолистые, серые лесные и черноземные почвы РФ [Перминова, 2000; Kholodov et al., 2011]; 7, 8 – почвы Чили [Alekseev and Abakumov, 2020] и Кореи [Hur et al., 2009]; 9 – почвы Индонезии [Lobartini and Tan, 1988]; 10 – торфяники Большеземельской тундры [Василевич и др., 2022]; 11 – болота Тверской обл. [Перминова, 2000]

Показанные в диссертационной работе характеристики строения ГК донных отложений озер Арктики свидетельствуют о лабильности органического вещества в отношении биохимического окисления: алифатические молекулы, в отличие от ригидного ароматического скелета, перерабатываются быстрее. Более того, в структуре изученных ГК содержится бóльшая доля углеводных и пептидных остатков по сравнению с почвами как более теплых климатических условий, так и арктических широт. Данные фрагменты легкодоступны для микроорганизмов и потребляются ими в первую очередь [Аристовская, 1980; Zhrebker et al., 2019; Алексеева и др., 2021].

Итак, ГК являются доминирующей и наиболее «зрелой» фракцией ГВ, однако ее строение в отложениях озер Арктики характеризуется слабой устойчивостью к минерализации. Полученные результаты необходимо учитывать при оценке роли термокарстовых озер и подоцерных таликов в глобальном цикле углерода и эмиссии парниковых газов.

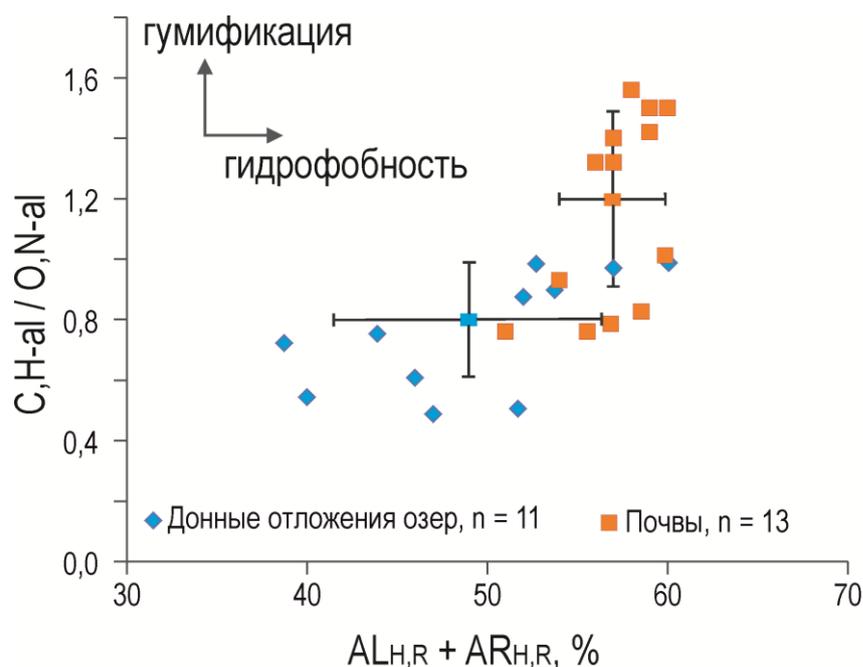


Рисунок 9 – Диаграмма гумификации ГК из отложений озер (по данным автора) и почв [Polyakov et al., 2019a; Polyakov and Abakumov, 2021] дельты р. Лены. Даны средние значения для каждой выборки и стандартные отклонения.

3. Гуминовое вещество донных отложений озер промышленных территорий Арктики образует прочные комплексы с металлами-загрязнителями и понижает их подвижность в экосистемах.

Второй по значимости формой нахождения большинства металлов в отложениях изученных озер г. Мурманска, за исключением оз. Ледового, являются устойчивые комплексы с гумусовым веществом (рисунок 4, фракция III). Извлекаемые на данной стадии соединения металлов (преимущественно с высокомолекулярной фракцией ГВ) очень прочны и могут высвободиться только при полной деструкции органического вещества и/или при сильных изменениях физико-химических параметров среды (рН и Eh).

Значения коэффициента парной корреляции Пирсона между содержанием органического вещества (ППП, масс. %) и фракцией III металлов составили: V ($r = 0,67$), Cr ($r = 0,96$), Ni ($r = 0,98$), Cu ($r = 0,90$), Zn ($r = 0,51$), Sn ($r = 0,54$), Sb ($r = 0,98$), Pb ($r = 0,81$). Следовательно, образование устойчивых органо-металльных соединений в донных отложениях изученных городских озер определяется, в первую очередь, общим количеством органического вещества: чем больше органики содержат отложения, тем больше сайтов связывания для металлов оказывается. Однако важно учитывать, что взаимодействие металлов с органическим веществом – это конкурентный процесс [Дину и Шкинев, 2020], в который вступают и

Принимая во внимание характеристики строения исследованных ГК, важно отметить, что при возрастании количества поступающих в водоемы металлов в реакции могут начинать вовлекаться все менее и менее сильные донорные центры ГК, уменьшая прочность образующихся органо-металльных комплексов. Ввиду высокого уровня загрязнения озер г. Мурманска тяжелыми металлами [Слуковский и др., 2023], данный факт необходимо учитывать при оценке самоочищающей способности водоемов.

В данной работе показано сходство состава и строения гуминовых кислот озерных отложений холодных климатических условий, поэтому полученные результаты по Кольскому полуострову будет правомерно учитывать при разработке системы геоэкологического мониторинга и других озер АЗРФ.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях и докладах:

1. **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.
2. **Guzeva A.** Geochemical features of humic acids extracted from sediments of urban lakes of the Arctic / A. Guzeva // Environmental Monitoring and Assessment. – 2022. – V. 194. – №. 10. – P. 749.
3. **Гузева А.В.**, Елизарова И.Р., Лапенков А.Е., Слуковский З.И. Фракции металлов в отложениях озер зоны многолетней мерзлоты севера Сибири, дельта р. Лены / А.В. Гузева, И.Р. Елизарова, А.Е. Лапенков и др. // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2022. – Т. 68 – № 2. – С. 160-172.
4. **Guzeva A.**, Slukovskii Z., Dauvalter V., Denisov D. Trace element fractions in sediments of urbanised lakes of the arctic zone of Russia / A. Guzeva, Z. Slukovskii, V. Dauvalter, D. Denisov // Environmental Monitoring and Assessment. – 2021. – V. 193. – № 6. – P. 378.
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. Slukovskii Z.I., **Guzeva A.V.**, Dauvalter V.A., Udachin V.N., Denisov D.B. Uranium Anomalies in Recent Sediments of Lakes from the Northern Part of the Murmansk Region, Arctic / Z.I. Slukovskii, A.V. Guzeva, V.A. Dauvalter et al. // Geochemistry International. – 2020. – V. 58. – № 12. – P. 1374-1378.
7. Алексеева Н.К., Евграфова С.Ю., Децура А.Е., **Гузева А.В.**, Метелева 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.

8. **Гузева А.В.,** Федорова И.В. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях озер острова Самойловский, дельта реки Лены / А.В. Гузева, И.В. Федорова // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2020. – № 9. – С. 18-29.
9. **Гузева А.В.,** Слуковский З.И., Даувальтер В.А. Эколого-геохимические особенности гуминовых кислот донных отложений озер Кольского полуострова / А.В. Гузева, З.И. Слуковский, В.А. Даувальтер // Материалы Всероссийской конференции «Современные направления развития геохимии». Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН. – 2022. – Т. 1. – С. 155-157.
10. **Гузева А.В.,** Федорова И.В., Евграфова С.Ю. Роль компонентов донных отложений в накоплении и миграции микроэлементов в озерах зоны многолетней мерзлоты севера Сибири, дельта р. Лены / А.В. Гузева, И.В. Федорова, С.Ю. Евграфова // Материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и центральной Азии». Барнаул: ИВЭП СО РАН. – 2022. – С. 28-30.
11. **Гузева А.В.,** Федорова И.В., Крылова Е.А., Евграфова С.Ю. Эколого-геохимические аспекты состава и строения гуминовых кислот озерных отложений криолитозоны (о. Самойловский, дельта реки Лены) / А.В. Гузева, И.В. Федорова, Е.А. Крылова и др. // Материалы VI Всероссийского научного молодежного геокриологического форум с международным участием «Актуальные проблемы и перспективы развития геокриологии». Якутск: Изд-во ФГБУН Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН. – 2021. – С. 100-101.
12. **Guzeva A.V.,** Fedorova I.V., Krylova E.A. Geochemical features and molecular composition of humic acids isolated from lake sediments of the Lena delta / A.V. Guzeva, I.V. Fedorova, E.A. Krylova // International Symposium «Focus Siberian Permafrost – Terrestrial Cryosphere and Climate Change». Hamburg: Institute of Soil Science Universität. – 2020. – P. 38
13. **Guzeva A.V.,** Fedorova I.V. The trace metals in the lake bottom sediments of the delta Lena, Samoylov Island / A.V. Guzeva, I.V. Fedorova // Conference «Students in Polar and Alpine research». Brno, the Czech Republic. – 2019. – P. 23-25.